

イオンと溶媒の相互作用に関する研究 VIII.

イオン-溶媒-溶媒間相互作用を考える—10年にわたる研究のスケッチ風考察

坂本一光*・曾我部國久*・岡崎 敏**

Studies on Ion-Solvent Interactions VIII.

A Sketch of Ion-Solvent-Solvent Interactions Based on Ion-Solvent Complexing and Ionic Solvent Transfer

Ikko SAKAMOTO*, Kunihisa SOGABE* and Satoshi OKAZAKI**

Outline of this study

Introduction

It is important to elucidate ion-solvent interactions in different solvents not only for electroanalytical chemistry but also for chemistry in general. From this point of view, we have paid attention to two parameters reflecting the ion solvation. One is the complex formation constants (β_n) of ions in the proper reference solvents with other complexing solvents, by which the solvating abilities of different solvents can be compared qualitatively with each other. The other parameter is the ionic Gibbs energies of transfer (ΔG_{tr}°) from one solvent to another, by which the solvation energies of ions in different solvent can be compared quantitatively with each other.

You can see in Fig.1 a typical example reflecting the differences in the ion-solvent-solvent interactions. The solubility products (K_{sp}) of AgCl change much differently in the mixtures of water with acetonitrile (AN) and dimethyl sulfoxide (DMSO). This difference in the change of solubility products can be explained well taking into account the change of the ionic Gibbs energies of transfer in these solvent mixtures, as shown in Fig.2. When AN or DMSO is added to water, the silver ion becomes more stable and the chloride ion becomes more unstable in both mixtures. As shown in the Fig.2, relatively speaking, the silver ion becomes stable more rapidly in the water-AN mixtures than in the water-DMSO mixtures. On the other hand, the chloride ion becomes unstable more rapidly in the water-DMSO mixtures than in the water-AN mixtures. This causes the solubility products of AgCl to change much differently in these two solvent mixtures.

After all, this is due to the differences in the ion-solvent-solvent interactions, and we tried to evaluate the differences like this on the bases of the ion-solvent complexing and the ionic solvent transfer.

Experimental

We measured by potentiometry the overall complex formation constants of the silver ion in some proper reference solvents with other complexing solvents. The ion-solvent complexing means the replacement reaction of solvent molecules in the solvation sphere of ions.

* 島根大学教育学部理科教育研究室

** 愛媛大学理学部化学教室

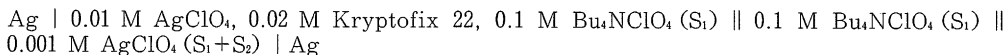


S_1 : reference solvents

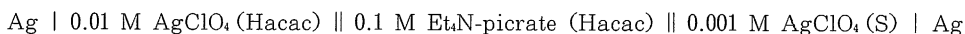
S_2 : complexing solvents

Solvent basicity : $\text{S}_1 < \text{S}_2$

The complex formation constants were determined by measuring the potential changes in the following cell.



The Gibbs energies of transfer of the silver ion from acetylacetonone (Hacac) to other solvents were also determined by measuring the emf of the following cell.



We used an amphiprotic solvent acetylacetonone as the reference solvent. Its basicity and acidity are both weak. We used the negligible liquid junction assumption by using the picrate bridge proposed by Parker and others. The measurements for Li^+ and Na^+ were also performed.

Results and discussion

(1) In the solvent systems with the weak interactions between the reference and complexing solvents : When the reference solvents used were less acidic solvents such as acetylacetonone, acetone (AC) and nitrobenzene (NB), the complex formation constants of cations with other donor complexing solvents changed according to the combination of ions, reference solvents and complexing solvents. These changes can be explained taking into account the differences in the ionic properties and the solvating abilities of the reference and complexing solvents.

(2) Relation between ion-solvent complexing and ionic solvent transfer :

The ion-solvent complex formation constants and ionic Gibbs energies of transfer changed according to the combination of ions and reference and complexing solvents. In the solvent systems mentioned above (1), however, the same linear relation was observed between the logarithmic values of 1-1 complex formation constants and the ionic transfer energies from the reference solvent to the complexing one. This fact means that the ion-solvent complexing occurs corresponding to only the differences in solvation energies of the reference and complexing solvents, independently of the kind of ions and solvents. In these solvent systems, the relation between the overall complex formation constants and ionic solvent transfer energies can be explained quantitatively.

(3) In the solvent systems with the strong interactions between the reference and complexing solvents :

When the reference solvents used were more acidic solvents such as water and alcohols, the observed cation-solvent complex formation constants became smaller than expected from the transfer energies with the increase of hydrogen bonding accepting abilities of the complexing solvents (generally speaking the solvent basicity). The strong hydrogen bonding interactions between the reference and complexing solvents reduce the solvating ability of the complexing solvents, and in some cases no ion-solvent complexing occurs. In this connection, the selective solvation of ions in the reference-complexing solvents mixtures occurred only to a much smaller extent in these solvent systems than in those mentioned in (1).

(4) In conclusion, the ion-solvent complex formation constants and the ionic Gibbs energies of transfer can be the quantitative parameters to evaluate the ion-solvent interactions. Furthermore, we can also understand better the solvent-solvent interactions by the systematical investigation of these parameters and their relations.

