

氏名・(本籍)	くろ　　たぎ　　かつ　　み 黒　　瀧　　克　　己
学位の種類	理　　学　　博　　士
学位記番号	理　　第　　8　6　5　　号
学位授与年月日	昭　和　62　年　11　月　25　日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和40年3月 東北大学理学部
学位論文題目	THERMODYNAMIC STUDY ON AQUEOUS SOLUTIONS CONTAINING INERT METAL COMPLEX CATIONS (置換不活性な金属錯体水溶液の熱力学的研究)
論文審査委員	(主査) 教　授　吉　原　賢　二　　教　授　鈴　木　信　男 教　授　荻　野　　博 教　授　若　林　俊　樹

論　文　目　次

- Chapter I. General Introduction.
- Chapter II. Partial Molal Volumes, Viscosity Coefficients and Conductivities of Triply Charged Co^{III} and Cr^{III} Complex Ions in Water.
- Chapter III. Osmotic and Mean Activity Coefficients of Trivalent Metal Complex Chlorides in Aqueous Solutions at Their Freezing Points.
- Chapter IV. Entropies of Solution and Heat Capacity Changes of Metal Complex Ions in Water.
- Chapter V. Thermodynamics of Ion Exchange of Triply Charged Co^{III} or Cr^{III} Complex with Ce^{III} Ions on Cation Exchange resin.
- Chapter VI. Thermodynamics of Ion Exchange of Singly Charged Co^{III} Complex with Sodium Ions on Cation Exchange Resin.
- Chapter VII. Conclusion.

論文内容要旨

水溶液の物性と構造に関する研究は生体内の反応を含め化学反応の多くが水中で行われることから溶液化学のみならず広い分野で古くから興味が持たれてきた。水溶液の物理化学はArrhenius, Ostwald 等の研究から窺えるように前世紀後半に始まった電解質水溶液の電気化学的研究にその端緒を求めることができる。以来、熱力学的手法によって各種の物性値が電解質水溶液や非電解質水溶液について求められてきた。近年、構造化学の研究によって液体や溶液の微視的な（分子レベルの）構造が明らかになるにしたがい、巨視的な物性と微視的な状態の関係についての興味から水溶液のみならず溶液全体に対する関心がたかまっている。しかし未だ水溶液の物性が系統的に考察されるまでに至っていない。

水は氷類似の水素結合をもつ、空孔が多く分子間凝集力の強い会合性の液体である。水の平均最近接分子数 (4.4) から、水の構造には近距離の四面体配位のほかに比較的近傍にいくつかの水分子があると考えられる。したがって、水は生成消滅する氷類似のクラスター（水分子の集合体）と水分子の混合物として表される。この混合物モデルは統計的扱いが簡単で水の物性や構造をよく説明するため、本研究ではこれに基づいて水溶液の熱力学の性質を考察する。無限希釈における熱力学量は溶質と水の相互作用のみに依存している。さらに溶質間の相互作用もまた間接的に溶質と水の相互作用に影響される。したがって、溶質と水の相互作用を明らかにすることは重要である。

小さいイオンや多電荷イオンはその強い電場によって近傍の水分子を引き付け配向させるイオン水和と呼ばれる現象を示す。その結果、これらのイオンは水溶液中で大きなイオンとして挙動し、水溶液の構造秩序を純水のそれより増加させる。一方、気体や炭化水素などの無極性溶質は大きくなるにしたがい水の構造秩序を増加させる。同様な傾向は有機イオンでも認められる。この現象は疎水水和と呼ばれ、これらの溶質が周囲に水のクラスター成分の割合を増加させることで説明される。この二つの現象は独立して考えられており、相互関係が明確とは云えない。

同一電荷イオンの熱力学量はしばしば便宜的にイオンに対してプロットされる。これらはイオン半径とポテンシャル（近似的には静電場）で決定されると考えられ、静電場はイオンの表面電荷密度に依存している。しかし、同一電荷の球状イオンにおいては、大きさと表面電荷密度は相互に依存しておりそれぞれの役割を明らかにできない。

