

イオンと溶媒の相互作用に関する研究 IV. 電気伝導率の測定と電解質のイオン会合平衡

坂 本 一 光*

Ikko SAKAMOTO

Studies on Ion-Solvent Interactions IV. Measurements of Electrolytic Conductivity and Ion Association Equilibria of Electrolytes.

1. はじめに
2. 電気伝導率の測定
 - 2.1 測定原理
 - 2.1.1 溶液の電気伝導率
 - 2.1.2 測定用セルおよびセル定数
 - 2.1.3 イオンの移動度とモル伝導率
 - 2.1.4 モル伝導率の濃度依存性
 - 2.2 無限希釈における電気伝導率
 - 2.2.1 無限希釈におけるイオンの移動
 - 2.2.2 弱電解質の解離度と解離定数
 - 2.2.3 λ_0 分割のための基準電解質
 - 2.2.4 Stokes の法則
 - 2.3 電気伝導率の理論式
 - 2.3.1 Onsager の極限式
 - 2.3.2 イオン会合定数の決定~Davies の方法
 - 2.3.3 イオン会合定数の決定 ~
MacInnes-Shedlovsky の方法
 - 2.3.4 イオン会合定数の決定~Shedlovskyの方法
 - 2.3.5 非対称電解質のイオン会合定数の決定~
Fuoss-Edelson の方法
 - 2.3.6 ホモ共役反応の解析~French-Roe の方法
 - 2.3.7 電気伝導率の拡張理論
 - 2.4 イオン会合の理論式
 - 2.4.1 Bjerrum 式および Fuoss 式
 - 2.4.2 理論値と実測値の比較
3. 電解質のイオン会合平衡
 - 3.1 イオン会合の陽イオンおよび陰イオン依存性
 - 3.1.1 溶媒によるイオン会合定数の変化
 - 3.1.2 イオン会合定数の陽イオン依存性
 - 3.1.3 イオン会合定数の陰イオン依存性
 - 3.1.4 無限希釈におけるモル伝導率とイオン会合
 - 3.2 溶媒介入イオン対と接触イオン対
 - 3.3 溶媒の性質とイオン会合
 - 3.4 混合溶媒中のイオン会合
4. おわりに

1. はじめに

電解質溶液の電気伝導性研究の歴史は古く、19世紀初めにまでさかのぼる。電気伝導率の測定は、比較的容易で迅速かつ正確に、しかも希薄溶液 ($10^{-4} \sim 10^{-2}$ mol dm^{-3} 程度)で行うことができるため、今日でも、イオン-イオンおよびイオン-溶媒間の相互作用を熱力学的に解明するための有力な手段のひとつとなっている。溶液の電気伝導性は、溶液中のすべてのイオンによるものであるから、電極電位の測定の場合のように、特定の指示電極を用いて特定の物質の濃度のみを測定するということはできない。しかし、電気伝導率は電解質の種類や濃度によって変化する。したがって、この変化を追跡すれば、容量分析における終点の決定を行うことができる。この方法を電気伝導率滴定[導電率滴定] (conductometric titration) といい、酸-塩基、沈殿、錯形成反応などに広く応用することが可能である。また、電気伝導率の濃度依存性の解析から、イオンの移動度やイオン会合定数を知ることができる。これらは、イオンの溶媒和に関する重要な情報となる。

本論文では、最初に、電気伝導率の測定原理と理論式、関連してイオン会合の理論式などを取り扱う。電気

* 島根大学教育学部理科教育研究室

伝導率の理論, 測定法については, 文献1)~5)などが参考となろう。

イオン会合定数は, 溶媒の誘電率やイオンの大きさなどによって変化する。また, イオン会合平衡 (自由イオン⇌溶媒介入イオン対⇌接触イオン対) の最も安定な位置も, イオン-溶媒相互作用の強さに依存する。これらの効果を定量的に説明あるいは予測することは, 今のところ非常に困難である。ほとんど不可能と言ってもよい。しかしながら, イオン会合の仕方が全くの定数であるはずはなく, イオン会合平衡をイオンと溶媒の種類によって幾つかのパターンに分類することは可能である。

本論文のもうひとつの目的は, 主として電気伝導率法によって研究された各種溶媒中のイオン会合平衡を概観し, それらを通してイオン-溶媒相互作用の特徴を明らかにすることである。イオン会合の陽イオンおよび陰イオン依存性, 溶媒介入イオン対と接触イオン対の平衡, 混合溶媒中のイオン会合などをとりあげる。

2. 電気伝導率の測定

2.1. 測定原理

2.1.1. 溶液の電気伝導率

図1のように, 表面積 A [cm^2] の白金板 2枚が l [cm] 離れて平行におかれているとき, その間にはさまれた柱状の溶液について考える。両極間の抵抗 (resistance) を R [Ω] とすれば,

$$R = \rho \times \frac{l}{A} \tag{1}$$

ここで, ρ は抵抗率 (resistivity) [$\Omega \text{ cm}$] である。 R の逆数を電気伝導度 [電導度] (conductance) といひ記号 G [S] で表す。 G の単位 S は SI 単位のジュー

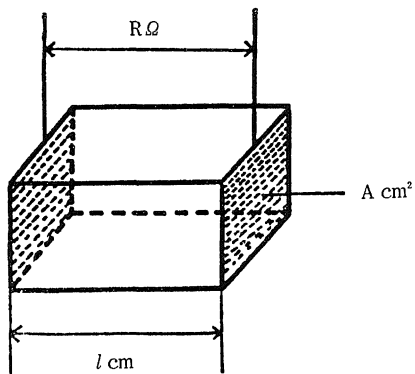


図1 溶液の抵抗

ンス (siemens) である ($S = \Omega^{-1}$)。

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \times \frac{A}{l} = \frac{\kappa}{\theta} \tag{2}$$

ただし,

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \tag{3}$$

$$\theta = \frac{l}{A} \tag{4}$$

κ [$S \text{ cm}^{-1}$] を電気伝導率* [導電率, 伝導率] electrolytic conductivity), θ [cm^{-1}] をセル定数 (cell constant) という。

溶液の抵抗は, 図2に示したような交流ブリッジ (Kohlrausch bridge と呼ばれる) を用いて測定することができる。交流を用いるのは, 電極-溶液界面での電極反応に基づく分極効果 (polarization effect) を小さくするためである。同じ目的で, 電極には白金黒付白金電極 (platinized platinum electrode) を使うことが多い。回路の可変容量 C は, 測定セル内の容量成分を補償するためのものである。平衡点では次の関係式が成立する。

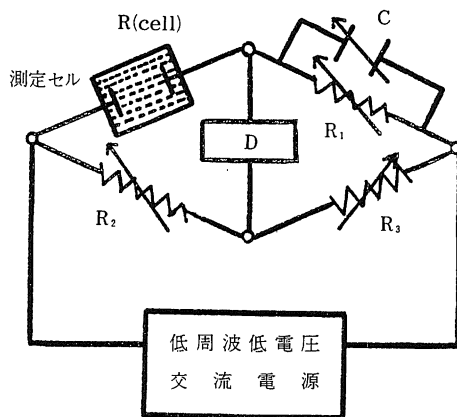


図2 交流ブリッジ回路

交流電源: 1~数 kHz, 数ボルト,
 D: 平衡点検出器 (検流計, イヤホン, マジックアイ, オシロスコープ),
 $R_1 \sim R_3$: 可変抵抗, C: 可変容量,
 $R(\text{cell})$: 測定セルの抵抗。

* 文献6)では, 電解伝導度という用語があてられている。電解という語は電気分解の意味で常用されるから, 無用の混乱を避けるためここでは電気伝導率とした。導電率は JIS で使われる用語である。なお, electrolytic conductivity は, かつては specific conductance (比伝導度) とよばれていた。また, conductance (電気伝導度) と conductivity (電気伝導率) についても本文のように区別すべきである。

$$R(\text{cell}) = \frac{R_1 R_2}{R_3} \quad (5)$$

ただし、セルの抵抗 $R(\text{cell})$ には、電解質 MX の寄与 $R(MX)$ 以外に溶媒によるもの $R(\text{solv})$ が含まれている。必要ならばこれを補正する。

$$\frac{1}{R(\text{cell})} = \frac{1}{R(MX)} + \frac{1}{R(\text{solv})} \quad (6)$$

したがって、求める電解質溶液の電気伝導率 $\kappa(MX)$ は、(2)式より、

$$\kappa(MX) = \frac{\theta}{R(MX)} \quad (7)$$

となる。

溶液中のイオンの数が多くなればなるほど $R(MX)$ は小さくなり、 $\kappa(MX)$ は大きくなる。電解質溶液の電気伝導率を比較するためには、電解質の濃度をそろえる必要がある。そこで、単位濃度（慣例として、一般的に、 1 mol cm^{-3} ）あたりの $\kappa(MX)$ を電解質のモル伝導率 (molar conductivity of electrolyte) $\Lambda(MX) [\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}]$ といい、次のように定義する。

$$\Lambda(MX) = \frac{\kappa(MX)}{C^*} \quad (8)$$

C^* は電解質 MX の濃度 $[\text{mol cm}^{-3}]$ である。溶液の濃度は、ふつう、モル濃度で表される。電解質 MX の濃度を $C [\text{mol dm}^{-3}]$ とすれば、

$$C^* = \frac{C}{1000} \quad (9)$$

(7)式～(9)式より、

$$\Lambda(MX) = \frac{1000 \theta}{CR(MX)} \quad (10)$$

これは、溶液抵抗の測定から電解質のモル伝導率を求める式である**。

従来、電解質溶液の電気伝導率を表すのに当量伝導度 [率] (equivalent conductance または conductivity) という用語が広く用いられてきた。これは、電解質 $M_{\nu+}^{z+} X_{\nu-}^{z-}$ ($|z_+|\nu_+ = |z_-|\nu_- = z\nu$) に対して、 $\kappa(M_{\nu+} X_{\nu-}) / (z\nu C^*)$ で表される量である。周知のように、SI 単位における物質の量は mol で表される。モル伝導率 (κ/C^*) を使うときに、 C^* で示されたモル濃度をもつ化学種の化学式を、

$$\Lambda(M_{\nu+} X_{\nu-}) = z\nu \Lambda\left(\frac{1}{z\nu} M_{\nu+} X_{\nu-}\right) \quad (11)$$

$$\lambda(M^{n+}) = n\lambda\left(\frac{1}{n} M^{n+}\right) \quad (12)$$

** SI 単位で一般的に表現すれば、 $\Lambda [\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}]$, $\kappa [\text{S m}^{-1}]$, $\theta [\text{m}^{-1}]$, $C [\text{mol m}^{-3}]$ および $R [\Omega]$ の関係は、 $\Lambda = \kappa/C = \theta/(CR)$ である。慣例として、本文中で用いた単位が使われているので、(8)式および、(10)式のような表現となる。 $\Lambda [\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}] = 10^{-4} \Lambda [\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}]$ である。

のように明記すれば、 $\Lambda\left(\frac{1}{z\nu} M_{\nu+} X_{\nu-}\right)$ や $\lambda\left(\frac{1}{n} M^{n+}\right)$ など従来からの当量伝導度 [率] に等しい大きさのモル伝導率として取り扱うことができるようになる。これは、IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) によって推奨されている表現法である [文献6]。なお、 λ をイオンのモル伝導率 (molar conductivity of ion) という。これらについては後の2.1.3節で扱う。

2.1.2. 測定用セルおよびセル定数

電気伝導率測定用セルの例を図3に示す。図(a)および(b)は、特に高精度を要しない場合の簡易型セルである。図(b)は、容器の洗浄・乾燥が容易であるから、非水溶液系の測定に便利である。側管を利用して滴定に利用することもできる。図(a)・(b)のセルでは、液面の高さによってセル定数が変化するから注意が必要である。図(c)・(d)は精密測定用に工夫されたセルである。投込型、フロー測定用、マイクロ用など、多様な市販のセルも利用できる。

さて、(4)式で表されるセル定数は、電極の表面積と電極間距離で決まるセルに固有の量である。実際には、セルの幾何学的な形や大きさなども影響して、セル定数を

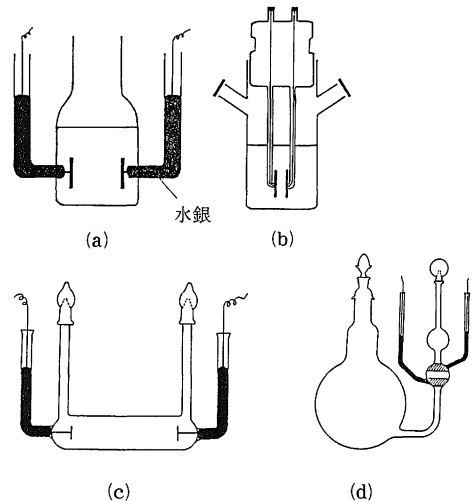


図3 電気伝導率測定用セル

- (a) 簡易型
- (b) そう入型 (非水溶媒用)
- (c) 精密測定用 [文献7], p. 42]
- (d) 希薄溶液用 [文献7], p. 43]

(フラスコ内で溶液をつくり、不活性ガスの圧力で溶液を電極部まで押し上げる)

表1 塩化カリウム水溶液の電気伝導率 ($\kappa/S \text{ cm}^{-1}$)
[文献8], p. 451]

溶液組成 (真空中秤量)	$\kappa/S \text{ cm}^{-1}$		
	0 °C	18 °C	25 °C
g-KCl/kg-溶液			
71.1352	0.06514 ₄	0.09779 ₆	0.11128 ₇
7.41913	0.007134 ₄	0.011161 ₂	0.012849 ₇
0.745263	0.0007732 ₆	0.0012199 ₂	0.0014080 ₈

計算で知ることはできない。セル定数は、電気伝導率が既知の塩化カリウム水溶液の抵抗を測定して(2)式により決定する。表1に塩化カリウム水溶液の電気伝導率を示した。

電気伝導率の温度係数は、通常1°Cあたり1~2%と大きいので、セルを恒温槽中に入れて温度を一定に保たなければならない。高精度の測定では、セル内にサーミスタ温度計を入れ、電気伝導率-温度曲線を測定して温度係数を正確に求め、電気伝導率を補正する方法が有効である[文献3]。また、白金黒付白金電極は、乾燥を避けるために、ふつう蒸留水中に保存する。しかし、非水溶媒中での測定を行う場合には水分の混入を防がなければならない。アセトンなどでセルを洗浄したのち、窒素ガスを吹きつけてアセトンを蒸発させデシケーター中で(減圧)乾燥させる。加熱乾燥をしないのが一般的であるが、良質のピレックスガラスなどで作られたセルの場合、白金黒付白金電極を約100°C位で乾燥しても、セル定数の変動は0.1%程度のものである[文献3]。ただし、この点については事前に充分確認しておくことが大切である。

2.1.3. イオンの移動度とモル伝導率

セルの電極間にかかる電圧 $U[V]$ が小さいときにはオームの法則 (Ohm's law) が成立する。電極-溶液界面の分極抵抗がゼロとみなせる場合には、

$$U = R(MX) \cdot I \tag{13}$$

$I[A]$ は、イオンの移動に基づく電流である。電流密度 (electric current density) を $j[A \text{ cm}^{-2}]$ 、電場の強さ (electric field strength) を $E[V \text{ cm}^{-1}]$ とすると、

$$j = \frac{I}{A} \tag{14}$$

$$E = \frac{U}{l} \tag{15}$$

したがって、(4)式、(7)式、および(13)式~(15)式より、

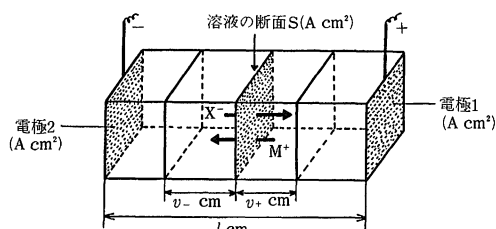


図4 溶液中のイオンの移動

電極1は陽極に、電極2は陰極になっている状態を考える。単位時間(1秒)のうちに、 $Av_+ \text{ cm}^3$ 中の M^+ イオンはすべて断面 S を通過する。同様に、 $Av_- \text{ cm}^3$ 中の X^- イオンもすべて断面 S を通過する。これらのイオンの移動によって、溶液中を電流が流れる。

$$\kappa(MX) = \frac{j}{E} \tag{16}$$

いま、電解質 MX を 1-1 型強電解質とし、濃度は $C^*[\text{mol cm}^{-3}]$ で完全解離しているものとする。陽イオン M^+ および陰イオン X^- の移動速度を v_+ および $v_-[\text{cm s}^{-1}]$ とすれば、各イオンによって運ばれる電流 I_+ および $I_-[A]$ は、図4に示したように、体積 Av_+ および $Av_-[\text{cm}^3]$ 中の正電荷および負電荷の電気量 $[C]$ にそれぞれ等しくなる。

$$I_+ = C^*Av_+F \tag{17}$$

$$I_- = C^*Av_-F \tag{18}$$

$$I = I_+ + I_- = C^*AF(v_+ + v_-) \tag{19}$$

ここで F はファラデー定数である。単位の電場の強さ (1 V cm^{-1}) における陽イオンおよび陰イオンの移動速度をそれぞれ、 u_+ および $u_-[\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}]$ とすると、イオンの移動速度は電場の強さに比例するから、

$$v_+ = u_+E \tag{20}$$

$$v_- = u_-E \tag{21}$$

u_+ 、 u_- をイオンの移動度 (electric mobility of ion, ionic mobility) という。(20)式と(21)式を(19)式に代入し、(16)式の関係を使うと、

$$\kappa(MX) = C^*F(u_+ + u_-) \tag{22}$$

さらに、(8)式より、

$$\lambda(MX) = \frac{\kappa(MX)}{C^*} = F(u_+ + u_-) = \lambda_+ + \lambda_- \tag{23}$$

ただし、

$$\lambda_+ = Fu_+ \tag{24}$$

$$\lambda_- = Fu_- \tag{25}$$

λ_+ および λ_- をイオンのモル伝導率 (molar conductivity of ion) という。

一般的な強電解質 $M_{\nu_+}^{z_+}X_{\nu_-}^{z_-}$ ($|z_+|\nu_+ = |z_-|\nu_- = z\nu$)

溶液の電気伝導率の取り扱いは次のようになる。記号の意味はこれまで述べた通りで、式の番号も1-1型電解質の場合に対応させる。

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C^*} \quad (8)'$$

$$\kappa = \frac{j}{E} \quad (16)'$$

$$I_+ = \nu_+ C^* A v_+ |z_+| F = z\nu C^* A v_+ F \quad (17)'$$

$$I_- = \nu_- C^* A v_- |z_-| F = z\nu C^* A v_- F \quad (18)'$$

$$I = I_+ + I_- = z\nu C^* A F (v_+ + v_-) \quad (19)'$$

$$v_+ = u_+ E \quad (20)'$$

$$v_- = u_- E \quad (21)'$$

$$\kappa = z\nu C^* F (u_+ + u_-) \quad (22)'$$

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C^*} = z\nu F (u_+ + u_-)$$

$$= \nu_+ |z_+| F u_+ + \nu_- |z_-| F u_-$$

$$= \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- \quad (23)'$$

$$\lambda_+ = |z_+| F u_+ \quad (24)'$$

$$\lambda_- = |z_-| F u_- \quad (25)'$$

ただし、多価電解質および多価イオンのモル伝導率は、実際には、1-1型電解質および1価イオンに換算して表すのが一般的である。その際、従来のやり方では、当量伝導度〔率〕という概念がもっぱら用いられてきた。SI単位に基づいてIUPACが推奨する方法は、 Λ および λ が1-1型電解質および1価イオンに相当する値となるように化学式の表現を工夫し明記せよということである。以下に要点をまとめておこう。

【当量伝導度〔率〕 $\langle A_{eq}, \lambda_{+(eq)}, \lambda_{-(eq)} \rangle$ とモル伝導率の関係】

$$A_{eq} = \frac{\kappa}{z\nu C^*} = \frac{1}{z\nu} \Lambda = \lambda_{+(eq)} + \lambda_{-(eq)}$$

$$\lambda_{+(eq)} = \frac{1}{|z_+|} \lambda_+ = F u_+ \quad \lambda_{-(eq)} = \frac{1}{|z_-|} \lambda_- = F u_-$$

【モル伝導率の表し方および相互の関係】

$$A\left(\frac{1}{z\nu} M_{\nu_+} X_{\nu_-}\right) = \frac{1}{z\nu} A(M_{\nu_+} X_{\nu_-}) (= A_{eq}(M_{\nu_+} X_{\nu_-}))$$

$$\lambda\left(\frac{1}{|z_+|} M^{z_+}\right) = \frac{1}{|z_+|} \lambda(M^{z_+}) (= \lambda_{+(eq)}(M^{z_+}))$$

$$\lambda\left(\frac{1}{|z_-|} X^{z_-}\right) = \frac{1}{|z_-|} \lambda(X^{z_-}) (= \lambda_{-(eq)}(X^{z_-}))$$

【SI単位による一般的表現 (電解質 $M_{\nu_+}^{z_+} X_{\nu_-}^{z_-}$)】

$$A = \frac{\kappa}{C} = \frac{1}{C} \sum_i C_i \lambda_i = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$$

$$\lambda_i = \frac{\kappa_i}{C_i} = |z_i| F u_i$$

—単位は、 $A : S m^2 mol^{-1}$ ($S cm^2 mol^{-1}$), $\kappa : S$

$m^{-1} (S cm^{-1}) C : mol m^{-3} (mol cm^{-3})$, $u : m^2 V^{-1} s^{-1} (cm^2 V^{-1} s^{-1})$ である。ただし、 Λ および λ_i について、実際には次の表現法が多い。
(M^{z_+}, X^{z_-} を Iz_i で表す) —

$$A\left(\frac{1}{z\nu} M_{\nu_+} X_{\nu_-}\right) = \frac{\kappa}{z\nu C} = \frac{1}{z\nu C} \sum_i C_i |z_i| \lambda\left(\frac{1}{|z_i|} Iz_i\right)$$

$$= \lambda\left(\frac{1}{|z_+|} M^{z_+}\right) + \lambda\left(\frac{1}{|z_-|} X^{z_-}\right)$$

$$\lambda\left(\frac{1}{|z_i|} Iz_i\right) = \frac{\kappa_i}{C_i |z_i|} = F u_i$$

$$\lambda\left(\frac{1}{|z_+|} M^{z_+}\right) = F u(M^{z_+}) \quad \lambda\left(\frac{1}{|z_-|} X^{z_-}\right) = F u(X^{z_-})$$

