

異種溶媒間の液間電位差について

伊豆津 公佑*

非水溶媒の利用が盛んになるにつれて、化学反応や化学平衡に対する溶媒の効果を総合的かつ系統的に理解する必要性がますます増大してきた。もし異なる溶媒間の電位を相互に比較することができれば、溶液中で起きる反応や平衡に対する溶媒の効果を定量的に評価できることが多い。ある種の電極が、イオンの溶媒和エネルギーや酸化還元電位に対する溶媒効果に熱力学的に応答し、センサーとして利用できるためである[1]。

異種溶媒間の電位の比較には、二つの方法がある。一つは、溶媒に無関係な電位を有する電位基準系（例：フェロセン-フェリシニウムイオン系）を利用する方法であり、他は、異種溶媒間の液絡で生じる液間電位差の値の補正を行う方法である。第2の方法では、異種溶媒間の液間電位差に関する知識が必要であるが、また逆に、その知識があれば異種溶媒間の電位を容易に比較することがで

きる。このため、異種溶媒間の液間電位差の問題は、非水溶液化学において重要な意義をもっている。しかし、その研究はまだあまり進んでいない。

著者は、以前から、異種溶媒間の液間電位差について起電力測定法による実験的な研究を行ない、液間電位差に次の三成分が含まれていることを実証した[1]。

- 液絡両側の電解質の濃度や種類の相違及び陰・陽イオン間の移動度の相違による成分
- 液絡両側の溶媒間のイオンの溶媒和エネルギーの相違による成分
- 液絡部分における溶媒-溶媒間相互作用による成分

また、適当な条件下では、これら三成分の変化をそれぞれ別々に測定できることを見だし、それに基づいて、各成分の特性を検討した。図1はこれら三成分について模式的に示したものである。異種溶媒間の液絡で起きる

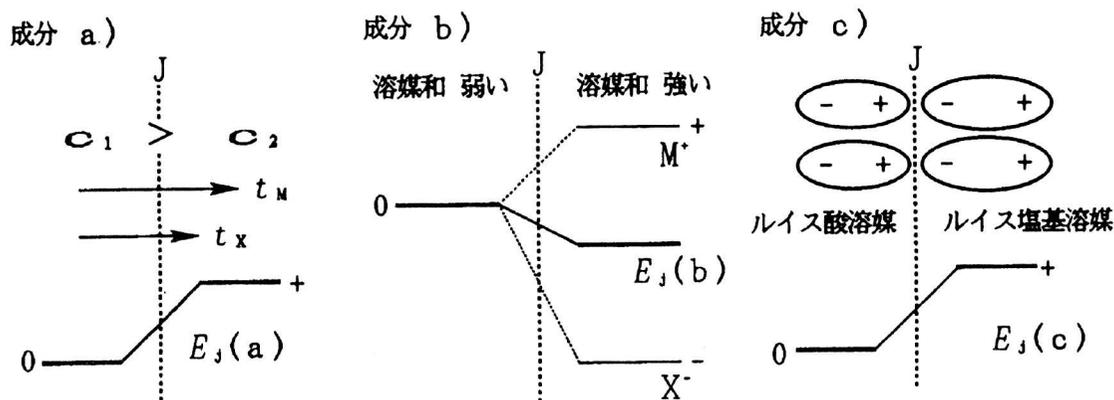


図1 異種溶媒間の液間電位差の三成分. $c_1 MX(S_1) \parallel c_2 MX(S_2)$ 型液絡.

* 信州大学理学部 本論文は、藤永太一郎博士の叙勲を記念して御寄稿頂きました。

いて、式(3)を導くことができる。

$$E_j(b) = (-1/2F)[(t_{M1} + t_{M2}) \Delta \mu^\circ(M) - (t_{X1} + t_{X2}) \Delta \mu^\circ(X)] \quad (3)$$

μ° はイオンの標準化学ポテンシャル、 $\Delta \mu^\circ$ はイオンの溶媒間移行ギブズエネルギーで、 t および μ° は液絡部分で直線的に変化すると仮定した。成分b)によって、陽イオンはより強く溶媒和する側の電位をより正に、陰イオンはより強く溶媒和する側の電位をより負にする(図1)。セル(I)の電解質MXの種類を変えて起電力を測定し、成分b)の実際の変化を観測する実験によると、溶媒 S_1 と S_2 が互いに混じり合わない場合には式(3)が成立する。しかし、 S_1 と S_2 が自由または部分的に混

じり合う場合には、成分b)の実際の値は式(3)から予測される値よりもずっと小さくなる。ただ、多くの場合、成分b)の実際の変化と計算値との間には図3のような直線関係が観測されることから、成分b)の実際の値を(計算値) \times (直線の勾配)によって近似的に見積ることができる。成分b)は電解質の種類により300 mV以上も変化することがある。

