

イオンと溶媒の相互作用に関する研究

坂 本 一 光*

Ikko SAKAMOTO

Studies on Ion-Solvent Interactions

Abstract: Some recent advances in non-aqueous ion-solvent interactions are reviewed. In this connection, some fundamental aspects are also discussed. Contents of this paper are as follows.

- 1 Introduction
- 2 Trifluoromethanesulfonates as strong electrolytes in non-aqueous solvents
 - 2.1 Factors of supporting electrolytes for electrochemical use
 - 2.2 Dissociation equilibria of trifluoromethanesulfonic acid and its salts
 - 2.3 Trifluoromethanesulfonate supporting electrolyte
- 3 Ion-solvent interactions in acetylacetone
 - 3.1 Properties of acetylacetone
 - 3.2 Ion association equilibria in acetylacetone
 - 3.3 Acid-base equilibria in acetylacetone
- 4 Conclusion

1. はじめに

溶液化学に対する関心が高まっている。今日の華々しい化学の発展からみれば、すでに19世紀の後半から20世紀の前半にかけて確立され体系化された古典的な学問分野とみなされがちであった溶液化学が、いま新たな脚光をあびている。

溶液は、長い間、化学の広範な領域においてその研究対象として取り扱われてきた。もちろん、現在でもそのことにはかわりはない。一例を分析化学に求めれば、重量分析法や容量分析法などのように古くから確立された方法をはじめとして、各種クロマトグラフィーや溶媒抽出法などの分離・濃縮法、さらには最新の機器を用いる各種スペクトル分析法やボルタンメトリーなどの電気化学分析法に至るまで、そこで取り扱う試料のほとんどは溶液であることがわかる。溶液を扱う化学者にとって、対象が水溶液であれ非水溶液であれ、広く各種溶媒中における溶質の溶存状態や反応性を溶媒自身の物性と関連し

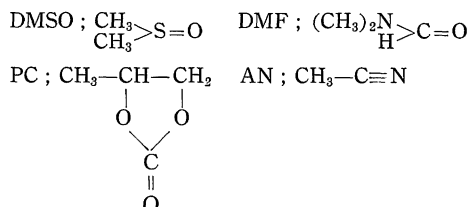
て明らかにしていくことは、常に最も基本的な課題であったと言える。

冒頭に述べたように、溶液に関する化学はすでに19世紀の後半にはその基礎が確立され、化学における一分野としての体系化がはじまっていた。特に重要な役割を果たした研究として、Faradayの電気分解の法則(1833年)、GuldbergとWaageの質量作用の法則(1864年)、Arrheniusの電離説(1887年)、van't Hoffの浸透圧の法則(1887年)、Ostwaldの希釈律(1888年)などが挙げられよう。周知のように、物理化学の輝かしい幕明けを告げる一連の研究であった。そして、溶液の化学はDebyeとHückelの電解質理論(1923年)などによって、20世紀の前半には一つの頂点を迎えたのである。しかしながら、液体ましてや溶液の複雑さは、気体や固体に比べてその理論的取り扱いをはるかに困難なものにしたこともあって、それ以後、溶液化学が多数の化学者から大きな注目を集めるということはほとんどみられなくなっていた。

1960年代に入って溶液化学に転機が訪れた。高エネルギー

* 島根大学教育学部理科教育研究室

ギー電池や種々の有機合成反応などの研究・開発に有機溶媒が多用されはじめ、その著しい効用が注目されたのである。ジメチルスルホキシド (DMSO と略記) (N, N-ジメチルホルムアミド (DMF), プロピレンカーボネート (PC), アセトニトリル (AN) などの、いわゆる極性非プロトン性溶媒の利用である。



このことは化学の他分野にも大きな影響を及ぼしたが、もともと溶液化学の重要な一分野を占めていた電気分析化学の領域においても、電極反応や電解質・酸塩基の電離平衡、錯形成反応などの研究にこれらの溶媒が盛んに利用されるようになった。こうして、1960年代以降、溶液化学は新たな隆盛・発展の時期に入ったのである。

さて、非水溶媒というのは、広い意味では水以外のあらゆる溶媒を指している。その多くは有機溶媒であるが、場合によってはフッ化水素、硫酸、アンモニア、二酸化イオウなどのような無機化合物も溶媒として利用できる。また、これらの分子性溶媒に対してイオン性溶媒とも言うべき結晶を高温で融解して用いる溶融塩溶媒もある。さらに、ある有機溶媒と別の有機溶媒との、あるいは有機溶媒と水との混合溶媒も広い意味では非水溶媒とすることができる。このように、溶媒の種類は多種多様であり、溶液反応の研究に溶媒としてこれらの非水溶媒を用いると、その物理的および化学的性質に応じて溶質の溶存状態が変化し目的とする反応に様々な溶媒効果があらわれる。すなわち、取り扱う反応の条件や反応機構そのものを、目的に応じて幅広く変化させることが可能となる。一般的に水との対比で考えれば、適当な溶媒を選ぶことによって、水に不溶の物質を溶液中に溶存させたり、水溶液中では水と反応するために不安定である物質を安定に存在させたりすることができるようになる。また、測定可能な酸化還元電位・pH・温度範囲などの条件についても大きく変更することができたりするのである。

こうして、様々な分野で非水溶媒の効用が注目された結果、この20年ほどの間に溶液化学は著しい発展を遂げ、蓄積されたデータも膨大なものに達している(1)~(15)。新たに多くの事実が見出され解釈されてきたが、それでもなお残されている未説明の問題も多く、この間の発展の上に立って、今日、溶質と溶媒の相互作用をより深く統

一的に理解し解明しようという機運が盛り上がっている。溶質-溶質-溶媒間相互作用の解明を、基礎的分野においても応用的または実用的分野においても、溶液反応を扱う化学にとっての最大の今日的課題の一つとする共通認識が広がっているのである*。

このような溶質と溶媒の相互作用に関連して、著者もこれまでに電気分析化学の立場から幾つかの基礎的研究を行ってきた。ここでは、非水溶媒中におけるスルホン酸類の挙動およびアセチルアセトン溶媒中のイオン-溶媒相互作用について若干の研究結果を報告し、関連した文献との比較考察を行いたい。

2. 非水溶媒中におけるトリフルオロメタンスルホン酸塩の強電解質としての挙動

2.1 電気化学的測定のための支持電解質の条件

支持電解質は溶液中での電荷移動を担うことによって注目しているイオンによる泳動電流を除去したり、イオン強度を一定に保つことによって特定のイオンの活量変化を防いだりする役割を与えられており、本来は電極反応に直接関与しない無関係電解質であるべき物質である。ところが、実際には、支持電解質を溶媒に溶かすことによって溶液の酸塩基的性質や錯形成能、電極近傍の電気二重層の構造などが変化する。すなわち、溶媒のみならず支持電解質自体も電極反応に影響を及ぼすことになるので、目的に適した溶媒を選ぶとき同様に、使用する支持電解質の選択にあたって十分な注意を払わなければならない。