2.1.4. モル伝導率の濃度依存性

これまでの取り扱いでは、電解質が完全解離し、イオン-イオン間の相互作用が無視できるような理想的な系を考えてきた。そのような系では、(23)式で表されるモル伝導率は濃度に依存せず、一定の値となるはずである。ところが、実際問題として、モル伝導率は濃度の増大と共に減少する。図5にその様子を模式的に示した。

弱電解質のモル伝導率は濃度の増大と共に著しい減少傾向を示す〔図5(c)〕。最大の原因は、弱電解質の解離度〔電離度〕(degree of dissociation) γ が1よりも小さいことにある。濃度増加にしたがって、 γ は急速に減少していく。(23)式は次のようになろう。ただし、 u_+ , u_- , λ_+ , λ_- および $A_T(MX)$ は、 MX を強電解質と仮定したとき、 MX が濃度 $C^* \gamma$ で示すと予想されるそれぞれの値である。

$$A(MX) = \frac{\kappa(MX)}{C^*} = \gamma F (u_+ + u_-)$$

$$= \gamma (\lambda_+ + \lambda_-)$$

$$= \gamma A_T(MX) \quad (26)$$

次に、 $\gamma = 1$ で完全解離している強電解質のモル伝導率も、図5(b)に示したように、濃度の増大とともに減少する原因は何であろうか。(23)式からわかるように、モル伝導率に対する濃度効果とは、イオンの移動度に対する濃度効果のことである。そして、イオンの移動度が濃度の影響を受けるということは、根本的には、有限濃度においてイオンは実際の濃度よりも小さい有効濃度(活量)をもつかのように振舞うということと関連している。溶液中のイオンは、反対符号の電荷をもった対イオン(counter ion)が作る球対称の電荷雲、すなわちイオン雰囲気(ionic atmosphere)とにり囲まれている(このときのイオン-イオン間の相互作用に対する理論的な考察から、Debye-Hückelの活量係数に対する式などが誘導されている)。いま、中心イオンが電場の中

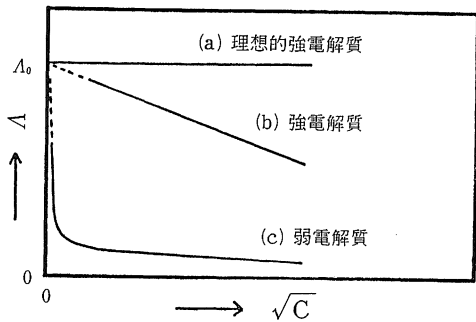


図5 モル伝導率(Λ)の濃度(C)依存性のパターン

ある電解質 MX が、(a)理想的強電解質、(b)強電解質、(c)弱電解質として挙動する場合の $\Lambda - \sqrt{C}$ の関係である。 Λ_0 は、 $C \rightarrow 0$ における Λ の極限值である。

(a) イオン間の相互作用が無視できれば、 Λ は C に依存しない。

$$\Lambda(MX) = \kappa(MX)/C^* = F(u_+ + u_-) = \text{一定}$$

(b) 完全解離していても Λ は一定とならず、濃度の増加と共に減少する。つまり、イオンの移動度 (u_+ , u_-) が濃度によって変化する。

(c) Λ の値は、強電解質である場合に比べて著しく小さい。低濃度領域での Λ の変化は急激である。 MX の解離度を γ とすると、解離部分の濃度は $C^*\gamma$ だから

$$\Lambda_T(MX) = \kappa(MX)/(C^*\gamma)$$

$$\Lambda_T(MX) : \begin{cases} MX \text{ を強電解質と仮定したときに、} \\ \text{濃度 } C^*\gamma \text{ で示すであろう理論的な} \\ \text{モル伝導率} \end{cases}$$

したがって、 $\Lambda(MX) = \kappa(MX)/C^* = \gamma \Lambda_T(MX)$

後で述べるように、 $\Lambda_T(MX)$ を知ることができれば、 $\Lambda(MX)$ を実測することによって解離度 γ を、すなわち MX の解離定数を求めることができる。

を動くとする。そのときイオン雰囲気は中心イオンの後に残され、非対称にひずむ。イオン雰囲気は中心イオンと反対符号の電荷をもつから、静電引力によって中心イオンを引き戻そうとする。別の見方をすれば、中心イオンの移動に伴ってイオン雰囲気の消滅、生成がくり返されるが、イオン雰囲気の再構築のためには、ある緩和時間が必要だということである。イオンの移動速度を減少させるこのような効果は、非対称効果 (asymmetry effect) または緩和効果 (relaxation effect) とよばれている。

中心イオンの移動速度は、イオン雰囲気をつくる対イオンが中心イオンと反対方向に動くことによってさらに減少する。すなわち、対イオンはその回りの溶媒分子を伴って移動するから、中心イオンはイオン雰囲気がつくるこの溶媒分子の流れに逆らって動くことになり、粘性抵抗を受ける。これを電気泳動効果 (electrophoretic effect) という。イオンの移動速度に対するこれら2つの効果を、図6に示した。一方は静電的相互作用による

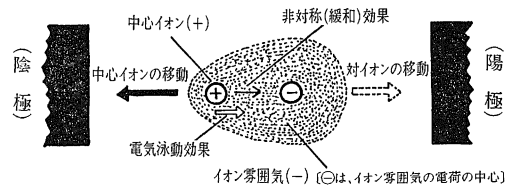


図6 非対称(緩和)効果と電気泳動効果

中心イオンを陽イオンとする。中心イオンおよびイオン雰囲気をつくる対イオンの移動によって、初め球形であったイオン雰囲気がひずんでいる。中心イオンの移動を妨げる非対称効果(→)と電気泳動効果(⇨)をそれぞれ矢印で示した。

イオン雰囲気の厚さ (Debye の長さ) は、1-1型電解質の場合、 $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ で約 100 \AA 、 0.01 mol dm^{-3} で約 30 \AA 、 0.1 mol dm^{-3} では約 10 \AA である (25℃, 水溶液中)。中心イオンに対するイオン雰囲気の影響は、中心イオンからイオン雰囲気の厚さだけ離れた所に対イオンが存在しているとしたときの影響に相当する。詳しくは、文献⁹⁾などを参照のこと。

ものであり、他方は溶媒の粘性に基づくものであることに注意しよう。これらの効果は、いずれも濃度の増大とともに著しくなり、イオンの移動度を減少させることになる。

2.2. 無限希釈における電気伝導率

2.2.1. 無限希釈におけるイオンの移動

強電解質の希薄溶液について、図5に示したように、

$$\Lambda = \Lambda_0 - B\sqrt{C} \quad (27)$$

という関係式 (B は電解質および測定条件で決まる比例定数) が成立する。これは Kohlrausch により実験的に見出された法則である。ここで、 Λ_0 は $\Lambda - \sqrt{C}$ プロットを $C \rightarrow 0$ に外そうとしたときの Λ の極限值で、無限希釈におけるモル伝導率 (molar conductivity at infinite dilution) [極限モル伝導率 (limiting molar conductivity)] という。溶液の無限希釈状態では、電解質は完全解離し、イオン間の相互作用は全く存在しないと考えられる。すなわち、イオン間の距離が無限大であるからイオン雰囲気は形成されず、イオンの移動に対する非対称[緩和]効果および電気泳動効果を無視することができる。イオンの移動を規定する溶液中の要因は、イオンとイオンの回りの溶媒分子との相互作用だけである。このとき、(23)式~(25)式を次のように書くことができる。添字0は、無限希釈における値であることを示す。多価電解質および多価イオンの Λ_0 , λ_+^0 および λ_-^0 については、これらの値をすでに述べたやり方で、1-1型電解質および1価イオンに換算しているものと

する。

$$A_0 = F(u_+^0 + u_-^0) = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (28)$$

$$\lambda_+^0 = Fu_+^0 \quad (29)$$

$$\lambda_-^0 = Fu_-^0 \quad (30)$$

溶媒，温度，圧力などの測定条件を一定にすれば， u_+^0 ， u_-^0 ， λ_+^0 ，および λ_-^0 はそれぞれのイオンに固有の，また A_0 は電解質に固有の値となる。

表 2 イオン独立移動の法則の検証* [文献5), p. 120]

温度	15°C	25°C	35°C	45°C
$\Lambda_0(\text{KCl})$	121.07	149.85	180.42	212.41
$t_{\text{Cl}^-}^0(\text{KCl})$	0.5072	0.5095	0.5111	0.5128
$\lambda_{\text{Cl}^-}^0(\text{KCl})$	61.41	76.35	92.21	108.92
$\Lambda_0(\text{NaCl})$	101.18	126.45	153.75	182.65
$t_{\text{Cl}^-}^0(\text{NaCl})$	0.6071	0.6038	0.5998	0.5961
$\lambda_{\text{Cl}^-}^0(\text{NaCl})$	61.43	76.35	92.22	108.88

* Λ_0 および $\lambda_{\text{Cl}^-}^0$ の単位は $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ 。 Λ_0 は実測値。
 $t_{\text{Cl}^-}^0$ は KCl または NaCl 水溶液中、無限希釈における Cl^- の輸率で、実測値。
 $t_{\text{Cl}^-}^0 = \lambda_{\text{Cl}^-}^0 / \Lambda_0$ の関係から $\lambda_{\text{Cl}^-}^0$ を決定。輸率については本文 2.2.3 節を参照のこと。

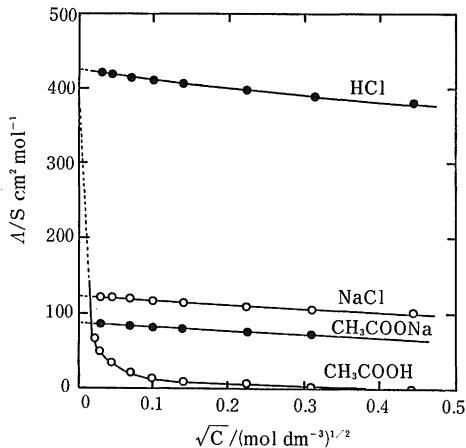


図 7 CH_3COOH ， CH_3COONa ， NaCl および HCl の $A-\sqrt{C}$ プロット (25°C)

$$\begin{aligned} A_0(\text{CH}_3\text{COOH}) &= A_0((\text{CH}_3\text{COONa}) - A_0(\text{NaCl}) \\ &\quad + A_0(\text{HCl})) \\ &= 91.00 - 126.45 + 426.16 \\ &= 390.71 [\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}] \end{aligned}$$

$A_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$ であり， λ_+^0 と λ_-^0 はイオンに固有の値で対イオンの影響を受けないという (28) 式 の 関係 を，Kohlrausch のイオン独立移動の法則 (Kohlrausch's law of the independent migration of ions) という。この法則を実験的に確認した結果を表 2 に示す。独立して測定された $\lambda_{\text{Cl}^-}^0$ の値は 0.04% 以内の誤差で一致している (水溶液中)。一般にこの法則は 0.1% 以下の誤差で成立すると言われる。

この法則を利用すれば， $A-\sqrt{C}$ プロットの外そうが困難な弱電解質の A_0 を計算により求めることができる。たとえば，酢酸の A_0 を次のように計算することができる (図 7 参照)。

$$\begin{aligned} A_0(\text{CH}_3\text{COOH}) &= A_0(\text{CH}_3\text{COONa}) - A_0(\text{NaCl}) \\ &\quad + A_0(\text{HCl}) = \lambda^0(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda^0(\text{H}^+) \quad (31) \end{aligned}$$

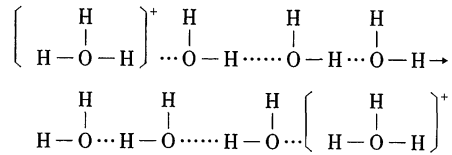
無限希釈におけるイオンの移動度 (u^0) およびモル伝

表 3 無限希釈におけるイオンの移動 (25°C, 水溶液) [文献5), p. 463]

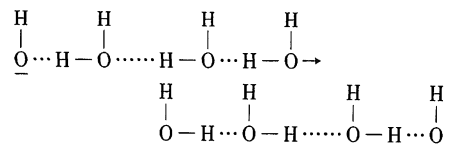
陽イオン*	$10^4 u^0$	λ^0	陰イオン*	$10^4 u^0$	λ^0
	$/\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$/\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$		$/\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$/\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
$\text{H}^{+\text{a}}$	36.25	349.81	$\text{OH}^{-\text{b}}$	20.64	199.18
Na^+	5.19	50.10	Cl^-	7.91	76.35
K^+	7.62	73.50	Br^-	8.10	78.14
$1/2\text{Ca}^{2+}$	6.17	59.50	ClO_4^-	6.98	67.36
$1/2\text{Zn}^{2+}$	5.47	52.8	$1/2\text{SO}_4^{2-}$	8.29	80.02
$1/3\text{La}^{3+}$	7.22	69.7	$1/3\text{PO}_4^{3-}$	7.15	69.0

* $\lambda^0 = \lambda^0(1/n \text{M}^{n+}) = 1/n \lambda^0(\text{M}^{n+}) = Fu^0(\text{M}^{n+})$
 ** $\lambda^0 = \lambda^0(1/n \text{X}^{n-}) = 1/n \lambda^0(\text{X}^{n-}) = Fu^0(\text{X}^{n-})$

a) H^+ イオンの異常に大きい移動度は、水溶液中におけるプロトンジャンプ機構のためである。
 (.....は水素結合を表す。)



b) OH^- イオンについても、 H^+ イオンと同様の機構が存在する。



導率 (λ^0) はどの程度の大きさをもつのだろうか。水溶液中での具体例を表3に示した。最も速い H^+ イオンでも、電場の強さが $1 V cm^{-1}$ のとき、1時間に移動する距離は約 13 cm 程度であることがわかる。各種溶媒中の λ^0 については、後の2.2.3節でとりあげよう。

2.2.2. 弱電解質の解離度と解離定数

弱電解質 MX の濃度 C における解離度を γ とすると、



$$K_D = \frac{[M^+][X^-]}{[MX]} = \frac{C\gamma \times C\gamma}{C(1-\gamma)} = \frac{C\gamma^2}{1-\gamma} \quad (33)$$

Arrhenius は、 A_0 を無限希釈状態で完全に解離したイオンの、 A をある濃度 C で部分的に解離したイオンのそれぞれ尺度であると考え、 γ を次式で表されるとした。

$$\gamma = \frac{A}{A_0} \quad (34)$$

(34)式を(33)式に代入すると、

$$K_D = \frac{CA^2}{A_0(A_0 - A)} \quad (35)$$

酢酸などの弱電解質について、希薄溶液中では K_D はほぼ一定の値となり、この考えは妥当なものと認められた。しかし、(34)式はあくまでも近似式にすぎず、 γ は(26)式より、

$$\gamma = \frac{A(MX)}{A_T(MX)} \quad (36)$$

と表されるべきものである。 $A_T(MX)$ は、電解質 MX が濃度 $C\gamma$ で強電解質として完全解離すると仮定したときのモル伝導率の理論値である。 $A_T(MX)$ と A_0 が等しくないことは明らかである。実際、濃度が少し増大したり、中程度の強さの電解質の場合には、(35)式による K_D の値は大きく変動する。これらのことを解決するには、(27)式で示される A の濃度依存性を定量的に明らかにして γ を精度よく見積ること、イオンの活量を考慮することなどが必要となろう (2.3節を参照)。

2.2.3. A_0 分割のための基準電解質

電解質溶液に電流が流れるとき、各イオンによって運ばれる電流の割合を輸率 (transference number または transport number) という。陽イオンの輸率を t_+ 、陰イオンの輸率を t_- で表すことにしよう。(17)式~(25)式の関係より、

$$t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (37)$$

$$t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (38)$$

また、明らかに、

$$t_+ + t_- = 1 \quad (39)$$

である。イオンの移動度およびモル伝導率と同様に、輸率も濃度によって変化する。(A の変化と同様に、低濃度では輸率も \sqrt{C} と共に直線的に変化する)。無限希釈における輸率は次のように表される。

$$t_+^0 = \frac{u_+^0}{u_+^0 + u_-^0} = \frac{\lambda_+^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \quad (40)$$

$$t_-^0 = \frac{u_-^0}{u_+^0 + u_-^0} = \frac{\lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \quad (41)$$

$$t_+^0 + t_-^0 = 1 \quad (42)$$

無限希釈状態について考えると、電気伝導率の測定からは各イオンの寄与の和として A_0 が求まるだけであり、輸率が既知でない限り A_0 を λ_+^0 と λ_-^0 に分割することはできない。水溶液中では主要なイオンの輸率は測定されているので問題はないが、多くの非水溶媒中では輸率の測定に種々の困難を伴う。こうした矛盾は、

$$\lambda_+^0 = \lambda_-^0 = \frac{A_0}{2} \quad (43)$$

と仮定できるような基準電解質 (reference electrolytes) を用いることによって一応解決されている。

基準電解質を構成するイオンには、電荷が小さく (1価) で対称性がよいため電荷の局在がないもの、さらに両イオンの半径は大きくてかつほぼ等しいもの、つまり溶媒との特異的な相互作用ができるだけ小さいものが適している。たとえば、Coplan と Fuoss [文献10] は $(i-Am)_3 BuNBPh_4$ [テトラフェニルホウ酸トリイソアミルブチルアンモニウム] (triisoamylbutylammonium tetraphenylborate) を、Coetzee と Cunningham [文献11] は、 $(i-Am)_4 NB(i-Am)_4$ [テトライソアミルホウ酸テトライソアミルアンモニウム] (tetraisoamylammonium tetraisoamylborate) を基準電解質として提唱している。輸率測定の結果と比較すると [文献12]、前者の λ_+^0 と λ_-^0 はメタノール中で0.4%以内の誤差で一致しており、アセトニトリル中でも $\lambda_+^0 / \lambda_-^0 = 0.991$ である。後者については、アセトニトリル中で $\lambda_+^0 / \lambda_-^0 = 0.988$ であるが、1-ブタノール中では0.85となり大きくずれている。基準電解質による A_0 の分割の正当性は仮定にすぎないから、その選択と使用に注意を要する。表4に、各種溶媒中のイオンのモル伝導率 λ^0 の値を示した。

2.2.4. Stokes の法則

無限希釈におけるイオンの移動について考える。イオン i が電場の中で受ける力 f_i は、

表 4 各種溶媒中の無限希釈におけるイオンのモル伝導率* (25°C)

溶媒 イオン	H ₂ O ^{a)}	MeOH ^{b)}	Hacac ^{c)}	DMSO ^{b)}	DMF ^{b)}	AC ^{e)}	PC ^{f)}	AN ^{b)}
H ⁺	349.81	146.2	—	15.0	34.7	—	11.9 ^{d)}	99
Li ⁺	38.68	39.6	30.8	—	25.0	—	8.89	69.3
Na ⁺	50.10	45.2	31.3	14.2	29.9	77.49	9.45	76.9
K ⁺	73.50	52.45	33.8	15.0	30.8	78.74	11.17	83.6
Rb ⁺	77.81	55.9	33.6	—	32.4	—	11.90	85.6
Cs ⁺	77.26	60.9	35.8	16.6	34.5	83.52	12.66	87.3
Me ₄ N ⁺	44.92	68.7	—	19.0	39.1	96.63	14.16	94.5
Et ₄ N ⁺	32.66	60.5	37.9	17.5	35.4	89.49	13.18	84.8
Pr ₄ N ⁺	23.42	46.1	30.8	13.8	29.0	75.09	10.46	70.3
Bu ₄ N ⁺	19.47	39.05	28.1	11.8	25.4	66.40	8.98	61.4
Am ₄ N ⁺	17.47	34.85	24.3	10.8	22.9	—	—	56.0
(i-Am) ₄ N ⁺	—	35.4	25.9	11.0	—	—	8.17	56.9
(i-Am) ₃ BuN ⁺	—	36.45	28.0	—	—	62.65	—	57.8
Cl ⁻	76.35	52.35	38.0	24.0	55.1	121.20	—	98.7
Br ⁻	78.14	56.45	42.3	23.6	53.6	118.94	18.91	100.7
I ⁻	76.84	62.75	43.8	23.4	52.3	117.99	18.35	102.4
CIO ₄ ⁻	67.36	70.8	49.8	24.1	52.4	118.35	18.44	103.7
BPh ₄ ⁻	—	36.6	28.0	10.2	—	62.65	8.3 ^{d)}	58.3
B(i-Am) ₄ ⁻	—	—	—	10.2	—	—	8.17	57.6
Pic ⁻	—	47.05	40.2	16.8	37.4	—	—	77.7
CF ₃ SO ₃ ⁻	—	—	46.3	21.7 ^{d)}	43.6 ^{d)}	—	16.9 ^{d)}	96.3 ^{d)}
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	—	—	32.9	14.9 ^{d)}	35.6 ^{d)}	—	12.0 ^{d)}	74.1 ^{d)}
CH ₃ SO ₃ ⁻	—	—	39.4	18.8 ^{d)}	44.1 ^{d)}	—	15.1 ^{d)}	90.2 ^{d)}

* S cm² mol⁻¹ で表した値. Hacac: アセチルアセトン, DMSO: ジメチルスルホキシド, DMF: ジメチルホルムアミド, AC: アセトン, PC: プロピレンカーボネート, AN: アセトニトリル, Pic: ピクリン酸イオン.

a) 文献 5), P.463, b) 文献 13), c) 文献 14), d) 文献 15), e) 文献 16), f) 文献 17).

