

溶液, 気相, および二次元的空間における

陽イオン-水分子相互作用に関する考察

村 石 治 人

(1997年9月24日受理)

1. はじめに

イオン-水分子相互作用に関する研究は, 古くは Born (1920)¹⁾, Latimer ら (1939)²⁾, および Stokes ら (1964)³⁾により進められ, バルク溶液中における水和エネルギーの理論式が考えられた。その基礎はイオン-イオン相互作用, すなわちクーロンの法則であった。いっぽう Friedmann-Krishnan (1973)⁴⁾によって, 溶液中の水和に関する詳細な熱力学的諸量が, また, Dizic-Kebarle (1970)⁵⁾によって, 気相中におけるイオン-水分子の逐次水和反応の熱力学的諸量が測定された。後者は, バルク系と孤立系との境界に位置する新たな領域の諸物性であると言える。異なる水和状態で測定された熱力学的諸量には, イオン-水分子間の直接的な相互作用エネルギーに加え, その他の因子 (たとえば溶液系における水和エネルギーには, 集合体としての溶質-溶媒相互作用) も含まれていると考えられる。したがって両者の熱力学的諸量を比較することは興味あることである。

二次元的空間, すなわち層状ケイ酸塩の層間におけるイオン-水分子相互作用に関する研究は, 熱分析技術の開発と共に始まり, 層間水の脱水温度および脱離エネルギーを中心に測定された。その後, 赤外線吸収スペクトル, X線回析, 中性子線回析, NMR, ESR, 誘電率などの測定から層間水の構造が一部明らかにされた⁶⁾。例えば層状ケイ酸塩であるモンモリロナイトの層間陽イオンに配位した水分子は, 互いに水素結合して二次元的に広がっているとされている⁷⁾。また層間陽イオン種の違いにより水和の状態は異なっており, Li^+ , Na^+ には水分子は水和しているが, K^+ , Rb^+ , Cs^+ イオンには水和していないという報告がある⁸⁾。しかし研究者によって測定結果や考察はまちまちであり, また熱力学的諸量も全く得られていない。その原因の一つには, 層間が構造的および静電的に複雑であること, また試料として主に天然の層状ケイ酸塩が用いられているため再現性に欠けることなどが考えられる。

本報告は、まず溶液系（バルク系）と気相系（擬孤立系）の熱力学的諸量に含まれる因子の違いを明らかにするために、これまでに求められた溶液系と気相系における水和の熱力学的諸量を $f(r_c^{-1})$ および $f(r_c^{-2})$ の関数とし、すなわち r_c^{-1} および r_c^{-2} に対してプロットし、それぞれの関数の特徴を比較検討した。次いで二次元的空間に存在するイオン—水分子の相互作用の特徴を調べるために、層状ケイ酸塩の層間陽イオンと層間水との相互作用エネルギーを測定し、既報の熱力学的諸量と比較検討した（残念なことに脱水に関する正確なエンタルピーは測定できなかったため、脱水温度を一つの指標として比較した）。その結果、以下のようなことがわかった。

- (1) $\epsilon - r_c^{-2}$ プロットにより、溶液系（バルク系）と気相系（擬孤立系）の水和エネルギー ϵ に内在するイオン—水分子相互作用および溶質—溶媒間の集合的挙動に基づくエネルギーを見掛け上区別することができた。
- (2) 二次元的空間（層間）におけるイオン—水分子間では層表面の静電場の影響を強く受け、溶液系や気相系とは異なった相互作用エネルギーを示した。

2. 実 験

2.1 試 料

本実験では、層状ケイ酸塩であるケニヤアイト ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{41}(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=6\sim 7$) を合成し^{9, 10)}、これらの交換性陽イオン (Na^+) を、一連のアルカリ金属イオン (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) とイオン交換した。得られたカチオン修飾ケニヤアイトおよびマガディアイトを試料として用いた。このケイ酸塩の層間には交換性の陽イオンに加え、種々の状態にある水分子が存在している。なお、カチオン修飾ケニヤアイトおよびマガディアイトは以下の方法で調製した。まず合成試料の懸濁液を pH2 にし、H型のケニヤアイトおよびマガディアイトを調製した。ついで Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ の塩からなる pH10 の溶液中でイオン交換処理した。

2.2 測 定

合成した各試料の化学組成は、主に ICP 発光分析（日立製、P-5200型）により、また熱分析は TG—DTA（理学電機製、TAS-200型）によって行なった。なお熱分析の測定は、試料約15mg、窒素気流中で昇温速度5°C/min の条件下で行なった。

3. 結果および考察

3.1 溶液および気相におけるイオン-水分子の相互作用エネルギー

溶液および気相でそれぞれ求められた水和に関する熱力学的諸量に含まれる諸因子を明らかにするために, それぞれの水和エネルギー $\epsilon(\Delta G_h, \Delta H_h)$ をイオン半径 r_c の関数 $f(r)(r: r_c^{-1}, (r_c + \Delta r)^{-1}, r_c^{-2}, (r_c + \Delta r)^{-2})$ として, ϵ 対 $f(r)$ のプロットを行なった。なお本報告では, Born らによって提案された式に基づく $\epsilon - r_c^{-1}$ 関係に加え, r_c^{-2} に関してもプロットしている (3.1.3 および 3.1.4) が, これは, 水和エネルギーはイオン-イオン相互作用に基づく関係 ($\epsilon \propto r_c^{-1}$) で表すよりはむしろイオン-双極子相互作用に基づく関係 ($\epsilon \propto r_c^{-2}$; その詳細は 3.1.3 で述べる) で表したほうがより適当であるという考えにたって行ったものである。

