イオン性液体構造論の地球化学への応用

Application of ionic-liquid structure theory to geochemistry

古川 和男 (Kazuo Furukawa)*

要 旨

岩石特にマントルなどの溶融相の研究には、まず溶融珪酸塩 MgO-CaO-SiO_2 系の高温高压実験を実施し、定容条件下でその液体構造の本質を理解しておくことが必要であろう。これらはイオン性液体としてとらえうるが、その構造はアルカリハライド、酸素酸塩等の研究により次第に複雑なものへの解明が進められている。近年核エネルギー工学上の要請から研究の進んでいるフッ化ベリリウム酸塩、特に LiF-NaF-BeF_2 系融体は、 MgO-CaO-SiO_2 系融体との間に相応状態原理が有効に成立している。この物質の中間組成の融点は $300\sim 400^\circ\text{C}$ 附近であって、 $300\sim 800^\circ\text{C}$ 、約 4000 atm までの実験により、 MgO-CaO-SiO_2 系の $1500\sim 2700^\circ\text{C}$ における定容実験を代替できる可能性がある。 Ni-Mo-Cr 合金を容器に使用できる便宜もある。地球化学的研究への貢献が期待されよう。

1. ま え が き

地球化学において最も遅れている分野の一つは、岩石特にマントルの溶融相の研究ではないかと思う。筆者にとっても30年来の関心事であったが、初期には乾式（非水溶液系）金属製錬を、中期以降は核エネルギー工学への応用を直接的動機としつつ育ててきた無機液体構造化学的研究は、意外な形で地球化学の問題と関連してきた。それを結論的に言うと、「溶融珪酸塩の立入った研究に、溶融フッ化ベリリウム酸塩が大いに利用できる可能性がある。」という事である。

何故ならば、溶融珪酸塩のような複雑な液体構造をもったものの本質を理解するには、後述するように体積一定下の実験データが必須と考えられるが、これは必然的に高压実験となる。また、そもそも深部の地球化学的研究は高温高压実験であらねばならないが、至難なことである。それを、上記のフッ化ベリリウム酸塩の $400\sim 800^\circ\text{C}$ における実験で代替できる可能性が発見できたのである^{1),2)}。

溶融フッ化ベリリウム酸塩は、約25年前から溶融塩増殖炉^{3),2)}における核燃料溶媒

* 日本原子力研究所

として注目されるようになった。また10数年来は、DT* または DD 核融合炉のブランケット材料^{23,24}としても関心をもたれ、核融合・分裂複合炉、加速器炉等において無視できない物質として、かなり詳細な基礎研究の対象となっているものである²⁵。したがって、容器用材料についても、特に開発された Ni-Mo-Cr 合金が 800°C まで利用できる点も好都合である。

液体構造への理解を深めるためには、まず純金属を含めた単原子液体の考察²⁶を始めるべきであり、次いで最も単純なイオン性液体としての溶融アルカリハライド構造の解明²⁷が必要であった。これら単原子液体およびアルカリハライド液体については、その後統計力学的にかなり厳密な理論の発展があり、電子計算機シミュレーションによる数値解もえられている。(しかし統計力学的理論は、粒子間相互作用を、対ポテンシャルの形で近似している所に限界があることを忘れてはならない。)

さらに複雑な液体に関しては、まだほとんど知られていないが、まず比較的単純な溶融酸素酸塩の場合について、X線を中心とする構造解析を進め、平行してより複雑な珪酸塩、硼酸塩および上記フッ化ベリリウム酸塩等についての知見も深められつつある²⁸。その概要を示し、次いで主題に移ることとする。

2. イオン性液体の構造

イオン性液体は、陽・陰イオンから構成されているから、最も単純なアルカリハライドでも二元液体であって、しかもその静電相互作用は van der Waals 力に比べて遙かに遠達力であって、理論的取扱いは困難である。しかし一方でその特異性を逆用すると、近似的には意外に単純なモデルが成立する²⁹。結論のみを示すと、少くも融点附近では、