置換不活性な金属錯体はイオンや中性分子として水溶液中で安定に存在する。このことは無極性溶質と電解質で認められる疎水水和とイオン水和の問題を同一系で扱えることを示している。また金属イオンに中性分子が配位した金属錯陽イオンの静電場は金属イオンの大きさ、電荷および配位子の物性によって決定されると考えられる。このことは水溶液中の金属錯陽イオンの熱力学量を考察することによって溶質の静電場と大きさの役割を明らかにすることが出来ることを示している。しかし置換不活性な金属錯体水溶液の熱力学の性質はこれまで関心が持

たれることが少なくその決定因子も明らかにされていない。本研究では水溶液中における置換不活性な金属錯陽イオン, $[ML_6]^{3+}$ の熱力学量をもとめ, それらの決定因子と水溶液の微視的な構造について考察する。ここで $M = Co^{III}, Cr^{III}$; $L = H_2O, NH_3, (H_2N)_2CO, (NHNH_2C)_2-NH/2, NH_2C_2H_4NH_2/2, NH_2C_3H_6NH_2/2$ である。

第2章で示されるように, 中性分子が配位した金属錯陽イオンを半径 r_0 の導体球が誘電体に囲まれた半径 r の球と仮定すると, 錯イオンの外殻に現れる分極電荷密度 σ_p は

$$\sigma_p = n\mu / 4\pi r^2 (r - r_0)$$

$$\mu = \mu_0 + \mu_1$$

で表される。ここで n は配位子数であり μ, μ_0 および μ_1 はそれぞれ配位子の全双極子モーメント, 永久双極子モーメントおよびイオンと他配位子による誘導双極子モーメントである。 σ_p は金属錯陽イオンの静電場の指標である。

無限希釈における部分モル容積

電解質の見掛けのモル容積 ϕ_v は

$$\phi_v = M/d_0 - 1000(d - d_0)/cd_0$$

で与えられる。ここで M と c はそれぞれ溶質の分子量と濃度, d と d_0 はそれぞれ溶液と水の密度である。電解質理論によれば ϕ_v の濃度依存性は

$$\phi_v = \bar{V}^0 + S_v c^{1/2} + hc$$

である。ここで \bar{V}^0 は無限希釈における部分モル容積, S_v は電解質理論で与えられる定数, h は実験定数である。

半径 r_w の球状粒子のモル容積 V_w は粒子のパッキングを考慮して $V_w = 2.52r_w^3$ で与えられる。本研究では CPK 分子模型の半径が金属錯体のファンデルワールス半径に等しいと仮定して金属錯体のモル容積を求めた。無限希釈における部分モル容積 \bar{V}^0 は水との相互作用を通して得られた量である。したがって \bar{V}^0 の値は必ずしも V_w の値に一致しない。金属錯陽イオンの \bar{V}^0 は σ_p の小さいイオンでは V_w より大きく, σ_p の大きいイオンでは V_w より小さい。このことは \bar{V}^0 がイオンの電場に影響されていることを示している。また配位子間に空隙を持った錯イオンの \bar{V}^0 は V_w より小さく, 溶媒水分子が配位子間に入っていることを示している。本研究ではこれらの傾向を認めたくえで \bar{V}^0 から得られる錯イオン半径 r_v ($\bar{V}^0 = 2.52r_v^3$) を用いて σ_p を求めた。

粘度と電気伝導度

希薄な電解質水溶液の相対粘度 η/η^0 は一般に Jones-Dole 式

$$\eta/\eta^0 = 1 + Ac^{1/2} + Bc$$

にしたがって解析される。ここで c は溶質のモル濃度、 A, B は溶質に固有の定数で、 A はイオン-イオン相互作用に、 B はイオン-水相互作用を含んだイオンの体積に関係している。懸濁溶液の粘度に関する Einstein の式によれば B は $0.0025 \bar{V}^0$ で与えられる。したがって $B - 0.0025 \bar{V}^0$ の値はイオン-水相互作用を表している。