3.1.1 $\epsilon - r_c^{-1}$ プロット

水和エネルギーは, イオンと水分子の双極子との相互作用エネルギーであり, この土台になっているものが下記のクーロンの法則 (式(1)) である。

$$F = k_0 \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (1)$$

ここで F はクーロン引力 [N], q_1, q_2 は荷電粒子 1 および 2 の電荷, r は粒子間の距離, k_0 は定数 ($(1/4\pi\epsilon)$, 真空中では $9.0 \times 10^9 [\text{Nm}^2\text{C}^{-2}]$) である。荷電粒子 1 と 2 を無限遠から距離 r_c まで近づけるときの仕事は, 式(1)を無限大から r_c まで積分することにより得られる。

$$\epsilon_c = \int_{\infty}^{r_c} (k_0 q_1 q_2 / r^2) dr = -k_0 \frac{q_1 q_2}{r_c} \quad (2)$$

ここで, 仕事はクーロンポテンシャルエネルギー $\epsilon_c [\text{Nm}] (= [\text{J}])$ と同じ大きさを持っているため, 式(2)はポテンシャルエネルギーに関する式として表わした。Born は¹⁾, 単純な静電理論に基づき, イオンは剛体球であり, 溶媒は連続であると仮定して, 溶媒の無限量の中へ 1mol のイオンを溶かすときの静電相互作用による溶媒和の Gibbs 自由エネルギーを表わす式を導いた。その式を以下に示す。

$$\Delta G_h^\circ = -\frac{N_0 Z^2 e^2}{2 r_c \epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad (3)$$

ここで N_0 は Avogadro 数, Z はイオンの価数, e は電子の電荷量, r_c はイオンの結晶半径, ϵ_0, ϵ_r はそれぞれ真空の誘電率および溶媒の比誘電率である。これより ΔG_h° は r_c^{-1} だけの関数であることがわかる。この関係をもとにバルク溶液で求められた $-\Delta G_h^\circ$ (Friedmann-Krishnan (1973)⁴⁾), および気相におけるイオンの水和逐次 Gibbs 自由エネルギー $-\Delta G_{h, n}^\circ$ ($n=1$) (Dszic-Kebarle (1970)⁵⁾) をそれぞれ r_c^{-1} に対して

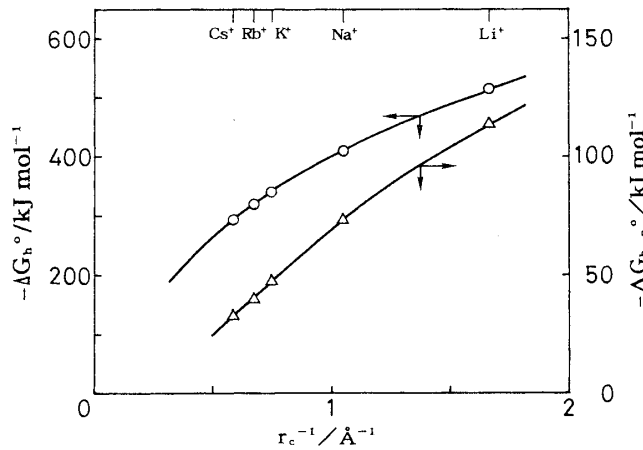


図1 アルカリ金属イオンの水和エネルギー（溶液系： ΔG_h° ，気相系： $\Delta G_{h,n}^\circ$ ）とイオン半径の逆数 r_c^{-1} との関係

プロットした。その結果を図1に示す。 $-\Delta G_h^\circ$ と r_c^{-1} および $-\Delta G_{h,n}^\circ$ と r_c^{-1} との間に比較的良好な相関関係が見られた($-\Delta H_h^\circ$ ，および $-\Delta H_{h,n}^\circ$ と r_c^{-1} との間にも同様の相関関係が見られた)。しかしBornの式で表わされるような直線的な関係は得られず，また r_c が無限大 ($1/r_c \rightarrow 0$) になっても，いずれも水和エネルギーは零に収束しなかった。特に気相における水和エネルギーに関しては負に収束した。この事実は，溶液系と気相系でそれぞれ測定された ΔG の値には，式(3)で表されるような単純なイオン—水分子相互作用ではないこと，また溶液系においては，溶質—溶媒系の集合体としての相互作用が含まれていることを示唆する。

3.1.2 $\epsilon - (r_c + \Delta r)^{-1}$ プロット

Latimerら²⁾，およびStokesら³⁾は，Bornの式に対し，イオンは剛体球ではないこと，イオン半径に結晶半径を用いていること，およびイオンの周囲の現象であるにも関わらずバルクの誘電率を用いていることに問題があるとして，次式を提案した。

$$\Delta G_h^\circ = \frac{1}{2} N_0 Z^2 e^2 \left[\frac{1}{\epsilon} \frac{1}{r_c + \Delta r} + \frac{1}{\epsilon'} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_c + \Delta r} \right) - \frac{1}{r_c} \right] \quad (4)$$

すなわち，イオン半径 r_c の代りに実効イオン半径 $r_c (= r_c + \Delta r)$ を，また誘電率 ϵ は Δr 部分に対し ϵ' を用いた。ここで1価の陽イオンに対して $\Delta r = 0.85 \text{ \AA}$ ， ϵ' の値はほぼ10である。図2に，Latimerらによって示された単独イオンに対する水和Gibbs自由エネルギー ΔG_h° と実効イオン半径 r_c の逆数 (r_c^{-1}) の関係を示す。イオン半径が無限大になると ΔG_h° は零に収束し，イオン半径および正負イオンにかかわらず零を通る直線で表わされている。つぎに，Friedmann-Krishnan(溶液系の値)によって得られた $-\Delta G_h^\circ$ の値，およびDizic-Kebarle(気相系の値)の $-\Delta G_{h,n}^\circ (n=1)$ の値を， $(r_c + \Delta r)^{-1}$ に対してそれぞれプロットした。その結果を図3に示す。溶液系における