- 1) 陽・陰イオンの半径和(これが原子動径分布曲線の第1極大位置を定める。)を、擬似的に単原子液体の原子間距離と見なして、不規則液体構造を考えるとよい。これは、局所的な電気的中性条件の支配が強いことを示すものである。
- 2) しかし、配位数は4~5個前後であって、またイオン半径比が構造を支配している。分布曲線の第2極大位置はこれによって決定されている。
- 3) さらによく調べると、イオンの電子分極率に相应した各イオンの変形(球型からのづれ)が、構造・物性を強く支配している。結晶内とは異り、液体内では各イオンの周りがあるイオンの位置は乱れて非対称的に分布している。したがって中心イオンに作用する電場も総合的に球対称からづれているため、イオンの分極変形がおきるのである。

この最後の効果は一見重要と見えないが、動的挙動をイオン半径比と同程度に支配

* D deuterium は重水素, T は tritium 三重水素の略号。

しているのが認められる。実は、第1極大の位置もこの変形を無視しては理解できない⁸⁾、したがって、我々は上記のモデルを“可変形イオン模型 (deformable ion model)”と名付けている。

これに続く単純なイオン性液体としては、単純な酸素酸塩類がある。例えば、Na(NO₃), Na(NO₂), Na₂(CO₃), Na₂(SO₄), Na₂(BeF₄), Na₄(SiO₄) などである。これらの中には、括弧で示したような錯陰イオンが存在する。これらの外殻電子はやはり閉じていて、他イオンとの相互作用は静電力と van der Waals 斥力とからなると考えてよい。しかし、次の因子を忘れてはならない。

- 1) 各イオンの形状および寸法の影響。
- 2) 錯イオン内の電荷分布の影響。
- 3) 各イオンの電子分極率に応じた変形。

幸いこれらのイオンの形状寸法は、理論のみでなく結晶化学からの知見により、ほとんど完全に明かにされている。電荷分布はまだ不明確であるが、例えば NO₃⁻ については Pauling の共鳴理論に従うと、

から、N に +1, O に -2/3 の電荷があるとよいこととなる。これらに接触する陽イオンは、静電ポテンシャルが比較的低い位置附近に存在する確率が高いであろう。それは第1図の A, B のような位置である。このことは、X線構造解析により証明された^{9),7)}。また電子計算機によるシミュレーション実験からも支持されている。なお、液体全体のイオン分布としては、局所的な電気的中性になるべく成立するように配置されるのは言うまでもない。

上記のような効果は、陽・陰イオンが小さいほど著しくなるであろう。静電引力がより強くなるからである。事実、種々のアルカリ酸素酸塩で、Li 塩において特異配置構造が最もよく認められる^{10),11)}。

以上が、イオン性液体の構造の大略であるが、さらに詳細に見て行くと、特に動物的性を支配する因子として (3) があることが明かとなってくるであろう。以上の原則は、さらに複雑な珪酸塩融体においても成立していると考えられる。

3. マントルについて

地球の上部マントルの代表組成は¹²⁾

SiO ₂ : 44.2~45.2 wt%	~40	mol%
MgO : 37.5~41	"	~50 "

第1図 液体 NaNO_3 中のイオンの相互配置 (静電ポテンシャルから, B, D の位置を取りやすい)^{9),7)}

FeO : 8 ~ 11 wt% ~ 7 mol%

CaO : 2.4 ~ 3.3 " ~ 3 "

Al_2O_3 : 2.5 ~ 4.2 " ~ 1.5 "

と考えられる。これを直接考察するのは困難であるので、近似的な基本組成を考えたい。 Mg^{++} と Fe^{++} のイオン半径はほとんど等しいので MgO に合せ、 Al_2O_3 は無視して、

MgO-CaO-SiO_2 三元系

の溶融体をまず対象と考えよう。

第1表 イオン

	Shannon & Prewitt の半径			
A-Be-F 系 比 (Be)	Be ⁺⁺ /F ^{-*}	Li ⁺ /F ⁻	Na ⁺ /F ⁻	K ⁺ /F ⁻
	27/131	76/133	102/133	138/133
	0.206	0.571	0.768	1.037
B-Si-O 系 比 (Si)	Si ⁺⁺⁺⁺ /O ^{--*}	Mg ⁺⁺ /O ⁻⁻	Ca ⁺⁺ /O ⁻⁻	Ba ⁺⁺ /O ⁻⁻
	26/138	72/140	100/140	135/140
	0.188	0.514	0.715	0.965
比 (Be)/比 (Si)	1.095	1.110	1.073	1.073

