

報告番号

※ 第1248号

主論文の要旨

題名 イオンの溶存状態の研究

錯イオンの水和と有機溶媒中における
イオンの部分モル体積に関する研究

氏名 川 泉 文 男

主論文の要旨

報告番号

※ 第1248号

氏名

川 泉 文 男

溶質溶媒向相互作用は古くからの研究課題であり、これまでに種々の方法によりさまざまな研究結果が報告されているが、未解決の問題も多い。本研究は溶質溶媒向相互作用を反映する溶液物性のうちで溶媒和量と部分モル体積と言う溶液の体積の関与する性質 (volumetric properties) を実測し、そのデータから溶質の溶存状態を明きらかにしようとしたものである。溶媒和量に関してはコバルト、および鉄の錯体の水溶液、部分モル体積に関してはメタノール、エタノール、および D.M.F. の3種の有機溶媒中における単純な1価-1価無機電解質についての測定を行なった。この2つの測定は小さく見れば独立した内容を持っているが、それは相互に密接な関係を持っており、かつ2つの測定は共に音波が溶液中を伝播する際の現象に基づいた方法によっている。

錯体の水和の問題は錯塩化学の分野と一般物理化学の分野との境界領域に属するためいずれの分野からのアプローチがなされないでいた。単純なイオンではその外側は溶媒と持しているが、錯体では中心金属が配位子によりとりかまれているので溶媒と直接に持していない。それゆえ錯イオンの水和現象を通常のイオンのそれとを比較することによっていわゆる水合圏とはイオンの中心よりどのあたりの範囲を意

主論文の要旨

報告番号 ※第 号 氏名 川 泉 文 男

味するものが明きらかにすることが期待される。また一連の類似化合物が得られると言う錯体の特性を活して、錯体の水和を支配する要因をつきとめることができる。

有機溶媒中におけるイオンの部分モル体積を決定しようとしたのは次のような目的からである。すなわち近年非水溶媒系における化学反応に应用面からも多くの関心が持たれるようになったにもかかわらず、まずオ1に1価-1価電解質の部分モル体積と言うきゆめて基本的な物理量のデータがはなはだ不完全であって、これまで報告されたデータの間に水溶液系では考えられないほどの違いがあるためその正確な値を定めることである。オ2には定められた各塩の部分モル体積 (\bar{V}_2^0) をその塩を構成するイオンへ割りつけ、その結果をこれまで行われてきた半経験的方法によるものと比較してみることである。オ3には最終的に求められた各イオンの部分モル体積の値から有機溶媒中におけるイオン溶媒間相互作用についての考察をすることである。

[理論および実験方法]

① 圧縮率による水和数の決定：無限希釈における溶質の(相対的)部分比圧縮 K_{x_0} を次式で定義すれば、 K_{x_0} はイオンとその水和水を非圧縮と仮定したとき溶質1グラム

主論文の要旨

報告番号 ※ 頁 第 号 氏名 川 泉 文 男

に水和した水の体積を表わす。 K_{x_0} は実験的には溶液の密度 d と圧縮率 κ とから求められる。

$$K_{x_0} \equiv \frac{1}{\kappa_1} \left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial p} \right)_0 = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{1}{x} \left\{ \frac{d-x}{d_1} - \frac{\kappa}{\kappa_1} \right\}$$

ここで \bar{v}_2 は溶液の部分比体積， x は濃度 (g/ml) であり，添字 0 は無限希釈を示す。 $\kappa (= 1/c^2 d)$ ， (c は音速度) は超音波干渉計による音速度の測定と Ostwald 型比重計による密度の測定によって求められた。

② 超音波振動電位と密度よりのイオンの部分モル体積の決定：
超音波振動電位とは超音波が電解質溶液中を通過するとき溶液中に生ずる交播電位のことである。イオン雰囲気による影響が無視できるような適度に希釈された溶液では $1/4$ 波長だけ離れた 2 点間に生ずる超音波振動電位差は次式で与えられる。

$$\Phi = 1.037 \times 10^{-6} c \alpha [t_+(M_+ - d_1 \bar{V}_+^0) - t_-(M_- - d_1 \bar{V}_-^0)]$$

ここで α は音場における粒子の変位速度振幅 (cm/sec)， t は輸率， M はイオンのモル質量であり， $+$ ， $-$ の添字はそれぞれカチオンとアニオンを示す。他方 $\bar{V}_2^0 = \bar{V}_+^0 + \bar{V}_-^0$ であるからこれら 2 つの式を \bar{V}_+^0 ， \bar{V}_-^0 について解けばなんらの extra-thermodynamic な仮定によることなく \bar{V}_+^0 と \bar{V}_-^0 とを決定できる。

本研究において使用された超音波振動電位の測定装置は本質

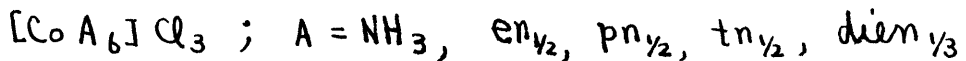
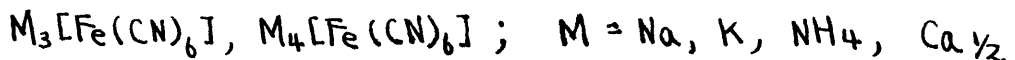
主論文の要旨

報告番号 ※~~第~~第 号 氏名 川 泉 文 男

的には水溶液系での測定に使用されたものと同じである。溶質の部分モル体積 \bar{V}_2^0 は溶液の密度より求まるが、希釈されたところで正確な密度を測定することは比重計によっては不可能であるので、デジタル密度計によった。超音波振動電位、密度のいずれの測定においてもできうるがぎり脱水精製した、新鮮な溶媒を使用したか、僅く少量の水を添加しても \bar{V}_2^0 の値は変らなかった。