一般的には、支持電解質の充すべき条件は、1) 溶解度が大きく、電解液が十分な電気伝導性を有すること(例えば水溶液中でよく使われる 0.1 mol dm^{-3} KCl の電気伝導率**は約 $1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ であり、これが一応の目安となろう)、2) 酸化還元を受けにくく測定可能な電位範囲が広いこと、3) 合成や精製が容易であること、などである。また、上に述べたように、イオン対や錯体形成のような電極反応に関与する物質と支持電解質との相互作用による電極反応への影響も考慮すべき問題である。さらに、支持電解質は電極と溶液の界面に形成される電気二重層の性質に影響を与え、電極反応を著しく変

* このことに関連して、第6回溶質-溶質-溶媒間相互作用に関する国際会議がわが国で開催された(1982年7月)。文献(15)を参照。

** かつては比伝導度とよばれた。IUPACによる用語 electrolytic conductivity に対して日本化学会では電解伝導度という訳語を与えている。電解という語は電気分解の意味で常用されているから、無用の混乱を避けるため著者はあえて電気伝導率とした。

化させることがある。例えば、ヘキサメチルホスホルアミドや N, N-ジメチルアセトアミド (DMA) 中で、アルカリおよびアルカリ土類金属イオンのポーラログラフ還元反応速度に対する支持電解質陽イオンの顕著な効果が指摘されている¹⁶⁾。

さて、非水溶媒への溶解度や酸化還元に対する安定性などの点から、支持電解質陽イオンとしては Et_4N^+ や Bu_4N^+ などのテトラアルキルアンモニウムイオンおよび Li^+ , Na^+ のようなアルカリ金属イオンが広く使用されている。一方、支持電解質陰イオンとしては、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン (ClO_4^-)、テトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-) およびヘキサフルオロリン酸イオン (PF_6^-) などがあげられる。ハロゲン化物イオンは容易に酸化されるからもっぱら還元側での使用に限定されるが、その錯形成能に対する注意も必要である。また金属ハロゲン化物の溶解度は非水溶媒中では小さいのでテトラアルキルアンモニウム塩としてのみ使用される。従来、酸化および還元側で最も広範に使用されているのは過塩素酸テトラアルキルアンモニウム (とくに Et_4NClO_4 と Bu_4NClO_4) であるが、 ClO_4^- は酸化力が強く爆発の危険があるので乾燥などの取り扱いについて十分な注意が必要である。最近、 ClO_4^- に代って BF_4^- や PF_6^- の利用が増え始めている。これらのイオ

ンはとくに酸化側において ClO_4^- よりも安定であると言われているが、熱分解や酸性溶液中での分解などその化学的安定性に疑問が残る。このように、非水溶媒中で使用できる支持電解質の種類は非常に限定されているが、とりわけ支持電解質陰イオンの抱えている問題は大きいとえよう。

ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- が支持電解質陰イオンとして有用な理由の一つは、これらの塩が非水溶媒によく溶解してイオンに解離しやすいことである。ここで、非水溶媒中の電解質の溶媒和について少し考えてみよう。水はその両性のため、一般に陽イオンおよび陰イオンに対して強い溶媒和を示し多くの電解質をよく解離させるすぐれた溶媒である。しかし、電気化学的測定に多用される極性非プロトン性溶媒の場合には、陽イオンは溶媒の Lewis 塩基としての強さに応じた溶媒和を受けるが、陰イオンは溶媒に水素結合供与性がないので安定な溶媒和を受けにくいと考えられる。Table 1 は Parker らが水を基準溶媒として幾つかの非水溶媒への種々のイオンの移行に伴う自由エネルギー変化を求めた結果の一部である¹⁷⁾。表より、陽イオンに対する溶媒和は、塩基性の強い DMSO や DMF 中では水溶液中よりも強くなっていることがわかる。また、 Bu_4N^+ や Ph_4As^+ のような大きな陽イオンは、水溶液中では水の強い構造性のため溶媒和されにくい、構造性をもたない非水溶媒中では相当安定に存在していることも示されている。イオンと溶媒いずれも分極性が大きいので、分散力による相互作用が働くからである。一方、陰イオンについては、 Cl^- や Br^- のような小さなイオンは強い水素結合受容体であるため水溶液中の方がはるかに安定であるが、 ClO_4^- や BPh_4^- のような対称性がよく負電荷が局在しない大きな陰イオンは、大きな陽イオンの場合と同様に極性非プロトン性溶媒中で強く溶媒和されている。結局、支持電解質陰イオンは、酸化還元や熱分解などに対して化学的に安定であること、イオン半径が大きくてしかも負電荷が局在していないことなどの条件を充すことが必要であると言えよう。

2.2 トリフルオロメタンスルホン酸およびその塩の解離平衡

前節に述べたような背景から、求核性や錯形成能が小さく熱的にも安定で酸化力のない支持電解質陰イオンとして、トリフルオロメタンスルホン酸イオン (CF_3SO_3^-) が注目された。トリフルオロメタンスルホン酸 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) は 1954 年に初めて合成された吸湿性かつ発煙性の強酸で、有機合成化学の分野で超強酸として盛んに利用

Table 1. Single ion free energies of transfer from water to non-aqueous solvents at 25°C [17]

Ion	MeOH	PC	AN	DMF	DMSO
Li^+	0.9	5.7	—	-2.3	-3.5
Na^+	2.0	3.6	3.3	-2.5	-3.3
K^+	2.4	1.4	1.9	-2.3	-2.9
Rb^+	2.4	-0.7	1.6	-2.4	-2.6
Cs^+	2.3	-2.9	—	-2.2	-3.0
Ag^+	1.8	3.8	-5.2	-4.1	-8.0
Et_4N^+	0.2	—	-2.1	-2.0	-3.0
Bu_4N^+	-5.2	—	-7.9	-6.8	—
Ph_4As^+	-5.6	-8.5	-7.8	-9.1	-8.8
F^-	3.9	—	—	—	—
Cl^-	3.0	9.0	—	11.0	9.2
Br^-	2.7	7.1	7.6	7.2	6.1
I^-	1.6	4.2	4.5	4.5	2.2
ClO_4^-	1.4	—	—	0.1	-0.3
SCN^-	1.4	—	—	3.9	—
BPh_4^-	-5.6	-8.5	-7.8	-9.1	-8.8

Molar scale, values in kcal mol⁻¹.

$\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$ assumption was used:

$\Delta G_r^0(\text{Ph}_4\text{As}^+) \equiv \Delta G_{\text{tr}}^0(\text{BPh}_4^-)$.

Table 3. Ion association constants ($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3$) in AN at 25°C by conductometry^a [19]

Cation	Anion										
	ClO_4^-				CF_3SO_3^-	BF_4^-	PF_6^-		BPh_4^-		
	(b)	(c)	(d)	(e)	(b)	(e)	(e)	(f)	(d)	(e)	(g)
Li ⁺	4	20			114						
Na ⁺	7	21	9	16	28	48	14		*	4	
K ⁺	8	28	13	28	27	56	21		*	2	
Rb ⁺	16	32	19	31	28	60	25		*	7	
Cs ⁺	27	35	20	34	27				2	19	
Et ₄ N ⁺	7	14			1						4
Bu ₄ N ⁺	3	12			4		1				6
	(h)				(h)						
Mg ²⁺	17				1900						
Ca ²⁺	272				4250						
Sr ²⁺	319				2050						
Ba ²⁺	482				1770						
Ni ²⁺	85				68						
Cu ²⁺	97				244						
Zn ²⁺	44				317						
Pb ²⁺	402				2280						
Mn ²⁺	103				1190						

* Completely dissociated. ^a Values for 1:1 ion-pair formation.^b Ref. 34. ^c Ref. 36. ^d Ref. 37. ^e Ref. 38. ^f Ref. 39. ^g Ref. 40. ^h Ref. 35.