希薄な電解質水溶液の電気伝導度の濃度依存性は水の連続体モデルに基づいて理論的に与えられ、小さい誤差範囲で十分成立している。これはイオン間の平均的距離が十分大きい希薄水溶液では水の分子性を無視してクーロン力を扱うことができることを示している。しかし無限希釈における電気伝導度の古典的取扱いは定量性において十分ではない。巨視的な流体力学から導かれるストークス半径は抵抗係数の意味を持っており、イオンの大きさとイオン-水相互作用に依存している。したがって $r_s - r_v$ の値はイオン-水相互作用を示すと考えられる。この量は最近 Hubbard-Onsager, Nakahara らによって理論的に導かれた残余抵抗係数 $4\pi\eta^0 (r_s - r_c)$ に類似している (η^0 は水の粘度、 r_c はイオン半径)。

金属錯陽イオンの $B - 0.0025 \bar{V}^0$ と $r_s - r_v$ の値が σ_p の増加にしたがい正-負-正と放物線を描くように変化することを認めた。これは金属錯陽イオンと水の相互作用が σ_p の増加にしたがい減少し、そののち増加することを示している。同様な関係はアルカリ金属イオンと $N(C_nH_{2n+1})^{4+}$ イオンの $B - 0.0025 \bar{V}^0$ および残余抵抗係数とイオン半径の関係においても認められている。

活量係数

第3章においては水溶液の氷点降下から金属錯体塩化物の活量係数を求めた。水溶液中の電解質の化学ポテンシャル μ_s は

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln m_s + \mu_s^{e1}$$

$$\mu_s^{e1} = RT \ln \gamma_s$$

で表される。ここで μ_s^0 は標準化学ポテンシャル、 μ_s^{e1} は静電的なイオン間相互作用の化学ポテンシャル、 m_s と γ_s はそれぞれ電解質の濃度と活量係数である。Debye-Hückel の電解質理論によれば

$$RT \ln \gamma_s = - (z^+ z^- e^2 / 8\pi\epsilon_0 \epsilon_w kT) [\kappa / (1 + \kappa a)]$$

$$\kappa = (2Ne^2 d_w / 1000 \epsilon_0 \epsilon_w kT)^{1/2} I^{1/2}$$

ここで z はイオンの電荷数、 e はプロトンの電荷、 ϵ_0 は真空の透磁率、 ϵ_w は水の比誘電率、 a はイオンの最接近距離、 I はイオン強度である。この式は電解質の活量係数が a に依存しているこ

とを示している。また Boltzman の分布則から反対符号のイオンの動径分布距離 $q = z^+z^-e^2 / 8\pi\epsilon_0\epsilon_wkT$ で極小であることが示される。Bjerrum によれば、 q はイオン対形成の限界距離である。この式は、あるイオン J (電荷 z_j) とその対イオン (半径 r の導体球) で構成される一連の電解質においては

$$qr^{-2} = z_j\sigma / 2\epsilon_0\epsilon_wkT$$

である。 qr^{-2} の値は対イオンの表面電荷密度に比例する。したがって $ar^{-2} - qr^{-2}$ の値はイオン-イオン相互作用と対イオンの表面電荷密度の関係を表している。同様な関係は金属錯イオンの分極表面電荷密度に対しても成立する。 $[ML_6]Cl_3$ の $ar^{-2} - qr^{-2}$ の値が σ_p の増加にしたがい正-負-正と放物線を描くように変化することを認めた。この傾向は $[ML_6]^{3+}$ と Cl^- の相互作用が σ_p 最小で小さく σ_p の増加にしたがい増加し、そののち減少することを示しており、水との相互作用の傾向と反対である。同様な関係はある陰イオンとアルカリ金属イオンや $N(C_nH_{2n+1})^{4+}$ イオンで構成される一連の塩でも認められ、 $ar^{-2} - qr^{-2}$ は陰イオンの大きさによって極小点付近を支点にしてシーソーのように増減する。この傾向は電解質のイオン-イオン相互作用が構成イオンの組合せによって変化することを示している。電荷密度の大きいイオンまたは電荷密度の小さいイオンで構成される電解質でイオン-イオン相互作用が大きく、イオン対が形成され易いことを示している。さらにこのプロットがイオン-水相互作用に関わる熱力学量のプロットと類似していることから、イオン-水およびイオン-イオン相互作用に相関関係が認められる。

