

## 中学校、高等学校の化学分野において異相形成平衡を理解するための イオン液体生成を用いた実験法の開発

甲南大学 理工学部 機能分子化学科

田中美穂、山本雅博、木本篤志、角屋智史、町田信也、池田茂、村上良、片桐幸輔、外山真理、岩月聡史、茶山健二\*

本研究では、イオン液体平衡を沈殿平衡と同様の異相形成平衡として取り扱い、沈殿平衡の理解を助ける教材になり得るか、また、イオン液体生成平衡が沈殿生成平衡の代替実験として適切か、を考察するために、イオン液体のアニオンとカチオンの濃度および濃度比を変化させ、生成するイオン液体相の見かけの体積（正確な計測が必要なときには吸光度やイオン液体相の重量）を測定した。その際に今までの高校教科書で記載されている沈殿生成平衡等の記述あるいは写真と比較して、イオン液体生成平衡の実験では、

- ① 形成されたイオン液体相と水との間の界面を視覚的に認識できるか？
- ② 生成したイオン液体相の定量性を視覚的に理解できるか？
- ③ さらに発展的な教材としてイオン液体生成平衡における溶解度積定数  $K_{sp}$  の算出等教科書に適応させることは可能か？

以上、3つのポイントについて確認するために、実験の定量性を、重量測定および分光学的な手法を用いて、生成したイオン液体についての計測を行った。また、イオン液体を用いた簡便な実験法を考案し、この実験の正確性について考察するとともに、高校で教材として適用することが可能であるかを検討した。

その結果、①については、イオン液体に分配する色素を用いることにより、水とイオン液体の界面をはっきりと視認することが可能となった。また、②については、水溶液中より生成するイオン液体相の体積と生成反応に供したカチオン或いはアニオンの絶対量を視認し、定量性を見出すことが可能であった。一方、③については、モル溶解度を求め、その値から今回用いたイオン液体[BMIIm][NTf<sub>2</sub>]の溶解度積定数  $K_{sp}$  を求め、その値が文献値とほぼ一致することを確認できた。しかし、この実験を高校で行うには、メスシリンダーの目盛りだけでは精度にかけの部分があり、難しいと思われる。イオン液体と水を厳密に分離するためには、より多くの時間と工夫が必要であると考えられる。

以上、本研究では、分液漏斗内に[BMIIm]Cl水溶液、Li[NTf<sub>2</sub>]水溶液を加え、難溶性有機塩であるイオン液体を生成させる実験法を考案した。

- ① この実験法では難溶性無機塩での実験に比べ水とイオン液体の界面を観察することができ、②また振とう機、遠心分離機などを用いることなく、簡便かつ短時間でその定量性を見出す実験を行うことができた。さらに③今回の実験の結果から、分液漏斗を用いて調製したイオン液体相をメスシリンダーに移し風袋引きを行うことでも、イオン液体の定量的な析出の観察とグラフを用いてのイオン液体の溶解度および溶解度積の導出を行うことが可能であった。

\* 著者連絡先 Email : chayama@konan-u.ac.jp

## Development of Experimental Method Using Ionic Liquid Formation to Understand the Equilibrium of Hetero Phase Formation in Chemistry at Junior High and High School.

Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Konan University

Miho Tanaka, Masahiro Yamamoto, Atsushi Kimoto, Tomofumi Kadoya, Nobuya Machida, Shigeru Ikeda, Ryo Murakami, Kosuke Katagiri, Mari Toyama, Satoshi Iwatsuki, Kenji Chayama<sup>※</sup>

In this study, ionic liquid equilibria were treated as hetero phase formation equilibria similar to precipitation equilibria, and the apparent volume of the ionic liquid phase formed (absorbance or weight of the ionic liquid phase when accurate measurements were required) was measured by varying the concentration and concentration ratio of anions and cations in the ionic liquid to see if it could be a teaching aid for understanding precipitation equilibria, and if ionic liquid formation equilibria are appropriate as alternative experiments to precipitation formation equilibria. In doing so, compare with the descriptions or photographs of precipitation formation equilibria, etc. described in high school textbooks up to now, in the experiment of ionic liquid formation equilibria,

- ① Can the interface between the formed ionic liquid phase and water be visually recognized?
- ② Is it possible to understand the quantitative nature of the ionic liquid phase formed for students?
- ③ Is it possible to calculate the solubility product constant  $K_{sp}$  in ionic liquid formation equilibrium, etc. as further developmental topics? Are those possible to adapt the textbook?

In order to confirm the above three points, the quantitative nature of the experiment was measured for the generated ionic liquids using gravimetric and spectroscopic techniques. In addition, we devised a simple experimental method using ionic liquids, discussed the accuracy of this experiment, and examined the feasibility of applying this method as a teaching material in high schools.

As a result, for ①, the interface between water and ionic liquids could be clearly seen by using a dye that distributes in ionic liquids. For ②, the volume of the ionic liquid phase generated from the aqueous solution and the absolute amount of cations or anions used in the formation reaction could be visualized and quantitatively determined. For ③, the molar solubility was determined, and the solubility product constant  $K_{sp}$  of the ionic liquid [BMIm][NTf<sub>2</sub>] used in this study was calculated from that value, and it was confirmed that the value was almost consistent with the literature value. However, it would be difficult to conduct this experiment in a high school, because the accuracy of the scale of a measuring cylinder alone is not sufficient. It is thought that more time and ingenuity are needed to strictly separate ionic liquids from water.

※ The author to whom correspondence should be addressed.

E-mail: chayama@konan-u.ac.jp.