H-A 結合は切断されやすくなって K_I は大きくなり、さらにそのような陰イオンは非水溶媒中で安定化されやすいうえにイオン対の最近接距離も大きくなるから K_D も増大するのである。具体的に言えば、トリフルオロメタンスルホン酸では CF_3- 基の強い電子吸引性のために $\text{CF}_3\text{SO}_3-\text{H}$ 結合は非常に分極しやすくなっており、 CF_3SO_3^- の負電荷密度も小さくなるということである。同じことが ClO_4^- についても言える。一方、 p -トルエンスルホン酸やメタンスルホン酸では電荷の局在があるために H-A 結合は分極しにくく、 A^- が溶媒和されにくいことに加えてイオン対の最近接距離も小さくなっている。また、これらの酸は PC や AN 中で、 $\text{HA} + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{HA}_2^-$ のようなホモ共役反応によって HA_2^- を生成するが、これについてはアセチルアセトン中の酸塩基平衡の項で後述する。なお、フルオロ硫酸 (FSO_3H) も強酸ではあるが、この酸は加水分解や熱に対する安定性に欠けている。

このようにトリフルオロメタンスルホン酸は過塩素酸に匹敵する最強の Brønsted 酸の一つであり、しかも蒸留 ($\text{bp}=162^\circ\text{C}$) により容易に精製することができる。また、そのすぐれた安定性のために過塩素酸の場合と比べて金属塩やテトラアルキルアンモニウム塩の合成

や精製などの取り扱いも簡単である。著者らは DMF および AN 中においてトリフルオロメタンスルホン酸塩の解離平衡を電気伝導率法によって詳しく検討 [34,35] した。その結果、DMF 中では、トリフルオロメタンスルホン酸塩は過塩素酸塩と同様に完全解離していること、一方、 p -トルエンスルホン酸塩とメタンスルホン酸塩にはかなりの程度イオン会合が認められること (イオン会合定数はおよそ $10 \sim 1000 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ であった) がわかった。塩基性の弱い AN 中ではイオン会合はさらに顕著になるが、Table 3 に示したように、トリフルオロメタンスルホン酸塩は過塩素酸塩と同じく強電解質として挙動している。また、支持電解質陰イオンとして有用なテトラフルオロホウ酸イオンやヘキサフルオロリン酸イオンも強電解質イオンであることがわかる。

2.3 トリフルオロメタンスルホン酸塩支持電解質

この塩を実際に支持電解質として用いた場合の結果を次に述べる。Table 4 に DMF, AN およびテトラヒドロフラン (THF) 中におけるテトラアルキルアンモニウム塩の溶解度と電気伝導率を示した。 CF_3SO_3^- , ClO_4^- および BF_4^- のいずれの塩も支持電解質として満足すべき同等の結果を与えている。Table 5 に示されてい

Table 4. Solubilities and electrolytic conductivities of tetraalkylammonium salts at 25°C [19]

Electrolyte	Solubility ^a /mol dm ⁻³			Electrolytic conductivity/S cm ⁻¹			
	DMF	AN	THF ^e	Concentration /mol dm ⁻³	DMF ×10 ⁻²	AN ×10 ⁻²	THF ×10 ⁻²
Et ₄ NCIO ₄ ^b	1.00	1.13	<0.01	0.6	1.92	3.85	
				0.1 ^c	0.538	1.08	
				0.05 ^d	0.298	0.610	
Et ₄ NBF ₄ ^b	1.24	1.69	<0.01	1.0	2.63	5.56	
				0.5	1.85	3.70	
Et ₄ NCF ₃ SO ₃ ^d	2.58	3.10	0.08	1.0	2.11	4.24	
				0.5	1.59	3.06	
				0.2	0.826	1.74	
				0.1	0.488	1.04	
Et ₄ NCH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ^c				0.1	0.360	0.807	
				0.05	0.211	0.477	
Et ₄ NCH ₃ SO ₃ ^c				0.1	0.417	0.923	
Et ₄ NBr ^b	0.19	0.37	<0.01	0.05	0.239	0.526	
Bu ₄ NCIO ₄ ^b	2.29	2.05	1.48	1.0			0.271
				0.6	1.30	2.70	
				0.5	1.22	2.56	0.172
				0.1 ^f	0.459	0.928	
Bu ₄ NBF ₄ ^b	2.34	2.21	2.02	0.05 ^f	0.259	0.530	
				1.0	1.45	3.23	0.268
Bu ₄ NCF ₃ SO ₃ ^d	2.25	2.50	2.35	0.5	1.39	3.03	0.170
				1.0	1.08	2.30	0.311
				0.5	1.12	2.25	0.209
				0.2	0.685	1.30	0.078
				0.1	0.407	0.826	0.032
Bu ₄ NBr ^b	1.57	1.99	0.14	0.05 ^f	0.247	0.525	
				0.6	0.943	2.08	
				0.5	0.909	2.08	

^a Values at 28°C for trifluoromethanesulfonates, ^b Ref. 41, ^c Ref. 34,

^d Ref. 42, ^e Tetrahydrofuran, ^f Ref. 35.

るのは、DMF と AN 中において滴水銀電極および静止白金電極を用いたときの各支持電解質系の測定可能な電位範囲である。

次に、DMF と AN 中でのアルカリ、アルカリ土類および遷移金属イオンなどの直流ポーラログラフ還元の結果^{34,35}を示す。まず、DMF 中では過塩素酸塩とトリフルオロメタンスルホン酸塩のいずれを支持電解質としても金属イオンの半波電位や反応の可逆性について同等の結果が得られた。一方、AN 中では Li⁺ と 2 価金属イオンの半波電位が過塩素酸塩中に比べてトリフルオロメタンスルホン酸塩中でわずかに負側に移行した。前節でみたように、トリフルオロメタンスルホン酸塩は

DMF 中で過塩素酸塩と同様に完全解離しているが、AN 中では過塩素酸塩よりもややイオン会合しやすいことが主要な原因である。溶液中に存在する金属イオンのイオン対が電極近傍で速かに自由イオンに解離したのち還元される場合には、イオン対 MX を含む金属イオンの半波電位 $(E_{1/2})_{MX}$ とイオン会合定数 K_{MX} との関係は(5)式で表される⁴⁶。

$$(E_{1/2})_{MX} = E_a^{0'} - (0.059/n) \log f_a I_{MX}/I_a - (0.059/n) \log \{1/f_M + K_{MX}(1 - \alpha_{SX})C_{SX}f_X/f_{MX}\} \quad (5)$$

ただし、ここではイオン対として 1 対 1 のものだけを考えており、 α_{SX} 、 C_{SX} は支持電解質 SX の会合度と濃度

Table 5. Limiting anodic and cathodic potentials for tetraalkylammonium salts in DMF and AN [19]