* 印の場合はIV配位数, その他はVI配位数におけるイオン半径

第2図 溶融 LiF-BiF₂ 系と MgO-SiO₂ 系の状態図の相対性 [後者の絶対温度軸は 1/2.85 にしてある。]¹⁾

半 径 の 比 [pm]

Pauling の半径			
Be ⁺⁺ /F ⁻	Li ⁺ /F ⁻	Na ⁺ /F ⁻	K ⁺ /F ⁻
31/136	60/136	95/136	133/136
0.227	0.441	0.698	0.977
Si ⁺⁺⁺⁺ /O ⁻⁻	Mg ⁺⁺ /O ⁻⁻	Ca ⁺⁺ /O ⁻⁻	Ba ⁺⁺ /O ⁻⁻
41/140	65/140	99/140	135/140
0.292	0.464	0.707	0.965
1.29	1.05	1.01	0.99

第3図 溶融 NaF-BeF₂系と CaO-SiO₂系の状態図の相応性 [後者の絶対温度軸は1/2.80にしてある。]¹⁾

代表組成は第10図に丸印で示したが、もう少し広範囲な組成領域が地球化学的対象となると考えてよいであろう。それらは、三元系の中央の共融組成附近であることを

指摘しておきたい。

4. 溶融フッ化ベリリウム酸塩の利用 (二元系)

前述のような応用面から、我々も 10 年来 $\text{LiF}-\text{BeF}_2$, $\text{NaF}-\text{BeF}_2$ 系溶融塩の研究を行っているが^{2),13)}, それらに $\text{KF}-\text{BeF}_2^*$ 系*を含めて、各々 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{BaO}-\text{SiO}_2^*$ 系と、相互のイオン半径比が類似している (第 1 表参照) ために状態図もよく似ており (第 2, 3 図参照), 結晶化学的研究に役立てうことは知られていた¹⁴⁾。融体においても多少構造が類似しているであろうことも指摘されていた¹⁵⁾。しかし、 $\text{Be}^{++}-\text{F}^-$ と $\text{Si}^{++++}-\text{O}^{--*}$ 結合の差異から、類似は定量的であるとは信じられなかった。

1970 年になって、それらの差異を定量的に確認しておくのが両者の理解に役立つであろうと考えて、諸物性の対比を行った所が、驚くべき一致が見出されたのである¹⁾。第 2 表に示したような相応状態における諸物性の相関を、 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$, $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ 系を中心に示しておこう。

(1) 状態図, 特に液相線の一致 (前記)

(2) イオン充填密度 (融点) の一致

O イオンと F イオンの半径が少し異なるので、その比の三乗 $(0.140 \text{ nm}/0.136 \text{ nm})^3 = 1.091$ で補正するとよい。一例を第 4 図に示した。

(3) 粘性係数

この場合は直接に絶対値が一致するであろう。第 5 図に一例が示された。

(4) 電気伝導度

イオンの荷電数が異なるので、当量電導度を比較するとよい。1800°C 前後におけ

第 2 表 溶融珪酸塩とフッ化ベリリウム酸塩の間における相応状態の成立

① $\text{AX}-\text{BX}_2$ 二元系溶融体

(1) $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系と $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ 系との間

(2) $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系と $\text{NaF}-\text{BeF}_2$ 系との間

(3) $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 系と $\text{KF}-\text{BeF}_2$ 系との間

② 組成領域

$\text{AX}=30\sim70 \text{ mole\%}$ の中間領域

③ 絶対温度軸の相応状態への還元係数

(1) 2.85

(2) 2.80

(3) 2.80

* これは測定値が少く、相応性も余りよくない¹⁾。地球化学的にも重要でないのだから以上論じないこととする。

第4図 熔融 MgO-SiO₂ 系の分子容と、LiF-BeF₂ 系から相応状態原理で推定された分子容との比較¹⁾

る測定は至難なものであるが、第6図の一致は悪くないと言えよう。温度係数は一層よい。

(5) 自己拡散係数

液体の最も特徴とする動的特性を代表するものであるが、一般に融解により $10^3 \sim 10^4$ 倍増大して流動的となる⁶⁾。相応状態における対比は、まだ測定計画中であるが、関連実験値から充分興味ある結果がえられている。