$$f_1 = |z_i|eE \quad (44)$$

ここで z_i はイオンの価数, e は電気素量 (elementary charge), E は電場の強さである。 f_1 はイオン移動の駆動力である。一方, イオンの移動速度を v_i とすると, イオンは溶媒の粘性による抵抗力 f_2 を受ける。

$$f_2 = 6\pi\eta r_i v_i = 6\pi\eta r_i u_i E \quad (45)$$

この式を Stokes の法則 (Stokes' law) という。 η は溶媒の粘度 (viscosity), r_i は溶液中のイオンの半径, u_i はイオンの移動度である。 f_1 と f_2 が釣り合ったところで, イオンの移動は定常状態となる。無限希釈状態では, $f_1 = f_2$, $u_i = u_i^0$ として,

$$u_i^0 = \frac{|z_i|e}{6\pi\eta r_i} \quad (46)$$

ここで, イオン i の化学式を X^{z_i} とすると, 無限希釈におけるイオンのモル伝導率は,

$$\lambda^0(X^{z_i}) = |z_i|F u_i^0 \quad (47)$$

これら 2 つの式から,

$$\begin{aligned} \frac{1}{|z_i|}\lambda^0(X^{z_i}) &= \lambda^0\left(\frac{1}{|z_i|}X^{z_i}\right) \\ &= \frac{|z_i|eF}{6\pi\eta r_i} \end{aligned} \quad (48)$$

定数項を代入して,

$$\lambda^0\left(\frac{1}{|z_i|}X^{z_i}\right) = \frac{0.820|z_i|}{\eta r_s} \quad (49)$$

ただし, それぞれの単位は λ^0 [S cm² mol⁻¹], η [$P \equiv 10^{-1} \text{ N m}^{-2} \text{ s}$], r_s [$\text{\AA} \equiv 10^{-10} \text{ m}$] である。 r_s を Stokes 半径 (Stokes radius) といい, 溶液中のイオンの大きさを示す目安となる。

Stokes の法則では, イオンの大きさは溶媒分子に比べて充分に大きく, イオンの移動に際して回りの溶媒との静電的な相互作用などもないものと仮定されている。

つまり、大きな球状剛体のイオンが η という粘性をもつ連続した固い流動体 (continuous incompressible fluid) の中を移動するという仮定である。

(49)式において、純溶媒の粘度 η は温度によって変化するが、 r_s は温度によらず一定と考えられる。このとき、 $\lambda^0 \eta$ は温度に依存しないイオンに固有の値となる。

$$\lambda^0 \eta = \frac{0.820 |z_i|}{r_s} = \text{const.} \quad (50)$$

$\lambda^0 \eta$ をイオンの Walden 積 (Walden products) という。図8に、水溶液中における $\lambda^0 \eta$ の温度変化を示した。大きな多原子イオン (CH_3COO^- , Et_4N^+ など) では、Stokes の法則の仮定がほぼ満足されるから、 $\lambda^0 \eta$ はほとんど一定となっている。それに対して、小さなイオンの $\lambda^0 \eta$ は程度の差はあっても温度変化を示している。ただし、 0°C から 100°C まで温度が上昇すると λ^0 の値そのものは5~6倍にもなることに比べれば $\lambda^0 \eta$ の変化は小さいといえる。 0°C の水の粘度 $\eta = 1.787 \text{ cP}$ が、 100°C では、 $\eta = 0.2829 \text{ cP}$ と減少するからである。注目すべきは、 Li^+ , Ca^{2+} および La^{3+} のような小さな半径の割に大きな電荷をもつイオンの $\lambda^0 \eta$ がほぼ一定となることである。これらのイオンでは、電荷密度が大きいため水分子が強く水和し、その結果として水和イオン (hydrated ion) の半径が非常に大きくなっているからであろう。

大きなイオンに対しては、溶媒和の効果もそれほど重要ではないから、 $\lambda^0 \eta$ は溶媒にもよらず一定になることが予想される。表5に示したように、 Bu_4N^+ , $(i\text{-Am})_4\text{N}^+$, および BPh_4^- などの $\lambda^0 \eta$ は溶媒によらずほぼ一定となっている。

大きなイオンおよび電解質について $\lambda^0 \eta$ および $A_0 \eta$ が温度と溶媒によらず一定になることを Walden 則 (Walden's rule) という。この法則は、輸率の測定は もちろん、通常の強電解質も弱電解質となるため $A-\sqrt{C}$ プロットの外そうさえも困難な低誘電率溶媒中などの λ^0 および A_0 の近似値の見積りなどに利用することもできる。なお、イオンの移動に際して、イオンと溶媒の双極子との相互作用などを考慮した Stokes の法則の補正が、Fuoss [文献18] や Zwanzig [文献19] らによって報告されている。

Stokes 半径—(49)式の r_s —は溶媒和イオンの大きさを示すよい指標となることが予想される。しかしながら、すでにみてきたように、Stokes の法則が適用できるのは大きなイオンについてだけである。適当な補正法はないものだろうか。その前に、まず、イオンの結晶半径をみておこう (表6)。Stokes の法則が近似的にせよ成り立っていると考えられるテトラアルキルアンモニウムイオンのイオン半径は、アルカリ金属イオンおよびハロゲン化物イオン (halide ion) のイオン半径よりもはるかに大きいことがわかる。

さてテトラアルキルアンモニウムイオンについて Stokes の法則が適用できるものとして(49)式より Stokes 半径を計算してみよう。水の粘度は 25°C で、 $\eta = 0.008903 \text{ P}$ であるから、

$$r_s = \frac{92.1}{\lambda^0} \quad (51)$$

結晶半径と比較すると表7のようになる。この表からイオン半径が約 5 \AA 以上の大きさであれば Stokes の法則に従うと考えてよいことがわかる。イオン半径がそれ以下の場合には、(51)式で求めた Stokes 半径に補正項 (r_c/r_s) を乗じてやれば有効イオン半径 (effective ionic radius) r_{eff} となろう。Stokes 半径と補正項の関係を図示すれば、図9のようになる。このような議論の前提として、テトラアルキルアンモニウムイオンは水溶液中で水和しておらず、結晶半径を保って水溶液中を移動している ($r_c = r_{eff}$) ということが仮定されている。

以上の関係から、水溶液中における幾つかのイオンの有効イオン半径を求めた結果を表8に示す。この有効イオン半径を水和イオンの半径と考えれば、イオンの溶媒

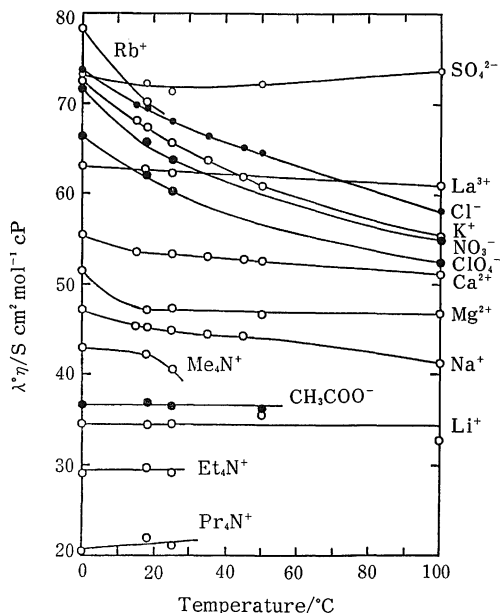


図8 水溶液中における Walden 積の温度変化[文献5], p. 128]

$$\lambda^0 = \lambda^0 (1/|z_i| X z_i)$$

表5 各種溶媒中の Walden 積 (25°C) [文献13, p.638]

Solvent	η/cpoise	D^{a}	$\lambda^0 \eta / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ poise}$						
			K^+	Et_4N^+	Bu_4N^+	$(i\text{-Am})_4\text{N}^+$	Cl^-	Pic^-	BPh_4^-
Acetonitrile	0.3409	36.0	0.285	0.289	0.209	0.194	0.337	0.265	0.199
Methanol	0.5445	32.7	0.286	0.329	0.213	0.193	0.285	0.256	0.199
Nitromethane	0.627	36.7		0.299	0.214	0.198	0.392		0.198
Dimethylformamide	0.796	36.7	0.245	0.282	0.202		0.439	0.298	
Water	0.8903	78.3	0.654	0.291	0.173		0.680	0.271	0.187
Ethanol	1.078	24.6	0.254	0.317	0.213		0.236	0.270	
50 mol% water-methanol	1.319	49.8	0.502				0.489		
N-methylformamide	1.65	182.4	0.366	0.432			0.326	0.216	
Dimethylsulfoxide	1.99	46.7	0.299	0.348	0.235	0.219	0.478	0.334	0.203
N-methylacetamide(40°C)	3.019	165.5	0.251	0.347	0.229		0.353	0.361	
Formamide	3.302	109.5	0.421	0.364	0.226		0.565	0.301	0.199
Sulpholane(30°C)	10.29	43.3	0.416	0.405	0.284		0.956	0.547	
Ethylene glycol	16.84	40.7	0.778	0.370	0.255		0.854	0.373	

a) D =誘電率

和数 (solvation number of ions) n —この場合はとくに水和数 (hydration number) とよばれる—を見積ることができる。

$$n = \frac{\frac{4}{3}\pi(r_{\text{eff}}^3 - r_c^3)}{V_s} \quad (52)$$

ここで、 r_{eff} は有効イオン半径 [\AA], r_c は結晶イオン半径 [\AA], V_s は溶媒分子の体積 [\AA^3] (水分子の場合には、 $V_s = 30 \text{\AA}^3$) である。表8にはイオンの水和数も示した。結晶半径が小さくて電荷の大きいイオンほど強く水和されることがわかる。

同様のことは非水溶媒中でも検討されている。図10は幾つかの溶媒中における Stokes 半径と補正項 (r_{eff}/r_c) の関係である。表9に非プロトン性溶媒中の Stokes 半径と溶媒和数を示す。アルカリ金属イオンについては水溶液中と同様の議論が成り立ち、最も小さい Li^+ イオンに最も強い溶媒和が起っていることがわかる。また、ハロゲン化物イオンの Stokes 半径は結晶半径とほぼ等しく、非プロトン性溶媒が有効な溶媒和を与えないことが示されている。ただ注意すべきは、スルホラン中のハロゲン化物イオンの Stokes 半径が結晶半径よりもはるかに小さいことである。溶媒分子が溶質に比べて大きいときには Stokes の法則が成立しないことを示してい

る。

溶媒和数は、電気伝導率法以外の様々な方法によっても測定することができる (輸率、起電力、拡散などの測定や NMR をはじめとするスペクトル法など)。文献20) は、イオンの溶媒和数についての詳細な総説である。

このように、電気伝導率の測定から、一方では電解質の解離状態についての、他方ではイオンの移動度や溶媒中でのイオンの大きさ (溶媒和とイオン半径) などについての情報を得ることができる。その意味で、電気伝導率法は、イオンと溶媒の相互作用を解明するための有力な手段となるわけである。

2.3. 電気伝導率の理論式

2.3.1. Onsager の極限式

Onsager は、イオンを点電荷とし溶媒をその粘度と誘電率によって特徴づけられる連続媒体とみなして、Debye-Hückel の静電理論に基礎をおき強電解質溶液の電気伝導率の極限式を導いた [文献21]。電解質を $M_{\nu_+}^{z_+} X_{\nu_-}^{z_-}$ (ただし、 $|z_+|\nu_+ = |z_-|\nu_- = z\nu$) とすると、

$$A = A_0 - (\alpha A_0 + \beta) \sqrt{I} \quad (53)$$

表6 イオン半径 [Å] [文献13], p. 637]

Ion	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Li ⁺	0.60	0.94			
Na ⁺	0.95	1.17			
K ⁺	1.33	1.49			
Rb ⁺	1.48	1.63			
Cs ⁺	1.69	1.82			
Ag ⁺	1.26				
H ₄ N ⁺	1.48				
Me ₄ N ⁺			2.83	3.47	3.2
Et ₄ N ⁺			3.39	4.00	4.0
Pr ₄ N ⁺			3.81	4.52	4.6
Bu ₄ N ⁺			(4.15)	4.94	5.0
Am ₄ N ⁺			(4.44)	5.29	
(i-Am) ₄ N ⁺					5.4
Hex ₄ N ⁺				5.60	
Hept ₄ N ⁺				5.88	
Cl ⁻	1.81	1.64			
Br ⁻	1.95	1.80			
I ⁻	2.16	2.05			
B(i-Am) ₄ ⁻					5.4
BPh ₄ ⁻				4.8	

(a) ボーリングの結晶半径、(b) X線回折による計算値、(c) ファンデルワールス体積に基づく計算値、(d) 結合距離、結合角およびモル体積からの推定値、(e) Fisher-Taylor-Hirschfelder モデルによる推定値 (詳細は原報参照のこと)。

表7 結晶半径 (r_c) と Stokes 半径 (r_s) の比較 [文献5], p. 125]

Ion	r _c (Å)	r _s (Å)	r _c /r _s
Me ₄ N ⁺	3.47	2.05	1.69
Et ₄ N ⁺	4.00	2.82	1.42
Pr ₄ N ⁺	4.52	3.93	1.15
Bu ₄ N ⁺	4.94	4.73	1.04
Am ₄ N ⁺	5.29	5.27	1.00

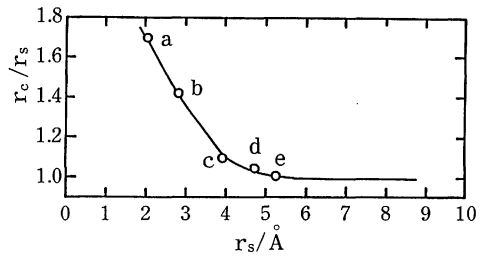


図9 Stokes 半径 (r_s) と補正項 (r_c/r_s) の関係 (25°C, 水溶液中) [文献5], p. 125]
(a) Me₄N⁺, (b) Et₄N⁺, (c) Pr₄N⁺
(d) Bu₄N⁺, (e) Am₄N⁺

表8 イオン有効半径 (r_{eff}) と水和数 [文献5], p. 126]

Ion	λ ^{0*}	r _s [Å]	r _{eff} [Å]	rc / 4/3πr _{eff} ³ (crystal- lographic) [Å ³]	-r _c ³ [Å ³]	水和数
Na ⁺	50.10	1.83	3.3	0.97	150	5
Li ⁺	38.68	2.37	3.7	0.60	210	7
Be ²⁺	45	4.08	4.6	—	410	13-14
Mg ²⁺	53.05	3.46	4.4	0.65	360	12
Ca ²⁺	59.50	3.09	4.2	0.99	310	10
Sr ²⁺	59.45	3.09	4.2	1.13	310	10
Ba ²⁺	63.63	2.88	4.1	1.35	290	9-10
Zn ²⁺	53.0	3.46	4.4	0.74	360	12
La ³⁺	69.75	3.95	4.6	1.15	410	13-14

* λ⁰ = λ⁰(1 / |z₊ + z₋| M^{z₊}) [S cm² mol⁻¹]

ただし,

$$\alpha = \frac{2.801 \times 10^6 |z_+ z_-| q}{(DT)^{3/2} (1 + \sqrt{q})} \quad (54)$$

$$\beta = \frac{41.25 (|z_+| + |z_-|)}{\eta (DT)^{1/2}} \quad (55)$$

$$q = \frac{|z_+ z_-|}{|z_+| + |z_-|} \times \frac{\lambda_+^0 + \lambda_-^0}{|z_+| \lambda_-^0 + |z_-| \lambda_+^0} \quad (56)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i \nu_i C z_i^2 = \frac{z\nu C (|z_+| + |z_-|)}{2} \quad (57)$$

ここで、z₊ と z₋ はイオンの価数、D および η は溶媒の誘電率と粘度 [P]、T は絶対温度、I はイオン強度、C は電解質のモル濃度である。また、λ₊⁰、λ₋⁰ および λ⁰ は、2.1.3 節で述べたやり方で 1-1 型電解

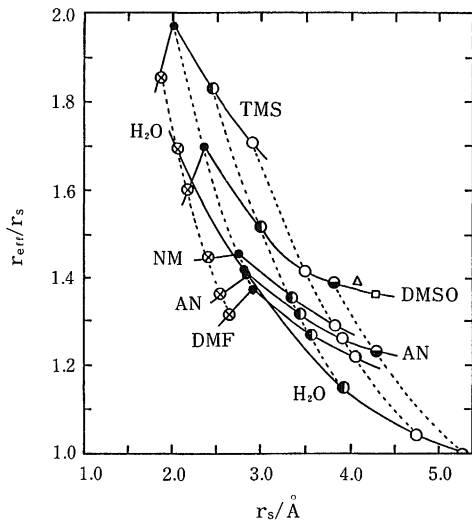


図10 各種溶媒中における Stokes 半径 (r_s) と補正項 (r_{eff}/r_s) の関係 [文献13, p. 642]

- (⊗) : Me_4N^+ TMS: スルホラン
- (●) : Et_4N^+ DMSO: ジメチルスルホキシド
- (⦿) : Pr_4N^+ NM: ニトロメタン
- (○) : Bu_4N^+ AN: アセトニトリル
- (⊖) : Am_4N^+ DMF: ジメチルホルムアミド
- (△) : Hex_4N^+
- (□) : $Hept_4N^+$

質および1価イオンに相当する値(いわゆる当量伝導度[率]の値)に換算したものである。

$$A = A \left(\frac{1}{z_+} M_{v+} X_{v-} \right) \quad A_0 = A_0 \left(\frac{1}{z_+} M_{v+} X_{v-} \right)$$

$$\lambda_+^0 = \lambda^0 \left(\frac{1}{|z_+|} M_{z+} \right) \quad \lambda_-^0 = \lambda^0 \left(\frac{1}{|z_-|} X_{z-} \right)$$

α は非対称[緩和]効果に、 β は電気泳動効果にそれぞれ関係した項である。(27)式 $-A = A_0 - B\sqrt{C}$ における比例定数 B の中味がこうして明らかになった。

1-1型電解質の場合、 $|z_+| = |z_-| = 1$ 、 $q = 1/2$ 、および $I = C$ となるから、(53)式は次のように書き換えられる。

$$A = A_0 - (\alpha A_0 + \beta) \sqrt{C}$$

$$= A_0 - \left[\frac{8.204 \times 10^5}{(DT)^{3/2}} A_0 + \frac{82.50}{\eta(DT)^{1/2}} \right] \sqrt{C} \quad (58)$$

(53)式および1-1型電解質では(58)式は Onsager の極限式 (limiting Onsager equation) とよばれ、強電解質完全解離系に適用される。イオン会合系では、極限式から予想されるよりも小さい値の A が実測される。極限式に基礎をおいてイオン会合定数などを求める方法を以下に述べよう。

表9 非プロトン性溶媒中における Stokes 半径 (r_s) および溶媒和数 (n) [文献13, p. 643]

Ion	DMF 25°C		AN 25°C		DMSO 25°C		スルホラン 30°C	
	$r_s/\text{Å}$	n	$r_s/\text{Å}$	n	$r_s/\text{Å}$	n	$r_s/\text{Å}$	n
H^+	2.97	2.2			2.7	3		
Li^+	4.12	4.0	3.47	4.4				
Na^+	3.45	2.8	3.13	3.7	2.90	3.1	2.21	2.0
K^+	3.35	2.7	2.88	3.0	2.75	2.8	1.97	1.6
Rb^+	3.18	2.4						
Cs^+	2.99	2.1			2.48	2.4		
Cl^-	1.87		2.44		1.72		0.86	
Br^-	1.92		2.39		1.75		0.89	
I^-	1.97		2.35		1.76		1.10	
$V_s/\text{Å}^3$		128.6		87.8		118.4		158.1

V_s : 溶媒分子の体積、DMF: ジメチルホルムアミド、AN: アセトニトリル、DMSO: ジメチルスルホキシド

2.3.2. イオン会合定数の決定—Davies の方法

1-1型電解質 MX が濃度 C において一部解離しており、その解離度を γ とする。自由イオンの濃度は $C\gamma$ であるから、自由イオンによるモル伝導率 A_T は、(58)式より、

$$A_T = A_0 - (\alpha A_0 + \beta) \sqrt{C\gamma} \quad (59)$$

モル伝導率の実測値を $A (A = \kappa/C^*)$ とすると、(26)式の $A = \gamma A_T$ より、

$$A = \gamma \{ A_0 - (\alpha A_0 + \beta) \sqrt{C\gamma} \} \quad (60)$$

これは、イオン会合系に対する Onsager の極限式である。したがって、

$$\gamma = \frac{A}{A_T} = \frac{A}{A_0 - (\alpha A_0 + \beta) \sqrt{C\gamma}} \quad (61)$$

となり、この γ を使って MX のイオン会合定数 (ion association constant) $K_A [\text{mol}^{-1} \text{dm}^3]$ を表すことができる。

$$K_A = \frac{[MX]}{[M^+][X^-]f_{\pm}^2} = \frac{1-\gamma}{C\gamma^2 f_{\pm}^2} \quad (62)$$

ここで、 f_{\pm} は Debye-Hückel 式より計算される平均活量係数である。

$$\log f_{\pm} = \frac{-A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}} \quad (63)$$

ただし、 I はイオン強度 [mol dm⁻³], z はイオンの価数, a はイオンの最近接距離 [cm], $A = 1.8246 \times 10^6 / (DT)^{3/2}$, $B = 50.29 \times 10^8 / (DT)^{1/2}$ である。濃度が十分に希薄であれば、 $1+Ba\sqrt{I} \approx 1$ と近似することができる (Debye-Hückel の極限式)。なお、 K_A と解離定数 (dissociation constant) K_D との関係が、 $K_A = 1/K_D$ であることは言うまでもない。一般に、酸塩基平衡に対しては K_D で、それ以外の金属塩のような通常の電解質に対しては K_A で議論することが多い。

Davies の方法 [文献22] で K_A を決定するためには A_0 が既知でなければならない。 $A - \sqrt{C}$ プロットの外そうが困難ならば、Kohlrausch のイオン独立移動の法則や Walden 則などを利用する。 γ の第1近似値として A/A_0 を(61)式の右辺に代入すれば、第2近似値の γ が得られる。これを再び右辺に代入するという逐次近似法 (iterative approximation method) を γ が一定 (A_T が一定) になるまで繰り返す。通常、3~4回の逐次計算で γ は一定になる。この γ を(62)式に代入して K_A を求める。この方法では、各濃度毎に K_A が決定される。