1. 研究の概要

(1) はじめに

今日、種々の溶媒中においてイオン-溶媒間相互作用を解明することは、電気分析化学にとってはもちろん、化学一般にとっても重要な課題であり続けている。これが、研究に対するわれわれの基本認識であり、その思いはこの10年間変わっていない。本稿は、この10年間にわたってわれわれが行ってきた研究成果をスケッチ風に考察したものである。詳細な考察は、総説として追って公表するであろう。

さて、われわれが注目し、測定してきたパラメータは2つある。その1つは、適当な基準溶媒中でのイオン-各種溶媒間錯形成定数 (β_n) である。これによってわれわれは、さまざまな溶媒の配位能力を定性的に比較することができる。もう1つのパラメータは、ある溶媒 (S_1) から他の溶媒 (S_2) へのイオン (i) の移行エネルギー ($\Delta G_{tr}^\circ (i: S_1 \rightarrow S_2)$) である。このパラメータは、異なる溶媒中でのイオンの溶媒とエネルギーを定量的に比較するための尺度である。さまざまな溶媒系で2つのパラメータを測定し、相互の関連をみることによって、イオン-溶媒-溶媒間相互作用一般を考察しようと

というのがわれわれの目的である。

イオン-溶媒-溶媒間相互作用の相違が電解質の挙動にどんなに大きく影響するか。典型的事例をFig. 1に示す。水とアセトニトリル (AN) および水とジメチルスルホキシド (DMSO) 混合溶媒中での塩化銀の溶解度積 (K_{sp}) の変化である。2つの混合溶媒中で全く対照的な変化が起こっている。この違いがどういうものかは、混合溶媒中の銀および塩化物イオンの溶媒とエネルギーの変化、すなわちイオンの移行エネルギーの変化をみればよくわかる。それをFig. 2に示した。水にANあるいはDMSOを加えると、いずれの混合溶媒中でも、銀イオンはより安定に、塩化物イオンはより不安定になる。しかし、相対的に言って、銀イオンの安定化は、水-DMSO中よりも水-AN中において急速に起こっている。一方、塩化物イオンは、水-DMSO中でより急激に不安定化している。これらの効果が相俟って、対照的な塩化銀の溶解度積変化が観測されるのである。

結局、こうしたことはイオン-溶媒-溶媒間相互作用の相違に基づくものであり、われわれが試みてきたのも、イオン-溶媒間錯形成とイオンの溶媒間移行に基礎をおいたこの種の相違の解明である。

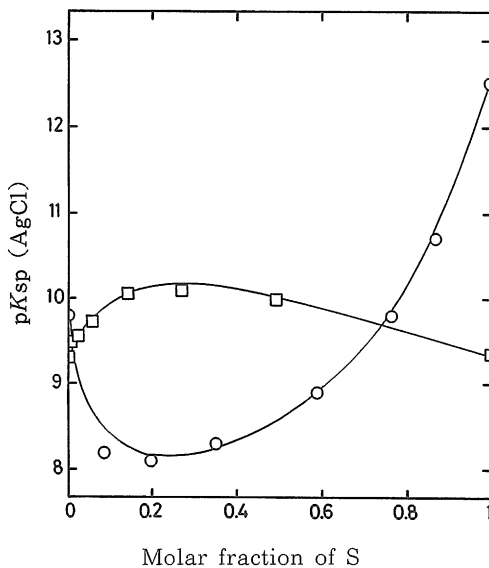


Fig.1 Solubility products of silver chloride in the mixtures of water with acetonitrile and dimethyl sulfoxide

(○) : H₂O + AN (□) : H₂O + DMSO

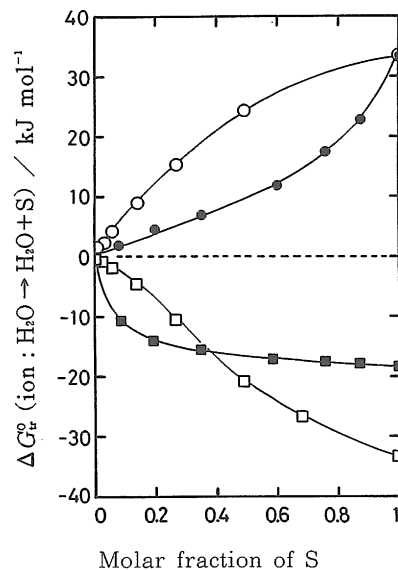
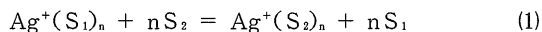


Fig.2 Gibbs energies of transfer of the silver and chloride ions in the mixtures of water with acetonitrile and dimethyl sulfoxide

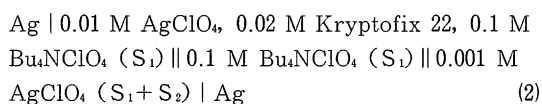
(■) : Ag⁺ in H₂O + AN (□) : Ag⁺ in H₂O + DMSO
(●) : Cl⁻ in H₂O + AN (○) : Cl⁻ in H₂O + DMSO

(2) 実験

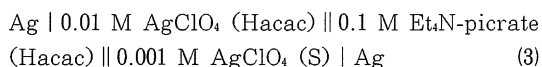
幾つかの適当な基準溶媒中において、銀イオンと他の溶媒の間の錯形成反応をポテンシオメトリーで研究した。イオン-溶媒間錯形成反応は、次に示すようにイオンの配位圏(溶媒和圏)内における溶媒分子置換反応である。



ここで、 S_1 は基準溶媒を、 S_2 は錯形成溶媒を表し、溶媒の選択はその配位能力が $\text{S}_1 < \text{S}_2$ となるようにした。錯形成定数の決定は、(2)式に示す電気化学セルの S_2 量の増加に伴う起電力変化の測定によった。



次いで、アセチルアセトン(Hacac)から他の溶媒への銀イオンの移行エネルギーを測定した。起電力を測定したセルの構成を(3)式に示す。



移行エネルギーの測定では、両性溶媒であるHacacを基準溶媒とした。その酸性和塩基性はいずれも弱い。また、液間電位差を無視する仮定を用いている。さらに、ガラス電極を利用して、リチウムおよびナトリウムイオンに対する同様の測定も試みた。