## 中学校、高等学校の化学分野において異相形成平衡を理解するための イオン液体生成を用いた実験法の開発

甲南大学 理工学部 機能分子化学科

田中美穂、山本雅博、木本篤志、角屋智史、町田信也、池田茂、村上良、  
片桐幸輔、外山真理、岩月聡史、茶山健二

### 1. 緒言

中学校、高等学校の理科教育の中の化学分野において、溶解度および溶解平衡の概念の学習には無機塩の沈殿生成（溶解）平衡などが用いられている。<sup>1-4)</sup> 高等学校の教科書においては、使用される難溶性の塩として塩化銀や硫化銅などが挙げられている。<sup>1,2)</sup> Fig. 1 左図にこの典型的な実験である硝酸銀水溶液に塩化ナトリウム水溶液を加えて塩化銀が生成した際の写真を示したが、固体の塩は界面が均一ではなく、固体粒子の大きさが不ぞろいであるため、水溶液中に懸濁した状態で析出量の比較が肉眼では難しい。また、その重量や体積の測定には煩雑な作業が必要になる。そのため、沈殿平衡に関する実験は高等学校理科ではあまり取り扱われていない。また、実際に教科書に掲載されている写真は、水の中で沈殿が生成する様子を示してはいるが、その定量性については、本文以外の発展的な内容の欄でも言及していない。その大きな理由は、生成した沈殿の重量を計測し、定量性を示すためには、完全な沈殿生成、ろ過、灰化、精密天秤による秤量など非常に難易度の高い操作が要求されるとともに、これらを行うためには高価なガラス器具、精密天秤、灰化のための燃焼器具および設備が必要であり、これを遂行するには多くの時間が必要で高校理科の授業時間内には演示すらも難しいからである。

一方、大学の化学系学科のカリキュラムの中では、無機物質の分析化学の基礎として、無機イオンの定性分析あるいは物質中の元素の重量分析が掲載されている教科書が散見され、学生実験で行われているケースもある。しかし、現在の分析化学の主流が機器分析にとって代わられている部分も多く、溶液中から沈殿生成するメカニズムを理解できていない学生も少なからずいる。

近年脚光を浴びているイオン液体は、塩化銀などの無機塩と同様に陽イオン（カチオン）と陰イオン（アニオン）から構成される難溶性の有機塩であり、2000年代に入ってから、その物性に注目した論文が多数報告されている。イオン液体は、塩類であるが塩化銀のような無機塩と異なり常温で液体である。また、イオン液体を構成する有機陽イオン或いは陰イオンの種類によっては水に難溶性であるため、水溶液中で2相を形成することが多い。そのため固体の塩と比べるとFig. 1のように水とイオン液体の液-液界面が確認しやすく、析出量の比較が容易である。（この図では界面が認識されやすいよう水溶液からイオン液体相に色素ローダミンBを移動させ、呈色している。）また、イオン液体が生成すると塩化銀と同様に懸濁するが、静置または遠心分離により容易に2相に分離することができる。これらの性質を用いることでイオン液体による溶解平衡の実験が可能だと考え

た。そして難溶性塩が生成する際の定量性を中学・高校の生徒が認識することを補助できる教材となり得ると考えた。

#### イオン液体の性質

本研究ではイオン液体を水溶液中でアニオンとカチオンを混合することで生成している。アニオン交換法によりカチオン  $C^+$  のハロゲン化物水溶液とアニオン  $A^-$  のリチウム塩を含む水溶液とを混合し、攪拌することにより反応させ、イオン液体  $CA$  を得る。

イオン液体は難溶性の有機塩である。難溶性無機塩と異なり融点が非常に低いため常温で液体である。また、無機塩類と同様に揮発性が著しく低く、熱安定性も高く不燃性である。そのため、吸引による毒性もなく、新たな抽出溶媒として注目されている。また、Fig. 3 のようにさまざまな色素を抽出することができる。色素の構造によっては抽出されないものも存在する。今回の実験では抽出率の高い色素であるローダミン B を用いた。

#### 2. 目的

Figure 2 に沈殿生成平衡及び付随して起こる共同沈殿等のスキームを表しているが、イオン液体は難溶性無機塩の沈殿生成と同じメカニズムで生成するため、これらの平衡は水から、水と異なる第 2 相が形成される異相形成平衡 (hetero phase formation equilibria) と理解できる。従って、イオン液体は難溶性無機塩の沈殿平衡と同様に、カチオン  $C^+$  とアニオン  $A^-$  の濃度積がある一定の溶解度積  $K_{sp}$  を超えるとイオン液体  $CA$  として水とは別の液相を生じる。本研究ではイオン液体のアニオンとカチオンの濃度および濃度比を変化させ、生成するイオン液体相の見かけの体積 (正確な計測が必要なときには吸光度やイオン液体相の重量) を測定することで、イオン液体平衡を沈殿平衡と同様の異相形成平衡として取り扱い、沈殿平衡の理解を助ける教材になりうるか、また、イオン液体生成平衡が沈殿生成平衡の代替実験として適切かを考察した。その際に今までの高校教科書で記載されている沈殿生成平衡等の記述あるいは写真と比較して、

- ① 形成されたイオン液体相と水との界面を視覚的に認識できるか?
- ② 生成したイオン液体相の定量性を視覚的に理解できるか?
- ③ さらに発展的な教材としてイオン液体生成平衡における溶解度積定数  $K_{sp}$  の算出を行うなど、教科書の既存の学習内容に適応させることは可能か?