溶解過程のエントロピー変化と熱容量変化

第4章において25°Cにおける金属錯イオン $[ML_6]^{3+}$ の溶解過程のエントロピー変化 ΔS_s^0 と熱容量変化 $\Delta C_{p,s}$ を金属錯体 $[ML_6]X_3$ の25°Cにおける溶解度と15, 25, 35°Cにおける溶解熱から求め、 $\sigma_p=0$ である非電解質錯体 $[Cr(acac)_3]$ のデータと併せて考察した (Hacac=アセチルアセトン)。水への溶解過程のエントロピー変化と熱容量変化から溶質-水相互作用による水溶液の分子レベルでの秩序変化とその熱的な知見を得ることが出来る。古典的取扱で求められた水和過程のBornの式によれば、同一電荷のイオンの水和エントロピーはイオン半径の減少 (σ の増加)にしたがい負に大きくなる。しかし $-\Delta S_s^0$ は $\sigma_p=0$ では正で大きく、 σ_p の増加にしたがい減少し、そののち増加する放物線状の変化を示す。この傾向は $\sigma_p=0$ の $[ML_6]^{2+}$ によって形成される水の高い構造秩序が σ_p の増加にしたがい破壊され、そののち回復することを示している ($z=0$ または3)。同様な関係が $\Delta C_{p,s}$ においても認められる。しかし $[Cr(OCN_2H_4)_6]^{3+}$ の σ_p で $-\Delta S_s^0$ は極小であるが $\Delta C_{p,s}$ は特異的に正の大きい値であり、液晶などで認められる秩序-無秩序転移に類似している。

イオン交換反応の熱力学的諸量

イオンの分離法としてイオン交換反応を利用する方法は最も一般的な分離法の一つであるため、イオン交換反応は実際の化学反応の例として適当である。陽イオン交換は二つの陽イオンが相互に水相と樹脂相へ移行する過程であり、樹脂相には陰電荷をもつ官能基が高密度に固定されている。この結果、樹脂相は高濃度の電解質溶液に類似しており、イオン交換過程は二つの電解質溶液の希釈と濃縮過程によって近似できる。第5章において、陽イオン交換樹脂、Dowex 50W-X2による $[\text{ML}_6]^{3+}$ と Ce^{3+} のイオン交換反応の ΔH と ΔS が σ_p の増加にしたがい放物線を描くように変化することを示した。さらに $[\text{ML}_6]^{3+}$ 形Dowex 50W-X2樹脂の体積もまた類似の変化を示した。同様に第6章においてはDowex AG 50W-X2による $[\text{ML}_4\text{N}_2]^+$ と Na^+ のイオン交換反応の熱力学的諸量について考察した。

結 論

以上のように、水溶液中における $[\text{ML}_6]^{2+}$ の熱力学量は $[\text{ML}_6]^{2+}$ の大きさではなく σ_p に依存し、 σ_p の増加にしたがい放物線を描くように変化することを明らかにした。同様な関係がアルカリ金属イオンおよび $\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_{4+}$ イオンの熱力学量とイオン半径の関係でも認められる。これらのイオンの表面電荷密度はイオン半径に依存している。したがってこれらの結果は水溶液中における球状溶質の熱力学量が表面電荷密度に依存していることを示している。この関係は無極性溶質によって形成される疎水水和構造が溶質（イオン）の電場の増加にしたがい破壊され、そのうちイオン水和構造が形成されるためである。この様に溶質の静電場が溶質-水相互作用を特徴づけていることを疎水水和とイオン水和の概念に基づいて明らかにした。また疎水水和からイオン水和への転移は秩序-無秩序転移であると考えられる。