(3) 結果と考察

結果と考察の概要を以下にまとめておく。

①基準溶媒-錯形成溶媒間相互作用が弱い溶媒系：

基準溶媒は、Hacac、アセトン(AC)、ニトロベンゼン(NB)などの酸性の弱い溶媒である。このとき、陽イオンドナー性他溶媒間錯形成定数は、イオン、基準溶媒および錯形成溶媒の組み合わせによって変化した。それは、イオンの性質や基準溶媒および錯形成溶媒の溶媒和能力の違いを反映するものであった。

②イオン-溶媒間錯形成とイオンの溶媒間移行の関係：

イオン-溶媒間錯形成定数は、上に述べたように、イオン、基準溶媒および錯形成溶媒の組み合わせによって変化した。それは、イオンの移行エネルギーについても同様であった。しかしながら、上述の溶媒系①においては、イオン、基準溶媒および錯形成溶媒の組み合わせに

かかわらず、1-1錯形成定数の対数値と基準溶媒から錯形成溶媒へのイオンの移行エネルギーの間には良好な同一の直線関係がみられた。この事実が意味するところは、こうした溶媒系においてはイオンや溶媒の種類と無関係に、イオン-溶媒間の錯形成反応が基準溶媒と錯形成溶媒の溶媒和エネルギーの差のみに対応して起こることであり、大変興味深い。これらの溶媒系では、また、全錯形成定数とイオンの移行エネルギーの関係は定量的に説明できた。

③基準溶媒-錯形成溶媒間相互作用が強い溶媒系：

水やアルコール類等の酸性の強い溶媒を基準溶媒に用いると、陽イオン-溶媒間錯形成定数の実測値は、錯形成溶媒の水素結合受容性(一般的に言えば溶媒の塩基性)の増大とともに、基準溶媒-錯形成溶媒間移行エネルギーの値から予想されるよりも大幅に小さくなった。基準溶媒-錯形成溶媒間に形成される水素結合が錯形成溶媒の溶媒和能力を著しく弱めるからであり、極端な場合には錯形成反応が観測されなかった。関連して、こうした溶媒系では混合溶媒中のイオンの選択的溶媒和は、①の溶媒系に比べてはるかに起こりにくいことも明らかになった。

④以上の結果を踏まえて結論的に言えば、イオン-溶媒間錯形成定数とイオンの溶媒間移行エネルギーは、イオン-溶媒間相互作用を定量的に明らかにするためのパラメータとなり得るものである。さらに、これらのパラメータとその関連性の体系的考察は、溶媒-溶媒間相互作用をより良く理解するうえでも役立つであろう。

2. 結果と考察の具体的概要

(1) イオン-溶媒間錯形成反応は、イオンや溶媒の種類によってどのように異なるか

Fig. 3に、銀イオン-溶媒間の1-1錯形成定数対数値と錯形成溶媒のドナー数の関係を示した。基準溶媒はHacac、AC、NBの弱酸性溶媒であり、基準溶媒-錯形成溶媒間相互作用は一応無視してよい溶媒系である。いずれの基準溶媒中でも、一般に、ドナー数の増大とともに錯形成定数は大きくなっている。同一の錯形成溶媒との錯形成定数は、基準溶媒の塩基性(銀イオンに対する溶媒和能力)の減少とともに増加している。基準溶媒の塩基性は、 $\text{AC} > \text{Hacac} > \text{NB}$ の順に減少する。水、AN、ピリジン(Py)との錯形成は、それらのドナー数から予想されるよりもはるかに強く起こっている。

Fig. 4はリチウムおよびナトリウムイオンについて

の同様の結果である。銀イオンの場合と異なる点は、Hacac基準溶媒中でナトリウムイオン-AN間には特に強い錯形成はみられないこと、またPyに関して言えば、Hacac基準溶液中のリチウムイオンおよびAN基準溶媒中のナトリウムイオンとの錯形成がドナー数からの予

想よりはるかに少ない程度にしか起こっていないことなどである。なお、エタノールや水が基準溶媒のとき、ナトリウムイオンの錯形成反応が非常に起こりにくいのは、銀イオンについて後で述べるように、基準溶媒-錯形成溶媒間相互作用が強いためである。

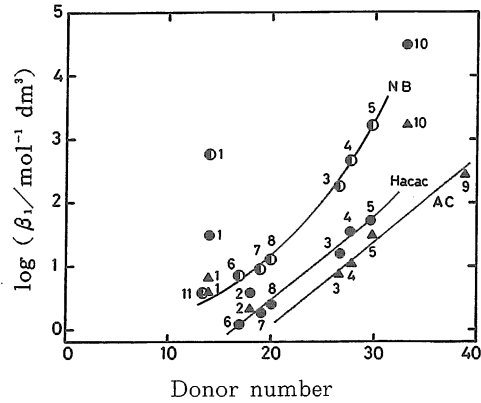


Fig. 3 Correlation between the 1-1 complex formation constants of the silver ion in less acidic reference solvents and the donor number of the complexing solvents

Reference solvents : (●) ; Hacac (▲) ; AC (⊙) ; NB
 Complexing solvents : 1 ; AN 2 ; H₂O 3 ; DMF 4 ; DMA 5 ; DMSO 6 ; AC
 7 ; MeOH 8 ; EtOH 9 ; HMPA 10 ; Py 11 ; Hacac