以上、3 つのポイントについてイオン液体生成を行うとともに、実験の定量性を確認す

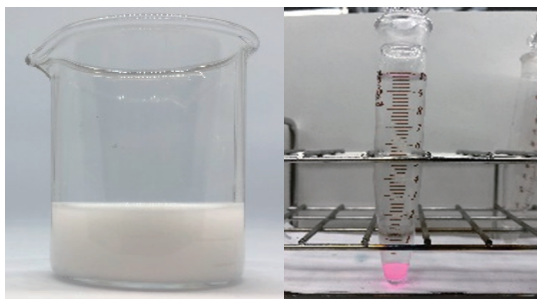


Fig. 1. 塩化銀の沈殿 (左図) とイオン液体 (右図、ローダミン B 抽出) の界面の比較

るために重量測定および分光学的な手法を用いて生成したイオン液体についての計測を行った。また、イオン液体を用いた簡便な実験法を考案し、この実験の正確性について考察するとともに、高校で教材として適用することが可能であるかを検討した。

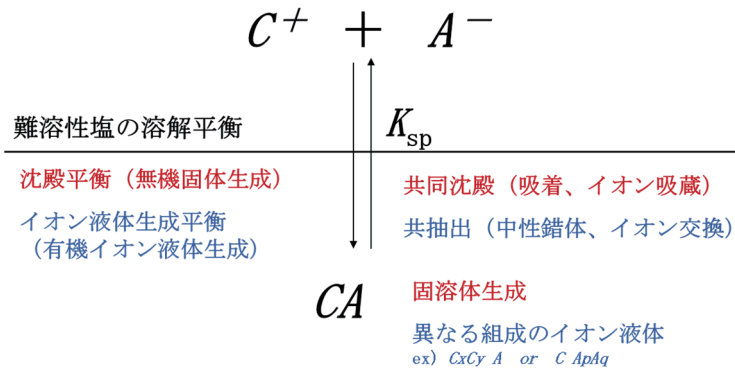


Fig. 2. イオン液体生成平衡と沈殿生成平衡の比較

### 2.1.3 イオン液体の溶解度

イオン液体の溶解度積  $K_{sp}$  はカチオンの濃度  $[C]$ 、アニオンの濃度  $[A]$  から以下の式(1)のように表される。

$$K_{sp} = [C][A] \quad (1)$$

また、このイオン液体のカチオンとアニオンが溶液内に同じ濃度で存在する場合、それらのモル溶解度  $S$  は  $K_{sp}$  を用いて式(2)のように表される。

$$S = \sqrt{K_{sp}} \quad (2)$$

今回、実験で生成させるイオン液体は陽イオンである1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ( $[BMIm]^+$ ) と陰イオンであるビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ( $[NTf_2]^-$ ) からなる1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ( $[BMIm][NTf_2]$ ) である。このイオン液体は Fig. 4, 5 のようなアニオンとカチオンが 1:1 の比で生成される。また、このイオン液体の溶解度積  $K_{sp}$  の文献値は Katsuta らによると、 $2.70 \times 10^{-4} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$  である<sup>5)</sup>。

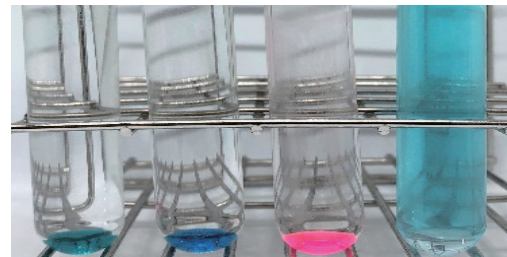
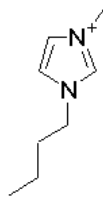
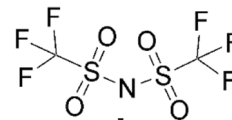


Fig. 3.  $[BMIm][NTf_2]$  による色素の抽出(左から、ブリリアントグリーン、メチレンブルー、ローダミンB、ブリリアントブルーを抽出したもの)

## 2.2 吸光光度法

吸光光度法は測定試料溶液に光を当て、その光が通過する際の光の吸光度を測定することによって物質の濃度を定量的に分析する方法である。強さ  $I_0$  の入射光が溶液を距離  $b$  cm 進んだ透過率の強さ  $I$

Fig. 4. [BmIm]<sup>+</sup>の構造式Fig. 5. [Tf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>の構造式

は以下の式(3)のランバートの法則のように表される。このとき、 $k_1$ は比例定数である。また、液体中に分子やイオンが均一に分散した真溶液であり距離  $b$  が一定であるとき光の吸収は濃度  $c$  g L<sup>-1</sup> に比例するため式(4)のベールの法則が表される。この時、 $k_2$ は比例定数である。さらに、 $-\log(I/I_0)$ を吸光度  $A$  とおくと、式(3)と式(4)から式(5)のランバート・ベールの法則が得られる。このとき、 $\epsilon$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>はモル吸光度係数、 $l$  cmは光路長、 $C$  mol L<sup>-1</sup>はモル濃度である。

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = k_1 b \quad (3)$$

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = k_2 c \quad (4)$$

$$A = \epsilon l C \quad (5)$$

## 3. 実験

### 3.1 試薬

本実験ではイオン液体を構成するカチオンとして1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド([BmIm]Cl、東京化成工業株式会社<sup>6)</sup>)を、アニオンとしてビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム(Li[NTf<sub>2</sub>]、関東化学株式会社)を試薬に用いた。また、イオン液体相の確認を容易にするために色素としてローダミンB(富士フィルム和光純薬株式会社, 特級)を用いた。イオン液体による色素の抽出のためにブリリアントブルー(富士フィルム和光純薬株式会社, 一級)、ブリリアントグリーン(ナカライテスク株式会社, 特級)、メチレンブルー(ナカライテスク株式会社, 特級)を用いた。

### 3.2 実験装置

恒温振とう槽はタイテック株式会社製 Personal Lt-100、遠心分離機はマイクロテック・ニチオン株式会社製 NT-8、凍結乾燥機はEYELA 東京理化工業株式会社製 FE-1000、分光光度計は日立ハイテクサイエンス株式会社製の U-3310 を使用した。これらの装置は、理科実験の際には必要としないが、精密な計測を行う本実験に使用した。