2.3.3. イオン会合定数の決定

—MacInnes-Shedlovsky の方法

Davies の方法では、Onsager の極限式が定量的に成立することを前提としている。それに対して、MacInnes-Shedlovsky の方法 [文献23] では、Kohlrausch のイオン独立移動の法則に基づいて弱電解質の自由イオンによるモル伝導率 A_T を推定する。酢酸を例として以下に適用法を述べよう。イオン独立移動の法則より、

$$\left. \begin{aligned} A_0(\text{CH}_3\text{COOH}) &= A_0(\text{HCl}) - A_0(\text{NaCl}) \\ &\quad + A_0(\text{CH}_3\text{COONa}) \\ A_T(\text{CH}_3\text{COOH}) &= A(\text{HCl}) - A(\text{NaCl}) \\ &\quad + A(\text{CH}_3\text{COONa}) \end{aligned} \right\} \quad (64)$$

強電解質の HCl, NaCl および CH₃COONa の A と C の関係は、実測データを次の Shedlovsky 経験式 [文献24] で解析して求める。

$$A = A_0 - (\alpha A_0 + \beta) \sqrt{C} + KC(1 - \alpha \sqrt{C}) \quad (65)$$

ここで、 K は実験パラメーターである。それぞれの A と C の関係式は次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} A(\text{HCl}) &= 426.04 - 156.70 \sqrt{C} \\ &\quad + 165.5C(1 - 0.2274 \sqrt{C}) \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} A(\text{NaCl}) &= 126.42 - 88.53 \sqrt{C} \\ &\quad + 89.5C(1 - 0.2274 \sqrt{C}) \\ A(\text{CH}_3\text{COONa}) &= 90.97 - 80.48 \sqrt{C} \\ &\quad + 90.0C(1 - 0.02274 \sqrt{C}) \end{aligned} \right\} \quad (66)$$

(66)式を(64)式に代入して、

$$\begin{aligned} A_T(\text{CH}_3\text{COOH}) &= 390.59 - 148.65 \sqrt{C\gamma} \\ &\quad + 166.0C\gamma(1 - 0.2274 \sqrt{C\gamma}) \end{aligned} \quad (67)$$

を得る。Davies の方法と同様に、 γ の第1近似値として $\gamma_1 = A/A_0$ を(67)式右辺に代入すると、 A_T の第1近似値 $(A_T)_1$ が求められる。次に、 $\gamma_2 = A/(A_T)_1$ を第2近似値として $(A_T)_2$ を求め、以下 γ (したがって A_T) が一定になるまで逐次近似計算をする。MacInnes-Shedlovsky の方法による解析結果を表10に示した。活量係数を考慮したとき、酢酸の解離定数は 0.01 mol dm⁻³ 以下の希薄溶液において非常によい一定値を示している。

表10 水溶液中の酢酸の解離定数 K_D^* (25°C) [文献23]

10 ³ C /mol dm ⁻³	A_T (理論値) /S cm ² mol ⁻¹	A (実測値) /S cm ² mol ⁻¹	解離度 γ	10 ³ K _D ' /mol dm ⁻³	10 ³ K _D /mol dm ⁻³
0.11135	389.68	127.71	0.3277	1.779	1.754
0.21844	389.49	96.466	0.2477	1.781	1.751
1.02831	388.94	48.133	0.1238	1.797	1.751
2.41400	388.52	32.208	0.08290	1.809	1.750
5.91153	387.99	20.956	0.05401	1.823	1.749
9.8421	387.61	16.367	0.04223	1.832	1.747
20.000	387.05	11.563	0.02987	1.840	1.738
50.000	386.19	7.356	0.01905	1.849	1.721
100.00	385.29	5.200	0.01350	1.846	1.695
200.00	384.41	3.650	0.009495	1.821	1.645

* K_D' は活量係数を考慮していない濃度解離定数。

$$\begin{aligned} K_D' &= [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]/[\text{CH}_3\text{COOH}] \\ &= C\gamma^2/(1-\gamma) \\ K_D &= C\gamma^2 f_{\pm}^2/(1-\gamma) \end{aligned}$$

2.3.4. イオン会合定数の決定

—Shedlovsky の方法

各濃度毎に K_A を求めるこれら2つの方法に対して、 C と A の組み合わせからなる全データを解析して K_A と A_0 を同時に求める Shedlovsky の方法は次のよう

なものである [文献25, 26]。Onsager の極限式は、水溶液中における NaCl や KCl などの A が C の増大と共にその予想値よりも大きくなる現象を説明することができず、強電解質についても非常に希薄な溶液にしか適用できないという限界を示した。極論すれば、Onsager の極限式は、 $C \rightarrow 0$ における $A - \sqrt{C}$ プロットの極限的な傾斜を与えるにすぎないとも言える。これは、後に Fuoss と Onsager による拡張理論として修正されることになるが、Shedlovsky は Onsager の極限式をある程度の高濃度領域まで適用できるように補正した。1-1 型電解質 MX の完全解離系に対しては、

$$A = A_0 - (\alpha A_0 + \beta) \frac{A}{A_0} \sqrt{C} \quad (68)$$

イオン会合系に対しては、

$$A = \gamma A_0 - (\alpha A_0 + \beta) \frac{A}{A_0} \sqrt{C\gamma} \quad (69)$$

(69) 式を γ について解くと、

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{A}{A_0} \left\{ 1 + \frac{(\alpha A_0 + \beta)}{A_0} \sqrt{C\gamma} \right\} \\ &= \frac{A}{A_0} S(z) \end{aligned} \quad (70)$$

ただし、 $S(Z)$ は Shedlovsky の関数とよばれ次式で表される。

$$S(z) = \left\{ \frac{z}{2} + \sqrt{1 + \frac{z^2}{4}} \right\}^2 \quad (71)$$

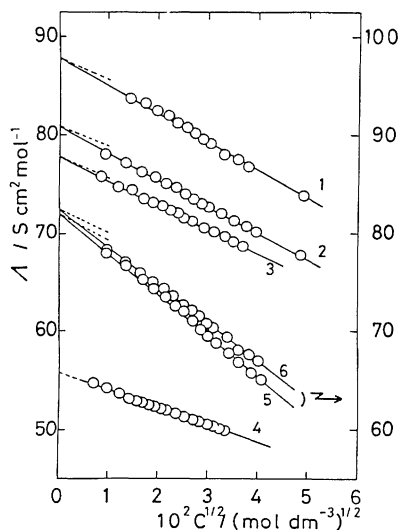
$$z = \frac{(\alpha A_0 + \beta) \sqrt{C} A}{A_0^{3/2}} \quad (72)$$

(70) 式を (62) 式に代入、

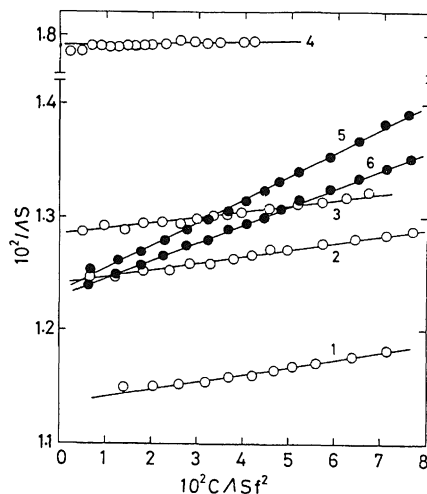
$$\frac{1}{AS(z)} = \frac{1}{A_0} + \frac{K_A}{A_0^2} C AS(z) f_{\pm}^2 \quad (73)$$

こうして、 A_0 と K_A は、 $1/[AS(z)] - CAS(z) f_{\pm}^2$ プロットの切片 (intercept) と勾配 (slope) から求めることができる。 A_0 の第1近似値として $A - \sqrt{C}$ プロットの外そう値を使い、 A_0 が一定になるまで (73) 式に逐次近似法を用いる。通常、数回の繰り返し計算で A_0 は収束する。コンピューター用のプログラムも簡単につくられるから、それを利用できるようにすれば便利である (付録1 参照)。

次に Shedlovsky の方法による解析例を示そう。図 11(a) は、アセチルアセトン中における 1-1 型電解質の $A - \sqrt{C}$ プロットである。 A は \sqrt{C} の増加と共に直線的に減少しているが、減少の仕方は破線で示した Onsager の極限式の予想を越えておりイオン会合が認められる。図 11(b) は、その Shedlovsky プロットである。



(a)



(b)

図11 アセチルアセトン中、25℃における(a) $A - \sqrt{C}$ プロットと(b) Shedlovsky プロット [文献14]

- | | |
|--|--|
| (1) Et_4NClO_4 ($A_0 = 87.8$, $K_A = 67$) | (2) Pr_4NClO_4 ($A_0 = 80.6$, $K_A = 42$) |
| (3) Bu_4NClO_4 ($A_0 = 77.9$, $K_A = 33$) | (4) $(i-Am)_3\text{BuNBPh}_4$ ($A_0 = 55.9$, $K_A = 6$) |
| (5) LiClO_4 ($A_0 = 81.1$, $K_A = 147$) | (6) NaClO_4 ($A_0 = 81.2$, $K_A = 108$) |
- (a) 中の破線は、Onsager の極限式を示す。

Onsager の極限式に基づくこれとはほぼ同様の方法は、Fuoss と Kraus によっても提案されている [文献27]。

2 3. 5. 非対称電解質のイオン会合定数の決定
—Fuoss-Edelson の方法

以上の方法はいずれも 1-1 型電解質をはじめとする対称型電解質 ($M^{2+}X_2^-$, $|z_+| = |z_-|$) のイオン会合定数を決定する方法である。(1-1 型電解質以外の場合には、解析の基礎となる極限式の表現に注意すること—(53)式~(57)式参照。) 一方、2-1 型などの非対称電解質のイオン会合定数決定法については、Monk [文献28] やFuoss-Edelson [文献29] らの取り扱いがある。ここでは、2-1 型電解質のイオン会合を解析した Fuoss-Edelson の方法を紹介しよう。

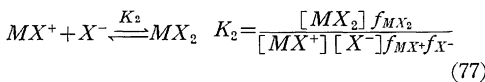
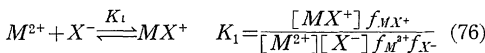
2-1 型電解質 MX_2 の完全解離系に対する Onsager の極限式は、(53)式~(57)式に $|z_+| = 2$, $|z_-| = 1$, および $I = 3C/2$ (C は陰イオン X^- のモル濃度) を代入して、

$$A = A_0 - \left\{ 6.861 \times 10^6 \frac{A_0 q}{(DT)^{3/2}(1 + \sqrt{q})} + \frac{151.6}{\eta(DT)^{1/2}} \right\} \sqrt{C} \quad (74)$$

ただし、

$$\left. \begin{aligned} q &= \frac{2}{3} \frac{A_0}{A_0 + \lambda^0} = \frac{2}{3 \left(1 + \frac{\lambda^0}{A_0}\right)} \\ A &= \frac{1000 \kappa(MX_2)}{C} = A \left(\frac{1}{2} MX_2 \right) \\ \lambda^0 &= \lambda^0(X^-) \end{aligned} \right\} \quad (75)$$

一方、イオン会合系では一般に次の 2 段階の会合反応



が考えられるが、 $K_1 \neq 0$, $K_2 = 0$ ($K_1 \gg K_2 \approx 0$) の場合を検討する。

陰イオン X^- の化学量論的な全濃度を C とすると、イオン会合平衡(76)式と(77)式の両方が存在するときの一般的表現*としては、

$$C = 2[MX_2] + 2[M^{2+}] + 2[MX^+] \quad (78)$$

各イオンの相対的な濃度を、

$$[X^-] = C\gamma_1, [M^{2+}] = C\gamma_2, [MX^+] = C\gamma_3 \quad (79)$$

* 物質平衡の式は、 $C = [X^-] + 2[MX_2] + [MX^+] \dots \text{①}$

電気的中性の条件は、 $[X^-] = [MX^+] + 2[M^{2+}] \dots \text{②}$

①, ②より(78)式となる。

と表すと、

$$[MX_2] = \frac{C}{2}(1 - 2\gamma_2 - 2\gamma_3) \quad (80)$$

また、電気的中性の条件より、

$$\gamma_1 = 2\gamma_2 + \gamma_3 \quad (81)$$

ここで、(77)式のイオン会合が無視できる (MX_2 は MX^+ と X^- に完全解離する) とすれば、 $[MX_2] = 0$ となる。このとき、(80)式および(81)式より、

$$\gamma_3 = 1 - \gamma_1, \gamma_2 = \gamma_1 - 0.5 \quad (82)$$

(76)式に、(79)式および(82)式を代入して、 $f_{MX^+} \approx f_{X^-}$ と近似すれば(83)式を得る。

$$K_1 = \frac{\gamma_3}{C\gamma_1\gamma_2 f_{M^{2+}}} = \frac{1 - \gamma_1}{C\gamma_1(\gamma_1 - 0.5) f_{M^{2+}}} \quad (83)$$

さて、次にモル伝導率と濃度の関係を考えよう。 $\lambda_1 = \lambda(X^-)$, $\lambda_2 = \lambda(\frac{1}{2}M^{2+})$ および $\lambda_3 = \lambda(MX^+)$ とすると、

$$\begin{aligned} A \left(\frac{1}{2} MX_2 \right) &= \frac{1}{C} \sum_i C_i |z_i| \lambda_i \\ &= \frac{1}{C} (C\gamma_1 \lambda_1 + 2C\gamma_2 \lambda_2 + C\gamma_3 \lambda_3) \\ &= \gamma_1 \lambda_1 + 2\gamma_2 \lambda_2 + \gamma_3 \lambda_3 \end{aligned} \quad (84)$$

$C \rightarrow 0$ において、 $\gamma_1 \rightarrow 1$, $\gamma_2 \rightarrow 1/2$ および $\gamma_3 \rightarrow 0$ となる。

$$\begin{aligned} A_0 \left(\frac{1}{2} MX_2 \right) &= \lambda_1^0 + \lambda_2^0 \\ &= \lambda^0(X^-) + \lambda^0 \left(\frac{1}{2} M^{2+} \right) \end{aligned} \quad (85)$$

各イオンの λ と λ^0 および濃度との関係*は、

$$\left. \begin{aligned} \lambda_j &= \lambda_j^0 - \alpha_j \sqrt{C} \\ \alpha_j &= A \lambda_j^0 + B |z_j| \\ A &= \frac{6.861 \times 10^6 q}{(DT)^{3/2}(1 + \sqrt{q})} \\ B &= \frac{50.52}{\eta(DT)^{1/2}} \end{aligned} \right\} \quad (86)$$

(86)式を(84)式に代入すると、

$$\begin{aligned} A &= (\gamma_1 \lambda_1^0 + 2\gamma_2 \lambda_2^0 + \gamma_3 \lambda_3^0) \\ &\left(1 - A \sqrt{C} - B \sqrt{C} \times \frac{\gamma_1 + 4\gamma_2 + \gamma_3}{\gamma_1 \lambda_1^0 + 2\gamma_2 \lambda_2^0 + \gamma_3 \lambda_3^0} \right) \end{aligned} \quad (87)$$

$C \rightarrow 0$ では、 $\gamma_1 \rightarrow 1$, $\gamma_2 \rightarrow 1/2$ および $\gamma_3 \rightarrow 0$ であるから、十分に希薄な溶液中では次の近似式が成り立つとしてよいだろう。

$$\frac{\gamma_1 + 4\gamma_2 + \gamma_3}{\gamma_1 \lambda_1^0 + 2\gamma_2 \lambda_2^0 + \gamma_3 \lambda_3^0} \approx \frac{3}{A_0} \quad (88)$$

したがって、

* (86)式は、 $I = 3C/2$ となる強電解質 MX_2 に適用される式であるが、一部イオン会合している MX_2 に対しても近似的に適用できるものと考えられる。

$$A = (\gamma_1 \lambda_1^0 + 2\gamma_2 \lambda_2^0 + \gamma_3 \lambda_3^0) \left(1 - A \sqrt{C} - \frac{3B}{A_0} \sqrt{C}\right) \\ = (\gamma_1 \lambda_1^0 + 2\gamma_2 \lambda_2^0 + \gamma_3 \lambda_3^0) (1 - \delta \sqrt{C}) \quad (89)$$

ただし,

$$\delta = A + \frac{3B}{A_0} = \frac{6.861 \times 10^8 q}{(DT)^{3/2} (1 + \sqrt{q})} + \frac{151.6}{\eta (DT)^{1/2} A_0} \quad (90)$$

すなわち, δ は 2-1 型電解質に対する Onsager の極限式-(74)式-の勾配の絶対値を A_0 で割ったものである。(89)式に(82)式および次の仮定* (MX^+ の大きさは M^{2+} とほぼ等しく, 電荷は半分であることに基づく),

$$\lambda_3^0 \approx \frac{1}{2} \lambda_2^0 \quad (91)$$

を代入, γ_1 について解くと,

$$\gamma_1 = \frac{A}{A_0} \left(\frac{1}{1 + \frac{\lambda_2^0}{2A_0}} \right) \left(\frac{1}{1 - \delta \sqrt{C}} + \frac{\lambda_2^0}{2A} \right) \\ = \frac{A}{A_0} F \quad (92)$$

$C \rightarrow 0$ において, $F = F(C, A) \rightarrow F(0, A_0) = 1$, $\gamma_1 = AF/A_0 \rightarrow A_0 F(0, A_0)/A_0 = 1$ となる。 F を Fuoss-Edelson の関数とよぶ。(92)式を(83)式に代入して最終の式を得る。

$$AF = A_0 - \frac{K_1}{A_0} C f_{M^{2+}} AF \left(AF - \frac{A_0}{2} \right) \\ = A_0 - \frac{K_1}{A_0} X \quad (93)$$

Fuoss-Edelson の方法では, $AF-X$ プロットの直線の切片と勾配から A_0 および K_1 が求められる。 A_0 の第 1 近似値は $A - \sqrt{C}$ プロットの外そう値とし, $\lambda_2^0 = \lambda^0(\frac{1}{2}M^{2+})$ の第 1 近似値には $A_0 - \lambda_1^0 = A_0(\frac{1}{2}MX_2) - \lambda^0(X^-)$ を用いる。以下, A_0 [したがって $\lambda^0(\frac{1}{2}M^{2+})$] と K_1 が一定になるまで逐次近似をくり返す。なお, $\lambda^0(X^-)$ は 1-1 型電解質の解析から別に求めておく。図12に, Fuoss-Edelson プロットの実例を示した。なお, K_2 値を推定する参考として, アルカリ金属の *p*-トルエンスルホン酸塩のイオン会合定数は, ジメチルホルムアミド中, 25°Cにおいて約 30~40 mol⁻¹ dm³ であることを付け加えておこう [文献31]。Fuoss-Edelson 法による解析のプログラムリストを付録2に示した。

2.3.6. ホモ共役反応の解析

—French-Roe の方法

アセトニトリルのような塩基性の弱い疎プロトン性溶媒中では, 弱酸 HA の解離挙動は一般にやや複雑であ

* 原報で扱っている物質 ([Me₃N⁺(CH₂)₂COO(CH₂)₂COO(CH₂)₂N⁺Me₃]Br₂) では, M²⁺ と MX⁺ の大きさはほとんど等しいから, このような仮定は妥当である。

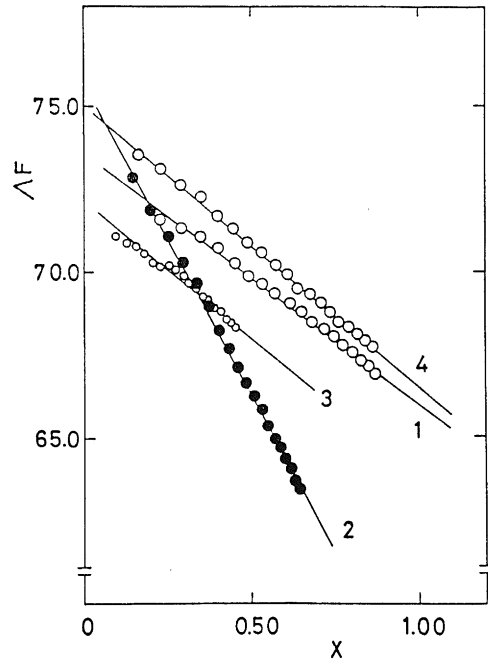
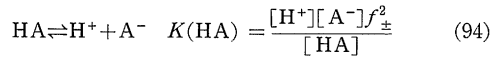


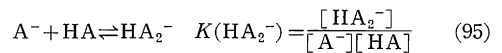
図12 ジメチルホルムアミド中, 25°Cにおけるアルカリ土類金属 *p*-トルエンスルホン酸塩 [M(PTS)₂] の Fuoss-Edelson プロット [文献30]

- (1) Mg(PTS)₂ ($K_1 = 548 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$)
- (2) Ca(PTS)₂ ($K_1 = 1450$)
- (3) Sr(PTS)₂ ($K_1 = 557$)
- (4) Ba(PTS)₂ ($K_1 = 644$)

る。



生じた A⁻ イオンは, 溶媒が非プロトン性であるため溶媒和されにくい。また, 未解離の HA 分子の水素原子も, 溶媒の塩基性が弱いため強く溶媒和されず, 活性に富んでいる。その結果として, A⁻ と HA との間に水素結合が形成され三重イオン (triple ion) [A-H-A]⁻ = HA₂⁻ を生じる。[H-A-H]⁺ = H₂A⁺ という三重イオンの生成も考えられるが, 非プロトン性溶媒中では HA₂⁻ の方がはるかに生成しやすい。



この反応をホモ共役反応 (homoconjugation reaction), HA₂⁻ をホモ共役イオン (homoconjugate ion) とよぶ。French-Roe の方法 [文献32] は, 弱酸の主要な解離平衡が上記の 2つの式で表されるとき, 電気伝導率の測定から $K(HA)$ と $K(HA_2^-)$ を求める方法である。以下にその概要を述べる。

HA の初濃度を C , H^+ と HA_2^- の割合をそれぞれ α , α_3 とする。これに、電気的中性の条件, $[H^+] = [A^-] + [HA_2^-]$ も考慮すれば,

$$\begin{aligned} [HA] &= (1-\alpha-\alpha_3)C, [H^+] = C\alpha \\ [HA_2^-] &= C\alpha_3, [A^-] = (\alpha-\alpha_3)C \end{aligned} \quad (96)$$

十分に希薄な溶液で活量係数を 1 とみなせる場合には、平衡定数を次のように書くことができる。

$$\left. \begin{aligned} K(HA) &= \frac{(\alpha-\alpha_3)C\alpha}{1-\alpha-\alpha_3} \\ K(HA_2^-) &= \frac{\alpha_3}{(\alpha-\alpha_3)(1-\alpha-\alpha_3)C} \end{aligned} \right\} \quad (97)$$