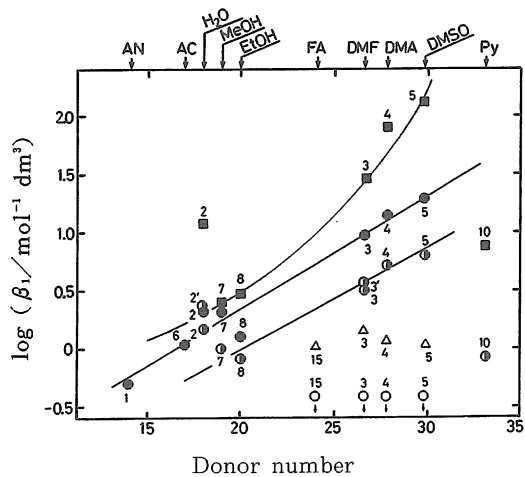


Fig. 4 Correlation between the 1-1 complex formation constants of the lithium and sodium ions and the donor number of the complexing solvents

Reference solvents and ions : (■) ; Hacac and Li⁺ (●) ; Hacac and Na⁺ (△) ; EtOH and Na⁺
 (⊙) ; AN and Na⁺ (○) ; H₂O and Na⁺
 Complexing solvents : 1-11; same as those presented in Fig. 3 12; NB 13; DEA (N,N-diethylacetamide)
 14; SDMF (N, N-dimethylthioformamide) 15; FA(formamide)

(2) 溶媒間相互作用が弱ければ、イオン-溶媒間錯形成とイオンの溶媒間移行の間には単純な関係がある

Hacac, ACおよびNB基準溶媒中の銀イオン-溶媒間錯形成定数と移行エネルギーとの関係をFig. 5に示す。明らかに1つの相関直線が存在していることがわかる。錯形成の程度を決めるのは基準溶媒-錯形成溶媒間の移行エネルギーであり、溶媒の組み合わせに依存しない。(1)で述べたANや水もここでは異常な振る舞いをみせていない。これらの基準溶媒中で、錯形成溶媒の銀イオンに対する溶媒和能力は、移行エネルギーに応じてよく発揮されているといえる。結局、基準溶媒の酸性が弱いので、錯形成溶媒の塩基性が相当強くなっても、溶媒間相互作用は無視できているのであろう。

(3) 溶媒間相互作用が強くなるとどうなるか

Fig. 6をみていただきたい。基準溶媒は、酸性の強

い水やアルコール類である。このケースでも、錯形成溶媒の塩基性が水やAN程度に弱ければ、Fig. 5と同様の相関直線が観測される。しかし、錯形成溶媒の塩基性が、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMA)、ジメチルスルホキシド (DMSO) の程度にまで強くなれば、銀イオン-溶媒間錯形成反応はもはや移行エネルギーからの予想に比べて著しく起こりにくくなる。これらの溶媒系では、錯形成溶媒は、強い溶媒間相互作用に束縛されてその溶媒和能力を十分に発揮できないでいる。銀イオンの錯形成に対する溶媒間相互作用の効果は、アルコール中よりも水中においてずっと大きい。Fig. 6でもうひとつ興味深いのは、Pyやヘキサメチルホスホルトリアミド (HMPA) が、銀イオンの溶媒和に示されるようなその強い塩基性にもかかわらず、水素結合受容性においてはむしろかなり弱い溶媒であることである。

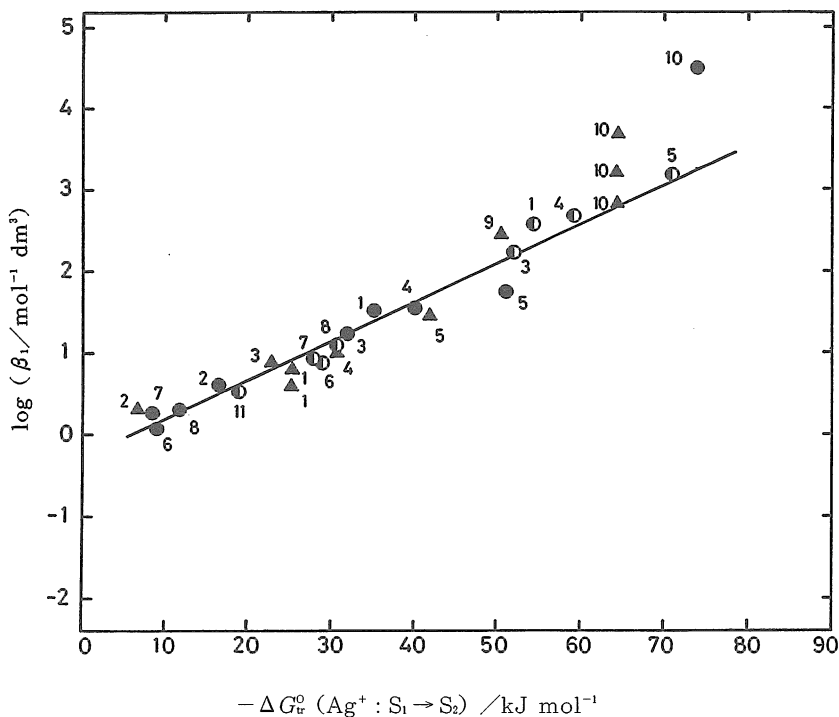


Fig. 5 Correlation between the 1-1 complex formation constants of the silver ion in less acidic reference solvents and its Gibbs energies of transfer from the reference to the complexing solvents

The symbols of reference solvents S_1 and the numbers of complexing solvents S_2 are same as those in Fig. 3.