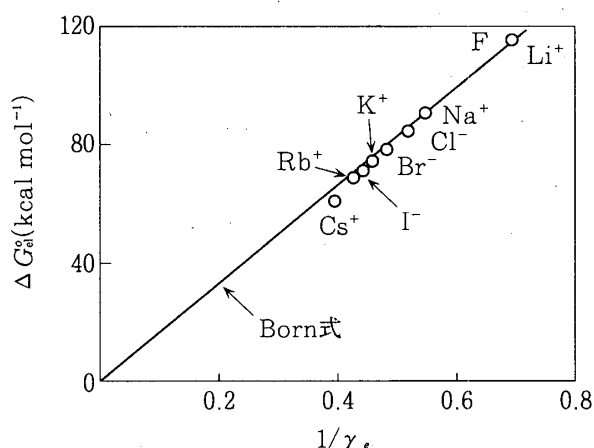


図2 単独イオンの水和自由エネルギー変化と実効イオン半径の逆数との関係 (Latimer-Pitzer-Slansky, 1939)

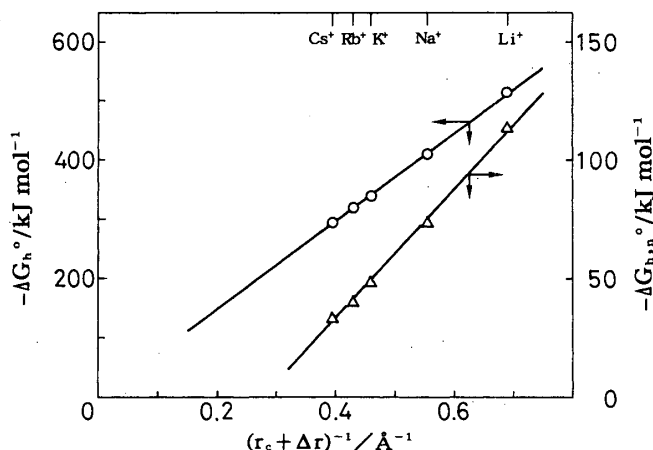


図3 アルカリ金属イオンの水和エネルギー (溶液系: ΔG_h^0 , 気相系: $\Delta G_{h,n}^0$) と実効イオン半径の逆数 $(r_c + \Delta r)^{-1}$ との関係

$-\Delta G_h^0$ のプロットは, 図2と同様に零を通る直線で表わされた。これに対し, 気相系の $-\Delta G_{h,n}^0$ プロットは直線上にのるものの, 零には収束しなかった。このことは, 3.1.1で述べたように, 溶液すなわちバルク系と, 気相すなわち(擬)孤立系で求められた熱力学的諸量には, それぞれ異なったエネルギー因子を含んでいるためである。

以上のように, $-\Delta G_h^0 - (r_c + \Delta r)^{-1}$ 関係においては, 溶液系と気相系のいずれも直線で表わされ, しかも溶液系のデータは零を通る直線で表された。ところが用いられている Δr は経験的な値であるため, 実効イオン半径の物理的な意味が不明瞭であることに問題が残る。

3.1.3 $\epsilon - r_c^{-2}$ プロット

イオンおよび分子間のポテンシャルエネルギー U は, 次に示すように種々の形の r の関数で表される。

- ① 真の電荷を持つイオン—イオン相互作用のクーロンポテンシャルエネルギー：

$$U_{ii} \propto r^{-1} (U_{ii} = -Aq_1q_2/r).$$

- ② イオン—双極子相互作用エネルギー（双極子が配向しているとき）：

$$U_{id} \propto r^{-2} (U_{id} = -Bq_1\mu_2/r^2).$$

- ③ イオン—そのイオンが他の分子に誘起した双極子との相互作用エネルギー：

$$U_{iy} \propto r^{-4} (U_{iy} = -Cq_1\mu_2^2/r^4).$$

- ④ 双極子—双極子相互作用エネルギー（双極子が配向しているとき）：

$$U_{dd} \propto r^{-3} (U_{dd} = -D\mu_1\mu_2/r^3).$$

- ⑤ 双極子—双極子相互作用エネルギー（双極子が熱運動をしているときの平均エネルギー）： $U_{dd} \propto r^{-6} (U_{dd} = -D\mu_1^2\mu_2^2/kTr^6).$

- ⑥ 双極子—誘起双極子相互作用エネルギー： $U_{dy} \propto r^{-6}$

$$(U_{dy} = -E(a_2\mu_1^2 + a_1\mu_2^2)/r^6).$$

- ⑦ 誘起双極子—誘起双極子相互作用エネルギー： $U_{yy} \propto r^{-6}$

$$(U_{yy} = -Fa_1a_2/r^6).$$

これまで水和エネルギーは、Born によってイオン—イオン相互作用のクーロンポテンシャルエネルギーに基づく関係 (①) を基礎とした式 (3) で表されてきた。しかし、クーロンポテンシャルエネルギーは、真の電荷を持つイオン—イオン相互作用に関する式であるために、イオン—水分子（双極子）相互作用に適用するのは問題が残ると考えられる。実際、 $-\Delta G_h^\circ$ 対 r_c^{-1} プロット (図 1) では原点を通る直線ではなく、曲線で表わされた。また溶液系と気相系で得られた水和エネルギーの間には一定の関係が認められなかった。さらに構造形成的イオン (Li^+ , Na^+) と構造破壊的イオン (K^+ , Rb^+ , Cs^+) に対するそれぞれの水和エネルギーは異なる熱力学的因子が内在しているにも関わらず、グラフ上ではその違いは見る事ができなかった。したがって水和に関しては、イオン—イオン相互作用エネルギーに基づく $-\Delta G_h^\circ$ 対 r_c^{-1} プロットよりもむしろイオン—双極子相互作用に基づく $-\Delta G_h^\circ$ 対 r_c^{-2} の関係 (②) で表わすべきであると考えた。