さらに、HA の解離の程度が小さくて、 $1-\alpha-\alpha_3 \approx 1$ とみなせるならば、(97)式より、

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \sqrt{\frac{K(HA)\{1+K(HA_2^-)C\}}{C}} \\ \alpha_3 &= \sqrt{\frac{K(HA)\{K(HA_2^-)C\}^2}{1+K(HA_2^-)C}} \\ \alpha-\alpha_3 &= \frac{K(HA)}{C\alpha} = \sqrt{\frac{K(HA)}{C\{1+K(HA_2^-)C\}}} \end{aligned} \right\} \quad (98)$$

実測したモル伝導率 Λ は、各イオンのモル伝導率 λ と次の関係にある。

$$\begin{aligned} \Lambda &= \alpha\lambda(H^+) + (\alpha-\alpha_3)\lambda(A^-) + \alpha_3\lambda(HA_2^-) \\ &= (\alpha-\alpha_3)\{\lambda(H^+) + \lambda(A^-)\} \\ &\quad + \alpha_3\{\lambda(H^+) + \lambda(HA_2^-)\} \end{aligned} \quad (99)$$

イオン雰囲気の効果が無視できるとすれば、

$$\left. \begin{aligned} \lambda(H^+) + \lambda(A^-) &\approx \lambda^0(H^+) + \lambda^0(A^-) = \Lambda_0(HA) \\ \lambda(H^+) + \lambda(HA_2^-) &\approx \lambda^0(H^+) + \lambda^0(HA_2^-) \\ &= \Lambda_0(H \cdot HA_2) \end{aligned} \right\} \quad (100)$$

したがって、(99)式は、

$$\Lambda = (\alpha-\alpha_3)\Lambda_0(HA) + \alpha_3\Lambda_0(H \cdot HA_2) \quad (101)$$

となり、(98)式を代入して整理すると、

$$\begin{aligned} Y \equiv \Lambda \left[C \left(C + \frac{1}{K(HA_2^-)} \right) \right]^{1/2} \\ = \Lambda_0(HA) \left[\frac{K(HA)}{K(HA_2^-)} \right]^{1/2} \\ + \Lambda_0(H \cdot HA_2) [K(HA) \cdot K(HA_2^-)]^{1/2} C \end{aligned} \quad (102)$$

$K(HA_2^-)$ の第 1 近似値に適当な値 (同じ溶媒中の他の弱酸の値や類似した溶媒中の $K(HA_2^-)$ 値などを参考に) を使って $Y-C$ プロットを作成すると直線となり、切片と勾配から $K(HA)$, $K(HA_2^-)$ を計算することができる。 $\Lambda_0(HA)$ と $\Lambda_0(H \cdot HA_2)$ の値は、強酸・

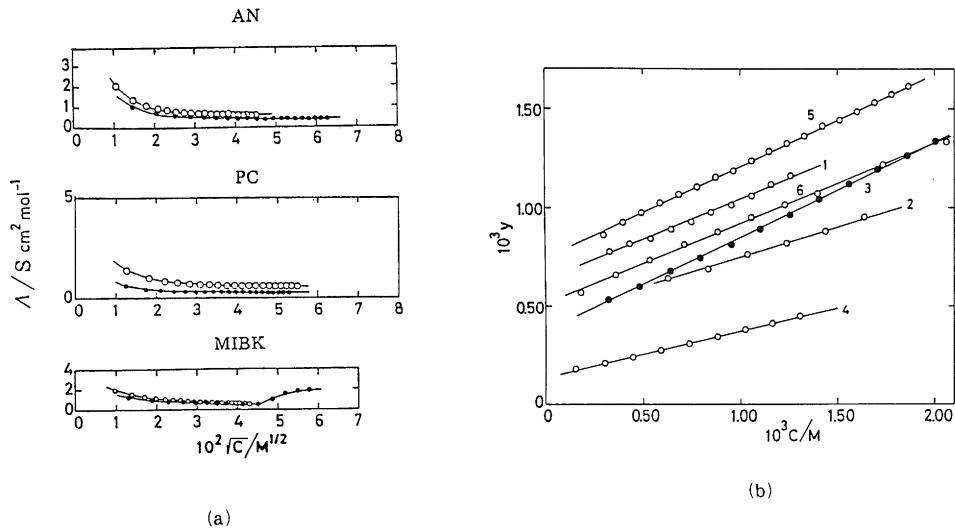


図13 アセトニトリル(AN), プロピレンカーボネート (PC) およびメチルイソブチルケトン (MIBK) 中、25℃における *p*-トルエンスルホン酸とメタンスルホン酸の(a) $\Lambda - \sqrt{C}$ プロットと(b) French Roe プロット[文献15]

- (a) ○ : *p*-トルエンスルホン酸(H-PTS) ● : メタンスルホン酸(H-MS)
- (b) AN 中:
- (1) H-PTS ($pK(HA) = 8.01$, $pK(HA_2^-) = -2.90$)
 - (2) H-MS ($pK(HA) = 8.36$, $pK(HA_2^-) = -2.92$)
- PC 中:
- (3) H-PTS ($pK(HA) = 6.38$, $pK(HA_2^-) = -3.23$)
 - (4) H-MS ($pK(HA) = 7.21$, $pK(HA_2^-) = -3.37$)
- MIBK 中:
- (5) H-PTS ($pK(HA) = 6.97$, $pK(HA_2^-) = -2.91$)
 - (6) H-MS ($pK(HA) = 7.30$, $pK(HA_2^-) = -3.03$)

強電解質について別に求めた $\lambda^0(\text{H}^+)$, $\lambda^0(\text{A}^-)$ の値から次式で計算する。

$$\left. \begin{aligned} A_0(\text{HA}) &= \lambda^0(\text{H}^+) + \lambda^0(\text{A}^-) \\ A_0(\text{H} \cdot \text{HA}_2) &= \lambda^0(\text{H}^+) + \lambda^0(\text{HA}_2^-) \\ &\simeq \lambda^0(\text{H}^+) + \frac{1}{2}\lambda^0(\text{A}^-) \end{aligned} \right\} (103)$$

図13に、アセトニトリル、プロピレンカーボネートおよびメチルイソブチルケトン中の p -トルエンスルホン酸とメタンスルホン酸の $A-\sqrt{C}$ プロットと French-Roe プロットを示した。

HA の解離の程度やや大きいときには、(102)式よりも厳密な取り扱いが必要である。すなわち、活量係数 $f_{\pm} \simeq 1$ および $1-\alpha-\alpha_3 \simeq 1$ という近似を行うことはできないし、(101)式も次のように近似を高めなければならない。

$$A \simeq \{(\alpha-\alpha_3)A_0(\text{HA}) + \alpha_3A_0(\text{H} \cdot \text{HA}_2)\} \times \left\{1 - \frac{k(C\alpha)^{1/2}}{A_0(\text{HA})}\right\} \quad (104)$$

k は Onsager 極限式の勾配の絶対値である。(102)式は最終的に次のようになる。

$$\begin{aligned} Y &\equiv \frac{A f_{\pm} \left[C \left(CX + \frac{1}{K(\text{HA}_2^-)} \right) \right]^{1/2}}{X^{1/2} \left\{ 1 - \frac{k(C\alpha)^{1/2}}{A_0(\text{HA})} \right\}} \\ &= A_0(\text{HA}) \left[\frac{K(\text{HA})}{K(\text{HA}_2^-)} \right]^{1/2} \\ &\quad + A_0(\text{H} \cdot \text{HA}_2) [K(\text{HA}) \cdot K(\text{HA}_2^-)]^{1/2} CX \end{aligned} \quad (105)$$

(102)式と同様に、 $Y-CX$ プロットを作成し解析する。ただし、 α および X については次の近似計算を行う。

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{[\text{H}^+]}{C} \simeq \frac{A}{A_0(\text{HA})} \\ X &= 1 - \alpha - \alpha_3 = \frac{[\text{HA}]}{C} \simeq 1 - \alpha = 1 - \frac{A}{A_0(\text{HA})} \\ \log f_{\pm} &= -A \sqrt{C\alpha} \\ &= -\frac{1.8246 \times 10^6}{(DT)^{3/2}} \sqrt{\frac{AC}{A_0(\text{HA})}} \end{aligned} \right\} (106)$$

2.3.7. 電気伝導率の拡張理論

Fuoss と Onsager は、イオンを連続媒体中における有限の大きさをもった剛球体とみなし (charged rigid sphere in a continuum model), イオンの最近接距離 a を導入して電気伝導率に寄与する自由イオンとそうでないイオン対を区別して、幾らか高濃度まで適用できるように極限式を拡張した [文献33, 34]。

まず、1-1型電解質の完全解離系に対しては、

$$A = A_0 - (\alpha A_0 + \beta) \sqrt{C} + EC \log C + JC \quad (107)$$

以下にみるように、 E および J は溶媒の性質と A_0 に

関する項であり、 J は a にも依存している。 E については、

$$\left. \begin{aligned} E &= E_1 A_0 - 2E_2 \\ E_1 &= \frac{2.303 \kappa^2 a^2 b^2}{24 C} \\ E_2 &= \frac{2.303 \kappa a b \beta}{16 C^{1/2}} \\ b &= \frac{e^2}{a D k T} \\ ab &= \frac{16.708 \times 10^{-4}}{DT} \\ \kappa^2 &= \frac{4\pi N e^2}{1000 D k T} (\sum C_i z_i^2) \\ \kappa &= \left(\frac{8\pi N e^2 I}{1000 D k T} \right)^{1/2} \end{aligned} \right\} (108)$$

ここで、 I はイオン強度、 N はアボガドロ定数、 e は電気素量、 z_i はイオンの価数、 k はボルツマン定数、 C はモル濃度、 D は誘電率、 T は絶対温度である。残りの変数 J については、

$$\left. \begin{aligned} J &= \sigma_1 A_0 + \sigma_2 \\ \sigma_1 &= \frac{\kappa^2 a^2 b^2}{12 C} \left(\frac{2b^2 + 2b - 1}{b^3} + 0.9074 + \ln \frac{\kappa a}{C^{1/2}} \right) \\ \sigma_2 &= \alpha \beta + \frac{11\beta \kappa a}{12 C^{1/2}} - \frac{\kappa a b \beta}{8 C^{1/2}} \left(1.0170 + \ln \frac{\kappa a}{C^{1/2}} \right) \end{aligned} \right\} (109)$$

次に、イオン会合系では、

$$\begin{aligned} A &= A_0 - (\alpha A_0 + \beta) \sqrt{C\gamma} \\ &\quad + EC\gamma \log C\gamma + JC\gamma - K_A C\gamma A_{\pm}^2 \end{aligned} \quad (110)$$

A の濃度依存性を解析して A_0 , K_A および a を求める [文献35]。

以上の式は、Fuoss-Onsager の1957年式 (1957 Fuoss-Onsager equation) とよばれている。電気伝導率の拡張理論は、Fuoss と Onsager を含めて、Pitts, Hsia, Justice らによってさらに発展している [文献36]。拡張理論は近似を高めた分だけ現象をうまく説明することができるから、極限式に代って今日では解析の中心となっている。ただし、高精度の測定 (どんなに悪くても $\pm 0.1\%$ までと言われる) が要請されることのほかにも、先述した非対称電解質や三重イオンの生成などを含む系への適用は困難である。幸いなことに、 A_0 や K_A について相対的な議論をする分には、極限式も決して悪い近似ではない。むしろ注意すべきは、どの理論式によっても A_0 はほぼ同一の値が得られるが、 K_A を相互に比較するときには同じ理論式を用いて解析した方がよいということである。とくに K_A が小さい値のときには、同じデータ ($A-\sqrt{C}$) に対して得られる K_A 値が、解析に使う理論式によってかなり大きく変動するからである。

2.4. イオン会合の理論式

2.4.1. Bjerrum 式および Fuoss 式

イオン会合定数は、実験的には前節に述べたようなモル伝導率の濃度依存性を解析する方法で求めることができる。一方、適当なイオン会合の静電モデルに基づいて、イオン会合定数を理論的に見積ることも可能である。いくつか提案されている中で、最も基本的なイオン会合理論を紹介する。

Bjerrum は、イオンの最近接距離 a (陽イオンと陰イオンの結晶半径の和) 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 の理論式を導いた [文献37]。

$$K_B = \frac{4\pi N}{1000} \left(\frac{|z_i z_j| e^2}{DkT} \right)^3 Q(b) \quad (111)$$

ここで、

$$\left. \begin{aligned} Q(b) &= \int_2^b x^{-4} \exp(x) dx \\ b &= \frac{|z_i z_j| e^2}{a D k T} \end{aligned} \right\} \quad (112)$$

ただし、 N はアボガドロ定数、 z_i と z_j はそれぞれのイオンの価数、 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 は、

$$q = \frac{|z_i z_j| e^2}{2 D k T} \quad (113)$$

で表され、中心イオンの周りの対イオンの分布が極小となる距離である。そのとき、イオン間の静電的な相互作用のエネルギー $[-|z_i z_j| e^2 / (qD)]$ は自由イオンの平均

運動エネルギー (average kinetic energy) の2倍 ($2kT$) になっている。(111)式および(112)式に定数項を代入すると、1-1型電解質に対して25℃では、

$$\left. \begin{aligned} K_B &= \frac{1.334 \times 10^6 Q(b)}{D^3} \\ b &= \frac{560.3}{aD} \end{aligned} \right\} \quad (114)$$

となる。 a は、Å 単位で表した最近接距離である。 $Q(b)$ と b の関係を表11に示す。 q の値を実際に計算してみると、25℃の水溶液中、1-1型電解質で $q = 3.58[\text{Å}]$ となる。この理論によれば、イオンの結晶半径または溶媒和半径の和が q を越える場合にはイオン会合は存在しないことになる。

一方、Fuoss は、距離 a において接触しているものだけをイオン対として会合定数 K_F を導いている [文献38]。

$$K_F = \frac{4\pi N a^3}{3000} \exp(b) \quad (115)$$

これらの理論に基づき溶媒 (D) と電解質 (a) が決まれば、ある温度におけるイオン会合定数を K_B または K_F として予測することができる。

2.4.2. 理論値と実測値の比較

電気伝導率法などから実測したイオン会合定数 K_A 値は、理論値 K_B または K_F 値と必ずしも良い一致を示さない。Bjerrum 式および Fuoss 式のいずれも、最近接距離 a の評価法や溶媒を誘電率一定の連続媒体とみなすことなどに問題があるからである。

a に関して言えば、溶媒和によって自由イオンが安定化するときには、 K_A 値を(111)式または(115)式に代入して求めた a の値は結晶イオン半径の和よりも大きくなる傾向を示すであろう。また、ピクリン酸イオンなどの有機イオンでは、イオン-双極子および双極子-双極子相互作用も会合に影響するが、このような静電気力以外の力がイオン会合に関与していれば、理論式から求めた a の値は実際のイオン間の距離よりも小さく見積られることになろう。

次に、誘電率に関する問題というのは、イオン近傍では溶媒分子の配向によって誘電率に変化が生じており、いわゆる bulk の溶媒の誘電率 D (巨視的誘電率) をそのまま使うことには疑問があるということである。このような誘電飽和 (dielectric saturation) といわれる効果を考慮すると、イオン近傍の有効誘電率 (微視的誘電率) は、一般に、 D よりも小さいことが知られている [文献39, 40]。

このように事情は複雑であり、実測値と単純な静電モ

表11 b と Q(b)の値 [文献5], p. 549

$$Q(b) = \int_2^b x^{-4} \exp(x) dx$$

b	Q(b)	b	Q(b)	b	log Q(b)
2.0	0	5	0.771	15	1.97
2.1	0.0440	6	1.041	17	2.59
2.2	0.0843	7	1.42	20	3.59
2.4	0.156	8	2.00	25	5.35
2.6	0.218	9	2.95	30	7.19
2.8	0.274	10	4.63	40	11.01
3.0	0.326	12	13.41	50	14.96
3.5	0.442	14	47.0	60	18.98
4.0	0.550	15	93.0	70	23.05

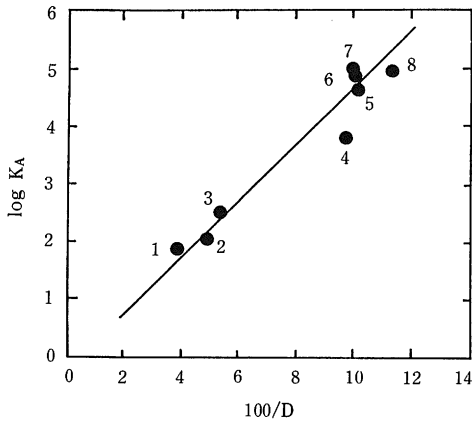


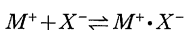
図14 Bu_4NClO_4 の $\log K_A - 1/D$ プロット [文献41]

(1)ベンズニトリル, (2)アセトン, (3)メチルエチルケトン, (4)1,2-ジクロロエタン, (5)1,1-ジクロロエタン, (6)2,2-ジクロロプロパン, (7)0-ジクロロベンゼン, (8)1,2-ジクロロプロパン

デルからの理論値とが一致しないのは当然といえば当然のことである。しかし、逆にいえば、実測値と理論値を比較したり、理論から予想される $\log K_A - 1/D$ プロットの直線性 (Fuoss 式の場合) を検討したりすることは、イオン-溶媒相互作用に関する深い情報を得ることも通じるわけである。

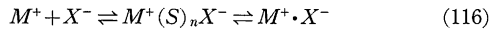
図14は、 Bu_4NClO_4 のイオン会合定数を幾つかの溶媒中で実測し、 $\log K_A$ と $1/D$ の関係をみたものである [文献41]。1,2-ジクロロエタンと1,2-ジクロロプロパンは、明らかに直線からずれている。1,2-ジクロロエタンでは、無極性のトランス形と極性を有するゴーシュ形の間には異性体平衡が存在しており、イオン近傍でゴーシュ形が増えるために有効誘電率が高くなったものと考えられる。1,2-ジクロロプロパンについても同様のことが言える。イス形 (無極性) とポート形 (極性) の平衡が存在する1,4-ジオキサソランについても同じことがあてはまる [文献42]。ただし、有効誘電率は誘電飽和によって減少することの方が一般的であり、このような有効誘電率の増加はむしろ例外である。

イオン対を形成しているイオン間の距離がある幅をもつという Bjerrum の考えは、彼が意図したこととは無関係であるが、ある意味で示唆に富んでいる。電解質 MX のイオン会合定数は、単純に書けば次の平衡に対する平衡定数である。



M^+ と X^- は自由イオンを、 $\text{M}^+ \cdot \text{X}^-$ はイオン対を意味する。この平衡は電荷の分離を伴うから誘電率の影響

をうけるのは当然であるが、溶媒の影響はそれだけにとどまらない。自由イオンの溶媒和の程度、つまりイオン-溶媒相互作用の強さに応じて、イオン対には陽イオンと陰イオンの間に溶媒分子が介在する溶媒介入型 (solvent-separated) のものと、直接両イオンが接触した (contact) ものが存在することも知られている。UV, 可視, IR, Raman, ESR, NMR および超音波など各種のスペクトル法による研究の成果である。したがって実測値 K_A は、



という平衡に対する全会合定数 (over-all ion association constant) ということになる。 (S は溶媒分子で、溶媒介入型イオン対のイオン間にある溶媒分子以外は省略。一般に、 $n = 1$ または 2 。) (116) 式の平衡がどのあたりで安定化するかというのは、まさにイオン-溶媒相互作用のあり方に依存する。また、この平衡は、一般的には濃度の増大と共に右へ移行するから、 K_A の大きさやイオン対の種類について、電気伝導率測定の結果 ($10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 中) とスペクトル法などの結果 ($10^{-1} \sim \text{数 mol dm}^{-3}$ 中) とを比較するようなときに注意を要する [このあたりの事情については、文献43] によくまとめられている]。もちろん、各種の方法論を併用すること自体は、イオン会合についてより詳しく考察するためむしろ望ましいことである。また、電気伝導率測定が希薄溶液中で行われることは、とくに非水溶媒中においては活量係数をより正確に見積れるなど熱力学的に有利な条件であるが、逆にそのような濃度領域では、微量の不純物 (水, 酸, 塩基など) の影響が大きく、しかもそれらを完全に除去することは多くの有機溶媒についてかなり困難であるから、こういった点での注意も必要となろう。

3. 電解質のイオン会合平衡

3.1. イオン会合の陽イオンおよび陰イオン依存性

3.1.1. 溶媒によるイオン会合定数の変化

図15は、臭化テトラブチルアンモニウムのイオン会合定数 (K_A) が溶媒によってどの程度異なるかを、 $\log K_A$ と $1/D$ の関係でみたものである [文献12]。2,2,2-トリフルオロエタノール (TFE) と1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール (HFP) を除いて、他の溶媒中の実測値 K_A と Bjerrum 式による理論値 K_B は全く一致せず、 K_A 値は K_B 値の約10倍に近い大きさになっている。また、アセトン中の K_A 値 ($285 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$)

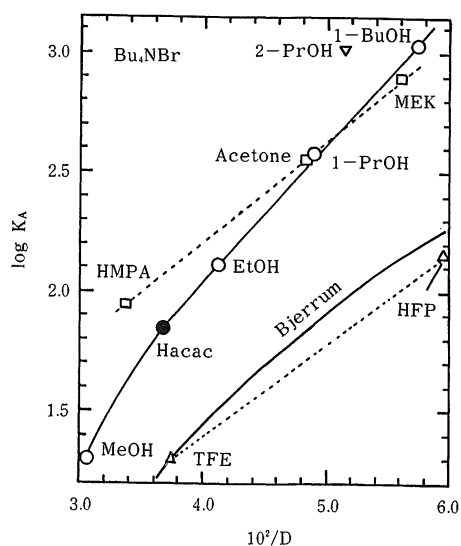


図15 各種溶媒中における Bu_4NBr の $\log K_A$ と $1/D$ の関係[文献12]

TFE : 2,2,2-トリフルオロエタノール
 HFP : 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール
 MEK : メチルエチルケトン
 Hacac : アセチルアセトン[文献14]
 Bjerrum : Bjerrum 式による Bu_4NBr のイオン会合定数の理論値 ($a = 7.5 \text{ \AA}$ のとき)

と誘電率 ($D = 20.7$) とから Bjerrum 式によってイオンの最近接距離 a を計算してみると約 3.5 \AA となり、結晶イオン半径の和の半分程度になってしまう。イオン会合の静電理論が特殊なイオン-溶媒相互作用を考慮せず、溶媒を単に連続媒体とみなしている不備は言うまでもない。それよりも、図15で興味深いのは、非プロトン性溶媒系、アルコール系およびフッ素置換アルコール系に特有な会合パターンがみられることである。また、 β -ジケトンの1つであるアセチルアセトン (Hacac) は、アセトンやメチルエチルケトン (MEK) の系列からそれでアルコール系に入りそうである。

このような溶媒によるイオン-溶媒相互作用の違いを、陽イオンおよび陰イオンに対する溶媒和という観点からながめてみよう。

3.1.2. イオン会合定数の陽イオン依存性

表12はイオン会合定数の陽イオン依存性を種々の溶媒中でみたものである。対陰イオン (counter anion) は各陽イオンに共通とし、さらに溶媒との相互作用による影響を少なくするため、主として、大きくて対称性のよい過塩素酸イオンを選んだ。

表12 イオン会合定数の陽イオン依存性 (25°C)

電解質	Hacac ^{a)}	アセト ン ^{b)}	AN ^{c)}	MeOH ^{a)}	TFE ^{d)}
D=	27.20	20.70	35.95	32.70	26.67
$LiClO_4$	147 (1090)	1680	20	14	[193]
$NaClO_4$	108 (262)	641	21	19	—
$KClO_4$	— (242)	307	28	34	[121]
$CsClO_4$	— (227)	223	35	54	[77]
Me_4NClO_4	— (—)	186	21	60	[29]
Et_4NClO_4	67 (49)	—	14	53	—
Bu_4NClO_4	33 (50)	90	12	53	[22]

D=誘電率, () : トリフルオロメタンスルホン酸塩, [] : 塩化物, Hacac : アセチルアセトン, AN : アセトニトリル, TFE : トリフルオロエタノール
 a) 文献 14), b) 文献 16), 44), 45), c) 文献 46), d) 文献 47).