(—) : the correlation line except $S_2=Py$

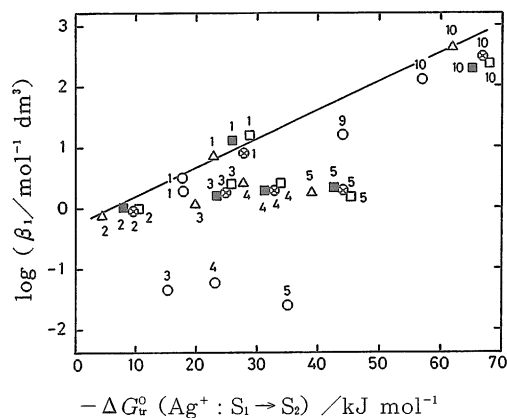


Fig. 6 Correlation between the 1-1 complex formation constants of the silver ion in more acidic reference solvents and its Gibbs energies of transfer

Reference solvents S_1 :

(○) ; H₂O (■) ; MeOH (△) ; EtOH (⊗) ; 1-PrOH (□) ; 1-BuOH

Complexing solvents S_2 :

1 ; AN 2 ; H₂O 3 ; DMF 4 ; DMA 5 ; DMSO 9 ; HMPA 10 ; Py

(—) : the correlation line in Hacac, AC and NB except $S_2 = \text{Py}$

(4) リチウムおよびナトリウムイオン—溶媒間錯形成とイオンの溶媒間移行の関係はどうか

これらの結果はFig. 7に示した。大ざっぱに言って、銀イオンと同様の結果が得られている。

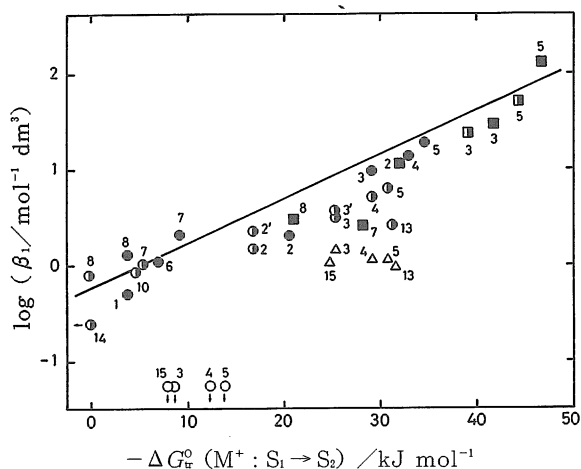


Fig. 7 Correlation between the 1-1 complex formation constants of the lithium and sodium ions and their Gibbs energies of transfer from the reference to the complexing solvents

Reference solvents S_1 and ions : (■) ; Hacac and Li⁺ (□) ; AN and Li⁺ (●) ; Hacac and Na⁺ (○) ; AN and Na⁺ (△) ; EtOH and Na⁺ (○) ; H₂O and Na⁺

Complexing solvents S_2 : 1 ; AN 2 ; H₂O 3 ; DMF 4 ; DMA 5 ; DMSO 6 ; AC 7 ; MeOH 8 ; EtOH 10 ; Py 13 ; DEA 14 ; SDMF 15 ; FA

(—) : the correlation line for Ag⁺ in Hacac, AC and NB reference solvents

(5) 混合溶媒中のイオンの選択的溶媒和に対する溶媒間相互作用の影響

以上の議論に関連して、混合溶媒中のイオンの移行エネルギー変化、すなわちイオンの選択的溶媒和にも著しい相違があることがわかった。例えば、Fig. 8 をみよう。これは、DMSOを含む幾つかの混合溶媒中の銀イオンの移行エネルギー変化を示したものである。Hacac-DMSO混合系では、DMSOによる銀イオンの選択的溶媒和は、極少量のDMSOの添加によって急速に起こっていること、つまり銀イオンの移行エネルギーは純DMSO中の値に速やかに近づいていくことがわかる。一方、アルコール類-DMSO、とくに水-DMSO混合溶媒系では、移行エネルギーの変化はずっと緩やかである。溶媒間相互作用が強いためであり、この結果は、

銀イオン-溶媒間錯形成反応においてみてきた事実と一致する。

Fig. 9 は、溶媒間相互作用の違いを反映する別の実例である。水との溶媒間相互作用は、溶媒の塩基性の減少とともに、DMSO > DMA, DMF > ANの順に弱くなるが見て取れよう。

Fig. 10 は、Pyの弱い水素結合受容性を示すもうひとつの事例である。Pyは、水やエタノール、さらには酸性のもっと強いトリフルオロエタノール (TFE) との混合溶媒中においても、銀イオンに対して効率よく選択的に溶媒和可能である。

