

報告番号



甲第

974号

主論文の要旨

題名 Theoretical and Experimental
Studies of Ion Association
(付合の理論的および実験的研究)

氏名 横山 晴彦

主論文の要旨

報告番号 ※甲第 974号 氏名 横山 晴彦

塩化ナトリウムのような1:1電解質の希薄水溶液中のイオンの挙動は Debye-Hückel 理論を用いて説明できる。しかし、この理論は多価イオン或いは低誘電率の溶媒中のイオンに対しては十分ではない。Debye-Hückel 理論からのずれは、しばしばイオン会合に帰せられる。このイオン会合の概念は Bjerrum によって初めて導入された。彼はイオン会合定数を理論的考察から誘導し実験結果の説明に用いた。しかし彼の理論は任意性のある仮定を含み十分なものとはいえなかった。Bjerrum の理論が提出された後、種々のイオン会合についての理論が報告されたものの、イオン会合の本質がいかなるものであり、Debye-Hückel 理論といかなる関係にあるのかに対する満足な答えを与える理論は見あたらない。一方、実験的にイオン会合定数を求める場合においては、結果が測定方法或いは解析方法に依存するということがしばしば見られるが、これもイオン会合の本質と関連して解決すべき問題である。本研究は、このような問題を理論的にまた実験的に検討し、イオン会合とはいかなるものかを明らかにすることを目的として行われた。

まず最初に Debye-Hückel 理論の再検討を行った。Debye と Hückel はイオン分布を Boltzmann 分布により表わし、Poisson の式を解いたが、その際、彼らは Boltzmann 分布式に

含まれる指教部分を近似し高次項を省略した。しかしながら、この高次項部分はイオンの近傍に存在するイオン分布に対心する部分であり、低電荷のイオンの場合に比べ高電荷のイオンの場合には、無視できない重要な項である。イオン合はこのような項の無視から生ずるエネルギー的なずれを代替するものであると考へ、近接のイオンの自由エネルギーに対する寄与を考慮した。

実際には、対称電解質溶液において、任意の位置の静電ポテンシャルの近似的表現として Debye-Hückel の結果を用い、そして中心イオンのまわりのイオン分布に Boltzmann 分布を仮定し、中心イオン以外の全イオンによる中心イオンに対するポテンシャルを求めた。得られたポテンシャル式は Debye-Hückel 近似に対する補正項を含むものであり、非常に希薄な溶液に対して有効な、かつ自己矛盾のない表現である。この結果は、測定可能な濃度領域へ拡張使用することは直接的には困難でありけれども、間接的に非常に希薄な溶液におけるイオン合合についての熱力学的関係式と結びつけて使用することは可能である。実際に、この結果を用い対称電解質のケミカルポテンシャルを表わし、イオン合合を仮定することによって導かれるケミカルポテンシャルの熱力学的表現と比較して、次のようなイオン合合定数 K の理論式を得た。

$$K = \frac{f \pi N a^3}{1000} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b^{2n+2}}{(2n+2)! (2n-1)!} \quad \left(b = \frac{z^2 e^2}{\epsilon k T a} \right)$$

この式は以下の表から Bjerrum 或いは Fuoss の理論などの欠点を補うに十分な理論的表現である。すなわち、上式は、イオン対に対する特定の物理的モデルを仮定せずに誘導され、かつイオン間最近接距離 a 以外に任意性のあるパラメーターを含んでいない。更に a の値の増大に従って単調に減少する適度な K の値を与えることができる。

以上の結果は、イオン会合は Debye-Hückel 理論の不完全さを補う便宜的な概念として有用であるという観点に理論的支持を与えるものである。

つぎに、得られた理論式を実験的に検討するため、また前述のイオン会合定数測定における問題点を明らかにするため、浸透圧係数測定および分光光度測定の実験を行った。

浸透圧係数は、蒸気圧浸透圧計を用い、数種の 2:2 電解質 ($MgSO_4$, $CaSO_4$, $MnSO_4$, $[Ru(phen)_3]SO_4$) の 25°C 水溶液について測定した。得られたデータはイオン会合定数を求めるために以下のように解析された。まずフリーイオンは Debye-Hückel 理論からの予測に従って挙動すると仮定し、イオン間最近接距離 a の関数としてイオン会合定数を求めた。