アセトン、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、イオン会合定数は陽イオンの結晶半径の増大と共に、 $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+ > Me_4N^+ > Et_4N^+ > Bu_4N^+$ の順に単調に減少し、単純なイオン会合理論から予測される傾向と一致している。一方、アセトニトリルやメタノール中におけるイオン会合定数の陽イオン依存性はやや複雑である。これらの溶媒中でのイオン会合定数は、会合理論の予測とは逆に、 $Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+$ と増加するが、その後、結晶半径が Cs^+ または Me_4N^+ の大きさを越えるあたりから減少している。

このようにイオン会合定数の陽イオン依存性が溶媒によって相違する現象は、次のように説明することができる。アセトニトリルやメタノール中では、陽イオンと溶媒との比較的強い相互作用によって小さな陽イオンほど強く溶媒和されており、イオン会合における実効的なイオン半径もより大きくなっていると考えられる。それに対して、アセトンやアセチルアセトン、トリフルオロエタノール中では、溶媒の塩基性が小さく陽イオンとの強い相互作用に欠けるため、相対的には“裸”に近い陽イオンが対陰イオンと会合する。また、結晶半径が大きくなって Cs^+ や Me_4N^+ の大きさを越えると、イオンの溶媒和は最早それほど重要ではなくなり、いずれの溶媒中でも結晶半径の増加と共にイオン会合定数は、減少する。

これらの結果から、定性的には、イオン対の種類も推測できそうである。たとえば、 $LiClO_4$ と $NaClO_4$ の

K_A 値から Bjerrum 式によって a を見積ると、それぞれ、アセトン中で 2.4, 2.8 Å, アセチルアセトン中では 2.5, 2.8 Å となり、結晶半径の和(3.00, 3.35 Å)よりも小さい値が得られる。bulk の誘電率を使っているために厳密さに欠けるが、定性的には Li^+ , Na^+ とともに“裸”に近いであろう。いずれにしても、アセトンやアセチルアセトン、トリフルオロエタノール中ではアルカリ金属塩のイオン対は接触しやすく、アセトニトリルやメタノール中では溶媒介入型をとりやすいと言ってよい。

3.1.3. イオン会合定数の陰イオン依存性

次に、イオン会合定数の陰イオン依存性をみてみよう(図16)。共通の陽イオンとしては、溶媒による影響が小さいと考えられる Bu_4N^+ をとり、陰イオンを Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- と変化させた。

アセトン中のイオン会合定数は、陽イオン依存性の場合と同様に、陰イオンの結晶半径の増大と共に、 $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{ClO}_4^-$ の順に減少している。このことから、陰イオンに対するアセトンの溶媒和は、陽イオンに対する溶媒和と同様に、それほど強いものではないことがわかる(アセトンが非プロトン性溶媒であることを考えれば、陰イオンに対する溶媒和の方がより弱いことは明らかである)。

1-プロパノールの誘電率 ($D = 20.33$) はアセトン

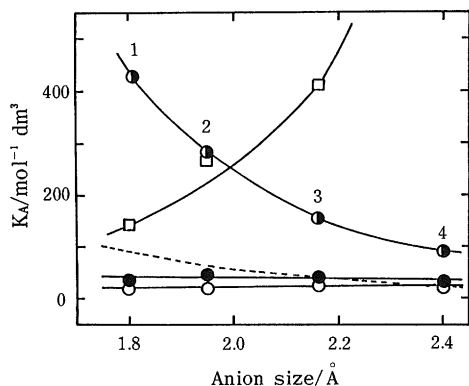


図16 テトラブチルアンモニウム塩のイオン会合定数の陰イオン依存性 (25°C)

(1) : Cl^- , (2) : Br^- , (3) : I^- , (4) : ClO_4^- , (●) : アセトン[文献16], (□) : 1-PrOH[文献48], (●) : アセチルアセトン[文献14], (○) : トリフルオロエタノール[文献47].

(……) : アセチルアセトンおよびトリフルオロエタノール中におけるイオン会合定数の予測値 (a の値をアセトン中と同じとしたときの Bjerrum 式による計算値)

($D = 20.70$) とほぼ等しいが、イオン会合定数の陰イオン依存性はこれらの溶媒中で対照的である。1-プロパノール中のイオン会合定数がアセトン中とは逆に、 $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ と増加しているのは、基本的には、アルコール性水酸基の水素結合供与性によって Cl^- のように小さな陰イオンほど強い水素結合をうけた結果である。しかし、それだけでは、 Bu_4NClO_4 のイオン会合定数が1-プロパノール中 ($K_A = 769$) でアセトン中 ($K_A = 90$) の8倍以上にもなっている理由を説明することはできない。このことについては、次の3.2節で考察を加えよう。

一方、トリフルオロエタノールとアセチルアセトンは誘電率のほぼ等しい溶媒 ($D \approx 27$, 表12参照) であるが、これらの溶媒中では、イオン会合定数の陰イオン依存性はほとんどみられない。このことについてもう少し詳しく考えてみよう。まず、アセトン中のイオン会合定数(実測値)を Bjerrum 式に代入してイオンの最近接距離 a を計算してみる。 a の値は、 Bu_4NCl , $-\text{Br}$, $-\text{I}$, および $-\text{ClO}_4$ に対してそれぞれ、3.1 (結晶半径の和は6.74), 3.5(6.89), 4.6(7.10) および6.6(7.44) Å である。アセトン中におけるこれらのイオン対はほとんど接触型であろう。イオン会合定数の陰イオン依存性もそのことを示している。次に、溶媒がアセトンからトリフルオロエタノールまたはアセチルアセトンに変化しても、イオン-溶媒相互作用の仕方は変わらないものとしよう。そうであれば、各イオン対に対する a の値は変化せず、溶媒の誘電率のみが20.70から約27へと高くなることの効果がイオン会合定数に反映するはずである。このときのイオン会合定数を Bjerrum 式によって予測すると、図16に破線で示したようになる。トリフルオロエ

表13 アセトニトリル (AN) から溶媒 S への溶媒間移行活量係数 $\log \gamma_i(\text{AN} \rightarrow \text{S})$ の値 [文献49]

イオン	AN	H ₂ O	EtOH	トリフルオロエタノール
Ag^+	0	3.0	4.4	12.4
K^+	0	-3.2	1.0	4.6
Cl^-	0	-6.4	-3.5	-8.4
Br^-	0	-3.9	-1.5	-5.9
I^-	0	-1.5	0.2	-3.5

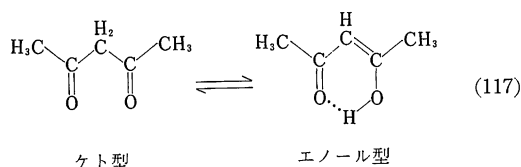
$\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(i : \text{AN} \rightarrow \text{S}) [\text{kcal mol}^{-1}] = 1.364 \log \gamma_i(\text{AN} \rightarrow \text{S})$
 $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}$ は、AN から S への溶媒間自由エネルギーである。この値は、AN 中における各イオンの溶媒和エネルギーを 0 としたときの各溶媒 S 中における各イオン i の溶媒和エネルギーに相当する。 $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}$ が負になるほど、イオンは強い溶媒和を受けていることを示す。

タノールおよびアセチルアセトン中のイオン会合定数(実測値)は、陰イオンの結晶半径が小さくなるほど破線の前測値からはずれて、相対的に小さくなっている。このことは、これらの溶媒が、アセトンとは異なり小さな陰イオンに対してかなり強い溶媒和を与える(したがって、これらのイオン対は主として溶媒介入型となる)ことを示唆するものである。

トリフルオロエタノールについては、電子吸引性の強いトリフルオロメチル基(CF₃-)が存在するため水酸基の水素原子上における正電荷の局在が強められ、溶媒の電子対受容性(酸性、水素結合供与性)はエタノールよりも強くなっている。したがって、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。CF₃-基の存在は、同時に水酸基の酸素原子上の負電荷密度を減少させるから、溶媒の電子対供与性(塩基性)はエタノールよりも弱くなるのであろう。そのことは、すでに、イオン会合定数の陽イオン依存性で

みた通りである。参考として、アセトニトリルを基準溶媒に選び、水エタノール、およびトリフルオロエタノール中における幾つかのイオンの溶媒和エネルギーを、表13に比較しておこう。トリフルオロエタノール中のCl⁻、Br⁻およびI⁻は、エネルギー的に水中よりも安定であることが示されている。

アセチルアセトンについては、よく知られているように、次のケト-エノール平衡が存在する。



純溶媒中では約80%がエノール型である[文献50]。図15および図16にみられるアセチルアセトンの陰イオンに対する溶媒和は、エノール型構造によるアセチルアセトンの水素結合供与性のあらわれであろう[文献14, 51]。関連して、図17に、アセチルアセトンおよびケトン類中におけるテトラブチルアンモニウム塩のlog K_A-1/Dプロットを示す。陰イオンが小さいとき、アセチルアセトン中のイオン会合定数は、他のケトン類を結ぶ直線からずれてくるのがわかる。ただし、エノール型は分子内に水素結合を形成しているので、アセチルアセトン分子の大きさによる立体障害効果ともあわせて、アセチルアセトンの陰イオンに対する水素結合供与性はアルコールなどと比較してかなり弱いと考えられる。

3.1.4. 無限希釈におけるモル伝導率とイオン会合

各種溶媒中の陽イオンおよび陰イオンのWalden積(λ⁰η)と結晶半径(r_x)の関係を図18に示した。図にも明らかなように、すでにみたような溶媒と陽イオンの相互作用の相違にもかかわらず、陽イオンのWalden積(1~8)は同一のパターンを示している。単純に言って、これは、どのような溶媒であれ分子内に陽イオンと相互作用する負電荷の局在化はかなり明確に生じており、イオン-イオン間の相互作用が無視できる無限希釈においては、より小さい陽イオンほどより有効に溶媒和されているからである。有限濃度における実際のイオン会合では、イオン-溶媒相互作用の強弱に応じて溶媒分子が排除され、イオン会合定数の陽イオン依存性に違いが生じる。また、この溶媒和によって、アルカリ金属イオン(5~8)の挙動がStokesの法則からずれていく様子も定性的には説明できる。

一方、陰イオンに溶媒和とできる正電荷が局在している

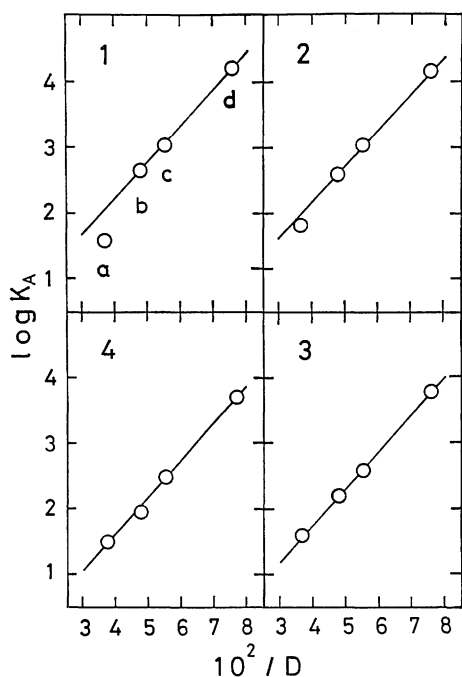


図17 アセチルアセトンおよびケトン類中、テトラブチルアンモニウム塩のlog K_A-1/Dプロット(25°C)[文献14]

- (1) : Bu₄NCl, (2) : Bu₄NBr, (3) : Bu₄NI,
 (4) : Bu₄NClO₄,
 (a) : アセチルアセトン,
 (b) : アセトン[文献16],
 (c) : メチルエチルケトン[Bu₄NBr と Bu₄NI は文献52), Bu₄NClO₄ は文献53) より引用],
 (d) : メチルイソブチルケトン

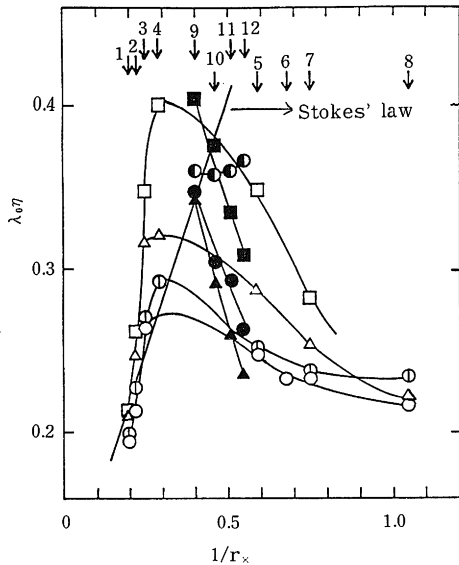


図18 各種溶媒中の Walden 積 ($\lambda_0\eta$) と結晶イオン半径 (r_x) の関係 (25°C) [文献14]

- 陽イオン：○；アセチルアセトン，
 ①；アセトン[文献16]，
 △；エタノール[文献48, 54, 55]
 □；トリフルオロエタノール[文献47]
 陰イオン：●；アセチルアセトン，②；アセトン，
 ▲；エタノール，
 ■；トリフルオロエタノール
 1：Bu₄N⁺， 2：Pr₄N⁺， 3：Et₃N⁺， 4：Me₄N⁺， 5：Cs⁺，
 6：Rb⁺， 7：K⁺， 8：Na⁺， 9：ClO₄⁻， 10：I⁻， 11：Br⁻，
 12：Cl⁻。

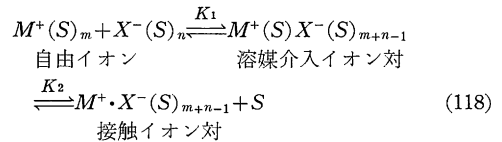
かどうかは、一般に溶媒がプロトン性か非プロトン性かということによってはっきり区別されるので、Walden 積にも違いがあらわれる (9~12)。エタノール、トリフルオロエタノールおよびアセチルアセトン中では、イオンが大きくなるにつれて、Walden 積も Cl⁻<Br⁻<I⁻<ClO₄⁻ と増加しており、小さな陰イオンほど強く溶媒和されていることを示している。アセトン中ではこれと逆の関係がみられ、さらに陰イオンの Walden 積の方が陽イオンの Walden 積よりはるかに大きいことからわかるように、アセトンは陰イオンに対してあまり有効な溶媒和を示していない。なお、無限希釈におけるイオンの移動度については、Kay [文献12] や Spiro [文献13] らの総説が参考となる。

3.2. 溶媒介入イオン対と接触イオン対

前節において、1-プロパノール中における Bu₄NX (X

= Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻) のイオン会合定数 K_A の陰イオン依存性は陰イオンの溶媒和からの予想通りであるが、 K_A 値の大きさそのものは陰イオンの結晶半径の増加と共に極端に大きくなることを述べた (図16)。これと同様の傾向は他のアルコール中でもみられる。アルコールは、水素結合による会合のため実際の実験的双極子モーメントが気相中の値よりも大きくなり、同程度の双極子モーメントをもつ非会合性溶媒に比べて高い誘電率 D をもっている。イオン近傍では、水素結合が切断され、誘電飽和によって D は減少する。この効果による K_A の増加は小さなイオンほど大きいと考えられるが、実際には逆の現象がみられる。それを打消して余りある溶媒和による安定化が、Cl⁻ などの小さな陰イオンに関して存在するというのであろう。しかし、I⁻ や ClO₄⁻ のように大きなイオンについては、溶媒の水素結合による安定化は確かに少ないであろうが、誘電飽和による D の減少もそれだけ小さいと考えられるから、この効果だけで K_A の大きさを説明するには無理がある。このことから、アセトン中と同程度の K_A 値が期待されるからである。

これについて、Evans らは、超音波吸収の結果 [文献56, 57] から次に記すようなイオン対生成機構で説明した [文献12, 58, 59]。S は溶媒を表し、イオン対の種類は前にみた通りである。



測定された K_A は、各過程を含むいわゆる over-all の全会合定数であり、

$$K_A = \frac{[M^+(S)X^-] + [M^+ \cdot X^-]}{[M^+][X^-]f_{\pm}^2} = K_1 \left(1 + \frac{K_2}{[S]} \right) \tag{119}$$

で示される。 K_1, K_2 がある程度の大きさをもつとき、 K_A は非常に大きい値となる。

さて、 K_1 の値を Bjerrum 式より計算し、これと実測値 K_A とから求めた各アルコール中の K_2 値を表14に示した。溶媒和した自由イオンの最近接距離 a はこれらの系では 8~12 Å 程度になるが、この範囲では a による K_1 の変動は比較的小さい。たとえば、1-プロパノール中で Bu₄NX の K_1 は 55±3 でほぼ一定となる。また、誘電率 D の減少と共に K_1 は、EtOH<1-PrOH<2-PrOH<1-BuOH の順に少しずつ増加するが、 K_A の増加の方は非常に大きい (図15参照)。一方、 K_2 の値は各アルコール中で、Cl⁻<Br⁻<I⁻<ClO₄⁻ と増加している。これは、大きなイオンほどアルコールの水素

表14 アルコール中における Bu_4NX の K_2 値(25°C) [文献12]

電解質	EtOH	1-PrOH	2-PrOH	1-BuOH
D=	24.55	20.33	19.41	17.51
Bu_4NCl	11	21	104	45
Bu_4NBr	46	51	150	68
Bu_4NI	85	91	231	106
Bu_4NClO_4	-	188	373	211
酸性度 $Ke^{a)}$	1.0	0.5	0.08	0.6

a) $Ke = [A^-] / \{[HA][2-PrO^-]\}$ 4-ニトロジフェニルアミンを用いて、各アルコール(HA)の Ke を求めた。2-PrOHの $Ke=0.08$ は定義により固定[文献 60]。

結合による溶媒和をうけにくく、容易に脱溶媒和して接触イオン対になりやすいことを示している。また、表14にはアルコールの酸性度 [文献60] も示したが、酸性度が小さくなると陰イオンに対する水素結合供与性は弱まり接触イオン対ができやすくなっている。その典型例は2-プロパノールで、アルコール系の $\log K_A-1/D$ プロットからも著しくずれている (図15参照)。

このようなイオン会合機構によって、1-プロパノールをはじめとするアルコール中のイオン会合定数の大きさと陰イオン依存性が説明された。しかし、 ClO_4^- のように大きな陰イオンが関与する場合には、他にも考慮すべき要因がありそうである。アセトンのような非プロトン性溶媒中と、1-プロパノールのようなプロトン性溶媒中での陰イオンの安定性の違いである。 Cl^- や Br^- などの小さな陰イオンは、強い水素結合受容体であるため、プロトン性溶媒中の方がはるかに安定である。それに対して、 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、London 力などの分散力によって、極性非プロトン性溶媒中の方がむしろ安定に存在できるということが知られている。同様のことが、 Bu_4N^+ や Ph_4As^+ のような大きな陽イオンについても成立している。プロトン性溶媒の構造性との関連などについては、前報 [文献61] を参照されたい。

溶媒介入イオン対と接触イオン対の平衡については、Smid らの詳細な報告がある [文献39, 43, 62]。彼らは、ジオキサン、トルエン、テトラヒドロフラン (THF)、ピリジン、ジメチルスルホキシド (DMSO) 等の各種溶媒中で、9-フルオレニルカルバニオンとアルカリ金属イオンの間のイオン対生成を、UV スペクトルや電気伝導率法などで検討し次の結論を得た。

- 1) 溶媒介入イオン対は極性の大きい溶媒 (DMSO, ピリジン, THF) 中でできやすい。これは、一般的には、陽イオンおよび陰イオンの両方に強く溶媒和するか、どうかに極めて強く溶媒和する溶媒中では、イオン対は溶媒介入型をとりやすいということである。逆に、陽イオンおよび陰イオンに対する溶媒和がともに弱ければ、イオン対は接触しやすくなることとなる。
- 2) 同じ溶媒中での溶媒介入イオン対のできやすさは、 $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$ である。これは、結晶半径の小さい陽イオンほど強く溶媒和され、結晶半径が大きくなるにつれて溶媒和は弱まり脱溶媒和して接触イオン対になりやすいということを示している。陰イオンについても成立することは、アルコール中でみた通りである。
- 3) 溶媒介入イオン対は低温の方ができやすい。温度が高くなって熱運動が激しくなるほどイオン対は接触型になりやすいと言える。