溶媒間相互作用の強弱がナトリウムイオンの選択的溶媒和にも同様の影響を及ぼすことをFig. 11に示した。

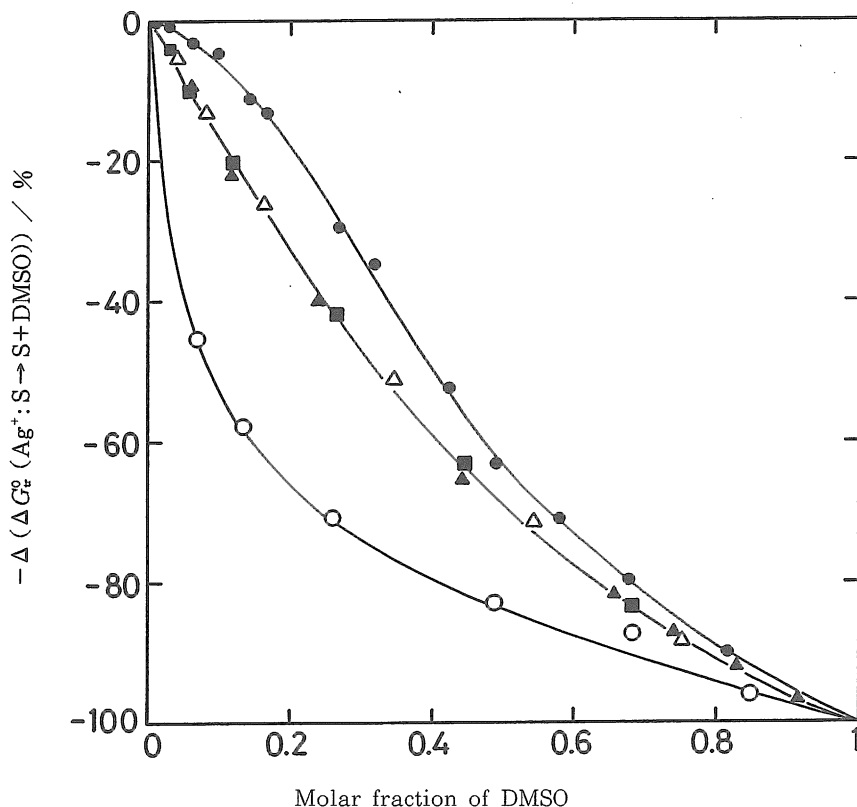


Fig. 8 Normalized changes of the silver ion transfer energies in the mixtures of dimethyl sulfoxide with other solvents

Other solvents S: (●); H₂O (■); MeOH (△); EtOH (▲); 1-BuOH (○); Hacac

Normalized changes of transfer energies:

$$\Delta(\Delta G^{\ddagger}) = (\Delta G^{\ddagger}(\text{Ag}^+ : \text{S} \rightarrow \text{S} + \text{DMSO}) / \Delta G^{\ddagger}(\text{Ag}^+ : \text{S} \rightarrow \text{DMSO})) \times 100$$

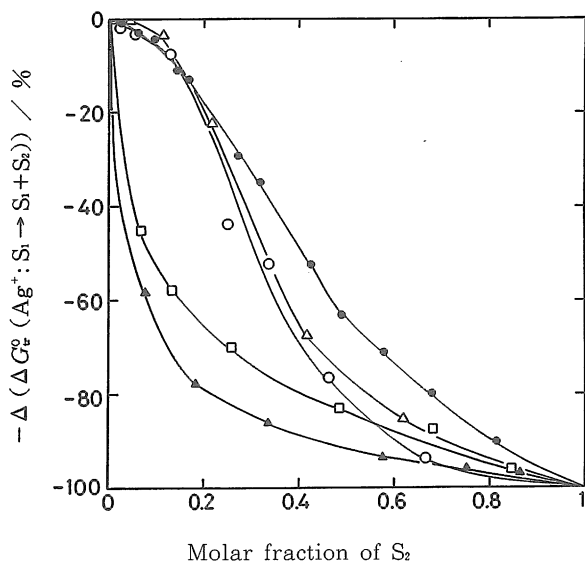


Fig. 9 Normalized changes of the silver ion transfer energies in some solvent mixtures

$S_1 + S_2$ mixtures : (●) ; H₂O+DMSO (△) ; H₂O+DMA (○) ; H₂O+DMF (▲) ; H₂O+AN
(□) ; Hacac+DMSO

Normalized changes of transfer energies :

$$\Delta(\Delta G_v^0) = (\Delta G_v^0(\text{Ag}^+ : S_1 \rightarrow S_1+S_2) / \Delta G_v^0(\text{Ag}^+ : S_1 \rightarrow S_2)) \times 100$$

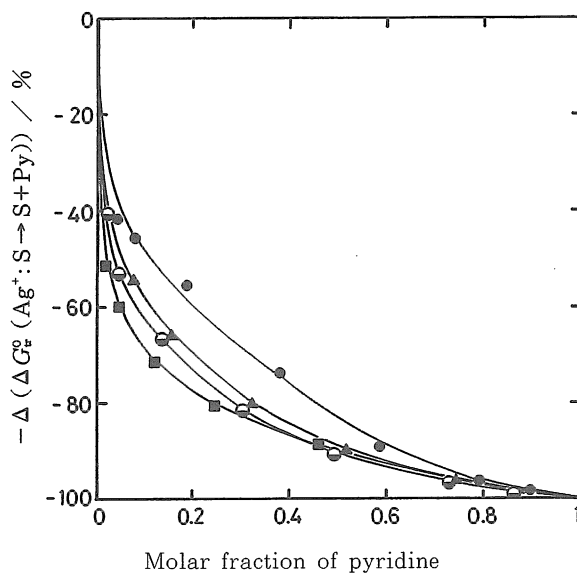


Fig.10 Normalized changes of the silver ion transfer energies in the mixtures of pyridine with other solvents

Other solvents S : (●) ; TFE (▲) ; EtOH (○) ; AN (●) ; H₂O (■)

Normalized changes of transfer energies: see Fig. 8

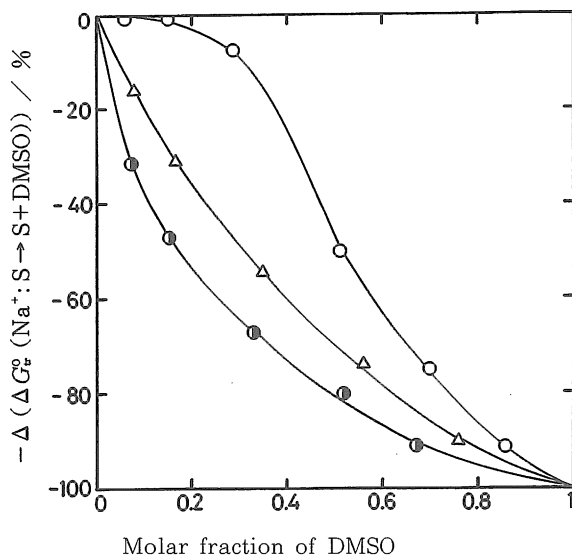


Fig.11 Normalized changes of the sodium ion transfer energies in the mixtures of dimethyl sulfoxide with other solvents