第7図には、種々のイオン性液体中のアルカリイオンの自己拡散係数が、融点の絶対温度 (T_m) で還元した温度軸に対して比較されている。我々の測定した Li_2BeF_4 , LiBeF_3 , Flinak (LiF-NaF-KF 46.5-11.5-42 mol% 共融塩) 中の Li, Na, K など、特に異常は示さなかった。しかし陰イオンに関しては (第8図), Flinak 中の F は正常であったが, Li_2BeF_4 , LiBeF_3 , NaBeF_3 中の F の自己拡散係数は極めて高い活性化エネルギーを持ちながら、高温では陽イオン以上の拡散係数を示すことが明らかとなった。

第5図 相応状態における，溶融 MgO-SiO₂ 系と LiF-BeF₂ 系の粘性係数の比較¹⁾

これはすでに報告されていた溶融 CaO-SiO₂ および CaO-SiO₂-Al₂O₃ 中の酸素の自己拡散と同様であることは，第8図から見られるであろう。

このようなFの異常挙動は，一二の報告がある溶融珪酸塩中の酸素の挙動とも関連して特に興味あるものであるが，我々は第9図に示したような錯イオンにおける回

第6図 相応状態における溶融 MgO-SiO₂ 系と LiF-BeF₂ 系の当量電導度の比較

第7図 各種溶融塩中の陽イオンの拡散係数の比較、(温度軸は融点の絶対温度 T_m で割ってある。) [(a) Iwamoto, N., Y. Tsunawaki, N. Umesaki, H. Ohno, K. Furukawa: J. C. S. Far, T. II, 75, 1277(1979); (b) Trans, J. Welding R. I, 7, 5 and 131 (1978)]

転・交換機構によると想定している。高い活性化エネルギーはF（またはO）イオンの交換段階に原因があり、早い拡散は回転運動が助けている（ただし交換がなければ拡散はない）と考えるのである。

5. 相応状態原理成立の原因

このようなすぐれた相応状態が実現するのは、どのような原因によるのであろうか？ 相応状態原理が厳密に成立するのは、例えば次のような場合であらう。

- (1) すべての構造・物性が粒子間の対ポテンシャルで記述できること。
- (2) それらのポテンシャルの関数係が同一であって、その係数が還元できること。

第8図 各種溶融塩中の陰イオンの拡散係数の比較、(温度軸は融点の絶対温度 T_m で割ってある。)[(a) Ohmichi, T., H. Ohno, K. Furukawa: J. Phys. Chem., 80, 1628 (1976); (b) Ohno, H., K. Furukawa, Y. Tsunawaki, N. Umesaki, N. Iwamoto: J. Chem. Res. (M) 2046, (s) 158 (1978)]

稀ガス気体ないし液体ではかなり厳密に成立することが知られているが、一般の物質ではなかなか成立しない。しかし我々の場合に関しては、次の諸点が指摘できるので

第9図 溶融フッ化ベリリウム酸塩中のフッ素の自己拡散機構——。回転・交換機構模型〔溶融珪酸塩中の酸素も同様と考えられる。〕

あろう。

- (a) 2で述べたように、イオン性液体において、対ポテンシャルによる近似は充分ではない。しかし、 Li^+ , Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} のような比較的電子分極率の小さい（半径が小さい）イオンと F^- または O^{--} との間においては、一応許される近似であらう。
- (b) 引力ポテンシャルは、90%以上静電力と考えてよいであろう。したがって、例えば O^{--} と Mg^{++} との間に働く力は、 F^- と Li^+ の間の力の約4倍であろう。
- (c) 斥力ポテンシャルは、閉じた電子殻間の van der Waals 斥力と、同符号イオン間の静電斥力の和であろう。
- (d) したがって、(b)(c) から構成されるイオン対ポテンシャルは、溶融珪酸塩とフッ化ベリリウム酸塩で比較的似た関数形をとると考えられる。
- (e) そのポテンシャルの深さの比は、単純な対比から予測される $4/1$ より小さくなり、融点（絶対温度）の比の $2.85/1 \sim 2.8/1$ に近くなっているのであろう。この差異の原因としては、 Si-O 結合のイオン性が少ないために有効な荷電数が小さくなっていることも関係しているであろう。