### 3.3 溶液調製

[BMIm]Cl、Li[NTf<sub>2</sub>]をイオン交換水を用いて、それぞれ 1 mol L<sup>-1</sup> 水溶液に調製した。ローダミン B はイオン交換水を用いて 5×10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> 水溶液に調製した。

### 3.4 生成するイオン液体の重量測定の実験操作

#### 3.4.1 [BMIm]Cl および Li[NTf<sub>2</sub>] の濃度の変化により生成するイオン液体の重量の変化

10 mL 遠沈管に 5×10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> ローダミン B 水溶液を 1.00 mL、イオン交換水を 7.00 mL、1 mol L<sup>-1</sup> の [BMIm]Cl 水溶液と 1 mol L<sup>-1</sup> の Li[NTf<sub>2</sub>] 水溶液をそれぞれ 1.00 mL ずつ加え、全量を 10.00 mL とした。[BMIm]Cl と Li[NTf<sub>2</sub>] の濃度は、それぞれ 0.2 ~ 0.4 mol L<sup>-1</sup> に変化させ遠沈管内で水溶液を調製した。恒温振とう槽で遠沈管を 180 spm で 15 分間振とうさせ、2000 rpm で 15 分間遠心分離した。遠心分離後の写真を Fig. 7 に示す。その後、イオン液体相をとりイオン交換水を除去し、重量を測定した。上相の水相を界面付近まで除去し、残りの水分は凍結乾燥機により除去した。また、重量から体積を算出した。これを 5 回行った。

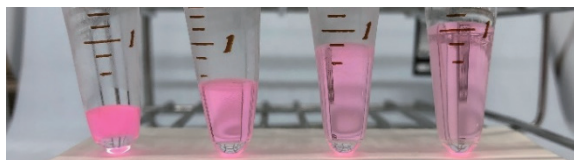


Fig. 7. アニオンおよびカチオンの濃度変化によるイオン液体相の変化(左から、アニオンとカチオンの濃度が共に 0.1 mol L<sup>-1</sup>、0.2 mol L<sup>-1</sup>、0.3 mol L<sup>-1</sup>、0.4 mol L<sup>-1</sup>)

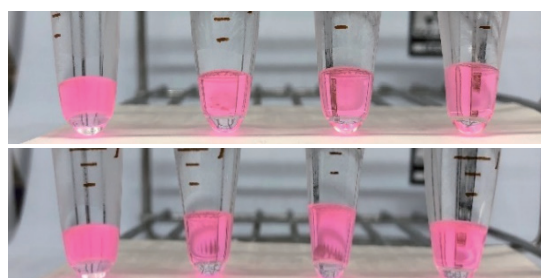


Fig. 8. カチオン一定 (0.1 mol L<sup>-1</sup>) でのアニオンとの濃度比変化 (上図、左から C:A=1:1, 1:2, 1:3, 1:4) とアニオン一定 (0.1 mol L<sup>-1</sup>) での濃度比変化 (下図、左から C:A=1:1, 2:1, 3:1, 4:1) でのイオン液体相の変化。

#### 3.4.2 [BMIm]Cl および Li[NTf<sub>2</sub>] の濃度比の変化による重量の変化

10 mL 遠沈管に 5×10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> ローダミン B 水溶液を 1.00 mL、イオン交換水を 7.00 mL、1.00 mol L<sup>-1</sup> [BMIm]Cl 水溶液と 1 mol L<sup>-1</sup> Li[NTf<sub>2</sub>] 水溶液をそれぞれ 1.00 mL ずつ加え、全量を 10 mL とした。また、[BMIm]Cl と Li[NTf<sub>2</sub>] を添加する量を [BMIm]Cl:Li[NTf<sub>2</sub>]=4:1~1:4 まで逐次変化させ、全量を 10 mL とした。恒温振とう槽で 180 spm で 15 分間振とうさせ、2000 rpm で 15 分間遠心分離した。遠心分離後の写真を Fig. 8 に示す。イオン液体相をとりイオン交換水を除去し、重量を測定した。また、重量から体積を算出した。これを 5 回行った。

### 3.5 [BMIm]Cl および Li[NTf<sub>2</sub>] の濃度比の変化による吸光度の変化

10 mL 遠沈管にイオン交換水を 8.00 mL、 $1 \text{ mol L}^{-1}$  の [BMIm]Cl 水溶液と  $1 \text{ mol L}^{-1}$  の Li[NTf<sub>2</sub>] 水溶液をそれぞれ 1.00 mL ずつ加え、全量 10 mL の  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  [BMIm]Cl、 $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  Li[NTf<sub>2</sub>] 水溶液を調製した。[BMIm]Cl と Li[NTf<sub>2</sub>] を添加する量を [BMIm]Cl : Li[NTf<sub>2</sub>] = 4:1 ~ 1:4 まで逐次変化させ、同様に遠沈管内で調製した。恒温振とう槽で 180 spm で 15 分間振とうさせ、2000 rpm の速度で 15 分間遠心分離した。溶液の水相を分離し吸光度を測定した。250 nm における水相の吸光度から水相内のカチオンの濃度を算出した。

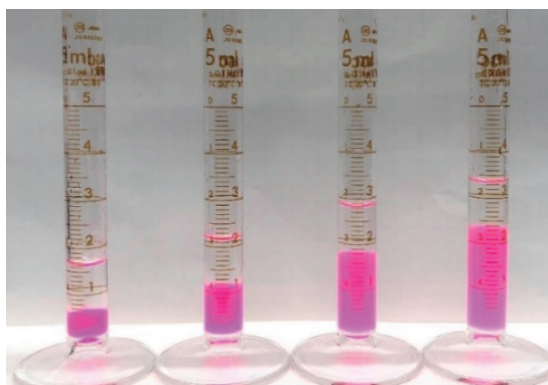


Fig. 9. 分液漏斗で調製した溶液の [BMIm]Cl と Li[NTf<sub>2</sub>] 濃度によるイオン液体相の変化 (左から、アニオンとカチオンの濃度が共に  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.2 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.3 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.4 \text{ mol L}^{-1}$ )

