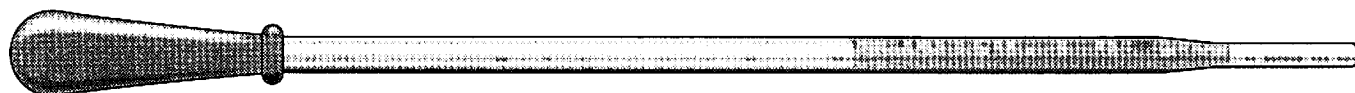


イオン交換のマイクロスケール実験 IV —イオンの価数を目で見る

Microscale Experiments on the Ion Exchangers. IV. —Visualization of Ionic Charges



1 はじめに

電解質及びイオンの概念は、視覚化しにくく、イメージがつかみにくいものとされてきたが、前報¹⁾で述べたようにイオン交換体の実験によって、電解質、電離、イオン等の概念を教えることができる。

本報では、さらに進んで、イオンの価数を視覚的に捕らえる実験を紹介する。

乾燥しているセファデックスイオン交換体は水によって著しく膨潤する。その体積が吸着したイオンの価数に密接に関係していることがわかった。本報では、イオンの価数と交換体体積の関係について報告する。

2 準 備

(1) 器具：

Na⁺型のSP-セファデックス(陽イオン交換体)カラム(SP-Naと略記)、Cl⁻型のQAE-セファデックス(陰イオン交換体)カラム(QAE-Clと略記)を用いる。6 ml注射器をカラムとし、それぞれ約5 mlの交換体を入れる。

(2) 試薬：

陽イオン交換体には、0.20 mol/l NaCl、0.10 mol/l CuCl₂、0.10 mol/l CoCl₂、等種々の塩化物水溶液を用いた。ただし、鉄(III)塩は、交換体から外れにくく、また、交換体を傷めるので使用を避けた。陰イオン交換体には、0.10 mol/l Na₂SO₄等種々のナトリウム塩を用いた。

3 実 験

ア. SP-Na カラムの準備

- ① SP-Naに十分な純水を流し、交換体の体積を注射器の目盛でできるだけ正確に読む。
- ② 0.20 mol/l NaClを通すと交換体の体積は小さくなる。純水を流すと交換体の体積は再び増加する。十分に純水を流し、交換体の体積を読む。①と同じになるはずである。
- ③ 戻らないときは、①、②を繰り返す。一定になった体積をV_{Na}とする。この値はSP-Naに他の陽イオンをつけたときの体積の基準値として用いる。

イ. 銅(II)イオンを使う実験

- ① 0.10 mol/l CuCl₂を上SP-Naに通す。流出液が着色するまで加える。
- ② 純水でカラムを十分に洗う(体積が変化しなくなるまで)。
- ③ 交換体の体積を正確に読む。これをV_{Cu}とする。
- ④ V_{Cu}をV_{Na}で割って銅イオンがついたときの比体積、V_{Cu}/V_{Na}を求める。

ウ. 他の陽イオンを使う実験

他の陽イオンM^{m+}の塩でも同様に実験し、それぞれの比体積V_M/V_{Na}を求める。

エ. QAE-Cl カラムの準備

- ① QAE-Clに十分な純水を流し、交換体の体積を注射器の目盛でできるだけ正確に読む。
- ② 0.20 mol/l NaClを通すと交換体の体積は小さくなる。純水を流すと交換体の体積は再び増加する。十分に純水を流し、交換体の体積を読む。①と同じになるはずである。
- ③ 戻らないときは、①、②を繰り返す。一定になった体積をV_{Cl}とする。

オ. 硫酸イオンを使う実験

- ① 0.1 mol/l Na₂SO₄を上QAE-Clに通す。流出液から硫酸イオンが検出されるまで加える。純水でカラムを十分に洗う。交換体の体積を正確に読む。これをV_{SO₄}とする。
- ② V_{SO₄}をV_{Cl}で割って硫酸イオンがついたときの比体積、V_{SO₄}/V_{Cl}を求める。