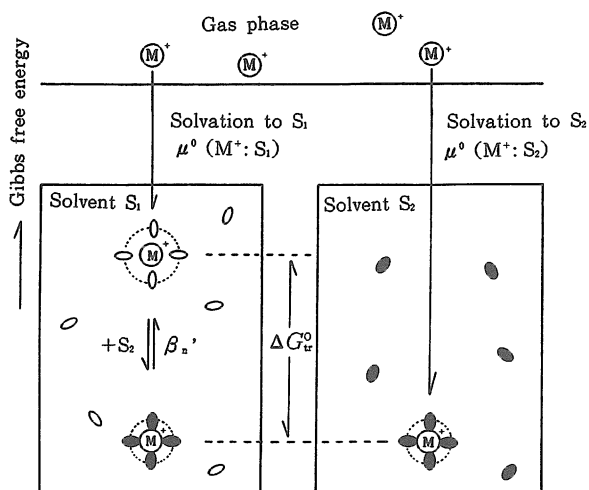
Other solvents S: (○); H₂O (△); EtOH (◐); AN

Normalized changes of transfer energies: see Fig. 8

(6) イオン-溶媒間錯形成とイオンの溶媒間移行の定量的関係

イオンの溶媒和に関する配置モデルによれば、イオンの移行エネルギーは、Fig.12に示したようにイオン-溶媒間錯形成定数と定量的な関係式で結ばれる。このモデルに基づいた移行エネルギーの計算値を実測値と比較した。銀イオンの場合をFig.13に、リチウム及びナト

リウムイオンの場合をFig.14にそれぞれ示した。いずれの場合にも、計算値と実測値は、溶媒間相互作用が弱い系では比較的良好に一致した。しかし、基準溶媒が水やアルコール類で錯形成溶媒がDMF, DMA, DMSOのように溶媒間相互作用が強いときには、計算値の絶対値は実測値のそれよりもはるかに小さくなった。



$$\Delta G_{tr}^{\circ} (M^{+}:S_1 \rightarrow S_2) \equiv \mu^{\circ} (M^{+}:S_2) - \mu^{\circ} (M^{+}:S_1) = -RT \ln \beta_n'$$

Fig.12 Coordination model of ionic solvation and solvent transfer

B.G.Cox, A.J.Parker and W.E.Waghorne, J.Phys.Chem., 78(1974)1731

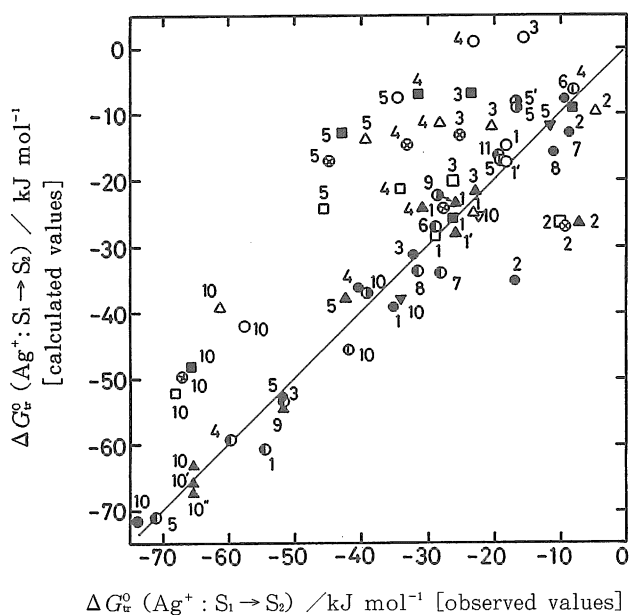


Fig.13 Observed and calculated values of the silver ion transfer energies

Reference solvents S_1 :

(●) ; Hacac (▲) ; AC (○) ; NB (◐) ; AN (⊙) ; DMF (▼) ; DMA
 (▽) ; DMSO (○) ; H₂O (■) ; MeOH (△) ; EtOH (⊗) ; 1-PrOH (□) ; 1-BuOH

Complexing solvents S_2 :

1 ; AN 2 ; H₂O 3 ; DMF 4 ; DMA 5 ; DMSO 6 ; AC
 7 ; MeOH 8 ; EtOH 9 ; HMPA 10 ; Py 11 ; Hacac

(—) : observed values = calculated values

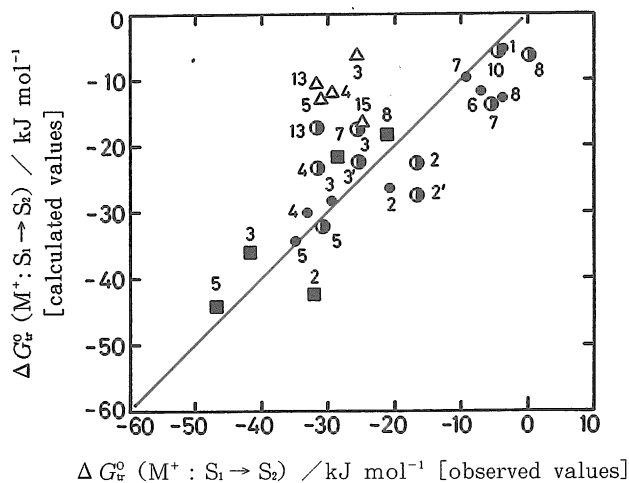


Fig.14 Observed and calculated values of the lithium and sodium ions transfer energies

Reference solvents S_1 and ions :

(■) ; Hacac and Li⁺ (●) ; Hacac and Na⁺ (△) ; EtOH and Na⁺ (◐) ; AN and Na⁺
 Complexing solvents S_2 : 1-10 ; same as those in Fig.13 13 ; DEA 15 ; FA