### 3.6 分液漏斗を用いたイオン液体生成実験

#### 3.6.1 分液漏斗を用いたイオン液体の異相形成平衡の簡易実験

異相形成平衡を初学者に理解させるための方法を考案する目的で、分液漏斗内に  $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  ローダミン B 水溶液を 2.00 mL、イオン交換水を 14.00 mL、 $1 \text{ mol L}^{-1}$  の [BMIm]Cl 水溶液と  $1 \text{ mol L}^{-1}$  の Li[NTf<sub>2</sub>] 水溶液をそれぞれ 2.00 mL ずつ加え、全量 20.00 mL とした。[BMIm]Cl と Li[NTf<sub>2</sub>] の濃度をそれぞれ  $0.2 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.3 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.4 \text{ mol L}^{-1}$  に変え同様に分液漏斗内で水溶液を調製した。分液漏斗内の水相が肉眼で透明と確認できるまで、攪拌と静置を繰り返した。分液漏斗内のイオン液体相を 5 mL メスシリンダーに移し重量を測定した。その後イオン液体相の界面を確認するためにイオン交換水を 1.00 mL 加え、イオン液体相の体積を肉眼で測定した。これを 5 回行った。また、メスシリンダーに移しイオン交換水を加えた後のイオン液体相の様子を Fig. 9 に示す。

#### 3.6.2 分液漏斗を用いたイオン液体の生成

3.6.1 と同様にして溶液を調製し、イオン液体相をとりイオン交換水を除去した後、重量を測定した。これを 5 回行った。

## 4. 結果と考察

本実験を行ない、これを高校の理科教材として利用できるかについて検討した。イオン液体は、まだ、それほど多くの研究者が実験対象としていないうえ、合成されているカチオンおよびアニオンの数もまだ多くはないため、その価格も非常に高価である。しかしながら、本実験で使用した [BMIm]Cl ( $25 \text{ g} / 8700 \text{ 円}$  東京化成工業株式会社製) および



Li[NTf<sub>2</sub>] (250g/23000円 富士フィルム和光純薬社製) は水と2相を形成する[BMIIm]-[NTf<sub>2</sub>]を生成する原料であるために、価格はイオン液体ほど高くない。[BMIIm]Clを25g使用して、1M水溶液を140mL程度(1回のイオン液体生成実験に1mL以下使用)、Li[NTf<sub>2</sub>]を25g使用して、1M水溶液を87mL程度(1回のイオン液体生成実験に1mL以下使用)を調整可能である。また、一度生成させたイオン液体は、蒸気圧がほとんど0に近いので、色素が分解しない限り、1年近く、あるいはそれ以上その状態を保存できる。また、本研究の目的はイオン液体と水との界面を視認し、界面の位置からイオン液体の体積をメスシリンダーで読み取ることを高等学校理科の実験で行うことを想定しているため、精密天秤以外の分光光度計、振とう機、遠心分離機は教材として必要としない。手で激しく振り混ぜ、数時間静置することによりほぼ同様の結果が得られる。なお、10mL共栓付きメスシリンダー(1本2400円アズワン)が5本程度使用可能であれば分液ロートあるいは遠沈管も必須ではない。しかしながら、今回の実験は、理科教材に供するための予備実験として、精密に行うため、3.1および3.2に示す装置及び器具で実験を行った。

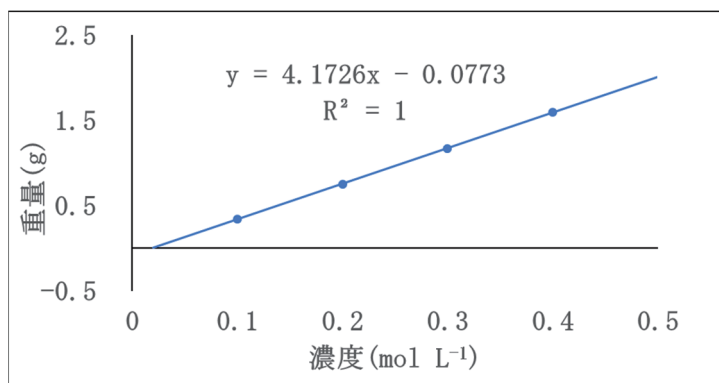


Fig. 10. [BMIIm]Cl、Li[NTf<sub>2</sub>]の濃度とイオン液体相の重量の関係

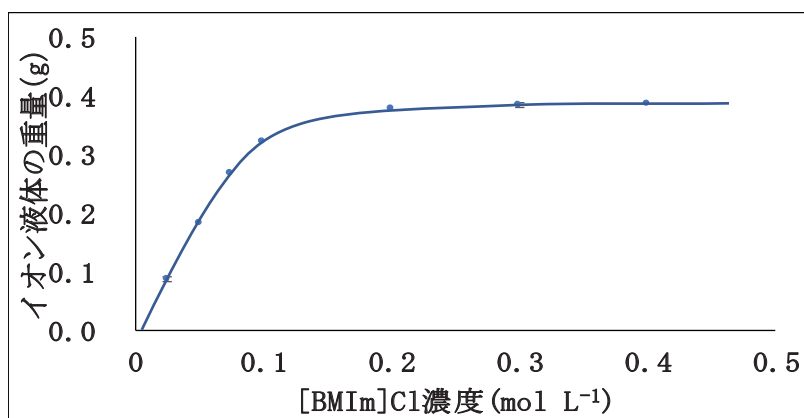


Fig. 11. [BMIIm]Cl 濃度とイオン液体相の重量の関係 (Li[NTf<sub>2</sub>]一定濃度)