以上のことをもとにして、水和に関する熱力学的諸量を r_c^{-2} に対してプロットした。図 4 に溶液系の $-\Delta G_h^\circ$ および $-\Delta S_h^\circ$ 対 r_c^{-2} のプロットを、また図 5 に気相系の $-\Delta G_{h,n}^\circ$ 対 r_c^{-2} のプロットを示す。これらの各プロットはいずれも曲線で結ぶことも可能であるが、 K^+ , Rb^+ , Cs^+ に関するプロットは直線上にあることから、 Li^+ , Na^+ グループと K^+ , Rb^+ , Cs^+ グループとをそれぞれ 2 本の直線で結んだ。その結果、溶液系および気相系を問わず、また熱力学的諸量の違いに関わらず同じタイプのグラフで表現された。しかも溶液系における水構造の構造形成的イオン (Li^+ , Na^+) と、構

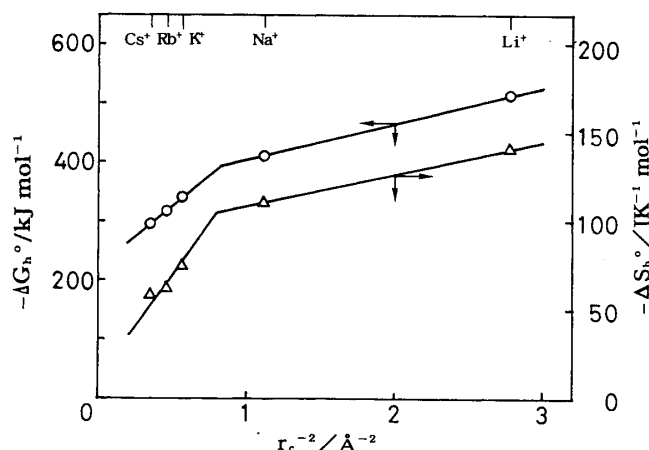


図4 アルカリ金属イオンの溶液系の水和エネルギー ΔG_h^0 および水和エントロピー ΔS_h^0 と実効イオン半径の二乗の逆数 r_c^{-2} との関係

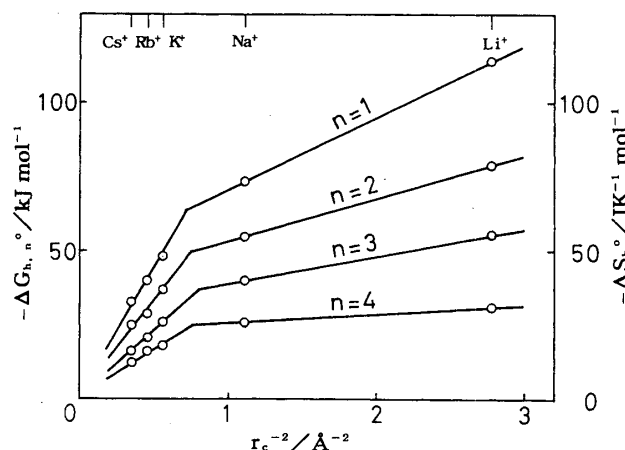


図5 アルカリ金属イオンの気相系の水和エネルギー $\Delta G_{h,n}^0$ とイオン半径の二乗の逆数 r_c^{-2} との関係

造破壊的イオン (K^+ , Rb^+ , Cs^+) のの2つのグループは特徴ある2つの直線で表わされた。

溶液系 (図4) と気相系 (図5) の間での最も特徴的な相違は, 気相系では $r_c \rightarrow \infty$ ($r_c^{-2} = 0$) のとき $-\Delta G_{h,n}^0 = 0$ に収束するのに対し, 溶液系では, $-\Delta G_h^0 = 230 \text{ kJ mol}^{-1}$ 付近に収束することである。この差が, バルク系 (溶液系) と孤立系 (気相系) で測定された水和エネルギーの違いを意味するものと考えられる。すなわちバルク系で測定された水和エネルギーの中には, 溶質-溶媒系の集合体的エネルギー変化 (例えば水構造の変化) なども含まれており, その値が $-\Delta G_h^0 = 230 \text{ kJ mol}^{-1}$ であると考えられる。

このエネルギー差の意味を明確にするために, 溶液系の $-\Delta G_h^0$ の値から, 気相系における逐次的反応で得られた $-\Delta G_{h,n}^0$ ($n=1, 2, 3, 4, \dots$) を水和数 (溶液中で測定され

たイオンに水和した水分子の数)の数だけ加算して求めた値 ($\sum(-\Delta G_{h,n}^{\circ})$) を差し引いた値を求めた。すなわち [溶液系: (イオン-水分子相互作用エネルギー) + (集合体としてのエネルギー変化)] - [気相系: (単純なイオン-水分子相互作用エネルギー)] = [(集合体としてのエネルギー変化)] の関係を調べた。その結果を表1に示す。表からわかるように、その差は図4で観察されたY軸と交った値と同様の210~230 kJ mol⁻¹ であり、溶液系と気相系の水和エネルギーに内在している熱力学的因子の違いが明瞭に表現できたと言えるであろう。したがって、ある状態で測定されたアルカリ金属イオンの水和エネルギーを $-\Delta G_h^{\circ} - r_c^{-2}$ プロットし、K⁺, Rb⁺, Cs⁺ グループによって描かれる直線とY軸との交点、零からどれ位ずれるかを調べることによって、測定された水和エネルギーに内在する集合体としての挙動に起因するエネルギー変化量の大きさを見積もることができるものと考えられる。なお $-\Delta G_h^{\circ}$ 対 r_c^{-2} の関係において、 $-\Delta G_h^{\circ}$ は距離 (r_c) の二乗に逆比例するというよりもむしろ、 $-\Delta G_h^{\circ}$ はイオンの電荷密度 ($A r_c^{-2}$) に比例していると思なすことができる。例えば K⁺, Rb⁺, Cs⁺ グループであれば、イオンの表面電荷密度が小さくなるに伴い (イオン半径が大きくなるに伴い) 水和エネルギー ($-\Delta G_h^{\circ}$) は比例して小さくなり、表面電荷密度が零になると (イオン半径が無大になると) 水和エネルギーも零になるといえる。