このように、 Si-O より Be-F 結合の方がイオン結合性が強く、相応性は乱されそうであるが、次の理由から実質的に無視し、しかし $2.8/1$ 程度への補正を組込むとよいのであろう。

- (f) Si^{4+} は電荷が大きく小半径であるから、その及ぼす強い電場を中和するため、

O^{--} イオンが4箇接近して $[SiO_4]^{4-}$ 正四面体錯イオンを構成することが、よく知られている。ただし、Si-O 結合は共有結合性もかなりある。

(g) Be^{++} もフッ化物中では電荷が大きく小半径であるから、周りに F^- を引つけて、 $[BeF_4]^{2-}$ 正四面体錯イオンを構成する。共有結合による強化はないが、正四面体を構成するのに最適な幾何学的球半径比 0.225 と極めて近いイオン半径比を Be^{++} と F^- は持っているために、この正四面体錯イオンは特に安定化されているのであろう。この比より小さく偏ると F^-F^- 間の斥力により不安定となるであろう。大きく偏れば、 $Be^{++}-F^-$ 間引力が大きくなり不安定となろう。正四面体は変化しやすく、高温で振動分解する確率が増すものと考えられるからである。

これらの論議において、イオン半径の値は半経験的なものであるから、これを論拠に安定性を論ずるのは理論的でないが、X線解析その他により SiO_4 と BeF_4 正四面体錯イオンは、溶融体中で充分安定な存在であることを証明している。

イオン性液体においては、2でのべたように、錯イオンの外形、電荷分布が最も重要な因子であるために、内部の Si-O、Be-F 結合の差異は直接影響しないのであろう。

6. 定容実験による液体研究

液体の動的構造は、粘性・拡散または核磁気共鳴実験等により少しずつ解明されつつあるが、次に最も望まれるのは、それらの実験を定容 (isochoric) 条件下で行うことである。それは Bernal が指摘しているように¹⁷⁾、温度の変化と共に (定圧 [isobar] 下では) 液体構造は次々と変わってゆく。密度の変化と共に、空間の実効充填体積比が変わってゆくからである。したがって、ある物性の活性化エネルギーには、充填状態の変化効果が混在し、その物質の構造の本質を読み取るのを困難としている。

定容実験で成功した例としては、融点附近における単原子液体の自己拡散活性化エネルギーは、定容条件下では純金属液体と van der Waals 液体で差異がないことを

第3表 複雑な構造の液体に対する定容 (isochoric) 実験
を行うに必要な推定圧力¹⁾

	溶 融 珪 酸 塩	溶 融 フ ッ 化 ベ リ リ ウ ム 酸 塩
等温圧縮率	$1 \sim 2 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$ ($1 \sim 2\% \Delta V / 1000 \text{ atm}$)	$2 \sim 4 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$ ($2 \sim 4\% \Delta V / 1000 \text{ atm}$)
ΔT ΔV	1600→2700°C (8~10%)	400→800°C
ΔP (定容条件)	4000~8000 atm	2000~4000 atm

第 10 図 $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{BeF}_2$ と $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ の二つの三元系共融線の比較 ($^{\circ}\text{C}$)
 [括弧内の数値は、珪酸塩系の値を第 2 表に従って還元したもの。]¹⁸⁾

見出し、物質によらない単原子液体構造を立証できたことがある⁶⁾。

したがって、複雑な液体物質の場合には、定容下で少しでも単純化した実験が望まれる。具体的には、種々の圧力で測定し定容点を結んでゆくこととなろう。このような高温高压実験は珪酸塩では不可能に近い。その推定値は第 3 表に示したが、フッ化ベリリウム酸塩で代替できるならば、 800°C , 4000 atm 以下で実施できるであろう。この温度では $\text{Ni}-\text{Mo}-\text{Cr}$ 合金が使用でき、高温高压実験への便宜ははかり知れないであろう。

7. 三元系の場合

第 10 図から見られるように、 $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 三元系と $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{BeF}_2$ 系とは、その共融線に関して著しい相応性が指摘できた¹⁸⁾。したがって、我々が関心をもつ中