以上述べてきたように、イオン会合平衡は一般に溶媒介入イオン対と接触イオン対の間の平衡を含んでおり、どのようなイオン対の生成が支配的となるかは、イオン-溶媒相互作用の強さに大きく影響される。また、その結果として、イオン会合定数の陽イオンおよび陰イオン依存性にも溶媒による著しい相違が生じることになる。

3.3. 溶媒の性質とイオン会合

どのような溶媒が、いかなるイオン会合のパターンを示すか、そのことについてまとめておこう。一般に、プロトン性溶媒は陽イオンおよび陰イオンの両方に溶媒和することができる。それに対して、極性非プロトン性溶媒は、主として陽イオンにのみ溶媒和しやすいといえる。しかし、プロトン性溶媒の中でも、フッ素置換されたアルコールはもとのアルコールとは異なったイオン会合のパターンを示した。また、極性非プロトン性溶媒の中でも、アセトン中とアセトニトリル中においてイオン会合定数の陽イオン依存性は対照的であった。このように、イオン会合の仕方はやや複雑にみえる。Kay らによれば、図19に示したように、一般的に言ってイオン-溶媒相互作用に応じた4種のイオン会合パターンが存在する [文献12]。次の(1)から(4)である。

- (1) 「中性」(neutral) 溶媒—酸性および塩基性が極めて弱く、陽イオンにも陰イオンにも強い溶媒和を示さない。したがって、すでに述べた通り、会合は

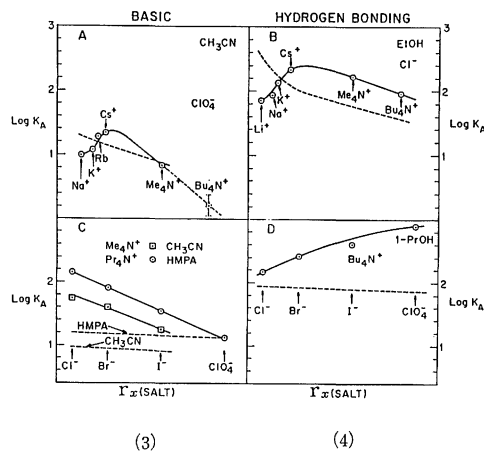
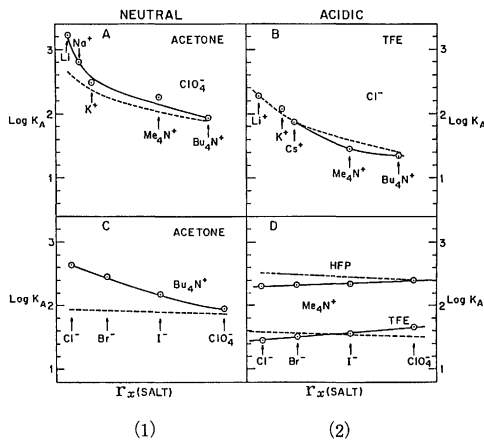


図19 溶媒によるイオン会合の典型的パターン[文献12]
 A, B : イオン会合定数 (K_A) の陽イオン依存性 (陰イオン共通)
 C, D : イオン会合定数の陰イオン依存性 (陽イオン共通)
 r_x : 陽イオンおよび陰イオンの結晶半径の和 (相対尺度)

(.....) : Bjerrum 式による理論値 K_B
 TFE : トリフルオロエタノール,
 HFP : ヘキサフルオロプロパノール
 HMPA : ヘキサメチルホスホルトリアミド

相対的に裸に近いイオン間の静電引力に基づいているので、陽イオンおよび陰イオンの結晶半径 (r_x) の増大と共にイオン会合定数 K_A は単調に減少する [図19(1)]。アセトン代表として示したが、他に、ニトロベンゼン、ニトロメタン、メチルエチルケトン、1,2-ジクロロエタンなどがある。

(2) 「酸性」(acidic) 溶媒—酸性が強く陰イオンに対する溶媒和は非常に強いが、陽イオンに対する溶媒

和は弱い。典型例は、フッ素置換アルコールで、 CF_3 -基などの強い電子吸引性基の効果といえる。図19(2)に示したように、陽イオン依存性は(1)と同じ傾向になるが、陰イオン依存性は全く違ったパターンをとる。このとき、陰イオンは強く溶媒和されているので、陰イオンの大きさとしては結晶半径でなく溶媒和半径の方が重要となっている。ただし、溶媒分子がかなり大きいので、イオン会合における陰イオンの大きさにはそれほど大きな違いはみられない。アセチルアセトンも、酸性は幾分弱いが、ここに分類されよう。なお、 SO_2 , H_2SO_4 , CF_3COOH などこの分類に入るが、これらの系では厳密な解析は行われていない。

(3) 「塩基性」(basic) 溶媒—溶媒分子の孤立電子対によって陽イオンには強く溶媒和するが、陰イオンの溶媒和は弱い。図19(3)に示したように、 K_A の陰イオン依存性は、ともに非プロトン性である(1)と一致している。一方、 K_A の陽イオン依存性については、イオンの溶媒和の効果が顕著にあらわれ、(1)および(2)と対照的である。アルカリ金属塩について、 K_A は陽イオンの r_x の増大と共に大きくなるが、これは小さな陽イオンほど強く溶媒和されているからである。溶媒としては、ヘキサメチルホスホルトリアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリルなどが含まれる。ただし、前三者の塩基性は非常に強く、多くの1-1型電解質は完全解離してしまうが、 K_A が非常に小さくなることが多い。

(4) 「水素結合性」(hydrogen bonding) 溶媒—アルコールに代表されるように、陽イオンにも陰イオンにも強く溶媒和する。したがって、 K_A の陽イオン依存性は(3)と、陰イオン依存性は(2)と同じパターンをとる。

次に、イオン会合定数の実測値 K_A と Bjerrum 式による理論値 K_B を比較してみよう。まず、 $K_A \approx K_B$ となるのは、 K_B を導いた前提が満足されるような場合、つまり r_x が大きいか、または溶媒の酸性・塩基性が弱くてイオン—溶媒相互作用が無視できるような系である。図19(1) A と C および(3) C で r_x が大きくなったとき、および(2) B にあてはまる。次に、 $K_A < K_B$ となるのは、イオン—溶媒相互作用が極めて強い場合である。そのような系ではイオン対は主として溶媒介入型であり、イオンの最近接距離は、溶媒和が関与するので K_B の計算に用いた r_x の和よりも大きくなっている。図19(2) D, (3) A および(4) A で r_x が小さいときに

表15 Kolthoff による溶媒の分類 [文献63, 64]

分類	誘電率 ^{a)}	酸性 ^{b)}	塩基性 ^{c)}	例	
●両性溶媒 (amphiprotic)					
中性 (neutral)	1 a	+	+	+	水、メタノール、エチレングリコール
	1 b	-	+	+	t-ブチルアルコール、シクロヘキサノール
.....					
プロトン供与性 (protogenic)	2 a	+	++	±	硫酸、フッ化水素、ギ酸
	2 b	-	++	±	酢酸
.....					
親プロトン性 (protophilic)	3 a	+	±	++	N-メチルアセトアミド、ホルムアミド、DMSO*
	3 b	-	±	++	エチレンジアミン、アンモニア
.....					
●非プロトン性溶媒 (aprotic)					
極性 (dipolar)					
親プロトン性	4 a	+	-(±)	+	HMPA、DMSO*、DMF
	4 b	-	-	++(+)	ピリジン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン
疎プロトン性 (protophobic)	5 a	+	-(±)	-	AN、PC、アセトン、ニトロメタン、スルホラン
	5 b	-	-	-	メチルソプチルケトン、メチルエチルケトン
.....					
不活性 (inert)	5 c	-	-	-	鎖状炭化水素、ベンゼン、四塩化炭素

グループ1,2は強い水素結合供与体である。4は塩基性が強く、陽イオンに溶媒和しやすいが、酸性は弱いので陰イオンは溶媒和されにくい。5aと5bは塩基性が弱い。DMSO:ジメチルスルホキシド、HMPA:ヘキサメチルホスホルトリアミド、DMF:ジメチルホルムアミド、AN:アセトニトリル、PC:プロピレンカーボネート。

a) 誘電率は、20以上を+、20以下を-とした。

b) 酸性、塩基性の基準は水である。水よりはるかに強い場合は++、かなり弱いものは±、酸、塩基的な性質をほとんど示さないものは-とした。

* DMSOは $pK_s=33$ (K_s は溶媒のイオン積)であり、DMSOのナトリウム塩(ナトリウムリイイト、 $CH_3SOCH_2^-Na^+$)が安定に存在するという点では両性溶媒といえる。しかし、DMSOの酸性は非常に弱く、ふつう非プロトン性、親プロトン性溶媒(4a)に分類される。このように、3と4の区別にはなおあいまいさが残るが、関連して陽イオンおよび陰イオンの溶媒和がこれらの溶媒中で似通っていることは興味深い。

相当する。最後に、 $K_A > K_B$ となるのはふつうによくみられる現象で、イオン会合理論の不備の反映とも言える。誘電飽和による有効誘電率の変化や、アルコール中でみたようなイオン対の生成機構などによって解釈されるが、必ずしも完全に解明されているわけではない。また、このような系でイオン対は接触型をとりやすいであろう。

最後に、Kayらのこのような会合パターンによる溶媒の分類(1)~(4)と、表15に示したKolthoffの分類

[文献63, 64] (" " で示す)とを比較しておこう。明らかに、(1)と(3)は“極性非プロトン性溶媒”であり、そのうち(1)は“疎プロトン性”で、(3)は“親プロトン性”ということになる。また、(2)と(4)は“両性溶媒”で、(2)は“プロトン供与性”、(4)は“中性”である。溶媒の酸-塩基的性質と陽イオンおよび陰イオンの溶媒和との関連性を考えれば、両者の分類は当然のことながらほぼ対応していると言ってよい。ただし、例外はアセトニトリルである。Kolthoffの分類ではアセトニトリル

は“疎プロトン性”であり、酸-塩基平衡などの観点からはケトン類と共に“親プロトン性”とは明確に区別される。また、塩基性の尺度としての溶媒のドナー数も、アセトニトリルはアセトンよりも小さい。それにもかかわらず、イオン会合のパターンからは、アセトニトリルは(3)に分類されている。いずれにしても、これは溶液化学の複雑な側面のあらわれであって、1つの尺度、1つの分類から全ての現象を説明できるほどイオン-溶媒相互作用は単純ではないということにもなる。

そのような例を他にも挙げれば、たとえば、トリフルオロエタノール中での K_A の陰イオン依存性を Bu_4NX や Me_4NX の代りに KX でみると、 $KCl(K_A = 121) > KBr(81) > KI(72)$ となり、これまでの議論と全く逆になる [文献47]。また、ジメチルホルムアミド中での K_A の陽イオン依存性をアルカリ金属の p -トルエンスルホン酸塩やメタンスルホン酸塩でみると、 $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ となり、図19(3) A のパターンとはならない [文献31]。一般に、対イオンの溶媒和が弱く活性が高いと、イオン対は接触しやすくなる。そのような場合には、一連の陽イオンまたは陰イオンの r_X の変化と K_A の変化とが対応するようになり、個々の陽イオンや陰イオンの溶媒和の違いは隠れてしまうことになる。したがって、今までみたように、 K_A の陽イオンおよび陰イオン性依存性を調べるときには、共通の対イオンとしてできるだけ大きくて対称性のよいもの、つまり R_4N^+ や ClO_4^- などを用いるのである。これと関連して、このような会合パターンによる溶媒の分類は、イオン-イオンおよびイオン-溶媒相互作用の中で主として静電的なものに注目した結果であるということに注意しなければならない。イオンや溶媒の双極子が複雑に関与したり、イオンを含めて溶質間に特殊な水素結合が形成されたり、さらにイオン-溶媒間に配位結合が生じたりする場合には、事情はもっと複雑になるであろう。

3.4. 混合溶媒中のイオン会合

これまで述べてきたように、純溶媒中のイオン-溶媒相互作用にはイオンや溶媒の種類によって著しい相違がみられた。それでは、このように性質の異なる溶媒同志からなる混合溶媒中では、イオン-溶媒相互作用にどのような変化が生じるであろうか。

混合溶媒を用いる利点の1つは、系の巨視的性質である誘電率 D や粘度 η を連続して変化させることができるということである。したがって、混合溶媒を用いれば、イオン会合やイオンの移動度などについてより詳し

く検討できることになろう。ただし、混合溶媒としては極性溶媒同志または極性溶媒と無極性溶媒との組み合わせが中心となり、新たに溶媒-溶媒間の相互作用が加わる。そのため、溶媒の混合が理想的でないときには、 D や η が溶媒組成と共に複雑に変化することもある。また、混合溶媒中のイオン-溶媒相互作用が、このような D や η の変化から予想される方向と全く逆向きに変化するということがしばしば観察されることである。これは、あるイオンが特定の溶媒成分と強い相互作用を示し、そのイオンの回りに一方の溶媒分子が集中してイオン近傍での微視的な溶媒組成が混合溶媒の巨視的組成と全く異なっているような場合である。このような混合溶媒中における特殊なイオン-溶媒相互作用は、イオンの選択的溶媒和 (selective solvation) とよばれ混合溶媒系の興味ある現象である。このとき、イオン近傍の微視的な D や η は、混合溶媒の巨視的性質とは当然異なっているであろう。

このように、混合溶媒の使用は、事態を一層複雑にする危険性をもっている。しかし、逆に、純溶媒中のイオン-溶媒相互作用についてより深い知見が得られる可能性もあるわけで、事実、この分野における研究は膨大な数に達している。また、混合溶媒中においても、 K_A や $\lambda^0\eta$ はイオン-溶媒相互作用を理解するための重要な指標であり、電気伝導率法の果す役割りは大きいと言える。ここでは若干の研究例の紹介にとどめるが、詳細なデータ集 [文献65] や総説 [文献66] は参考となろう。

混合溶媒系で比較的簡単な場合は、極性溶媒に無極性溶媒を加えた系である。Fuoss らは [文献67]、アセトニトリルやニトロベンゼン (NB) と四塩化炭素 CCl_4 の混合溶媒中 ($D = 10 \sim 35$) で R_4N-BPh_4 、 $-Pic$ (ピクリン酸塩)、 $-NO_3$ などの K_A を測定し、それぞれの電解質について $\log K_A - 1/D$ プロットが直線となること、またその直線の傾きから求めたイオンの最近接距離は、イオンが移動する際の溶媒分子の双極子の配向と緩和に基づく効果を補正した [文献18] Stokes 半径の和に相当すること、つまり実際のイオン会合が静電モデルとほぼ一致することを示した。アセトニトリルやニトロベンゼンに四塩化炭素を加えていくと、 $D \cdot \eta$ および密度など混合溶媒の性質は単調に変化しており、混合に伴う溶媒-溶媒間相互作用も比較的小さいと考えられる。したがって、このような系では、アセトニトリルやニトロベンゼンの“極性”は四塩化炭素の添加によって単純に“希釈”されていくと言えよう。

一方、極性溶媒-無極性溶媒混合系でも、ニトロベン

ゼン, エタノールおよびメタノールと四塩化炭素との混合溶媒中における Bu_4NBr のイオン会合挙動はやや複雑である [文献68]。これら3種類の混合系では $\log K_A - 1/D$ プロットは3本の平行な直線となり, その傾きから求めたイオンの最近距離 ($a = 5.45 \text{ \AA}$) は λ^0 から求めた値や Fuoss-Onsager 1957 年式-(110)式-の J 項から求めた値とほぼ一致した。このように同じ a の値をもちながら, D が等しい混合溶媒中の Bu_4NBr の K_A は, $NB \rightarrow EtOH \rightarrow MeOH-CCl_4$ 系の順に減少したのである。この結果は定性的には Br^- に対する溶媒和能力が, $NB < EtOH < MeOH$ の順に増加することと一致するが, K_A が最も小さい $MeOH-CCl_4$ 系においても, K_A は Fuoss 式-(115)式-からの理論値 K_F より大きいという問題が残った。このような静電モデルからのずれに対する解釈として, Fuoss らは (115) 式を次のように修正した。

$$K'_F = \frac{4\pi Na^3}{3000} \exp\left(b - \frac{E_S}{kT}\right) \quad (120)$$

ここで E_S はイオン-溶媒間およびイオン対-溶媒間の相互作用のエネルギー差であり, Gilkerson [文献69] が提案したものである。すなわち, a と D が等しい系でも, E_S 項に差があれば K_A は等しくないということである。(120) 式は, 溶媒や有機イオンの双極子がイオン会合に関与するような系に適用される。以上の議論に関与して, Bu_4NBr の K_A はニトロベンゼン中で $56 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ であるが, メタノールやニトロメタン中ではほぼ完全解離している [文献70]。(ニトロベンゼン, メタノールおよびニトロメタンの誘電率はいずれもほぼ等しい。) メタノールの場合には, Br^- に対する水素結合による溶媒和が強いことで説明されるが, ニトロベンゼンとニトロメタンの Br^- に対する溶媒和能力が大きく異なるとは考えられない。これについて Hyne は, ニトロベンゼンの双極子がサイズのはほぼ等しいイオン対 $Bu_4N^+ \cdot Br^-$ を安定化するからだという興味深い解釈をしている [文献39・42]。結局, (120) 式における E_S 項の差に帰着させられることになる。

プロトン性溶媒の溶媒分子は, 分子間水素結合によって二量体 [ダイマー] (dimer) などを形成している。これに無極性溶媒や非プロトン性溶媒を加えていくと, プロトン性溶媒分子間の水素結合が切断され液体構造が破壊されて単量体 [モノマー] (monomer) が生成し, 活発になった溶媒分子は双極子相互作用や水素結合供与性によってイオンに選択的に溶媒和することがある。たとえば, 水, メタノール, アセトニトリルおよび p -ニトロアニリン (PNA) とジオキサンとの等誘電率 ($D \approx$

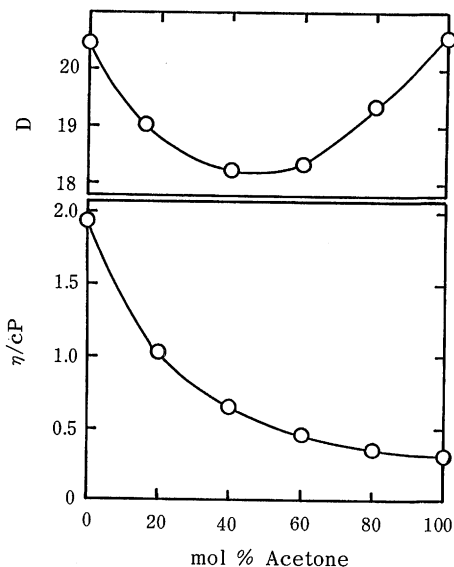


図20 1-プロパノール-アセトン混合系の誘電率 (D) と粘度 (η) (25°C) [文献16]

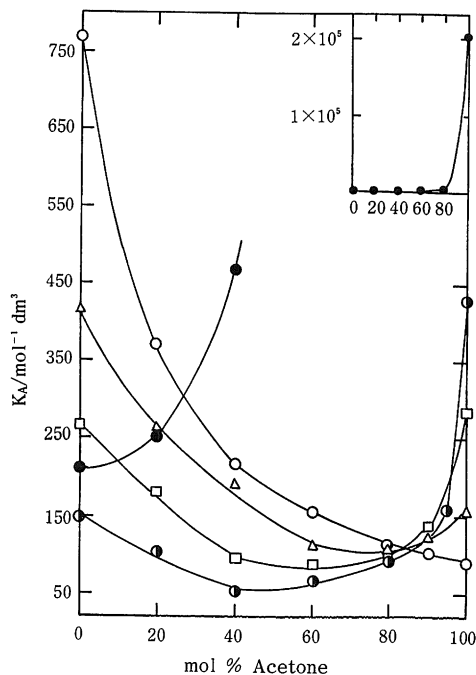


図21 1-プロパノール-アセトン系のイオン会合定数 (K_A) の変化 (25°C) [文献16]
 (○) : Bu_4NClO_4 , (△) : Bu_4NI , (□) : Bu_4NBr ,
 (●) : Bu_4NCl , (●) : $LiCl$

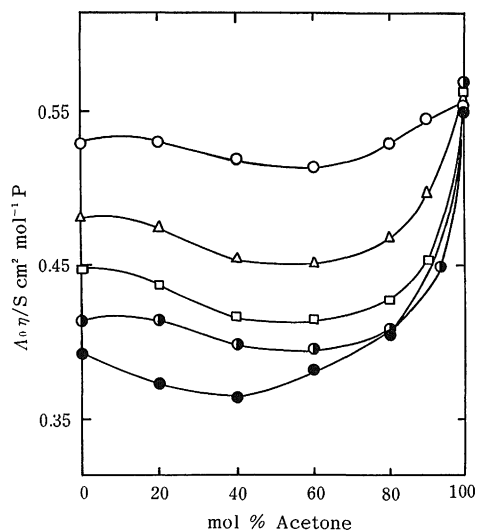


図22 1-プロパノール-アセトン系の Walden 積 ($A_0\eta$) の変化(25°C) [文献16]
記号は図21と同じ。

13) 混合溶媒系において, $\text{Bu}_4\text{N-Pic}$ の K_A は順に521, 471, 341, 67 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3$ と減少した [文献71]。双極子モーメントの最も大きい PNA の Pic^- イオンに対する溶媒和 “dipole solvate” の効果が一番強くあらわれたのである。PNA の陰イオンに対する強い相互作用は $A_0\eta$ の減少にも見られた。一方, Bu_4NBr のように小さい陰イオンを含むときには, 液体構造を破壊された溶媒分子の水素結合供与性の効果が著しくあらわれたが, $\text{Bu}_4\text{N-BPh}_4$ のように大きい陰イオンを含む系ではこのような効果はみられなかった。