ところで、構造形成的イオン (Li⁺, Na⁺) と構造破壊的イオン (K⁺, Rb⁺, Cs⁺) が傾斜の異なる2つの直線で表わされたことに関しては以下のように説明することができる。②に述べた $\Delta G_h^{\circ} \propto r^{-2}$ の関係はあくまでもイオンと相互作用している双極子が配向しているときの、すなわち構造形成的イオン (Li⁺, Na⁺) におけるイオン-双極子相互作用エネルギーに関するものと考えられる。これに対し、構造破壊的イオン (K⁺, Rb⁺, Cs⁺) では双極子は必ずしも配向しておらず、熱運動によってイオン-双

表1 気相系の水和エネルギー $\Delta G_{h,n}^{\circ}$ ($n=1, 2, 3, 4, \dots$) との溶液系の水和エネルギー ΔG_h° との比較

イオン種	$-\Delta G_h^{\circ} : A^{*1}$ (kJ mol ⁻¹)	$\sum_{n=1}^{\infty} (-\Delta G_{h,n}^{\circ}) : B^{*2}$ (kJ mol ⁻¹)	水和数: n^{*3}	$\Delta G : A - B^{*4}$ (kJ mol ⁻¹)
Li	517	289	4.5	228
Na	411	203	4.5	208
K	338	126	3.8	212
Rb	320	90	3.0	230
Cs	297	66	2.5	231

* 1 Friedmann-Krishnan (1973)⁴⁾.

* 2 Dizic-Kebarle (1970)⁵⁾.

* 3 圧縮率とイオンの振動ポテンシャルによって求められたイオンの水和数 (Bockris-Saluja (1972)¹²⁾).

* 4 溶液系の水和エネルギーに含まれる、イオン-水分子相互作用エネルギー以外の“集合体としての溶質-溶媒相互作用エネルギー”に関する値に相当する。

極子相互作用エネルギーはあるエネルギー分布 (Boltzmann 分布) 状態にあると考えられる。したがって構造形成的イオンおよび構造破壊的イオンと水分子との関係は, 上記の双極子-双極子相互作用エネルギーの④と⑤の関係に相当するような違いが関与しているものと考えられる。

3.1.4 $\epsilon - (r_c + \Delta r)^{-2}$ プロット

Latimer らによって導入された実効イオン半径 ($= (r_c + \Delta r)$, $\Delta r = 0.85$) に基づき, $-\Delta G_h^\circ$ および $-\Delta G_{h,n}^\circ (n=1)$ を $(r_c + \Delta r)^{-2}$ に対してプロットした。その結果を図 6 に示す。実効イオン半径を用いると二乗の逆数でも図 3 と同様に, 溶液および気相共にそのプロットは直線的に表わされた。しかし図 3 に見られるような直線性はなく, 各プロットを忠実にトレースすると, むしろ破線で表わしたような曲線となる。ところで, 図 3 ($\epsilon - (r_c + \Delta r)^{-1}$ プロット) では, 溶液での ΔG_h° が零に収束したのに対し, 図 6 ($\epsilon - (r_c + \Delta r)^{-2}$ プロット) では, 気相での $\Delta G_{h,n}^\circ$ がほぼ零に収束した。また溶液系のプロットを直線で結べば, $-\Delta G_h^\circ = 200 \text{ kJ mol}^{-1}$ 付近に収束することから, 図 6 に示した溶液系と気相系の水和自由エネルギー対 $(r_c + \Delta r)^{-2}$ プロットでも, 図 4 と図 5 と同様の関係が見られた。

以下に 3.1.1 から 3.1.4 までに得られた各プロットの特徴をまとめて示す。

すでに述べたように, Born の式は, 水和エネルギーを「イオン半径の逆数」の関数で表わしている。実際, 図 2 (Latimer らによって描かれたグラフ), および図 3 ($-\Delta G_h^\circ - (r_c + \Delta r)^{-1}$ プロット) に示したように, 溶液で求められた水和自由エネルギー $-\Delta G_h^\circ$ はイオン半径が無限大になると零に収束する。すなわちバルク溶液系で得られた水和エネルギーのように, イオン-水分子の本来の相互作用に加え, 集合体としての諸量も同時に内在している場合は, イオン半径の一次 (点電荷からの距離) が見か

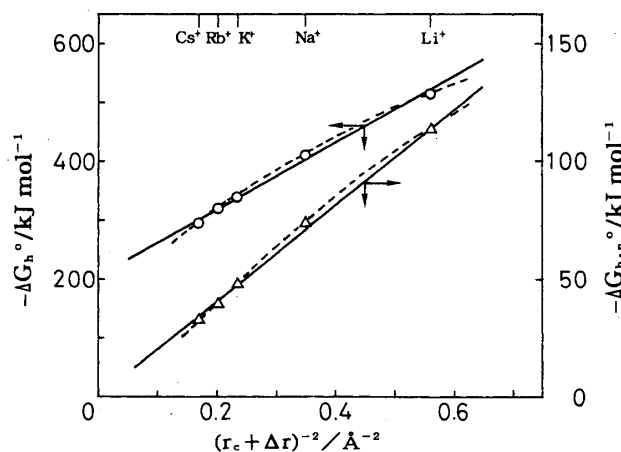


図 6 アルカリ金属イオンの水和エネルギー (溶液系: ΔG_h° , 気相系: $\Delta G_{h,n}^\circ$) と実効イオン半径の二乗の逆数 $(r_c + \Delta r)^{-2}$ との関係

$f(r)$	溶液系		気相系	
	プロット	収束	プロット	収束
r_c^{-1}	曲線	$\rightarrow 0$	曲線	(-)
$(r_c + \Delta r)^{-1}$	曲線	$\rightarrow 0$	直線	(-)
r_c^{-2}	2直線	(+)	2直線	$\rightarrow 0$
$(r_c + \Delta r)^{-2}$	曲線	(+)	直線	$\rightarrow 0$