Electrolyte	Pt electrode		Hg electrode	
	DMF	AN	DMF	AN
Et ₄ NClO ₄	1.14~-2.51 ^a 1.6~-2.1 ^b	2.1~-2.4 ^a	-0.09~-3.29 ^a 0.5~-3.0 ^b	0.28~-3.23 ^a 0.6~-2.8 ^b
Et ₄ NCF ₃ SO ₃	1.17~-2.49 ^a 1.8~-2.2 ^d	2.3~-2.3 ^a 3.0~-2.5 ^d	-0.09~-3.29 ^a ~-2.65 ^d	0.28~-3.23 ^a ~-2.8 ^d
Et ₄ NBF ₄		*	~-2.72 ^c	~-2.70 ^c
Bu ₄ NClO ₄	1.5~-2.5 ^b		-0.08~-3.43 ^a 0.5~-3.0 ^b	0.28~-3.23 ^a ~-2.77 ^c
Bu ₄ NCF ₃ SO ₃	1.8~-2.3 ^d	3.0~-2.1 ^d	-0.08~-3.43 ^a ~-2.8 ^d	0.28~-3.23 ^a ~-2.7 ^d
Bu ₄ NBF ₄		*	~-2.80 ^c	~-2.74 ^c

^a Ref. 34 and 35. Values for 0.05 mol dm⁻³ solution in V vs. Ag/Ag⁺ (0.1 mol dm⁻³).

^b Ref. 43. Values in V vs. SCE. ^c Ref. 41. Values for 0.5 mol dm⁻³ solution in V vs. SCE.

^d Ref. 42. Values in V vs. Ag/AgCl. * Following values of limiting anodic potentials have been given in AN; +2.48 for ClO₄⁻, +2.91 for BF₄⁻, and +3.02 V vs. Ag/Ag⁺ (0.01 mol dm⁻³) for PF₆⁻. See Ref. 44 and 45.

Table 6. d.c. Polarographic reduction of metal ions in AN [34, 35]

Supporting electrolyte ^{a)}	Ion ^{b)}	-E _{1/2} /V vs. Ag/Ag ⁺	Slope ^{c)} /mV	(ΔE _{1/2}) _{obs.} ^{d)} /mV	(ΔE _{1/2}) _{calc.} ^{e)} /mV	KMCF ₃ SO ₃ ^{f)} /mol ⁻¹ dm ³	KMClO ₄ ^{f)} /mol ⁻¹ dm ³
Et ₄ NCF ₃ SO ₃	Li ⁺	2.320	63	20	26	114	4
	Na ⁺	2.210	59	5	8	28	7
	K ⁺	2.310	58	0	6	27	8
	Rb ⁺	2.320	57	0	5	28	16
	Cs ⁺	2.300	57	0	0	27	27
Bu ₄ NCF ₃ SO ₃	Ca ²⁺	2.235	50	45	—	4250	270
	Sr ²⁺	2.147	40	32	—	2050	320
	Ba ²⁺	1.995	29	20	15	1770	480
	Zn ²⁺	1.035	43	20	—	320	44
	Pb ²⁺	0.417	30	27	18	2280	400
	Mn ²⁺	1.510	30	30	22	1190	100
NaCF ₃ SO ₃	Zn ²⁺	0.985	31	13	11		
	Mn ²⁺	1.485	32	22	21		

^{a)} 0.05 mol dm⁻³ ^{b)} 1×10⁻³ mol dm⁻³ ^{c)} Slope of -E vs. log [i/(i_a-i)] plot

^{d)} Values obtained polarographically ^{e)} Values calculated by eqn. (5).

ΔE_{1/2}=(E_{1/2})_{MClO₄}-(E_{1/2})_{MCF₃SO₃} ^{f)} 1:1 Ion-pair formation constant

を, n は還元される金属イオンの価数を表す。他の記号は通常の意味である。イオンの最近接距離を電気伝導率法で求めた陽イオンと陰イオンの Stokes 半径の和で近似して活量係数を Debye-Hückel 式より見積り, イオン会合定数を利用して(5)式に基づいて過塩素酸塩とトリフルオロメタンスルホン酸塩支持電解質中での半波電位の差を計算すると, その結果は半波電位の差の観測値と

良く一致した。結果を Table 6 に示す。このように, AN のような塩基性の弱い溶媒中では, トリフルオロメタンスルホン酸塩のイオン会合の効果がわずかに現れてくるが, 過塩素酸塩との差は実質的には問題にならない程度のものである。

トリフルオロメタンスルホン酸イオンは, 1) 熱分解および加水分解に対して非常に安定であること, 2) 酸

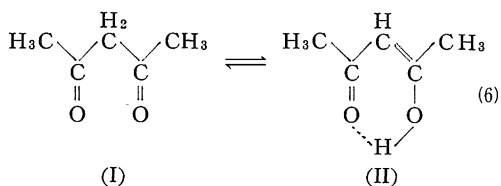
化および還元に対して安定であること, 3) イオン対や錯体を形成する能力が低いこと, 4) とくに低誘電率溶媒に対しても溶解度が比較的大きいこと, 5) 合成や精製の取り扱いが容易であることなどの特長をもつから, 支持電解質陰イオンとして ClO_4^- , BF_4^- および PF_6^- と同等もしくはこれらのイオンよりもすぐれていると結論できる。

3. アセチルアセトン中におけるイオンと溶媒の相互作用

3.1 アセチルアセトン溶媒の性質

アセチルアセトン (2,4-ペンタンジオン) はよく知られているように多くの金属イオンと安定なキレートを形成する。そのため, 分析化学においては重要な抽出試薬として広く利用されてきたが, アセチルアセトンを電気化学的測定のための溶媒として用いる試みはほとんどなされず, 溶媒としての性質は未解明のままであった。著者はこれまでアセチルアセトン中における 1-1 型電解質および弱酸の解離平衡について, 主として電気伝導率法と電位差法による検討を行ってきた。以下にそれらの結果を報告し, 他溶媒中での結果と比較しながら, アセチルアセトン溶媒中におけるイオン-溶媒相互作用の特徴を明らかにしたい。

Table 7 にアセチルアセトンおよび以下の考察と関連した幾つかの溶媒の性質を示す。アセチルアセトンは β -ジケトンの一つであり, (6)式のようなケト(I)-エノール(II)平衡が存在する。



純溶媒のときにはアセチルアセトンの約80%がエノール型構造となるが, これは分子内水素結合している。この平衡と関連して, アセチルアセトンの pK_a 値 (K_a は水溶液中における酸解離定数) は 8.9 である。Table 7 に示したようにアセチルアセトンの誘電率はアセトン, エタノールおよびトリフルオロエタノールよりも大きく, pK_a 値もアルコール類より小さいことから, アセチルアセトンは電解質をある程度解離させる弱酸性溶媒であろうと予想することができる。

3.2 アセチルアセトン中のイオン会合平衡

アルカリ金属塩とテトラアルキルアンモニウム塩の電気伝導率を測定すると, Fig. 1 に示したように若干のイオン会合が認められたので, (7)式に示す Shedlovsky⁵³⁾ の関係式を使って, 無限希釈における電解質のモル電気伝導率 Λ_0 とイオン会合定数 K_A を求めた (ここで S は Shedlovsky の関数である)。

$$1/(\Lambda S) = 1/\Lambda_0 + C/\Lambda S^2 K_A / \Lambda_0^2 \quad (7)$$

得られた結果の一部をアセトンおよびトリフルオロエタノール中の文献値とともに Table 8 に示した。Table 8 より次のようなことがわかる。

(1) イオン会合定数の陽イオン依存性からわかること:

アセチルアセトン, アセトンおよびトリフルオロエタノールのいずれの溶媒中においても, アルカリ金属塩のイオン会合定数は, 陽イオンの結晶半径が大きくなるほど減少している。この事実は, これらの溶媒中のイオン会合に際して, 陽イオンは強い溶媒和を受けておらず裸に近い状態で陰イオンと相互作用することを示している。実際, イオン会合定数の理論的取り扱いをした Bjerrum 式⁵⁷⁾ によってアセチルアセトン中の LiClO_4 ($K_A=147$) と NaClO_4 ($K_A=108$) についてイオン間の最近接距離 \bar{a} を見積ると, それぞれ 2.5 および 2.8 Å となって結晶イオン半径の和 (3.00 および 3.35 Å) より

Table 7. Physical properties of acetylacetone [47]

	Acetylacetone[48]	Acetone[49]	Ethanol[50]	2, 2, 2-Trifluoroethanol[50]
Boiling point/°C at				
760mmHg	140.5	56.2	78.4	73.75
Refractive index	1.45178(18.5°C)	1.3590(20°C)	1.360	1.291
Density/g cm ⁻³	0.9753	0.7850	0.78511	1.3826
Viscosity/cP†	0.694[51]	0.3040	1.084	1.78
Dielectric Constant	27.20*	20.70	24.33	26.67
	25.7(20°C)			
pK _a in water	8.9[52]	—	15.9	12.37

Values at 25°C unless otherwise stated.

*this work. †1cP=10⁻³ N m⁻² s

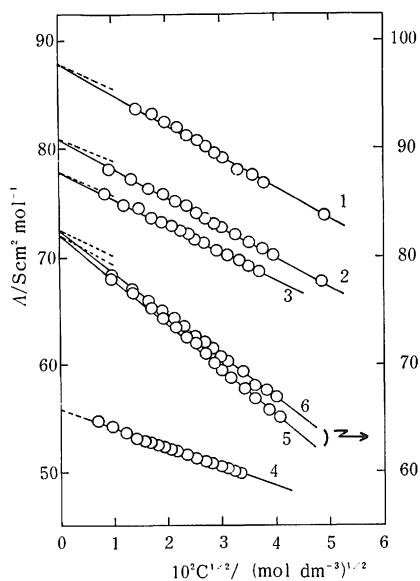


Fig. 1. Λ vs. $C^{1/2}$ plots for tetraalkylammonium and alkali metal salts in acetylacetone at 25°C [47]

(1): Et_4NClO_4 , (2): Pr_4NClO_4 , (3): Bu_4NClO_4 , (4): $i\text{-Pen}_3\text{BuNBPh}_4$, (5): LiClO_4 , (6): NaClO_4 , (---): the limiting Onsager equation.

も小さい値が得られた。

ここで, Bjerrum および Fuoss によって導かれたイオン会合式に触れておく。Bjerrum は, イオンの最近接距離 a からある限界距離 q の間にある反対電荷のイオンは会合しているとして, 次のようなイオン会合定数 K_B の理論式を示した。

$$\left. \begin{aligned} K_B &= (4\pi N/1000) \{ |Z_i Z_j| e^2 / (DkT) \}^3 Q(b) \\ Q(b) &= \int_2^b x^{-4} \exp(x) dx \\ b &= |Z_i Z_j| e^2 / (aDkT) \\ q &= |Z_i Z_j| e^2 / (2DkT) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

ただし, N はアボガドロ定数, Z_i と Z_j はそれぞれイオンの価数, e は電気素量, D は溶媒の誘電率, k はボルツマン定数, T は絶対温度である。限界距離 q というのは, 中心イオンの回りにイオン雰囲気をつくる対イオンの分布が極小となる距離に相当する。定数項を代入すると, 25°C における 1-1 電解質の K_B は(9)式で表される。

$$\left. \begin{aligned} K_B &= 1.334 \times 10^6 Q(b) / D^3 \\ b &= 560.3 / (aD) \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

\hat{a} は Å 単位で表した a であり, $Q(b)$ と b の関係は数表化されている⁵⁸⁾。一方, Fuoss⁵⁹⁾ は, イオン対は距離 a において接触しているとして会合定数 K_F を導いている。

$$K_F = 4\pi N a^3 \exp(b) / 3000 \quad (10)$$

ただし, K_B または, K_F によって計算されるイオン会合定数と電気伝導率法などから実測される K_A とを比較しても, アセチルアセトン中の上記例のように, 単純な結果にならないことが多い。 a の評価法と溶媒を誘電率一定の連続媒体とみなすことに問題があるからである。逆に言えば, Fuoss 式が予想する $\log K_A - 1/D$ 直線性の検討などからより深い溶媒和情報を得ることもできるのである。

もとの議論に戻ると, 結局, アセチルアセトンの陽イ

Table 8. Limiting molar conductivities ($\Lambda_0/S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) and ion association constants ($K_A/\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3$) of some 1-1 electrolytes in acetylacetone, acetone and 2, 2, 2-trifluoroethanol [54]

Salt	Acetylacetone		Acetone[55, 56]		2, 2, 2-trifluoroethanol[50]	
	Λ_0	K_A	Λ_0	K_A	Λ_0	K_A
	X = CF_3SO_3^-		X = ClO_4^-		X = Cl^-	
LiX	76.8	1090	—	1680	26.7	193
NaX	77.4	262	195.8	641	—	—
KX	80.1	242	197.1	307	33.2	121
CsX	82.1	227	201.9	223	37.0	77
Bu ₄ NCl	65.3	38	187.6	430	29.6	22
Bu ₄ NBr	69.9	46	185.3	285	31.0	20
Bu ₄ NI	71.9	41	184.4	155	33.1	22
Bu ₄ NClO ₄	77.9	33	184.8	90	34.7	28

オンに対する溶媒和能力, 言いかえればアセチルアセトン溶媒の塩基性はそれほど強いものではなく, アルカリ金属塩のイオン対は主として接触型イオン対であることがわかる。アセトン, トリフルオロエタノールについても同様のことが言える。トリフルオロエタノールについては, CF_3 -基の電子吸引性のために水酸基の酸素原子上の負電荷密度が減少するから, 溶媒の電子対供与性すなわち塩基性も弱くなるのである。これは同時にトリフルオロエタノールの酸性を強めることにもなるが(例えば, Table 7 の pK_a 値参照), そのことは(2)で述べる。

さて, メタノール中での過塩素酸塩のイオン会合定数については, $\text{Li}^+(\text{K}_A=14) < \text{Na}^+(19) < \text{K}^+(34) < \text{Cs}^+(54)$ となり⁶⁰⁾, 上に述べたことと逆の傾向がみられる。メタノールの塩基性はアセトンなどよりも強いことが知られており, このような溶媒中でのイオン対は溶媒介入型になりやすいと言える。すなわち, 小さな陽イオンほど溶媒和を強く受ける結果, その溶媒和イオンの大きさはかえって増大しているが, 陰イオンとのイオン対生成に際しても陽イオンが溶媒和イオンの状態を保っているのである。Table 8 に示したアルカリ金属塩の無限希釈におけるモル電気伝導率の値が, $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ となっていることからわかるように, アセチルアセトンやアセトン, トリフルオロエタノール中においても, イオン間の相互作用が無視できる無限希釈状態では最も小さい Li^+ が最も大きな溶媒和イオンとして存在していることは明らかである。しかし, これらの溶媒の塩基性は強くないので, イオン間に相互作用が存在する有限濃度の溶液中では, イオン対生成にあたって陽イオンの脱溶媒和が起り, イオン対が接触型になりやすいのである。