カ. 他の陰イオンを使う実験

他の陰イオンXⁿ⁻の塩でも同様に実験し、それぞれの比体積V_X/V_{Cl}を求める。

4 結 果

ア. SP-セファデックスの体積

各陽イオンについての比体積とイオンの価数をプロットすると図1が得られる。交換体の体積はイオンの価数に依存し、価数が高いほど小さくなるのが分かる。比体積と価数には直線関係が見られる。リチウムイオンでは、V_{Li}/V_{Na}が1より大きいように、水和イオン半径が大きいほ

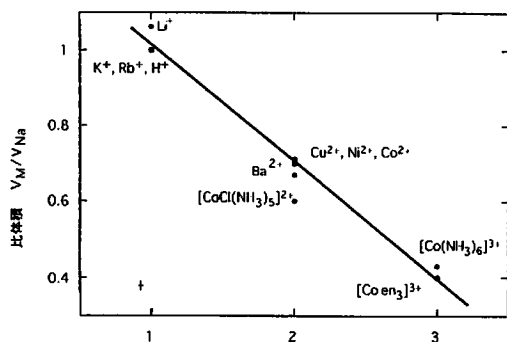


図1 SP-セファデックスイオン交換体の体積と吸着しているイオンの価数との関係。

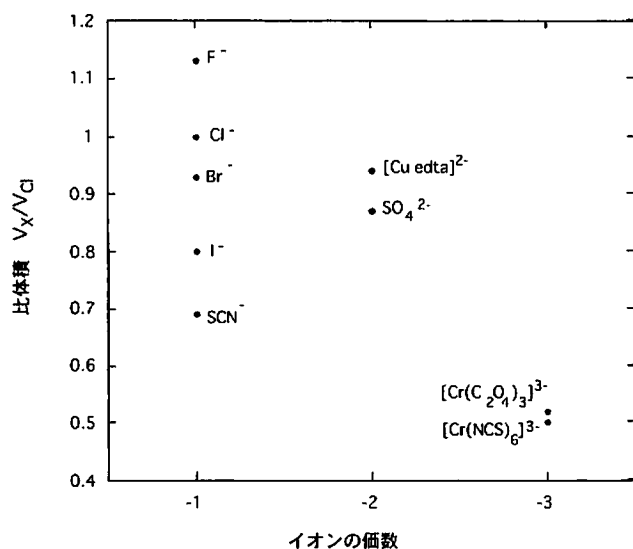


図2 QAE-セファデックスイオン交換体の体積と吸着しているイオンの価数。

ど比体積が大きいが、イオン半径による交換体体積の違いは、後述のQAEセファデックスの場合ほど明確ではない。

イ. QAE-セファデックスの体積

各陰イオンについての比体積とイオンの価数をプロットすると図2が得られる。交換体の体積はイオンの価数に依存し、価数が高いほど小さくなる傾向が見られるが、直線関係は陽イオンほど顕著ではない。図3では、ハロゲンのイオン半径と交換体体積の関係を示す。陰イオンが大きいほど交換体の体積は小さくなる。

5 考 察

ア. SP-セファデックスを使った実験

イオン交換樹脂の体積が吸着しているイオンの種類により異なることは、Gregor²⁾によって1951年に報告されている。しかし、Dowex樹脂で報告された体積変化は、ごく僅かで、吸着イオンを1価から2価に交換しても、3%程度に過ぎない。本実験でみられるような約30%にもものぼる大きな体積は従来報告されていない。