#### 4.1 イオン液体の重量測定

##### 4.1.1 [BMIIm]Cl および Li[NTf<sub>2</sub>] の濃度の変化による重量の変化

[BMIIm]Cl および Li[NTf<sub>2</sub>] の濃度変化によるイオン液体相の重量の変化を Table 1 に示す。イオン液体[BMIIm][NTf<sub>2</sub>]の比重を 1.44<sup>5)</sup> とし、比重を元に算出した体積を Table 1 に記載した。Fig. 10 はイオン液体相の重量と[BMIIm]Cl、Li[NTf<sub>2</sub>]の濃度の関係をグラフに表したものである。この時、Fig. 10 からイオン液体の重量はアニオンおよびカチオンの濃度の変化により定量的に変化している。Fig. 10 の縦軸が 0 g になる時の濃度の値、つまり液体が析出し始めるカチオンおよびアニオンの濃度は、 $1.85 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  である。こ

のとき、式(2)から $K_{sp} = S^2$ が導かれ、この式から溶解度積  $K_{sp}$  の実験値は  $3.43 \times 10^{-4} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$  と外挿された。

濃度 (mol L <sup>-1</sup> )	平均重量 (g)	偏差 (重量)	平均体積 (mL)	偏差 (体積)
0.1	0.3419	0.0068	0.237	0.005
0.2	0.7550	0.0190	0.524	0.013
0.3	1.1730	0.0164	0.815	0.011
0.4	1.5935	0.0119	1.107	0.008

#### 4.1.2 [BmIm]Cl および Li[Ntf<sub>2</sub>]の濃度比の変化による重量の変化

カチオンおよびアニオンの濃度比の変化によるイオン液体相の重量の変化を Table 2 に示す。イオン液体の比重を元に算出した体積も Table 2 に記載した。Fig. 11、Fig. 12 はイオン液体相の重量と、加えた[BmIm]Cl または Li[Ntf<sub>2</sub>]の濃度との関係をグラフで表したものである。Fig. 11 および Fig. 12 より、[BmIm]Cl または Li[Ntf<sub>2</sub>]の濃度のみ変化させると式(1)の関係よりイオン液体の析出量が変化した。この時、式(1) $K_{sp} = [C][A]$ から、片方のイオンの水相の濃度が大きくなると、もう片方のイオンの水相の濃度は小さくなる。従って、イオン液体の析出量が増加する。この関係から、片方のイオンの濃度を一定として片方のイオンの濃度を極めて大きくすると、イオン液体の析出量は  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  の [BmIm]Cl と Li[Ntf<sub>2</sub>]がすべてイオン液体となった時の重量  $0.4190 \text{ g}$  に近くなると考えた。

この時[BmIm]Cl:Li[Ntf<sub>2</sub>]の濃度比が 4:1~1:4 まで逐次変化させた時のイオン液体の平均重量から水相内の[BmIm]Cl と Li[Ntf<sub>2</sub>]の平均濃度を算出し、この値の対数を取り Fig. 13 のような両対数グラフを作成した。式(1) $K_{sp} = [C][A]$ は両辺対数を取ると  $\log[C] = -\log[A] + \log K_{sp}$  の式に変形できる。従って、Fig. 13 から、今回の実験の結果は式(1) $K_{sp} = [C][A]$ を満たしていると考えた。また、Fig. 13 のグラフの切片から溶解度積を求めると  $K_{sp}=4.19 \times 10^{-4} (\text{mol L}^{-1})$  と外挿された。

[BmIm] (mol L <sup>-1</sup> )	[Ntf <sub>2</sub> ] (mol L <sup>-1</sup> )	平均重量 (g)	偏差 (重量)	平均体積 (mL)	偏差 (体積)
0.025	0.100	0.0865	0.0033	0.0601	0.0025
0.050	0.100	0.1821	0.0041	0.1264	0.0029
0.075	0.100	0.2712	0.0073	0.1883	0.0039
0.100	0.100	0.3216	0.0171	0.2233	0.0119
0.200	0.100	0.3771	0.0084	0.2619	0.0058
0.300	0.100	0.3848	0.0075	0.2672	0.0052
0.400	0.100	0.3851	0.0146	0.2675	0.0102
0.100	0.025	0.0808	0.0022	0.0561	0.0017
0.100	0.050	0.1830	0.0081	0.1271	0.0059
0.100	0.075	0.2704	0.0036	0.1878	0.0028
0.100	0.100	0.3216	0.0171	0.2233	0.0119
0.100	0.200	0.3736	0.0189	0.2594	0.0132
0.100	0.300	0.3868	0.0107	0.2686	0.0074
0.100	0.400	0.3884	0.0184	0.2697	0.0128

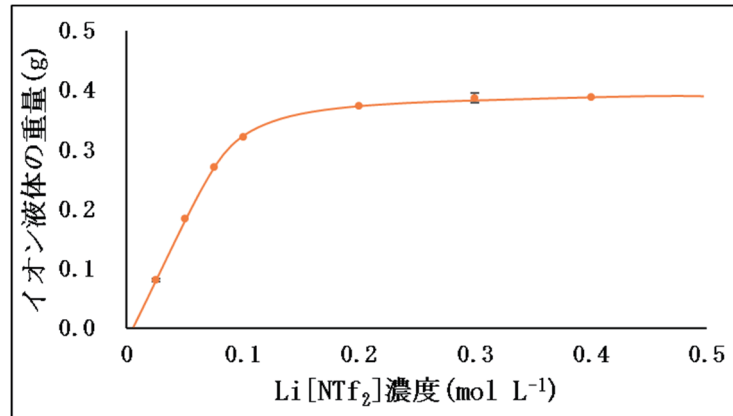


Fig. 12. [BMIm]Cl、Li [NTf<sub>2</sub>]の濃度比とイオン液体相の重量の関係 ([BMIm]Cl 一定濃度)