(2)イオン会合定数の陰イオン依存性からわかること:

アセチルアセトン中におけるテトラブチルアンモニウム塩のモル電気伝導率およびイオン会合定数の陰イオン依存性はトリフルオロエタノール中と類似しており, アセトン中とは逆の傾向を示している。まず, アセトン中のイオン会合定数をみると, $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{ClO}_4^-$ の順に減少しており, 陰イオンの結晶半径が小さいものほどイオン会合しやすいことを示している。モル電気伝導率の順序も, $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- \sim \text{ClO}_4^-$ であるから, 非プロトン性溶媒のアセetonはこれらの陰イオンに対して有効的な溶媒和をしないことがわかる。Bjerrum 式による最近接距離も, Bu_4NCl , $-\text{Br}$, $-\text{I}$ および $-\text{ClO}_4$ に対して 3.1, 3.5, 4.6 および 6.6 Å となり, 結晶イオン半径の和よりはるかに小さい。アルカリ金属塩と同様に, アセトン中のテトラブチルアンモニウム塩も接触型イオン

対になっている。

一方, アセチルアセトンとトリフルオロエタノール中では, アセトン中のようなイオン会合定数の陰イオン依存性はみられない。しかも, モル電気伝導率は, $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{ClO}_4^-$ の順に増加しており, 小さな陰イオンほど強い溶媒和を受けていることがわかる。Fig. 2. にイオン会合定数の陰イオン半径による変化を示した。アセチルアセトンおよびトリフルオロエタノール中では, Bu_4NCl や Bu_4NBr などのイオン対は主として溶媒介入型であると考えられる。トリフルオロエタノールは CF_3 -基の存在によって水酸基の水素原子上に正電荷が局在しており, 溶媒の電子対受容性(酸性)はエタノールよりも強く, 小さな陰イオンに対して強い水素結合性の溶媒和を与えることができるのである。アセチルアセトンについては, 先述したような溶媒のエノール型構造に基づいて, 水素結合供与性が作用すると言えよう。

以上の議論と関連して Fig. 3 に, Bu_4NCl のケトンおよびアルコール中におけるイオン会合定数の対数と溶媒の誘電率の逆数との関係を示した。ケトン類とアルコール類は 2 本の直線上にあり区別されているが, アセチルアセトンはアルコール系列の方に近いようである。

このように, 電解質のイオン会合平衡を検討することによって, アセチルアセトンは塩基性の小さい酸性溶媒であり, 陽イオンと陰イオンに対する溶媒和の仕方は誘

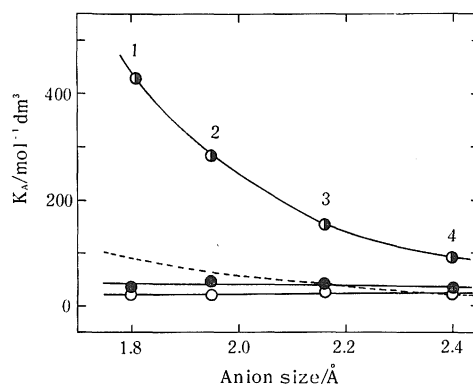


Fig. 2. Anion dependence of ion association constants (K_A) of tetrabutylammonium salts in acetylacetone (H-AA), acetone and 2,2,2-trifluoroethanol (TFE) at 25°C [47]

(●): H-AA, (○): acetone [56], (○): TFE [50], (1): Cl^- , (2): Br^- , (3): I^- , (4): ClO_4^-
 (---): K_A values in H-AA and TFE predicted by the Bjerrum equation using \bar{a} values in acetone.

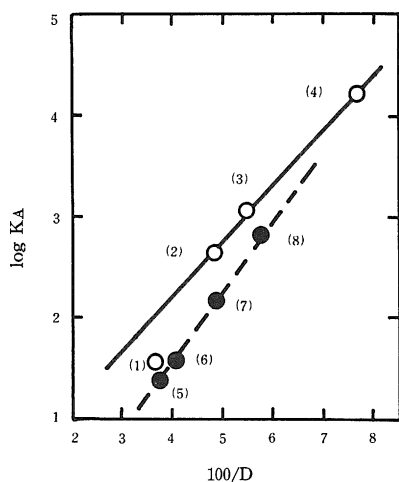


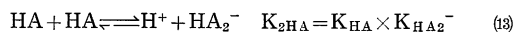
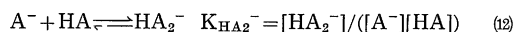
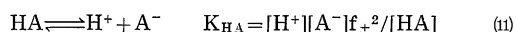
Fig. 3. $\log K_A$ of Bu_4NCl vs. $1/D$ plots in acetylacetone and other solvents [54] (D =dielectric constant)

- (1) : acetylacetone, (2) : acetone,
 (3) : methyl ethyl ketone,
 (4) : methyl isobutyl ketone,
 (5) : 2, 2, 2-trifluoroethanol,
 (6) : ethanol, (7) : 1-propanol,
 (8) : 1-butanol

電率のほぼ等しいトリフルオロエタノールに類似していることがわかった。

3.3 アセチルアセトン中の酸塩基平衡

ここでは次のような弱酸の電離平衡について考える。



(11)式の平衡がイオン化と解離の過程からなることはすでにみたが、ここではそれらを区別しない。(12)式はホモ共役反応とよばれ、溶媒の Lewis 酸-塩基性がともに弱い場合に起こりやすい反応である。そのような溶媒中では、 H^+ と A^- のどちらも安定化されにくい(11)式の反応による解離も進みにくい、それだけにとどまらず、生じた A^- および未解離の HA がいずれも反応性に富むため水素結合によってホモ共役イオン HA_2^- を生じるのである。このとき、全体としての反応は(13)式ようになる。両性溶媒である水やエタノール中、溶媒の酸性は弱いがその塩基性は十分に強い DMSO や DMF 中、または塩基性は弱いが酸性は十分に強い酢酸中などでは、このようなホモ共役反応を一般に無視することが

できる。ホモ共役反応が典型的に問題となるのは、 A^- に対する溶媒和が非常に弱く、 H^+ および HA 分子中の H 原子に対する溶媒和も弱い PC や AN などの疎プロトン性非プロトン性溶媒中においてである。

さて、アセチルアセトン中における幾つかの弱酸の電離平衡を電気伝導率法、電位差法、比色法などで検討した(解析法は通常の 1-1 電解質に比べてやや複雑となるが、文献14)などに詳細な報告がある)結果について述べる。Fig. 4 は、弱酸とそのテトラアルキルアンモニウム塩で緩衝溶液を調製し、その組成を変化させたときの pH ガラス電極電位を測定した結果である。(11)式の電離平衡だけが存在しているときには、ガラス電極が Nernst 応答すれば、(14)式に示すように 59mV の傾きをもつ直線が得られる。

$$E = E^0 + 0.059 \log a(H^+)$$

$$= E^0 + 0.059 \log(K_{HA}/f_{\pm}) + 0.059 \log(C_a/C_s) \quad (14)$$

E は電極電位、 E^0 は標準電極電位、 $a(H^+)$ は H^+ の活量、 C_a と C_s は弱酸および塩の濃度である。ピクリン酸については傾き 59mV の直線が得られたが、メタンスルホン酸などでは直線性からのずれが著しい。ピクリン酸イオンは電荷がイオン全体に分散しており、しかもイオン半径が大きいため、水素結合形成反応であるホモ共役反応はほとんど起こらないのである。他の弱酸については、得られた曲線の解析から $K_{HA_2^-}$ の値を知るこ