Gregorは、このような体積の変化は交換体内部と外側の浸透圧(膨潤圧)、それに拮抗する交換体の復元力で定性的

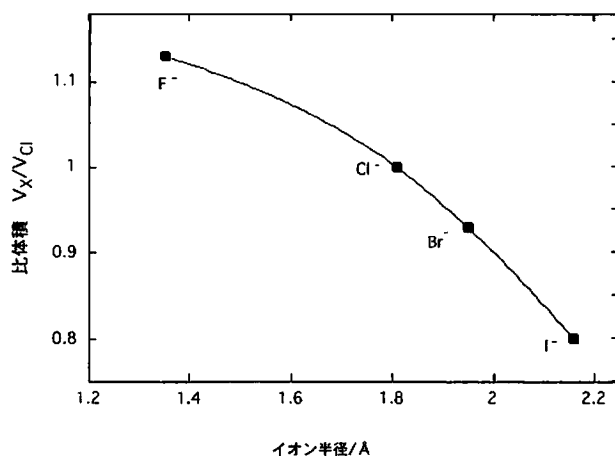


図3 QAE-セファデックスイオン交換体の体積と吸着イオンのイオン半径の相関関係。

に説明した。交換体の体積は次式で与えられる。

$$V_e = V_H + V_i \quad (1)$$

V_e : 官能基 1 mol をもつ交換体の体積

V_H : 交換体だけの体積

V_i : 交換体内部の体積、フリーの水分子(n_w mol)と n_c molの水和陽イオンの体積の和に等しい(フリーの陰イオンの存在は無視し得ると仮定)。

$$V_i = n_w v_w + n_c v_c \quad (2)$$

v_w : 水 1 mol の体積

v_c : 水と陽イオン 1 mol の体積

n_c は、1 価陽イオンでは 1 に等しく、2 価陽イオンでは 1/2、3 価陽イオンでは 1/3 である。

一方、 V_i は浸透圧 Π と次式で関係付けられる。

$$V_i = s\Pi + r \quad (3)$$

s 、 r は交換体に固有な定数である。

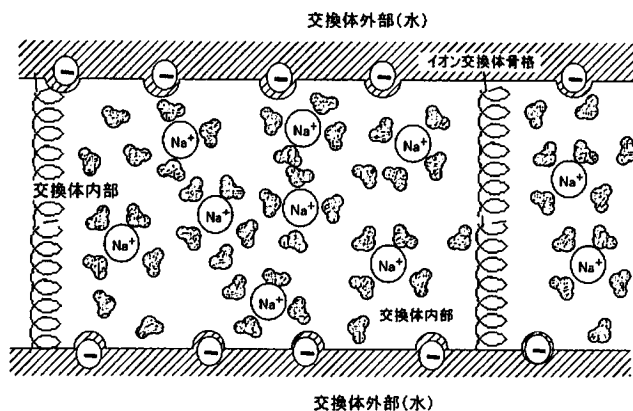
これらの関係を模式的に示したのが図4である。交換体が膨張、収縮できることをバネで表した。

1 価のナトリウムイオンが吸着したとき(図4のア)に比べると2 価のイオンが吸着すると(図4のイ)、陽イオンの数が半分に減少する。そのため、交換体内の水のモル分率は、次の2点からみて増加する:

- ① 陽イオンのモル分率が減少する。
- ② 陽イオンの水合に使われていた水分子の一部がフリーになる。

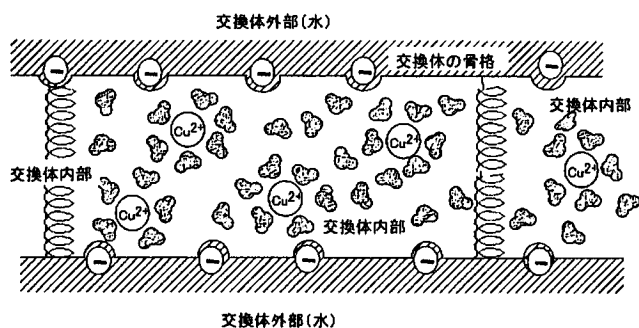
そのため、交換体内部の水の活量が増加し、水分子は交換体外部に出て平衡に到達する。したがって、その水の分の体積が減少する。

①の効果は、陽イオンの濃度に比例する。陽イオンの濃度は、イオンの価数の逆数に比例する。したがって、交換体濃度は価数の逆数に直線的に依存することが期待される。しかし、②の効果も重なるので、価数そのものに直線的に依存するような結果が得られたのであろう。交換体内部は、希薄溶液とは言いがたく、また、イオン近傍の水分子の体積が、純水中とは異なることも考えられるので、定