[錯イオンの水和数の決定]

数多くの水に溶けて安定な錯体のうちで最も代表的なコバルト錯体およびヘキサシアノ鉄酸塩を選び、対イオン、配位子、温度、溶媒の誘電率などの要因を系統的に変化させて水和数の測定を行なった。すなわち



あるいはさらに一般的に H_2O , C_2O_4 , NO_2 , NO_3 などが色々な組合せでもって3価のコバルトに配位している場合について実験してみた。また配位子が配位していない状態では水和しているのかどうかも調べてみた。決定された水和数と Jones と Dole の B 係数との関係について検討

主論文の要旨

報告番号

※^乙第

号

氏名

川 泉 文 男

した。測定結果をまとめると次のようになる。

- 実験は25°Cで行われたが、この温度において今回実験してみたすべての錯体は水和水を有している。
- 錯体全体が持つ水和数をその成分イオンに分割することができ、
- 水和数の温度変化を調べてみたところ水和数は温度の上昇につれて減少する。
- 通常のイオンに対しては水和数とB係数の間には比例関係が成立するが、錯イオンに対しては異なる。
- en, pn, diemなどの配位子はそれらが溶液中でfreeな状態で存在するときは水和していない。それより $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ イオンなどの水和は中心金属のコバルトによる水和である。
- edtaの $-\text{COO}^-$ 基は水和していて誘電率の影響を受ける。
- 圧縮率法によって検出される水和水(非圧縮性の水)の範囲はオ2配位圏の一部を含むものである。

[Xター-ル, エター-ル, D.M.F.中におけるイオンの部分モル体積の決定]

塩の部分モル体積 \bar{V}_2^0 は溶液の密度のデータから求まるが、 \bar{V}_2^0 は正確には Debye-Hückel 理論に基づく Redlich-

主論文の要旨

報告番号 ※第 号 氏名 川 泉 文 男

Meyer の式 ($\varphi_2 = \bar{V}_2^0 + S_V C^{1/2} + hC$, φ_2 は見掛けのモル体積) によらなければならないが, エタールと D.M.F. では係数 S_V がわかっていないので経験的な Masson の式 ($\varphi_2 = \bar{V}_2^0 + S_V' C^{1/2}$) によった。エタール中では本研究での測定といくつかの文献のデータより得られるものとは一致していたが, D.M.F. 中では文献 (唯一のもの) のそれといちぢるしく違っていた。エタール中の \bar{V}_2^0 の値は部分モル体積のイオン加成性が成立していることを示した。そしていくつかの塩の \bar{V}_2^0 はこの加成性によって求められた。エタール, D.M.F. 中においても加成性は成立した。

超音波振動電位は $3 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-2}$ mole/l の濃度で測定された。理論から予想されるように $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}$ mole/l の範囲では超音波振動電位は濃度にとんとよらなかつたが, これ以上ではイオン会合によると思われるが, 濃度につれて超音波振動電位は変化した。 \bar{V}_2^0 と重とより \bar{V}_4^0 , \bar{V}_0^0 を算出するためには音波における粒子の変位速度振幅 α が必要であるが, これをグラフ法によって求めた。

水溶液系のイオンに対しては \bar{V}_2^0 と重とを組合せて \bar{V}_4^0 , \bar{V}_0^0 を算出する方法は 2つの半経験的方法によって得られる結果と、きわめて近い結果を与えているので, これら 2つの半経験的方法を有機溶媒中でのイオンにあてはめてみた。Conway らの外挿法

主論文の要旨

報告番号 ※第 号 氏名 川 泉 文 男

はまったく誤まった \bar{V}_i° の値を Xタール, D.M.F. 中のイオンに対して与え, このことは外挿法が有機溶媒中のイオンにはあてはまらないことを示している。他方, あるイオンの \bar{V}_i° がイオン半径のみに依存し, 電荷の符号によらないとしている Mukerjee の方法は Xタールとエタールに対しては満足すべき結果を与えたが, D.M.F. に対しては誤まった結果を与えた。

最終的に定められたイオンの部分モル体積 \bar{V}_i° を Hepler の式, $\bar{V}_i^\circ = A r_i^3 - B/r_i$, (r_i はイオン半径) によって “体積の寄与” と “電縮による寄与” とに分割しようとした。そのため $\bar{V}_i^\circ \cdot r_i = f(r_i^4)$ をプロットしたところ予想通り直線関係が得られた。Xタールおよびエタールに対し, ハロゲンイオンとアルカリ金属イオンとの点は $f(r_i^4)$ の図において実験精度内で同一の直線にのった。これに対し D.M.F. 中ではアニオンとカチオンとに対する2つの別々の直線が得られた。またテトラアルキルアンモニウムイオンは Xタール中, D.M.F. 中においてハロゲンイオン, アルカリ金属イオンとはいちがうしく異なる B の値を与えた。A と B の値を検討することによりイオンの部分モル体積を決定する要因は (1) 溶媒分子の大きさ, (2) 溶媒分子の双極子の極がどの程度立体的に阻害されているかということ, (3) イオン近傍の 3~4 Å の厚さにある原子層, すなわち溶媒和

主論文の要旨

報告番号

※ 第

号

氏名

川 泉 文 男

層の性質である。“体積の寄与”は(1)と(2)の要因に、“電縮の寄与”は(2)と(3)の要因によって決定される。

結果全体を要約すれば“有機溶媒中におけるイオン-溶媒間相互作用の特殊性とこれらの相互作用を説明するためにある種の分子模型が必要であることが示された。