

金属イオンの酸性度から見た Xue(シュエ)の電気陰性度について

○石原慎一, 井上正之, 日下部慧

ISHIHARA Shin-ichi, INOUE Masayuki, KUSAKABE Satoshi

東京理科大学大学院理学研究科

【キーワード】 電気陰性度, 酸塩基, 酸解離定数, 水和金属イオン

1. 緒言

電気陰性度(Electronegativity, EN)は, ある化合物において, 化学結合に関与する2種の元素の原子間での電子分布の偏りを示すために考案された実験的なパラメーターである. 1930年代に Pauling によって EN の最初の定義がなされ, 後に Mulliken(1934), Allen(1989), Xue(2006)などにより新たな定義が提案された. EN の概念は現在の化学結合の極性を論じる際に広く用いられているが, ほとんどの場合 Pauling のもので, Mulliken 以降の新しい概念はほとんど使用されていない. 最近 Xue は金属イオンに重点を置く EN を報告している¹⁾. この EN が化学的な現象と対応するかどうかを, 水和金属イオンから最初に H^+ が電離する平衡定数(酸解離定数, K_1)と対比させて検討することを本研究の目的とする. 電気陰性度(EN)は電子を引き付ける強さを示すパラメーターであり, 酸解離定数は H^+ の離しやすさを示すパラメーターである. 水和金属イオンは形式的には Brønsted 酸であるが, 金属イオンに水分子が配位する過程は Lewis 酸の性質を含むものであり, この酸解離定数の大きさは元素について酸・塩基の一般的な性質を表すと考えられる.

2. 方法

Xue によれば m 価の陽イオンの有効イオンポテンシャル(effective ionic potential) ϕ は式(1)(2)のように表される.

$$\phi = Z^* / r_i \quad (1)$$

$$\phi = n^* (I_m / R)^{1/2} / r_i \quad (2)$$

ここで Z^* : 有効核電荷, r_i : イオン半径, n^* : 有効となる主量子数, R : リュードベリ定数(13.6 eV)であり, また I_m は eV 単位で表した第 m イオン化エネルギーである.

有効イオンポテンシャル (Z^* / r_i) に対しポーリングの EN の値(χ_p)をプロットし, その相関から線形回帰式(3)を得る.

$$\chi_p = 0.015\phi + 0.863 \quad (3)$$

この式(3)に式(2)を代入して得られた式(4)から Xue の EN の値(χ_i)が決定される.

$$\chi_i = 0.015n^* (I_m / R)^{1/2} / r_i + 0.863 \quad (4)$$

酸解離定数はすべて文献²⁾から活量を補正した値を用いた.

3. 結果と考察

得られた結果を図1に示す. 遷移金属については良好な相関が見られるが, 典型元素に属する一部の金属イオンに顕著なばらつきが見られる. その例として図1にいくつかの金属イオンを示したが, 周期表上で両性元素に近い元素は一般に酸性度が強く, 水溶液中では単イオンとしては不安定であるため, K_1 の測定値の信頼性が高くないことがこのばらつきの一因であろう. このようにいくつかの元素には問題が残るが Xue の EN と金属イオンの酸性度には, かなり高い相関があると結論できる.

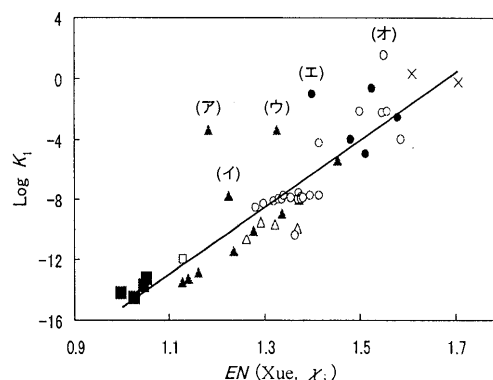


図.1 EN(Xue)と金属水和イオンの酸解離定数との相関 金属イオンの電荷は +1(□, ■), +2(△, ▲), +3(○, ●), +4(×)で, 中抜きと中黒は遷移元素と典型元素を示す 注: (ア) Sn^{2+} , (イ) Pb^{2+} , (ウ) Hg^{2+} , (エ) Tl^{3+} , (オ) Au^{3+}

4. 参考文献

- 1) K.Li, D.Xue, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 11332.
- 2) C.F.Baes, Jr., R.E.Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", Wiley Interscience, 1976.