1.3 成分c)[4,5]: この成分は、異種溶媒間の相互作用と密接な関係があり、電解質の種類や濃度は直接には関与しない。成分c)の発生機構は図1のように液絡両側の溶媒分子がルイスの酸・塩基として相互作用し、その一部が配向するためと想定されるが、数式による扱いはまだ不可能である。しかし、適当な仮定のもとに概略値を知ることができる。例えば、水-有機溶媒間の成分c)は表1のようで、強く相互作用する水-DMFや水-DMSO間では100mV(水側が負)程度に達する。電解質は成分c)の発生に直接には関与しない。しかし、表1のように電解質濃度が増加すると成分c)の値が幾分減少する傾向がある。図1の溶媒分子の配向に電解質が影響するためであろう。また、著者は以前、電解質がリチウム塩やナトリウム塩(Li^+ や Na^+ イオンが比較的強く溶媒和する)の場合とテトラアルキルアンモニウム塩の場合とで、成分c)の特性につき異なる結果を得た。しかし最近、それは Li^+ や Na^+ が非プロトン性溶媒間の成分b)にほとんど寄与しないためであることが判明した。"成分c)は基本的には電解質の種類や濃度に依存しない"は、一般的に成立すると言える。

1.4 全液間電位差[6]: 以上で得た三成分の値を合計すると、全体の液間電位差を得ることができる。この方法を"三成分法"と呼ぶ。本法による液間電位差の見積り値を、従来からの間接法による見積り値と比較した例を表2に示す。両方の結果はかなりよく一致することから、三成分法の妥当性が分かる。

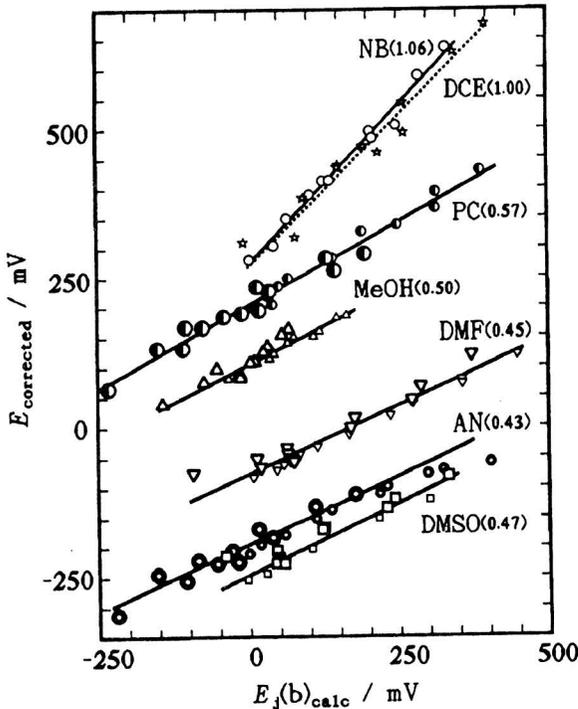


図3 セル(I)のMXの種類の変化による起電力変化と式(3)による成分b)の計算値。水/有機溶媒間の絡液 10 mM MX (H_2O) || 10mMMX(S)の場合。各直線に溶媒 S_2 及び直線の勾配を示す。

2. $c_1 \text{MX}(S_1) \parallel c_2 \text{NY}(S_2)$ 型の液絡における液間電位差[7]

液絡の両側の電解質の種類が異なる場合には、濃度 c_1, c_2 が変化すると、成分b)も同時に変化する。しかし、成分b)の変化を補正すると、成分a)の変化に対応する起電力変化が得られるはずである。著者はこのことを多数のMX/NYの組み合わせについて検討した。その結果、式(4)及び(5)を数値積分することによって成分a)とb)の計算値を求め得ること、また、1. で述べた方法により成分b)を見積もって補正すると、成分a)の計算値と補正した起電力変化との間に、勾配が1の直線関係

が得られることを確かめた。

$$E_j(a) = (-RT/F) \int_{S_1}^{S_2} \{ (t_M - t_X) d \ln a_{MX} + (t_N - t_Y) d \ln a_{NY} \} \quad (4)$$

$$E_j(b) = (-1/F) \int_{S_1}^{S_2} \{ t_M d \mu^\circ(M) - t_X d \mu^\circ(X) + t_N d \mu^\circ(N) - t_Y d \mu^\circ(Y) \} \quad (5)$$

その一例を図4に示す。この結果、電解質の種類が異なる場合にも三成分法による液間電位差の近似的な予測が可能になった。

表1 水-有機溶媒間の成分c)の見積り値

c/mM	$\text{H}_2\text{O} \parallel S ; S =$						
	NB	NM	PC	AN	AC	DMF	DMSO
1	(0)	6	30	44	87	122	122
10	(0)	8	25	40	77	109	112
25	(0)	8	23	37	71	102	104