間組成領域では、熔融 LiF-NaF-BeF_2 系の研究により、熔融 MgO-CaO-SiO_2 系の構造・物性の解明が期待できるであろう。

現実の地球マントルには、平均 7 mol% 程度の FeO が混在しているが、 MgO とイオン半径がほぼ等しく、また地球深部では Fe^{+++} の出現は困難であるので、 MgO で代置して充分よい近似であろう。

9. む す び

近年、次第に複雑な構造の溶融体に関する研究が進んできたが、中でも LiF-NaF-BeF_2 系溶融塩は核エネルギー工学における関心から、特に詳細な実験的研究が進められている^{2),5)}。所が、幸いこの物質の融体は MgO-CaO-SiO_2 系融体とすぐれた相応状態をなしていることが明らかになった。したがって、上記フツ化ベリリウム酸塩系の研究は、そのまま珪酸塩融体の本質を理解するのに極めて有利な面が多いであろう。特にその高温高压定容実験を実施するならば、その理解は一層地球化学的研究に大きな進歩をもたらすと考えられる。この方面の研究促進が待たれる。

謝 辞

この研究には、当研究室の大野英雄研究員および大阪大学溶接研究所岩本信也教授、網脇恵章氏（現大阪産業大学助教授）、梅咲則正氏の多大の御協力をえた。彼等に対する環境科学総合研究所の御助力、および東京工業大学岩井津一教授の種々の御助言、御激励に感謝いたします。

文 献

- 1) Furukawa, K., Ohno, H.: Trans J. Inst. Met., **19**, 553 (1978); 日本金属学会誌 **41**, 450 (1977).
- 2) 古川和男, 大野英雄: 材料科学, **14**, 302 (1977).
- 3) Rosenthal, M. W. et al.: ORNL-4812 (1972); “溶融塩増殖炉” 日本原子力学会 (1976); 古川和男: 日本機械学会誌 **82**, 251 (1979).
- 4) Nakao, Y. et al.: J. Nucl. Sci. Tech., **15**, 76 (1978).
- 5) 古川和男, 大野英雄: “無機融体の物性値 (第1集) LiF-BeF_2 系溶融塩 (Flibe)”, 日本原子力情報センター (1979).
- 6) Furukawa, K.: Reports on Prog. in Phys. (London), **25** 395 (1962); Sci. Rep. R. I. Tohoku U., **A 12**, 368 (1960); Nature, **188**, 569 (1960); 金属物理, **5**, 99 (1959).
- 7) Furukawa, K.: Discuss. Faraday Soc., **32**, 53 (1962); 金属物理セミナー, **3**, 111 (1978).
- 8) 大野英雄, 古川和男: 金属物理セミナー, **3**, 199, 263 (1978). なお, 最近の諸

論文は J. C. S. Faraday Trans. I or II 参照。

- 9) Furukawa, K.: Sci, Rep. R. I. Tohoku U., **A 12**, 150 (1960).
- 10) Ohno, H., and Furukawa, K.: J. C. S. Faraday, Trans. I, **74**, 297 (1978).
- 11) Ohno, H., and Furukawa, K.: *ibid.*, **74**, 795 (1978).
- 12) 青木謙一郎: 岩波講座「地球科学」, **3**, 62 (1978).
- 13) 古川和男: 日本金属学会会報, **16**, 675 (1977).
- 14) Thilo, E. and Lehman, H. A.: Z. anorg. allg. Chem., **258**, 332 (1949).
- 15) Baes, C. F. Jr.,: J. Solid St. Chem., **1**, 159 (1970).
- 16a) Koros, P. J., and King, T. B.,: Trans, AIME, **224**, 299 (1962); Ueda, H., and Oishi, Y.: Asahi Garasu K. G. S. Kenkyu Hokoku: **16**, 201 (1970); b) Saito, T. et al.: 4th Japan-USSR Joint Sympo. Phys. Chem. Met. Process. (1973), p. 53.
- 17) Bernal, J. D.: Trans, Faraday Soc., **33**, 27 (1937).
- 18) Furukawa, K., and Ohno, H.: ACS-CSJ Chem. Cong. Hawaii, 1979, [FLUO-35]

(1979年12月1日受理)