#### 4.3 分液漏斗を用いたイオン液体の異相形成平衡の簡易実験

[BMIm]Cl および Li [NTf<sub>2</sub>]の濃度変化によるイオン液体相の重量、体積の変化を Table 3 に示す。また、Table 4 に 3.6.2 でのイオン液体相の重量の変化を示す。比重を元に算出した体積も Table 4 に記載した。Fig. 15 はイオン液体相の重量と加えた [BMIm]Cl および Li [NTf<sub>2</sub>]の濃度の関係を、Fig. 16 はイオン液体相の体積と加えた [BMIm]Cl および Li [NTf<sub>2</sub>]の濃度の関係を表したものである。この時、Fig. 15、Fig. 16 からイオン液体相の重量、体積は 3.4.1 の結果と同様 [BMIm]Cl および Li [NTf<sub>2</sub>]の濃度の増加に伴い定量的に増加している。従って、分液漏斗を用いた実験でもイオン液体を用いた異相形成平衡実験を行うことができると考えた。

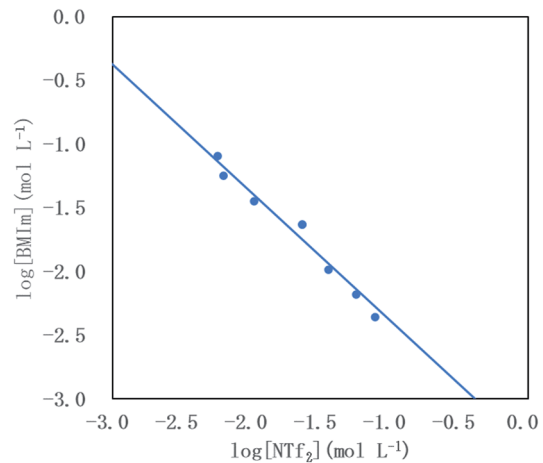


Fig.13 log[BMI m] vs. log[NTf<sub>2</sub>]

次に、この実験の正確性について考察する。イオン液体が析出し始める [BMIm]Cl および Li [NTf<sub>2</sub>]の濃度は、溶媒除去を行わないとき、重量を元に考えると  $1.21 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 、体積を元に考えると  $4.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  と外挿された。溶媒を除去したときの重量、体積を元にしたイオン液体が析出し始める濃度は  $1.64 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  と外挿された。このときの  $K_{sp}$  はそれぞれ  $1.45 \times 10^{-4} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ 、 $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ 、 $3.03 \times 10^{-4} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$  である。文献値の溶解度積  $K_{sp} = 2.70 \times 10^{-4} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$  と 3.4.1 での実験値  $K_{sp} = 3.43 \times 10^{-4} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$  とこれらの値を比較すると、他に比イオン交換水を除きなかった時の体積の値をもとに外挿した溶解度積が著しく小さい。従って、この値を元に溶解度積を算出することは難しいと考えた。また、イオン液体の水への溶解度は値が小さいため、研究によって値のずれが大き

い<sup>6)</sup>。このことから、体積の測定以外の値については著しく小さい或いは大きい値は存在しないので正確性についてはこのずれの範囲内だと考えた。

濃度 (mol L <sup>-1</sup> )	平均の重量 (g)	偏差 (重量)	平均の体積 (mL)	偏差 (体積)
0.1	0.7495	0.0620	0.570	0.020
0.2	1.4798	0.0518	1.080	0.060
0.3	2.3683	0.0312	1.700	0.030
0.4	3.1758	0.0505	2.270	0.050

濃度 (mol L <sup>-1</sup> )	平均の重量 (g)	偏差 (重量)	平均の体積 (mL)	偏差 (体積)
0.1	0.7053	0.0623	0.490	0.043
0.2	1.5406	0.0836	1.070	0.058
0.3	2.3959	0.0851	1.664	0.059
0.4	3.2463	0.0998	2.254	0.069

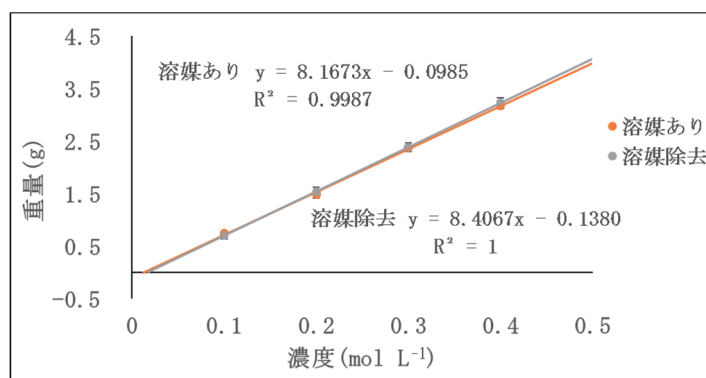


Fig. 15 [BMIm]Cl、Li[NTf<sub>2</sub>]の濃度とイオン液体相の重量の関係 (分液漏斗)