溶質が大きくなるにしたがい溶質に接している水分子は増加する。したがって強い一定電荷密度の一連のイオンでは、溶質（イオン）-水相互作用はイオン水和に係わる水分子が増加するためイオンが大きくなるにしたがい増加する。無極性溶質もまた大きくなるにしたがい疎水水和による溶質-水相互作用が増加する。しかし溶質-水相互作用はこの作用の小さい溶質では溶質の大きさに依存しない。この考察は溶質の大きさが溶質-水相互作用の大きさに係わっていることを示している。この結果、球状溶質では溶質-水相互作用に係わる熱力学量は溶質のポテンシャル（静電場）と大きさの関数として三次元図によって表すことが出来る。この様に本研究は球状溶質を含む水溶液の熱力学性質が系統的に考察できることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

黒瀧克己提出の論文は水溶液中の置換不活性な金属錯体の熱力学的諸量を求め、それらの決定因子と水溶液の微視的な構造について考察したものである。

従来水溶液の物性と構造に関する研究は数多くあり、その熱力学的な考察をおこなった研究もきわめて多いが、水溶液の巨視的な物性と微視的な状態との関係が系統的に研究されたことは少なく、とくに置換不活性な金属錯体水溶液に関する熱力学的性質はほとんど判っていなかった。本研究では水溶液中における置換不活性な $[\text{ML}_6]^{3+}$ 型の金属錯陽イオンの熱力学的諸量を求め、それらの決定因子と水溶液の微視的な構造についての関係を解明し、次のような新しい知見を得たものである。

$[\text{ML}_6]^{3+}$ 型金属錯体水溶液の相対粘度を測定した場合に Jones-Dole 式

$$\eta/\eta_0 = 1 + Ac^{1/2} + Bc$$

(ここで c は溶質のモル濃度, A, B は定数である) に従って求めた B はイオン-水相互作用を含むイオンの体積に関係している。Einstein の関係式から $B - 0.0025 \bar{V}^0$ (\bar{V}^0 は無限希釈における部分モル容積) はイオン-水相互作用を表すので、この量を実験的に求め、これを σ_p (分極電荷密度) に対してプロットすると、金属錯陽イオンの系列において σ_p の増加に従い正-負-正の放物線状の変化をすることが認められる。 $r_s - r_v$ (r_s ストークス半径, r_v 部分モル半径) についても同様の関係が認められる。また氷点降下法により活量係数の測定をおこなって $ar^{-2} - qr^{-2}$ (a : イオン最近接距離, q 反対符号のイオン対の形成限界距離) の値を σ_p に対してプロットした場合にも似たような傾向があらわれることがわかった。

さらに金属錯体 $[\text{ML}_6]\text{X}_3$ の 25°C における溶解過程のエントロピー変化 ΔS_s^0 と熱容量変化 $\Delta C_{p,s}$ を求め、これを σ_p に対してプロットした。 ΔS_s^0 は全体的に放物線的な変化を示す。 $\Delta C_{p,s}$ も同様であるが、 $[\text{Cr}(\text{ON}_2\text{H}_4)_6]^{3+}$ のところで特異的に正の大きい値を示す。これは液晶などで認められる秩序-無秩序転移に類似した現象と考えられ、この研究ではじめて明らかにされた金属錯体陽イオン水溶液に関する新しい発見である。

これらの基本的な知見にもとづき、イオン交換分離のさいの交換反応の熱力学的諸量について考察した。これについても σ_p の増加に伴う放物線の変化が明らかになった。

以上のように本論文は金属錯体イオンの熱力学的諸量の測定から水溶液の微視的な構造についての重要な解明の手がかりを得たもので、この分野の進歩に貢献すること大である。よって本論文は著者が自立して研究活動を行うに十分な能力と高度の学識を有することを示しており、理学博士の学位論文として合格とみとめる。