け上意味を持っているといえる。いっぽう水和エネルギーを「イオン半径の二乗の逆数： r_c^{-2} 」の関数としてプロットすると、気相に関する水和エネルギーのみが零に収束した。すなわち孤立系（気相）で得られた水和エネルギーのように、イオン-水分子の本来の相互作用が求められている場合は、イオン半径の二乗の逆数（イオン表面の単位面積当たりの電場の強さ）が意味を持っているといえる。しかも溶液に関する水和エネルギーは一定の ΔG_h° 値に収束することから、溶液系と気相系のプロットの差が「集合体的挙動に基づく水和エネルギーの変化」に伴うものであることが直感的に見て取れるグラフになるのが特徴である。

3.2 二次元空間における陽イオン-水分子の相互作用

3.2.1 層状ケイ酸塩の層間イオンに対する水和水の特徴

層間陽イオンを有する層状粘土鉱物には、負の層電荷が発現している。粘土鉱物の負電荷の発現機構は大きく分けて2つのタイプがある。そのひとつは2：1型粘土鉱物（モンモリロナイトやバーミキュライトなど）にみられる場合で、同型置換によるものである。2：1型の層は、1枚のアルミナ八面体層 ($Al_4(OH)_8$ 層) に2枚のケイ酸四面体層 (Si_4O_{10} 層) が結合した構造単位から成っている。その理想式は $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_4 \cdot nH_2O$ で表わされる。ところが天然物ではアルミニウムの一部はマグネシウムなどの2価の金属イオンと置換（同型置換）しているために、電荷が不足し層は負電荷を帯びる。不足した電荷分は、正電荷（主に、アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオン）を層間に取り込み、同時に層間に水分子も取り込まれる。たとえばナトリウムイオンを取り込んだモンモリロナイトの組成は $Na_{0.57}Al_{3.33}Mg_{0.67}(Si_4O_{10})_2(OH)_4 \cdot nH_2O$ のように表される。いっぽう本実験に用いたケニヤアイトとマガディアイトの負電荷の発現は、2：1型粘土鉱物とは異なり、層表面に突き出たケイ酸四面体のイオン化した頂点酸素 ($\equiv Si-O^-$) によるものである。

陽イオンを有する層状ケイ酸塩は同時に層間に水分子を取り込んでいる。その層間水は図7に示すように(1)層間陽イオンに水和した水分子、(2)層表面の負に帯電した底面酸素との間で水素結合した水分子、および(3)吸着水の各状態で存在していると考え

られている。いっぽう, 層表面近傍は負電荷に基づく非常に大きい電場(百万 volt/cm 前後)が存在しているために, バルク中の水和水とは異なり, 層間の水分子はこの電場の影響を強く受けていることになる。

本研究では層間陽イオン-水分子の相互作用を調べるために, 層状ケイ酸塩であるケニヤアイト ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{41}(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=6\sim7$) およびマガディアイト ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{26}(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=6\sim7$) を合成し, 交換性陽イオン (Na^+) を一連のアルカリ金属イオン (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) とイオン交換して得られた陽イオン修飾ケニヤアイトおよびマガディアイトを試料として用いた。

Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , および Cs^+ 型ケニヤアイトの層間水の脱水温度領域における DTA 曲線を図 8 に示す。いずれも脱水は 2 段階以上で進行しており, 層間には結合力あるいは状態の異なる水分子があることを示唆している。吸着水は一般に 50°C 以下で脱水し, 水素結合した水分子は $50\sim100^\circ\text{C}$ 付近で, また各カチオンと水和した水分子はそれ以上の温度で脱水する。

各試料の DTA で測定された層間水の最終脱水ピーク温度 T_d と各イオンの水和エネルギー ΔH_h° (バルク溶液中で測定された水和エンタルピー⁴⁾) との関係を図 9 に示す。 T_d と ΔH_h° の間にはリニアな関係が認められた。すなわち T_d は ΔH_h° が大きいほど比例的に高くなった。これは水和エネルギー ΔH_h° が大きいほど, カチオン-水分子間の相互作用が強く, 脱水温度が高くなったものと考えられる。すなわち陽イオン修飾試料の脱水温度は, 層間イオン種の水和エネルギーの影響

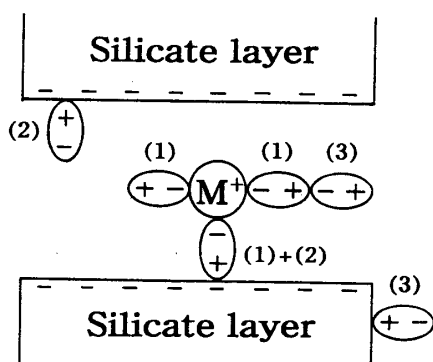


図 7 層間水分子のモデル
(1)陽イオンに水和した水分子,
(2)水素結合した水分子, (3)吸着水分子

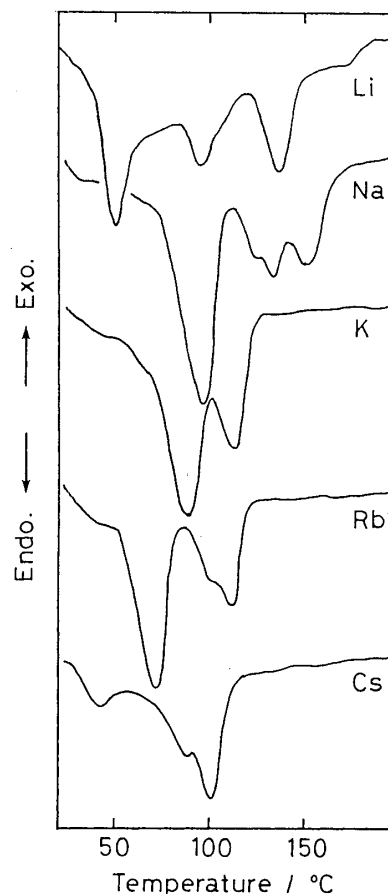


図 8 アルカリ金属イオン修飾ケニヤアイトの DTA 曲線 ($25\sim200^\circ\text{C}$)