ア. ナトリウムイオンが吸着している交換体

☉は水分子、⊖はスルホ基を表す。また、はイオン交換体の骨格で、本図ではスルホ基が10個あるので、 $10V_{H_2O}/V_A$ の体積に相当する



イ. 銅(II)イオンが吸着している交換体

ナトリウムイオンに比べ、吸着されている陽イオンの数が少なく、水和に使われる水分子も少ないため、水分子は交換体から外部に出る。その結果、体積が小さくなる

図4 イオン交換体の膨張・収縮の模式図。

量的な解析はむずかしい。定性的な考察であるが、以上のようにして、交換体体積と価数の関係を説明できる。なお、(2)式からわかるように、水和陽イオンの大きさも交換体の体積に影響する。さらに、多価陽イオンは、複数のスルホ基(SP-セファデックス上の)とイオン結合するため、セファデックス骨格を引き締め体積を減少させる効果が考えられる。

セファデックスイオン交換体の体積変化が、従来報告されているイオン交換樹脂に比べ、いちじるしく大きいのは、骨格がセルロースで親水基が多いため、水の含量が著しく大きいこと、また、骨格が柔軟で膨張収縮しやすく、フレキシブルで変形しやすいためであろう。

イ. QAE-セファデックスについて

陰イオン交換体でも、価数と体積の相関関係は陽イオン交換体同様にみられる。しかし、同じ価数でも個々のイオンによる違いが大きい。図3のようにイオン半径が大きいほど交換体の体積が小さい。イオン半径の小さな陰イオンでは、水和の効果が大きく、水和イオンがより大きいとも考えられる。しかし、なぜ陽イオン交換体より、イオン半径への依存性が大きいのかはうまく説明できない。

ウ. 生徒実験への利用

SP-セファデックスの体積と価数の関係は、はっきりしており、陽イオンの価数を考えさせるのに適している。中高校では、価数の高い錯イオンは入手しにくく、また、生徒に「複雑なもの」という印象を与えるので、1~3価のイオンで実験し、いくつかの陽イオンについて比体積を求め、図1のようなグラフを描かせることによって「イオン」についての学習を深めさせることができる。実際、この実験は、1992年に仙台市科学館において「いろいろな水溶液」の実験の一部として仙台市内の公立、国立の中学2年生全員(12,238名)を対象に実施され^{3,4)}、満足できる結果が得られた⁵⁾。

本報告では、精度をあげるために6ml注射器(約5mlの交換体)を用いたが、科学館学習では2ml注射器(約1mlの交換体)を用いてマイクロスケールにし、さらにその下端を減圧にして高速化をはかった⁶⁾。

文 献

- 1) 荻野和子, 東海林恵子, 化学と教育, 50, 704 (2002).
- 2) J. P. Gregor, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 642 (1951); R. W. Grimshaw, C. E. Harland, *Ion Exchange*, The Chemical Society (London), 邦訳, 黒田, 渋谷, イオン交換, 丸善, 1980; 妹尾, 阿部, 鈴木, イオン交換, 1991.
- 3) 菊池義廣, 仙台市科学館研究報告, 2, 5 (1992).
- 4) 菊池義廣, 荻野和子, 仙台市科学館研究報告, 2, 50 (1992).
- 5) 菊池義廣, 仙台市科学館研究報告, 2, 56 (1992).
- 6) 菊池義廣, 仙台市科学館研究報告, 1, 34 (1991).

荻野 和子* Kazuko OGINO

(東北大学医療技術短期大学部名誉教授)

菊池 義廣 Yoshihiro KIKUCHI

(本論文の研究時は仙台市科学館, 現在は青少年指導センター)

荻野 博 Hiroshi OGINO

(本論文の研究時は東北大学理学部, 現在は放送大学宮城学習センター)

[連絡先] 981-0944 仙台市青葉区子平町16-30 (自宅).

E-mail: oginok@inorg.chem.tohoku.ac.jp