こうした効果は, プロトン性溶媒と非プロトン性溶媒からなる極性溶媒同志の混合系においても詳しく検討されている。メタノールにアセトニトリルを加えると, D は単調にわずかに増大していくが, KClO_4 と CsClO_4 の K_A は60%-アセトニトリルのところで極小となりほぼ完全解離した [文献72]。同様に, エタノール-アセトン混合系も D の変化の小さい系であるが, NaCl と CsCl の K_A は20%-アセトンのとき, CsClO_4 と Et_4NClO_4 の K_A は70%-アセトンのとき, それぞれ極小値を示した [文献45]。混合によってアルコールの液体構造が破壊され, 活性化したアルコール分子が強い溶媒和を示すようになったことがその原因であると説明されている。

このような現象の典型例は, 1-プロパノール-アセトン混合系における Bu_4NX ($X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{ClO}_4^-$) のイオン会合挙動である [文献16]。1-プロパノールと

アセトンは D がほぼ等しい溶媒であるが, それぞれの溶媒中のイオン会合パターンは, すでにみたように全く異なっていた。図20に混合系の D と η が変化する様子を示した。1-プロパノールにアセトンを添加すると, アルコールの水素結合が切断されるため D と η は減少していく。その変化は次第にゆるやかになるが, D は40 mol %-アセトンで最小となり, それ以後は双極子モーメントの大きいアセトンの添加にしたがって増大している。図21は K_A の変化をみたものである。アセトンの添加によって D が減少するにもかかわらず, 40~50 mol %-アセトンまで K_A は減少している。また, 図2の Walden 積 ($A_0\eta$) もこの組成のあたりで最小となっている。これらの結果は, アセトンの添加によって1-プロパノールと陰イオンとの相互作用がより強くなったことを示している。これらの図をもう少し詳しく分析すれば, 80 mol %-アセトン付近までの K_A と $A_0\eta$ の陰イオン依存性は純粋な1-プロパノール中と同じであるが, それ以上アセトン量が増えるとアルコールの脱溶媒和がすすみ, K_A と $A_0\eta$ の大きさおよびそれらの陰イオン依存性はいずれも純アセトン溶媒中のものに急速に変化していくことがわかる。1-プロパノールにアセトンを加えることによって陰イオンの溶媒和は強くなり, 溶媒介入イオン対と接触イオン対の平衡は溶媒介入イオン対の生成に有利となるが, アセトン量が圧倒的に増大した段

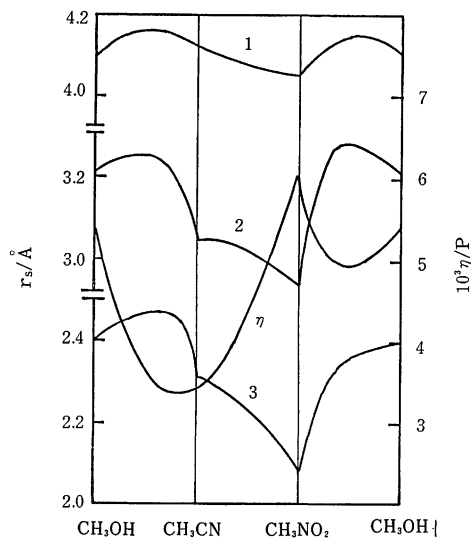


図23 陰イオンの Stokes 半径 (r_s) の溶媒組成依存性 [文献74]

- 1: テトラフェニルホウ酸イオン
- 2: ピクリン酸イオン
- 3: ヨウ化物イオン

階 (80 mol % 以上) では再び接触イオン対の生成が支配的となるのであろう。このような1-プロパノール-アセトン系と類似した挙動は、2-プロパノール-アセトン系やヘキサフルオロプロパノール-アセトン系などでも報告されている [文献12, 73]。

最後に、図23に、メタノール-アセトニトリル、メタノール-ニトロメタンおよびアセトニトリル-ニトロメタン混合系における BPh_4^- , Pic^- , I^- の Stokes 半径の変化を示した。これらのプロトン性-非プロトン性溶媒混合系と非プロトン性溶媒同志の混合系が示す著しい相違に注目されたい [文献74]。

混合溶媒中のイオン会合挙動は純溶媒中に比べて複雑なことが多いが、イオン会合を支配する要因が、イオン-イオン、イオン-溶媒および溶媒-溶媒相互作用であることは、いずれの場合にも変りがない。混合溶媒系については、イオンの溶媒和に関連して前報 [文献61] でも触れたので、あわせて参照されたい。

4. おわりに

溶媒の電気伝導率測定の歴史は古い。大きく発展した今日の化学の目には、本法はまるで微の生えたような古色蒼然たるものに映るかも知れない。それは、しかし、2つの点でとんでもない傲慢または思い違いだ、と著者は思う。1つには、その一端を本報でも紹介したように、溶液化学の発展に対して本法が果してきた大きな役割に目をつぶる結果となるという点で——過去に学ぼうとしないものに、どんな未来が残されているというのか。もう一つには、複雑な溶液現象を解明する決定的方法を持ち得ていない段階では、現に行われている新たな方法論の模索がもつ今日的意義はいくら強調されてもよいのであるが、本法はなお、溶液化学を研究する極めて基本的で有力な方法の1つであることをみようとしないう点で。オームの法則にその根本原理をおいた溶液の抵抗測定が、溶液化学に打ち込まれた偉大な楔たり得るとは、誇張を恐れずに言えば、電気化学とは何と fantastic な世界であることだろう。

今日、イオン-溶媒相互作用に対する電気化学的な手法や各種スペクトル分析法などを用いた実験化学的な研究はもちろん、溶液の統計力学的、量子化学的な取り扱いによる理論的研究も大いに発展しつつある。これらの研究が相俟って、溶液の dynamic な構造が、さらに、総合的に解明されていくことを期待したい。

本稿をまとめるにあたって、鳥根大学教育学部化学教

育研究室の学生諸君、とくに、伊藤敦子、花田修司、広江靖規、宗近真弓の四君には、文献やデータ等の整理で大きな協力を頂いた。記して、厚く感謝します。

文 献

- 1) 玉虫伶太, "電気化学", 東京化学同人 (1967): イオンの電気化学的移動について, 電気化学ポテンシャルを用いて厳密に取り扱っている。
- 2) 藤代亮一, 和田悟郎, 玉虫伶太, "溶液の性質II", 現代物理化学講座8, 東京化学同人 (1968).
- 3) 日本化学会編, "新実験化学講座5", p. 365, 丸善 (1976): 測定法について詳しい。
- 4) 日本分析化学会編, "錯形成反応 (分析化学大系)", p. 199, 丸善 (1974): 解析法に詳しい。
- 5) R. A. Robinson, R. H. Stokes, "*Electrolyte Solutions*", 2nd ed. revised, Butterworths, London (1965).
- 6) IUPAC 編, 関集三, 松尾隆祐 訳, "「物理, 化学量および単位」に関する記号と術語の手引", 日本化学会 (1979).
- 7) D. A. MacInnes, "*The Principles of Electrochemistry*", p. 236, Dover Pub., New York (1961).
- 8) 日本化学会編, "化学便覧 (基礎編, 改訂3版)", vol. II, 第12章 電気化学, 丸善 (1984).
- 9) 喜多英明, 魚崎浩平, "電気化学の基礎", 技報堂 (1983)
- 10) M. A. Coplan, R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1177 (1964).
- 11) J. F. Coetzee, G. P. Cunningham, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2529 (1965).
- 12) R. L. Kay, D. F. Evans, M. A. Matesich, "*Solute-Solvent Interactions*", ed. by J. F. Coetzee and C. D. Ritchie, vol. 2, ch. 10, Marcel Dekker, New York (1976).
- 13) M. Spiro, "*Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*", ed. by A. K. Covington and T. Dickinson, ch. 5, Plenum Press, London (1973).
- 14) I. Sakamoto, K. Masuda, S. Okazaki, T. Fujinaga, *Electrochim. Acta*, **26**, 197 (1981).
- 15) T. Fujinaga, I. Sakamoto, *J. Electroanal. Chem.*, **85**, 185 (1977).
- 16) D. F. Evans, J. Thomas, J. A. Nadas, M. A. Matesich, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1714 (1971).
- 17) M. L. Jansen, H. L. Yeager, *J. Phys. Chem.*, **77**, 3089 (1973).
- 18) R. M. Fuoss, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **45**, 807 (1959); *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4507 (1959) and **83**, 1321 (1961).
- 19) R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1603 (1963)

- and 52, 3625 (1970).
- 20) J. F. Hinton, E. S. Amis, *Chem. Rev.*, **71**, 627 (1971).
- 21) L. Onsager, *Physik. Z.*, **28**, 277 (1927).
- 22) C. W. Davies, *Trans. Faraday Soc.*, **23**, 351 (1927).
- 23) D. A. MacInnes, T. Shedlovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 1429 (1932).
- 24) T. Shedlovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 1405 (1932).
- 25) T. Shedlovsky, *J. Franklin Inst.*, **225**, 739 (1938).
- 26) R. M. Fuoss, T. Shedlovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1496 (1949).
- 27) R. M. Fuoss, C. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 476 (1933) and **57**, 448 (1935).
- 28) C. B. Monk, "Electrolytic Dissociation", Academic Press, New York (1961); *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2695 (1950); *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 992 (1951); *J. Chem. Soc.*, **1951**, 68.
- 29) R. M. Fuoss, D. Edelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 269 (1951).
- 30) T. Fujinaga, I. Sakamoto, *J. Electroanal. Chem.*, **73**, 235 (1976).
- 31) T. Fujinaga, I. Sakamoto, *J. Electroanal. Chem.*, **67**, 201 (1976).
- 32) C. M. French, I. G. Roe, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 314 (1953).
- 33) R. M. Fuoss, L. Onsager, *J. Phys. Chem.*, **61**, 668 (1957).
- 34) R. M. Fuoss, F. Accascina, "Electrolytic Conductance", Interscience, New York (1959).
- 35) R. L. Kay, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2099 (1960).
- 36) 三吉克彦, 化学の領域, **26**, 847, 898 (1972): 電気伝導率の理論式, パラメータについての詳細な総説。
- 37) N. Bjerrum, *Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd.*, **7**, (9), (1926).
- 38) R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5059 (1958).
- 39) 戸倉仁一郎, 化学の領域, **21**, 89 (1967).
- 40) R. Fernandez-Prini, "Physical Chemistry of Organic Solvent Systems", ed. by A. K. Covington and T. Dickinson, ch. 5, Part I, p. 576, Plenum Press, London (1973); R. Fernandez-Prini, J. E. Prue, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1257 (1966).
- 41) Y. H. Inami, H. K. Bodensch, J. B. Ramsey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4745 (1961).
- 42) J. B. Hyne, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 304 (1963) and **82**, 5129 (1960).
- 43) 中原 勝, 大杉治郎, 化学, **25**, 1026 (1970).
- 44) H. C. Brookes, M. C. B. Hots, A. H. Spong, *J. Chem. Soc., A*, 2410 (1971).
- 45) G. Pistoia, G. Pecci, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1450 (1970).
- 46) A. D'Aprano, M. Goffredi, R. Triolo, *J. Chem. Soc., Faraday I*, **1975**, 1188.
- 47) D. F. Evans, J. A. Nadas, M. A. Matesich, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1708 (1971).
- 48) D. F. Evans, P. Gardam, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3281 (1968).
- 49) R. Alexander, A. J. Parker, J. H. Sharp, W. E. Waghorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1148 (1972); 伊豆津公佑, 化学, **29**, 555 (1974).
- 50) 黒谷寿雄, 北川豊吉, 化学, **16**, 126 (1961).
- 51) 藤永太一郎, 岡崎 敏, 坂本一光, 増田 薫, 李興洛, 分析化学, **29**, T 24 (1980).
- 52) S. R. C. Hughes, D. H. Price, *J. Chem. Soc. A*, 1093 (1967).
- 53) Y. H. Inami, H. K. Bodensch, J. B. Ramsey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4745 (1961).
- 54) R. L. Kay, D. F. Evans, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2325 (1966).
- 55) E. D. Copley, D. M. Murray-Rust, Sir Harold Hartley, *J. Chem. Soc.*, **1930**, 2492.
- 56) G. S. Darbari, S. Petrucci, *J. Phys. Chem.*, **74**, 268 (1970).
- 57) J. Stuehr, T. Noveske, D. F. Evans, *J. Phys. Chem.*, **77**, 912 (1973).
- 58) D. F. Evans, M. A. Matesich, "The Physical Chemistry of Aqueous Systems", ed. by R. L. Kay, p. 95, Plenum Press, New York (1973).
- 59) M. A. Matesich, J. A. Nadas, D. F. Evans, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4568 (1970).
- 60) J. Hine, M. Hine, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 5266 (1952).
- 61) 坂本一光, 島根大学教育学部紀要 (自然科学), **20**, 13 (1986).
- 62) M. Szwarc (ed.), "Ions and Ion Pairs in Organic Reactions", vol. 1-2, Wiley-Interscience, New York (1972-1974).
- 63) I. M. Kolthoff, *Pure and Appl. Chem.*, **25**, 305 (1971).
- 64) I. M. Kolthoff, *Anal. Chem.*, **46**, 1992 (1974).
- 65) G. J. Janz, R. P. T. Tomkins, "Nonaqueous Electrolytes Handbook", vol. I-II, Academic Press, New York (1972-1973).
- 66) H. Schneider, "Solute-Solvent Interactions".

- ed. by J. F. Coetzee and C. D. Ritchie, vol. 1, ch. 5; vol. 2, ch. 11, Marcel Dekker, New York (1969-1976).
- 67) E. Hirsch, R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1018 (1960); D. S. Berns, R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5585 (1960).
- 68) H. Sadek, R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4507 (1959).
- 69) W. R. Gilkerson, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1199 (1956).
- 70) R. L. Kay, D. F. Evans, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2748 (1964); *J. Phys. Chem.*, **67**, 1223 (1963).
- 71) A. D'Aprano, R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1704, 1722, 1871 (1963).
- 72) F. Conti, G. Pistoia, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2245 (1968).
- 73) D. F. Evans, M. I. McElroy, *J. Solution Chem.*, **4**, 413 (1975).
- 74) M. A. Coplan, R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1181 (1964).

Appendix 1

```

10 'SHEDLOVSKY ANALYSIS OF CONDUCTIVITY DATA
20 DIM C(100),A(100),S(100),Y(100),X(100),F(100),G(100)
30 INPUT "Name of Solvent";S$
40 LPRINT "***** ";S$;" *****"
50 INPUT "alfa,beta ( Onsagar equation ) ";ALFA,BETA
60 INPUT "A,B,a ( Debye-Huckel equation ) ";DHA,DHB,DHAO
70 LPRINT "alfa=";ALFA;"beta=";BETA;"A=";DHA;"B=";DHB;"a=";DHAO
80 INPUT "Name of Electrolyte";E$
90 LPRINT "***** ";E$;" *****"
100 INPUT "Input sampling number ";N
110 PRINT "DATA No. C(1E-4 mol/l) and R(K ohm) "
120 FOR I=1 TO N
130   PRINT I;" ";:INPUT C(I),A(I)
140   C(I)=C(I)*.0001 : A(I)=A(I)*1000!
150 NEXT I
160 INPUT "Input cell constant ";CELL
170 INPUT "Input offset R(K ohm) ";R0
180 INPUT "INPUT INITIAL RAMDA ZERO ";RAMD0
190 RDO=RAMD0 : R0=.001/R0
200 FOR I=1 TO N : A(I)=CELL*1000*(1/A(I)-R0)/C(I) : NEXT I
210 GOTO 240
220 IF ABS(RAMD0-RDO)<.001 THEN 470
230 RDO=RAMD0
240 R1=(ALFA*RAMD0+BETA)/(RAMD0^1.5)
250 FOR I=1 TO N
260   Z=R1*SQR(C(I)*A(I))
270   S(I)=Z*.5+SQR(1+Z*Z/4)
280   G(I)=A(I)*S(I)/RAMD0
290   IF G(I)>1 THEN G(I)=1
300   RR=-DHA*SQR(C(I)*G(I))/(1+DHAO*DHB*SQR(C(I)*G(I)))
310   F(I)=10^RR
320   S(I)=S(I)*S(I)
330   Y(I)=1/(A(I)*S(I))
340   X(I)=S(I)*F(I)*F(I)*A(I)*C(I)
350 NEXT I
360 SX=0:SXX=0:SXY=0:SY=0
370 FOR J=1 TO N
380   SX=SX+X(J):SXX=SXX+X(J)*X(J):SY=SY+Y(J):SXY=SXY+X(J)*Y(J)
390 NEXT J
400 R=SX*SX-N*SXX
410 RAMD0=R/(SX*SXY-SXX*SY)
420 RKA=(SX*SY-N*SXY)*RAMD0*RAMD0/R
430 PRINT "Ramda0=";RAMD0;" Ka=";RKA
440 LPRINT "Ramda0=";RAMD0;" Ka=";RKA
450 IF RKA<=0 THEN RKA=0
460 GOTO 220
470 PRINT :PRINT "End of calculation" :PRINT:PRINT
480 PRINT "   Conc.      Ramda      S(Z)      z      f"
490 LPRINT "   Conc.      Ramda      S(Z)      z      f"
500 FOR I=1 TO N
510   PRINT C(I),A(I),S(I),R1*SQR(C(I)*A(I)),F(I)
520   LPRINT C(I),A(I),S(I),R1*SQR(C(I)*A(I)),F(I)
530 NEXT I
540 PRINT "   GANMA      1/(RAMDA*S(Z))   C(I)*RAMDA*S(Z)*f*f
550 LPRINT "   GANMA      1/(RAMDA*S(Z))   C(I)*RAMDA*S(Z)*f*f
560 FOR I=1 TO N
570   PRINT G(I),1/(A(I)*S(I)),C(I)*A(I)*S(I)*F(I)^2
580   LPRINT G(I),1/(A(I)*S(I)),C(I)*A(I)*S(I)*F(I)^2
590 NEXT I
600 PRINT "Ramda0=";RAMD0;" Ka=";RKA
610 LPRINT "Ramda0=";RAMD0;" Ka=";RKA
620 INPUT "Do you have another data in this solvent ? (y or n)";A$
630 IF A$="y" OR A$="Y" THEN 80 ELSE 640
640 END

```

Appendix 2

```

10 'FUOSS-EDELSON ANALYSIS OF CONDUCTIVITY DATA FOR 2-1 ELECTROLYTE'
20 DIM C(50),RAMDA(50),F(50),CF(50),FCRAM(50),Y(50),X(50)
30 INPUT "NAME OF SOLVENT";S$
40 LPRINT "***** ";S$;" *****"
50 INPUT "Dielectric constant, Temperature(K), Viscosity(Poise)";D,T,VISCO
60 INPUT "a (Debye-Huckel Equation in Angstrom)";AA
70 LPRINT "D =";D;"T =";T;"VISCOSITY =";VISCO;"a =";AA
80 DT2=SQR(D*T)
90 DT3=DT2^3
100 A=1.8246E+06/DT3
110 B=50.29/DT2
120 INPUT "NAME OF ELECTROLYTE";E$
130 LPRINT "***** ";E$;" *****"
140 INPUT "RAMDAO, RAMDAO-ANION, RAMDAO-CATION";RZERO,RZFU,RZSEI
150 LPRINT "RAMDAO =";RZERO;"RAMDAO-ANION =";RZFU;"RAMDAO-CATION =";RZSEI
160 INPUT "INPUT SAMPLING NUMBER ";N
170 PRINT "DATA NO. C(1E-04 mol/l) and RAMDA"
180 LPRINT " Conc. of Anion RAMDA"
190 FOR I=1 TO N
200 PRINT I;" ";:INPUT C(I),RAMDA(I)
210 C(I)=C(I)*.0001
220 LPRINT C(I), RAMDA(I)
230 NEXT I
240 RD0=RZERO
250 GOTO 280
260 IF ABS(RZERO-RD0)<.001 THEN 480
270 RD0=RZERO
280 FOR I=1 TO N
290 Q=2/(3*(1+RZFU/RZERO))
300 DELTA=6.861E+06*Q/(DT3*(1+SQR(Q)))+151.56/(VISCO*DT2*RZERO)
310 COEFF=1/(1+RZSEI/(2*RZERO))
320 F(I)=10^(-A*4*SQR(1.5*C(I))/(1+B*AA*SQR(1.5*C(I))))
330 CF(I)=C(I)*F(I)
340 FCRAM(I)=(1/(1-DELTA*SQR(C(I)))+RZSEI/(2*RAMDA(I)))*COEFF
350 Y(I)=RAMDA(I)*FCRAM(I)
360 X(I)=CF(I)*Y(I)*(Y(I)-RZERO/2)
370 NEXT I
380 SX=0:SXX=0:SXY=0:SY=0
390 FOR J=1 TO N
400 SX=SX+X(J):SXX=SXX+X(J)*X(J):SY=SY+Y(J):SXY=SXY+X(J)*Y(J)
410 NEXT J
420 RZERO=(SX*SXY-SXX*SY)/(SX*SX-N*SXX)
430 K1=(SX*SY-N*SXY)/(SX*SX-N*SXX)*(-RZERO)
440 PRINT "RAMDA ZERO =";RZERO;" K1 =";K1;"RAMDA ZERO M2+ =";RZERO-RZFU
450 LPRINT "RAMDA ZERO =";RZERO;" K1 =";K1;"RAMDA ZERO M2+ =";RZERO-RZFU
460 IF K1<=0 THEN K1=0
470 GOTO 260
480 PRINT :PRINT "END OF CALCULATION":PRINT:PRINT
490 LPRINT :LPRINT "END OF CALCULATION":LPRINT:LPRINT
500 PRINT " CONCN. RAMDA F X Y"
510 LPRINT " CONCN. RAMDA F X Y"
520 FOR I=1 TO N
530 PRINT C(I), RAMDA(I), F(I), X(I), Y(I)
540 LPRINT C(I), RAMDA(I), F(I), X(I), Y(I)
550 NEXT I
560 PRINT "RAMDA ZERO =";RZERO;" K1 =";K1;"RAMDA ZERO M2+ =";RZERO-RZFU
570 LPRINT
580 LPRINT "RAMDA ZERO =";RZERO;" K1 =";K1;"RAMDA ZERO M2+ =";RZERO-RZFU
590 INPUT "Do you have another data in this solvent ? (y or n)";A$
600 IF A$="Y" OR A$="y" THEN 120 ELSE 610
610 END

```