(—) : observed values = calculated values

3. おわりに

本稿では、この10年間にわたるわれわれの研究の到達点をスケッチ風に考察した。これらの成果の一部は、近くは、93年電気化学日米合同大会（1993年5月、アメリカ合衆国ホノルル市）、第34回国際純正・応用化学連合大会（1993年8月、中華人民共和国北京市）等において発表したものである。

スケッチ風考察と洒落て言ったのではない。未だきちんとまとめ切れていないことをただ反省するの謂である。しかし、日頃はまるで「竹槍の」化学ではないかと自嘲気味に思うようなささやかなものであっても、10年にわたる研究にはやはりそれなりのボリュームがあるものだ。反省しつつも、改めてそう思った。よって、10年にわたるわれわれの研究の総説は必ずや近々に公表するであろう。その予告をもって本稿を終わる。

文 献

この10年間にわたるわれわれの研究成果のうち、本稿に関係したものを以下に掲げる。参照してくだされば幸いである。

(著 書)

1. 岡崎 敏, 坂本一光: 溶媒とイオン—非水電解質溶液の化学, さんえい出版(京都), 1990年, 本文330頁(付録34頁).

(学会誌等)

2. I. Sakamoto and S. Okazaki: Ion-solvent interactions in acetylacetone I. Free energies of transfer of the silver ion and its complex formation constants with other solvents, *Denki Kagaku*, **55**(1987)940-941.
3. I. Sakamoto and S. Okazaki: Ion-solvent interactions in acetylacetone II. Free energies of transfer of the sodium ion and its complex formation constants with other solvents, *Denki Kagaku*, **55**(1987)942-943.
4. I. Sakamoto, I. Moriwaki, M. Munechika and S. Okazaki: Ion-solvent interactions in acetylacetone Part III. Gibbs energies of transfer of the chloride ion and its complex formation constants with other solvents, *J. Electroanal. Chem.*, **246**(1988)207-215.
5. I. Sakamoto, N. Yamane, K. Sogabe and S. Okazaki: Ion-solvent interactions in acetylacetone IV. Gibbs energies of transfer of the cadmium ion and its complex formation constants with other solvents, *Denki Kagaku*, **57**(1989)253-254.
6. I. Sakamoto, A. Ito and S. Okazaki: Solvation of the chloride ion in mixtures of acetonitrile with water and ethanol, *J. Electroanal. Chem.*, **262**(1989)105-118.
7. I. Sakamoto, K. Sogabe, S. Imawaka, K. Sato, S. Hashimoto, M. Munechika and S. Okazaki: Ion-solvent interactions in acetylacetone V. Ionic Gibbs energies of transfer from acetylacetone to other solvents, *Denki Kagaku*, **57**(1989)920-921.
8. I. Sakamoto, K. Sogabe, S. Hashimoto, I. Moriwaki and S. Okazaki: Ion-solvent interactions in acetylacetone VI. Solvation of the silver and chloride ions in mixtures of acetylacetone with methanol and acetonitrile, *Denki Kagaku*, **57**(1989)434-435.
9. I. Sakamoto, T. Imaoka, K. Sogabe and S. Okazaki: Ion-solvent interactions in acetylacetone VII. The effect of temperature on the complexing of silver ion with some donor solvents, *Denki Kagaku*, **58**(1990)368-371.
10. I. Sakamoto, S. Okazaki, K. Sogabe, K. Sato, S. Hashimoto and M. Munechika: Silver ion-solvent complexing in acetylacetone and ionic Gibbs energies of transfer, *J. Electroanal. Chem.*, **286**(1990)181-205.
11. 坂本一光, 岡崎 敏: アセチルアセトン中のイオン—溶媒間相互作用 第8報. ナトリウムイオン—溶媒間錯生成反応とイオンの溶媒間移行, *分析化学*, **39**(1990)333-340.
12. 坂本一光: イオン—溶媒間の錯形成とイオンの溶媒間移行 イオン—溶媒間相互作用を評価するための一視点, *海洋化学研究*, **6**(1993)22-28.
13. I. Sakamoto, K. Sogabe and S. Okazaki: Ion-solvent complexing and ionic solvent transfer, *Denki Kagaku*, **61**(1993)934-935.

(島根大学教育学部紀要 (自然科学))

14. 坂本一光：イオンと溶媒の相互作用に関する研究, 18(1984)7-20.
15. 坂本一光：イオンと溶媒の相互作用に関する研究II. 単独イオンの溶媒間移行エネルギー, 20(1986)13-27.
16. I. Sakamoto and S. Okazaki : Studies on ion-solvent interactions III. Note on the complex formation of silver and sodium ions in acetylacetone with other solvents, 20(1986)29-33.
17. 坂本一光：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, 21(1987)101-136.
18. I. Sakamoto and S. Okazaki : Studies on ion-solvent interactions V. Note on the chloride ion-solvent interactions in acetylacetone, 21(1987)137-145.
19. K. Sogabe, A. Masui, T. Yamamoto and I. Sakamoto : A study on intermolecular interactions of organic binary systems, 22(1988)19-25.
20. I. Sakamoto, K. Sogabe, N. Yamane, Y. Hiroe and S. Okazaki: Studies on ion-solvent interactions VI. The complexing of the cadmium ion in acetylacetone with other solvents and its Gibbs energies of transfer, 23(1989)43-52.
21. 坂本一光, 曾我部國久, 岡崎 敏：イオンと溶媒の相互作用に関する研究VII. イオン-溶媒間錯形成反応からみたイオン-溶媒-溶媒間相互作用序説, 26(1992)7-9.