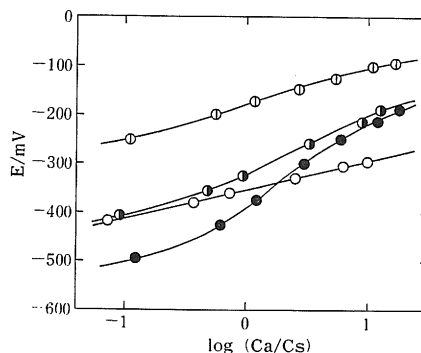


Fig. 4. Potential of a glass electrode vs $\log (C_a / C_s)$ plots for some weak acids in acetylacetone [61]

○ H-DCBS+Et₄N-DCBS; ○ H-PTS+Bu₄N-PTS;

○ H-Pic+Et₄N-Pic; ● H-MS+Bu₄N-MS;

E =potential of the glass electrode vs Ag/0.05 mol dm⁻³ AgClO₄, 0.05 mol dm⁻³ Bu₄NClO₄// 0.1mol dm⁻³ Bu₄NClO₄;

DCBS=2,5-dichlorobenzenesulfonate; PTS=p-toluenesulfonate; Pic=picrate; MS=methanesulfonate; C_a =concentration of weak acid (ca 10⁻⁴ to 10⁻² mol dm⁻³); C_s =concentration of tetraalkylammonium salt (ca 10⁻³ mol dm⁻³)

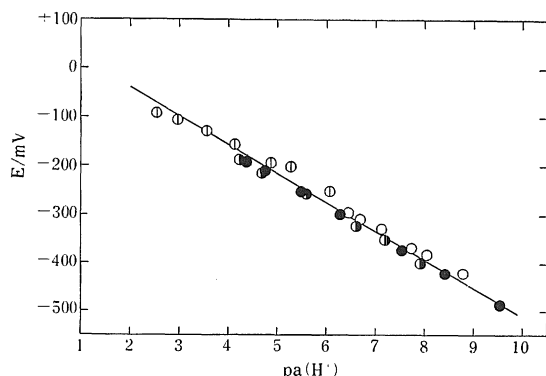


Fig. 5. Calibration plot of a glass electrode in acetylacetone [61]

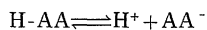
(Abbreviations and symbols are the same as in Fig. 4.)

とができる。

同様に緩衝溶液をつくり、 K_{HA} と $K_{HA_2^-}$ の値を使ってその $p a(H^+)$ を計算で求め、ガラス電極を検定した結果を Fig. 5 に示した。検量線の傾きは 59mV であり、 E^0 は 0.085V 対 Ag/Ag^+ であった。一方、アセチルアセトン中で完全解離するアセチルアセトンのテトラブチルアンモニウム塩 ($\text{Bu}_4\text{N-AA}$) 溶液中においてもガラス電極は次のように応答することがわかった。

$$E = -1.056 - 0.059 \log a(\text{AA}^-) \quad (15)$$

ここで、アセチルアセトンを H-AA で表し、溶媒の自己プロトン解離定数 (イオン積) を K_S とすると、



$$K_S = [\text{H}^+][\text{AA}^-] f_{\pm}^2 = a(\text{H}^+) \times a(\text{AA}^-) \quad (16)$$

(15), (16)式より、(17)式が得られる。

$$E = (-1.056 - 0.059 \log K_S) + 0.059 \log a(\text{H}^+) \quad (17)$$

(17)式の右辺第一項は E^0 (0.085V) であるから、 pK_S の値は 19.3 となる。ただし、ガラス電極の E^0 は厳密には熱力学的な意味をもたないから、得られた値は概略値に

すぎない。トリフルオロエタノールの pK_S 値は 15 であり(62)、溶媒の酸性はアセチルアセトンよりも強いことを示している。

次に、アセチルアセトン中の pK_{HA} 、 $K_{HA_2^-}$ の値を PC, AN 中の文献値とともに Table 9 に示した。まず、 pK_{HA} の値をみると、アセチルアセトン中の値は PC や AN 中の値よりもやや小さくなっている。アセチルアセトンの方が弱塩基性であり誘電率も低いことを考慮すると、アセチルアセトンの水素結合供与性の効果が pK_{HA} 値に反映していると言える。しかし、一方では、表に示したように PC 中と同程度のホモ共役反応がアセチルアセトン中でも起こっている。この相反するような結果は、アセチルアセトンのエノール型が分子内で強い水素結合を形成していることで説明できる。すなわち、そのことによって、陽イオンに対するカルボニル基による電子対供与性も、陰イオンに対する水酸基による水素結合供与性もともに弱くなっていることが原因である。前節に述べたテトラアルキルアンモニウム塩の解離に比べて、弱酸の解離におけるアセチルアセトンの酸性溶媒としての陰イオンに対する溶媒和の仕方は、このように非常に異なったものとして表れている。溶媒間移行活量係数の測定などによって、アセチルアセトン中のイオンの溶媒和に対する定量的な知見を得ることが必要であろう。

4. おわりに

はじめに述べたように、溶液化学に対する関心は近年非常に高まっている。溶質と溶媒の相互作用を根本的に解明することは、実際に溶液を扱う化学の広範な領域の発展にとって、その土台となるべきものだからである。文献(1)~(15)にあげた成書や総説をみても、とくにこの20年ほどの間に、溶液化学は急速の進歩を遂げたことがわかる。しかし、それでも溶液はあまりに複雑であり、解明すべき問題はまだまだ山積みしていると言える。関連し

Table 9. pK_{HA} and $K_{HA_2^-}$ values of some weak acids in acetylacetone, propylene carbonate and acetonitrile [61]

	Acetylacetone D=27.20	Propylene carbonate[27] D=64.4	Acetonitrile[27] D=35.95
2, 5-Dichloro-benzenesulfonic	5.1 (600)	4.9 (470)	6.2 (300)
p-Toluenesulfonic	6.7 (1000)	6.4 ^a (1700 ^a)	8.0 ^a (790 ^a)
Picric	7.7 (~0)	9.2 (~0)	11.0 (~2)
Methanesulfonic	7.9 (7800)	8.3 (2500)	10.1 (3000)

^a Ref. 20. Values in parentheses for $K_{HA_2^-}$. D=dielectric constant.