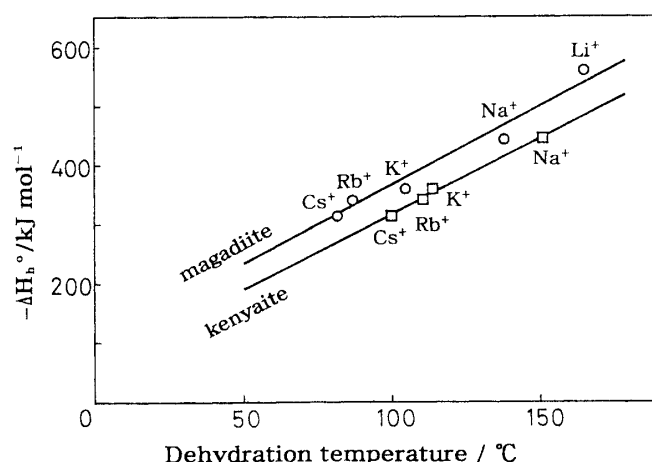


図9 アルカリ金属イオン修飾ケニヤアイトおよびマガディアイトの層間水分子の脱水温度 T_d と水和エネルギー ΔH_h° との関係

を強く受けていることがわかった。このように静電場の影響を受けた二次元空間においても、バルク溶液中や気相中と同様な陽イオン-水分子相互作用が認められた（これらの結果は図10にまとめて示す）。

ケニヤアイトとマガディアイトの最終脱水段階の脱離に伴うエンタルピー変化 ΔH_d と溶液系および気相系における水和エンタルピー ΔH_h° を比較するのは興味あることである。ところが残念なことに脱水が段階的であり、その脱水ピークが重なり合っていたために、正確な ΔH_d 値を求めることができなかった。もし各イオン種に対する正確な ΔH_d 値が得られるのであれば、 $\epsilon - r_c^{-2}$ プロット（3.1.3 参照）をすることにより、二次元的空間での水和が見掛け上、気相系または溶液系のどちらに近い状態にあるのかが推測できたであろう。

各イオン種の ΔH_d 値は、ほぼ40~50kJ mol⁻¹ であった。この値はバルク溶液中で求められたアルカリ金属イオンに対する水和エンタルピー $\Delta H_h^\circ = 300 \sim 550 \text{ kJ mol}^{-1}$ （水和した水分子の数で割ると約100kJ mol⁻¹ になる）や、気相中で求められた逐次水和反応のエンタルピー変化 $\Delta H_{h, n=1}^\circ = 57 \sim 142 \text{ kJ mol}^{-1}$ よりもかなり小さい値である。このような低い値を示した理由は、次項で述べるように、層の静電場の影響を強く受けた結果イオン-水分子相互作用が小さくなったものと考えられた。

3.2.2 層電場の陽イオン-水分子相互作用に及ぼす影響

修飾ケニヤアイトおよび修飾マガディアイトの最終脱水ピーク温度 T_d と ΔH_h° は、前述のようにほぼ直線的な関係が得られた。ここではこの関係を利用し、さらに T_d と r_c^{-2} との関係を、またバルク溶液系の水和エンタルピー ΔH_h° 、および気相系の水和エンタルピー $\Delta H_{h, n=1}^\circ$ と r_c^{-2} に関するプロットを合せて図10に示す。 T_d と r_c^{-2} の関係は図4および5に示したプロットと同様な関係が認められた。すなわち、脱水温度と

イオン種との間で見られた関係は, 水和エンタルピーとイオン種との関係に等しいことが, これからも明らかになった。

ところで, ケニヤアイトとマガディアイトの脱水温度を比較すると, 同じ修飾イオンであればケニヤアイトの脱水温度が高いことがわかった。ケニヤアイトとマガディアイトは層表面構造は同じであるものの, ケイ酸四面体シートがそれぞれ8枚および6枚重なって単位構造層を形成している。したがって単位構造層の厚さの違いが, 脱水温度の違いを引き起こしている原因の一つであると考えられる。しかしシリカ層の厚さが, 層電場にどのように影響を及ぼすのかという研究はこれまで行なわれていない。ただ以下に述べるように, 層電荷の大きさがイオン-水分子相互作用に影響を及ぼす事実が報告されているだけである。

北島ら¹¹⁾は, Na型フッ素雲母の交換性陽イオンを2価のイオン M^{2+} (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) でイオン交換した修飾フッ素雲母の脱水特性に与える層電荷(ケイ酸塩層がもつ負電荷の大きさをフッ素雲母の単位ケイ酸層あたりで示したもの (ne^-/Si_4O_{10})) および交換イオン種の影響を調べた。その結果, 層電荷が同じ場合, 水和エネルギーの大きいイオンほど脱水温度は高くなり, また層間イオン種が同じ場合, 層電荷が大きいほど層間水の脱水温度が低下した。後者の現象は, 層の負の電荷により, 層間水和イオン $M^{2+} \cdot OH_2$ の結合力が低下したためと考えている。すなわち層電荷が大きくなると, 層表面を形成している底面酸素上の有効負電荷が大きくなり, 底面酸素-水分子間の結合が強くなる。このため, 一方では層間イオンの M^{2+} に対する配位水分子からの電子供与が弱くなり, M^{2+} -水分子間の結合が相対的に弱くなったものと考えている。

このように陽イオン-水分子の相互作用エネルギーは, 負に帯電した層に挟まれる

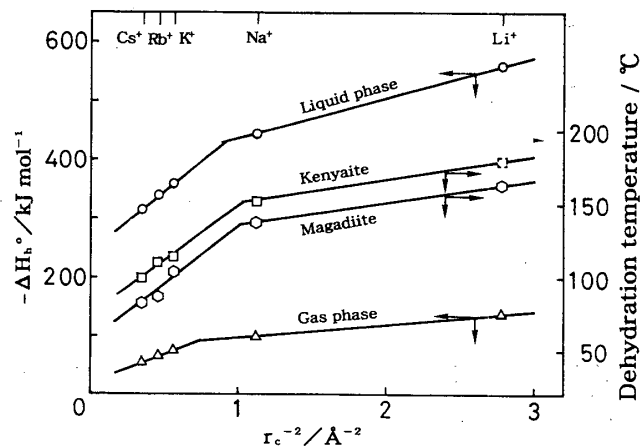


図10 アルカリ金属イオン修飾ケニヤアイトおよびマガディアイトの層間水分子の脱水温度 T_d および水和エンタルピー (溶液系および気相系) ΔH_h° とイオン半径の二乗の逆数 $(r_c + \Delta r)^{-2}$ との関係