結果は仮定された a の値および濃度に依存した。この濃度依存性はイオン対形成以外の他のイオン間相互作用 (三重イオン形成、四重極子形成など) 或いは水和などによるものと考えられる故、これを補正してイオン会合定数 K を再計算

した。その結果は、これらの相互作用を考慮せずに得られた $\log K$ の値の濃度零への外挿から得られる値と、ほとんど一致した。

二の蒸気圧浸透圧法から得られた会合定数は仮定された a の値の増大に従って大きな値となる傾向を示した。同様の傾向が、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウムについての凝固点降下測定による浸透圧係数データの再解析から得られた。また上記の電解質について電気伝導度が測定され報告されているが、これらを Fuoss-Hsia 式を用いて再解析した結果 $a \sim K$ 間に蒸気圧浸透圧法の場合と類似した関係が見られた。

ところで電気伝導度法などでは、しばしば a , K および極限当量伝導度の三つのパラメーターの最適値は、当量伝導度の実測値を最もよく再現する値をもって決められる。しかしながら、このような最適値の決め方には問題が多いので、本研究では、前述の理論式を用い理論的予測と一致する実験値を最適値とした。その結果最近接距離について $MnSO_4 < CaSO_4 < MgSO_4 < [Ru(phen)_3]SO_4$ という順を得た。また、いずれの電解質についても予想される程度にイオンが水知していることを暗示する妥当な a の値を得た。本研究で誘導したイオン会合の理論式の代わりに Bjerrum 或いは Fuoss の理論式を用いても、ほぼ類似した結果を

得ることかできたが、イオン半径の大きい $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ に対するこれらの理論の適用には問題があることが示された。

蒸気圧浸透圧法によるイオン会合定数測定と関連して、もう一つの代表的測定法である分光光度法からは、いかなる結果が得られ、測定法によりいかなる相違が生ずるかを知らずには、硫酸銅溶液についての 250 nm における吸光度測定を行った。この硫酸銅などの場合を除いて、硫酸マグネシウムなど多くの 2:2 電解質は通常イオン対形成による吸光度変化を示さない。従って、硫酸マグネシウムなどについての測定は硫酸銅を共存させる間接的な方法を採用した。まず 0.01 M 以下の種々の濃度の硫酸銅水溶液の吸光度を測定し、フリーイオンの活動度係数が Debye-Hückel 式で表わせると仮定して解析を行った。結果はイオン間最近接距離の関数として得られ文献値とよい一致を示した。

混合電解質溶液についての吸光度測定値は、この硫酸銅溶液から得られた結果を用いて解析された。解析は硫酸マグネシウムなどについてのイオン間最近接距離と硫酸銅についてのイオン間最近接距離とが等しい値をもつて便宜的に仮定して行われたが、得られた結果はより精密な取り扱いをした場合とほとんど一致した。

以上のようにして得られた結果は、まず硫酸銅については電気伝導度のデータの再解析からの結果とよく一致した。

これに対して、他の硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マンガン、硫酸亜鉛などについて分光光度法から得られた会合定数は、いずれも蒸気圧浸透圧法、電気伝導度法などによる値よりやや小さい値となった。一方、電解質間の関係については、同一の a の値を仮定して得られた会合定数の値の大ききの順は $MgSO_4 < CaSO_4 < MnSO_4 < ZnSO_4 < CuSO_4$ となった。

a, K の値の最適値は蒸気圧浸透圧法および電気伝導度法においてなされたと同じ理由から、イオン会合の理論的予測と一致する値をもって決定した。得られた会合定数はマグネシウムイオンを除けば陽イオンの結晶半径が減少するに従い、大きな値を持つという結果を得た。マグネシウムイオンの結晶半径が小さいにもかかわらず硫酸マグネシウムの K の値が小さく a の値が大きくなったのはマグネシウムイオンの強い水合によると考えることができる。