た分野での地道な努力の積上げによって、溶液化学がさらに発展することを期待したい。

文 献

- 1) J. F. Coetzee and C. D. Ritchie (ed.), "Solute-solvent Interactions", vol. 1-2, Marcel Dekker, New York (1969-1976).
- 2) A. K. Covington and T. Dickinson (ed.), "Physical Chemistry of Organic Solvent Systems", Plenum Press, London (1973).
- 3) J. J. Lagowski (ed.), "The Chemistry of Non-aqueous Solvents", vol. I-V, Academic Press, New York (1966-1978).
- 4) R. G. Bates, "Determination of pH", 2nd ed., Wiley-Interscience, New York (1973).
- 5) G. Charlot and B. Trémillon, "Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus", Gauthier-Villars, Paris (1963); 藤永太郎, 佐藤昌憲, "溶媒内の化学反応と平衡", 丸善 (1975).
- 6) J. A. Riddick and W. B. Bunger (ed.), "Organic Solvents", 3rd ed., Wiley-Interscience, New York (1970).
- 7) G. J. Janz and R. P. T. Tomkins, "Nonaqueous Electrolytes Handbook", vol. I-II, Academic Press, New York (1972-1973).
- 8) 伊勢典夫, 戸倉仁一郎, 藤永太郎編, "非水溶液反応", 化学同人 (1970).
- 9) 戸倉仁一郎, "溶媒和", 化学同人 (1972).
- 10) (a) 日本化学会編, "イオンと溶媒", 東京大学出版会, (1976). (b) 伊豆津公佑, 電気化学, **48**, 530 (1980).
- 11) 大滝仁志, 田中元治, 舟橋重信, "溶液反応の化学", 東京大学出版会 (1977).
- 12) V. Gutmann, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions", Plenum Press, New York (1978).
- 13) O. Popovych and R. P. T. Tomkins, "Nonaqueous Solution Chemistry", Wiley-Interscience, New York (1981).
- 14) I. M. Kolthoff and P. J. Elving (ed.), "Treatise on Analytical Chemistry", 2nd ed., Part I, vol. 2, Wiley-Interscience, New York (1979).
- 15) N. Tanaka, H. Ohtaki and R. Tamamushi (ed.), "Ions and Molecules in Solution", Elsevier, Amsterdam (1983).
- 16) K. Izutsu, S. Sakura and T. Fujinaga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 445 (1972); **46**, 493, 2148 (1973).
- 17) B. G. Cox, G. R. Hedwig, A. J. Parker and D. W. Watts, *Aust. J. Chem.*, **27**, 477 (1974); 山本勇蔵, 富永敏弘, 化学, **31**, 468 (1976).
- 18) R. D. Howells and J. D. McCown, *Chem. Rev.*, **77**, 69 (1977).
- 19) T. Fujinaga and I. Sakamoto, *Pure & Appl. Chem.*, **52**, 1387 (1980).
- 20) T. Fujinaga and I. Sakamoto, *J. Electroanal. Chem.*, **85**, 185 (1977).
- 21) R. L. Benoit and C. Buisson, *Electrochim. Acta*, **18**, 105 (1973).
- 22) C. McCallum and A. D. Pethybridge, *Electrochim. Acta.*, **20**, 815 (1975).
- 23) A. K. Mishra and K. N. Tandon, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 91 (1974).
- 24) M. L'Her and J. Courtot-Coupez, *J. Electroanal. Chem.*, **48**, 265 (1973).
- 25) R. L. Benoit, C. Buisson and G. Choux, *Can. J. Chem.*, **48**, 2353 (1970).
- 26) I. M. Kolthoff and M. K. Chantooni, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4428 (1965).
- 27) K. Izutsu, I. M. Kolthoff, T. Fujinaga, M. Hattori and M. K. Chantooni, Jr., *Anal. Chem.*, **49**, 503 (1977).
- 28) E. Roletto and A. Vanni, *Talanta*, **24**, 73 (1977).
- 29) J. F. Coetzee and R. J. Bertozzi, *Anal. Chem.*, **41**, 860 (1969); **43**, 961 (1971).
- 30) J. F. Coetzee and I. M. Kolthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 6110 (1957).
- 31) I. M. Kolthoff and T. B. Reddy, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 980 (1961).
- 32) J. Talarmin, M. L'Her and J. Courtot-Coupez, *C. R. Acad. Sc. Paris, t. 287, série C*, 105 (1978); *J. Chem. Res. (M)*, 0327-0372 (1977) and *(S)*, 28 (1977).
- 33) J. Talarmin, M. L'Her, A. Laouenan and J. Courtot-Coupez, *J. Electroanal. Chem.*, **103**, 203 (1979).
- 34) T. Fujinaga and I. Sakamoto, *J. Electroanal. Chem.*, **67**, 201 (1976).
- 35) T. Fujinaga and I. Sakamoto, *J. Electroanal. Chem.*, **73**, 235 (1976).
- 36) A. D'Aprano, M. Goffredi and R. Triolo, *J. Chem. Soc. Faraday I*, 1188 (1975).
- 37) R. L. Kay, J. B. Hales and G. P. Cunningham, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3925 (1967).
- 38) H. L. Yeager and B. Kratochvil, *Can. J. Chem.*, **53**, 3448 (1975).
- 39) J. Eliassaf, R. M. Fuoss and J. E. Lind, Jr., *J. Phys. Chem.*, **67**, 1941 (1963).
- 40) O. S. Berns and R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5585 (1960).
- 41) H. O. House, E. Feng and N. P. Peet, *J. Org. Chem.*, **36**, 2371 (1971).
- 42) K. Rousseau, G. C. Farrington and D. Dolphin, *J. Org. Chem.*, **37**, 3968 (1972).
- 43) C. K. Mann, "Electroanalytical Chemistry (ed. by A. J. Bard)", vol. 3, p. 57, Dekker, New York (1969).
- 44) M. Fleischmann and D. Pletcher, *Tetrahedron Lett.*, 6255 (1968).
- 45) L. C. Portis, J. C. Roberson and C. K. Mann, *Anal. Chem.*, **44**, 294 (1972).

- 46) W. B. Schaap, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1837 (1960).
- 47) I. Sakamoto, K. Masuda, S. Okazaki and T. Fujinaga, *Electrochim. Acta*, **26**, 197 (1981).
- 48) G. Morrison and H. Freizer, "Solvent Extraction in Analytical Chemistry", p. 157, John Wiley, New York (1957).
- 49) Ref. 2, p. 5.
- 50) D. F. Evans, J. A. Nadas and S. M. A. Matesich, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1708 (1971).
- 51) H. L. Lee and T. Fujinaga, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **57**, 285 (1979).
- 52) J. Sary, "The Solvent Extraction of Metal Chelates", p. 51, Pergamon Press, Oxford (1964).
- 53) R. M. Fuoss and T. Shedlousky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1496 (1964).
- 54) 坂本一光, 岡崎敏, 電気化学, **51**, 117 (1983).
- 55) H. C. Brookes, M. C. B. Hotz and A. H. Spong, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 2410.
- 56) D. F. Evans, J. Thomas, J. A. Nadas and S. M. A. Matesich, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1714 (1971).
- 57) Ref. 1, vol. 2, ch. 10.
- 58) R. A. Robinson and R. H. Stokes, "Electrolyte Solutions", 2nd ed. revised, Butterworths, London (1965).
- 59) R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5059 (1958).
- 60) A. D'Aprano, M. Goffredi and R. Triolo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1188 (1975).
- 61) 坂本一光, 増田薫, 岡崎敏, 藤永太一郎, 分析化学, **31**, E49 (1982).
- 62) B. Carre and J. Devynck, *Anal. Chim. Acta*, **131**, 141 (1981).