ことにより低下する。この事実から、交換性陽イオンを修飾したケニヤアイトおよびマガディアイトで測定された脱水に伴う ΔH_h ($40 \sim 50 \text{kJ mol}^{-1}$ (3.2.1 参照)) は、バルク溶液中や気相中で測定された ΔH_h° (実際は ΔH_h° を水和した水分子の数で割った値) や $\Delta H_{h, n=1}^\circ$ と比較すると小さい値を示したことを説明できる。

修飾ケニヤアイトと修飾マガディアイトの脱水温度は、層間イオン種が同じであれば修飾マガディアイトのほうが低かったが、これも上述と同様の説明ができる。すなわち、ケニヤアイトとマガディアイトの単位構造当たりの負電荷 (それぞれ $(\text{SiO}_2)_{22}^{2-}$ と $(\text{SiO}_2)_{14}^{14-}$) は同じである。しかし SiO_2 当たり電荷 (これを $(\text{SiO}_2)_m^{ne-}$ における層電荷密度 ne/m とすると、それぞれ 0.091 および 0.146 となる) はケニヤアイトのほうが小さいので、有効負電荷が小さくなり、層表面一水分子間の結合が弱くなる。このため、 M^{2+} —水分子間の結合が相対的に強くなり、水分子の脱離温度が高くなったものと考えられる。

以上のように、二次元的空間におけるイオン—水分子相互作用は、層電荷の影響を強く受けているものの、溶液中や気相中と同様にイオンの水和エネルギーを反映した熱的挙動を示した。残念なことに、それがバルク溶液中あるいは気相中のどちらに相当する熱的挙動を示すかについては、脱離エントロピーが測定不能であったために議論できなかった。今後、熱力学的諸量や加熱条件下での赤外吸収スペクトルなどを求めることにより、二次元的空間におけるイオン—水分子相互作用がより明確になるものと考えられる。

4. ま と め

- (1) 溶液系および気相系の水和エネルギー ($-\Delta G_h^\circ$ および $-\Delta G_{h, n}^\circ$) を、 r_c^{-1} の関数 (イオン半径の逆数の関数) および r_c^{-2} の関数 (イオンの表面電荷密度の関数) としてプロットした。 r_c^{-1} に関するプロットはいずれも曲線で表され、 r が無限大のとき、溶液系のみが零に収束した。 r_c^{-2} に関するプロットは、水構造形成的イオンと水構造破壊的イオンとはそれぞれ異なる傾斜を持つ 2 本の直線で表された。また r が無限大のとき、気相系のみが零に収束した。
- (2) 水和エネルギー対 r_c^{-1} プロットは、バルク系 (イオン—水分子の直接的相互作用エネルギーに加え、溶質—溶媒間の集合体的挙動に基づくエネルギー変化も含む系) の水和を表わすに適當であった。いっぽう水和エネルギー対 r_c^{-2} プロットは孤立系 (イオン—水分子の直接的相互作用エネルギーのみが含まれている系) の水和を表わすのに適當であり、しかも溶液系と気相系の水和エネルギーの差は、集合体的挙動

に基づくエネルギーが関与している様子が直感的にわかる図であった。

- (3) 二次元的空間 (層空間) におけるイオン-水分子相互作用は, 本質的に溶液系や気相系におけるイオン-水分子作用と同じであった。しかし層空間における水和水の脱水エネルギー (ΔH_h に相当) はいずれよりも小さかった。この理由は, 層の静電場の影響を受け, イオン-水分子の相互作用が小さくなった結果であると考えられた。
- (4) 修飾ケニヤアイトと修飾マガディアイトの脱水温度は, 層間イオン種が同じであれば修飾マガディアイトのほうが低かった。ケニヤアイトとマガディアイトの SiO_2 当たり電荷 (これを $(\text{SiO}_2)_{m}^{ne-}$ における層電荷密度 ne/m は, ケニヤアイトのほうが小さいので, 有効負電荷が小さくなり, 層表面-水分子間の結合が弱くなり, その結果, M^{2+} -水分子間の結合が相対的に強くなり, 水分子の脱離温度が高くなったものと考えられた。

参 表 文 献

- 1) M. Born, Z. physik 1, 45 (1920).
- 2) W. M. Latimer, K. S. Pitzer, and C. M. Slansky, J. Chem. Phys., 7, 108 (1939).
- 3) R. H. Stokes, J. Am. Chem. Soc., 86, 979 (1964).
- 4) H. Friedman, C. V. Krishnan, Water, Vob. 3 (ed. F. Frank), Plenum Press, New York-London, p. 55 (1973).
- 5) I. Dzidic and P. Kebarle, J. Phys. Chem., 74, 1466 (1970).
- 6) 総説として; G. Sposite and R. Prost, Chem. Rev., 82, 553 (1982).
- 7) J. Mamy, Ann. Agron., 19, 175 (1968).
- 8) S. B. Hendricks, R. A. Nelron, and L. T. Alexander, J. Am. Chem. Soc., 62, 1457 (1940).
- 9) 村石治人, 粘土科学, 36, 11 (1966).
- 10) H. muraishi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 2027 (1995).
- 11) 北島園夫, 村田秋桐, 田草川信雄, 日化, 1990, 746 (1990).
- 12) J. O. Bockris, P. P. S. Saluja, J. Phys. Chem., 76, 2140 (1972).