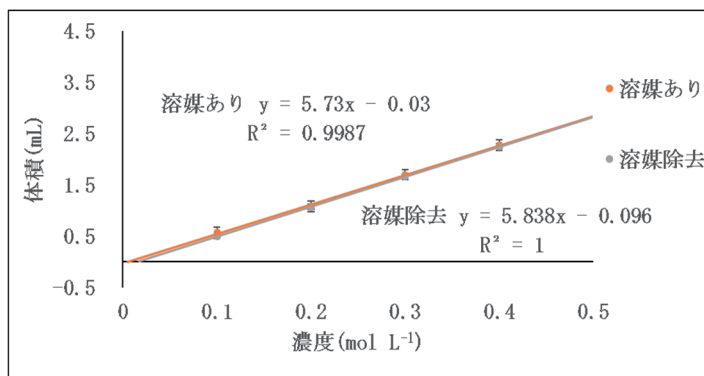


Fig. 16. [BmIm]Cl, Li[NTf<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の濃度とイオン液体相の体積の関係 (分液漏斗)

## 5. 結論

今回の実験目的として、沈殿生成平衡と同様の平衡メカニズムをもつイオン液体生成平衡を高校理科教材に使った場合、

- ① 形成されたイオン液体相と水との間の界面を視覚的に認識できるか？
- ② 生成したイオン液体相の定量性を視覚的に理解できるか？
- ③ さらに発展的な教材としてイオン液体生成平衡における溶解度積定数  $K_{sp}$  の算出等教科書に適応させることは可能か？

について検討した。

その結果、①については、イオン液体に分配する色素を用いることにより、水とイオン液体の界面をはっきりと視認することが可能となった。これは、イオン液体に分配しない色素を使用して、イオン液体のみを視認することも可能である。イオン液体に分配する色素としては、ベーシックバイオレット、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、ローダミンB、ブリリアントグリーン、マラカイトグリーン等があげられる。<sup>8)</sup> また、水に分配しイオン液体に分配しない色素としては、プロモクレゾールグリーン、メチルレッド、メタクレゾールパープル、サンセットイエローFCF, インジゴカルミン等が挙げられる。

また、②については、水溶液中より生成するイオン液体相の体積と生成反応に供したカチオン或いはアニオンの絶対量を視認し、定量性を見出すことが可能であった。これについては、今後、高等学校での模擬講義等を通じて、定量性に関しても理解を促進出来たかどうかをアンケート調査する予定である。①については、10回以上の高校生対象の模擬講義あるいはオープンキャンパス等で演示講義を行い、アンケートより、高校生がイオン液体という物質について興味を持ったことを確認している。また、2021年度に開催された甲南大学工学部一日科学体験においても「水から生まれるもう一つの液体 イオン液体って何？」を体験した高校生からアンケートを回収した結果、半数以上、定量性につき容易に理解できたと答えている。

一方、③については、モル溶解度を求め、その値から今回用いたイオン液体[BmIm][NTf<sub>2</sub>]

の溶解度積定数  $K_{sp}$  を求め、その値が文献値とほぼ一致することを確認できた。しかし、この実験を高校で行うには、メスシリンダーの目盛りだけでは精度にかける部分があり、難しいと思われる。イオン液体と水を厳密に分離するためには、より多くの時間と工夫が必要であると考えられる。

以上、本研究では、分液漏斗内に[BMI<sub>m</sub>]Cl 水溶液、Li[NTf<sub>2</sub>] 水溶液を加え、難溶性有機塩であるイオン液体を生成させる実験法を考案した。

① この実験法では難溶性無機塩での実験に比べ水とイオン液体の界面を観察することができ、②また振とう機、遠心分離機などを用いることなく、簡便かつ短時間でその定量性を見出す実験を行うことができた。さらに③今回の実験の結果から、分液漏斗を用いて調製したイオン液体相をメスシリンダーに移し風袋引きを行うことでも、イオン液体の定量的な析出の観察とグラフを用いてのイオン液体の溶解度および溶解度積の導出を行うことが可能であった。しかし、理科実験教材としては、精密なイオン液体の重量測定は難しいと考えられる。今後、探究活動などで、高校生が特殊な機能を持つイオン液体（タスクスペシフィック IL）などを探究するようになれば、水溶液中から選択的に目的物質を分離するなど、興味深い実験が行われることを期待できる。また、課題としては、高校理科で扱うためには、カチオン、アニオン水溶液のコストが高く取得が困難であろうと思われるので、今後、より一層イオン液体研究が普及し、安価なイオン液体が販売されることを願っている。また、イオン液体のカチオンアニオンを分離して再利用するリサイクルプロセスの確立が待たれる。

#### 参考文献

- 1) 東京書籍 高等学校理科用 文部科学省検定済教科書 改定新編化学基礎 p. 29 2018 年
- 2) 数研出版 高等学校理科用 文部科学省検定済教科書 新編化学 p. 145、p. 152 2019 年
- 3) 文部科学省 (2019) 高等学校学習指導要領 (平成 30 年告示) 解説 理科編 理数編、実教出版、pp. 91-93、pp. 99-102.
- 4) 文部科学省 (2018) 中学校学習指導要領 (平成 29 年告示) 解説 理科編、実教出版、pp. 58-60.
- 5) Shoichi Katsuta, Ko-ichi Nakamura, Yoshihiro Kudo, and Yasuyuki Takeda :J. Phys. Chem. B116, 2, 852-859, DOI: 10.1021/jp210444n (2011)
- 6) 東京化成, 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, <https://www.tcichemicals.com/eshop/ja/jp/commodity/B2477/>
- 7) Mara G. Freire, Pedro J. Cavalho, Ramesh L. Gardas, Isabel M. Marrucho, Luis M. N. B. F. Santos, and João A. P. Coutinho, :J. Phys. Chem. B 112, 1604-1610, DOI: 10.1021/jp7097203 (2008)
- 8) Kenji Chayama, Nobuhiko Ooi, Jun Kawamura, Mari Toyama, Satoshi Iwatsuki, Proc. Intl. Solvent Extraction Conf., pp. 20-27 (2017)