* 液絡: $c \text{Et}_4\text{NPic}(\text{H}_2\text{O}) \parallel c \text{Et}_4\text{NPic}(S)$. AN/非プロトン溶媒間及び $\text{H}_2\text{O}/\text{NB}$ 間の値をゼロと仮定。確かさは $\pm 10\text{mV}$ 程度。 Et_4NPic 濃度の増加とともに成分c)の値が幾分減少することに注意。

表2 三成分法と従来法による液間電位差の見積り値(mV)*

S=	MX=	三成分法			従来法	差	
		(a)	(b)	(c)			
AN	Et_4NPic	0	8	37	45	39	6
	Et_4NClO_4	-2	18	37	53	55	-2
	Et_4NI	-2	60	37	95	105	-10
	Et_4NCl	-2	131	37	166	169	-3
DMF	Et_4NPic	0	2	103	105	111	-6
	Et_4NClO_4	-2	30	103	131	131	0
	Et_4NI	-2	73	103	174	177	-3
	Et_4NCl	-2	157	103	258	252	6
MeOH	Et_4NPic	1	-18	30	13	6	7
	Et_4NClO_4	-2	18	30	46	40	6
	Et_4NI	-2	22	30	50	49	1
	Et_4NCl	-1	40	30	69	81	-12

* 液絡 $25\text{mM MX}(\text{H}_2\text{O}) \parallel 25\text{mM MX}(S)$

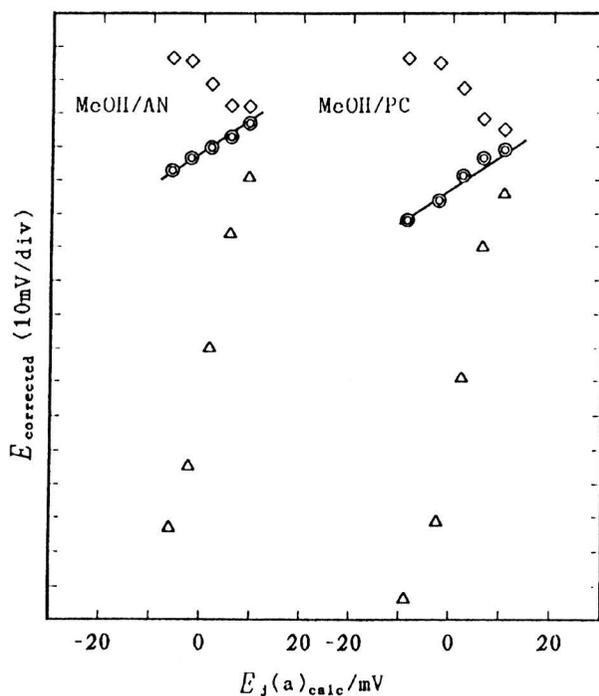


図4 セルの補正起電力と式(4)による成分a)の計算値. $c_1 \text{MX}(S_1) \parallel c_2 \text{NY}(S_2)$ 型液絡の場合.
 $S_1/S_2 = \text{MeOH}/\text{AN}$ (左)と MeOH/PC (右); $\text{MX}/\text{NY} = \text{Et}_4\text{NBr}/\text{Et}_4\text{NClO}_4$. ◇ セル起電力から
 j_1, j_2 における液間電位差を補正; ◎ ◇から $E_j(b)_{\text{calc}} \times (\text{slope})$ を補正; △ ◇から $E_j(b)_{\text{calc}}$ を補
 正; (slope)は左 0.24, 右 0.30. 直線は勾配が1.

文 献

- [1] K. Izutsu, *Anal. Sci.*, 7, 1 (1991).
- [2] K. Izutsu, T. Nakamura, M. Muramatsu, Y. Aoki, *J. Electroanal. Chem.*, 297, 49 (1991).
- [3] K. Izutsu, T. Nakamura in E. Pungor (Ed.), *Ion-Selective Electrodes*, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford, (1989), p.425.
- [4] K. Izutsu, T. Nakamura, M. Muramatsu, *J. Electroanal. Chem.*, 283, 435 (1990).
- [5] K. Izutsu, T. Nakamura, Y. Aoki, *J. Electroanal. Chem.*, 334, 213(1992).
- [6] K. Izutsu, T. Nakamura, M. Muramatsu, and Y. Aoki, *Anal. Sci.*, 7(suppl.), 1411 (1991).
- [7] K. Izutsu, M. Muramatsu, Y. Aoki, *J. Electroanal. Chem.*, 338, 125(1992).