イオン

【陽イオンと陰イオン】
正電荷数が過剰のもの、すなわち中性の原子または原子団から電子が失われたものを陽イオン（カチオン cation）といい、負電荷数が過剰のもの、すなわち中性の原子または原子団に電子が加わったものを陰イオン（アニオン anion）という。

【両性イオン】中性の分子であっても、陽イオン部分と陰イオン部分を含む構造をもつものがあり、これを両性イオンという。アミノ酸はその分子中にアミノ基－NH_2 とカルボキシル基－COOH とをもつが、水溶液中や結晶中で両性イオンとなりやすいことが知られている。　$H_2N-R-COOH \longrightarrow {}^{+}H_3N-R-COO^{-}$

【イオンの移動】
電解質、たとえば塩化ナトリウム NaCl の水溶液に直流電流を通じると、低電位極（負極、陰極 cathode）へ向かってナトリウムイオンが移動し、高電位極（正極、陽極 anode）に向かって塩化物イオンが移動する。この現象をイギリスのファラデーは、ナトリウムイオンが正の電荷をもち、塩化物イオンが負の電荷をもっているためと説明し、これらの電荷をもつ原子（イオン）を「移動する」という意味のギリシア語 ionai からイオン ion と命名した。その後、電子の存在や原子の電子構造などの研究が進み、イオンとは中性原子あるいは原子団における整数個の電子の得失によって生ずるものであることが明らかにされた。

［元素の溶存状態］
の水に 35g　の食塩を溶かすと，海水に似た溶液ができる。純水が電気を通しにくいのに比べて，この溶液は電気をよく通す。これは食塩 NaCl　が，荷電粒子すなわちナトリウムイオン Na^{+}と塩素イオン Cl^{-}とに解離するためである。これらのイオンは，周囲に水分子を強く引きつけ溶液中に単独で安定に存在している。
　2 価のイオン，例えばマグネシウムイオン Mg^{2+}と硫酸イオン SO_4^{2-}になると，溶液中で単独の水和イオンとして存在するとともに，イオン間に引きあう力が働いて接近し，見かけ上，電荷をもたない硫酸マグネシウム $MgSO_4^{0}$ となっている部分ができる。これをイオン対と呼んでいる。また，食塩水中に銀イオン Ag^{+}が入ると，銀イオンと塩素イオンとの間にイオン対よりも強固な結合の錯イオン $AgCl_2^{-}$ができる。このような無機錯体のほかに，金属イオンは溶液中で有機配位子と配位してキレート錯体を形成する場合もある。このように実際の海水中の元素は，さまざまな形態で存在していることが知られている。

［イオン対］ion pair
溶液中で陰陽両イオンがとくに接近してつくる会合体（静電的な相互作用によって接近した陽イオン，陰イオンの 1 組）。また、その現象あるいは状態をイオン会合 association of ion という。溶媒の誘電率が低く、イオン半径が小さく、イオン価の大きいイオンのときにイオン対が生成しやすい。イオン濃度が高くなるほど、生成しやすくなるのも当然のことである。イオン対がさらに他のイオンと会合したり、イオン対どうしが会合したりすることもある。見かけ上、イオンへの電離度が減少するため、導電率や粘性が完全に電離した場合とは異なる値を示す。
気相中で、分子の電離によって生じた陰陽両イオンの 1 組をイオン対ということがある。気相では，対イオン間に結合が生じるため，真のイオン対として存在し得ないが，溶液中では溶媒和により安定化され，イオン対として存在するものも多い。
その構造は，赤外・ラマンスペクトル，可視・紫外線吸収スペクトル，NMR などの測定によって調べられ，接触イオン対（contact ion pair），溶媒介在イオン対（solvent - separated ion pair）などに分類されている。イオン対は電気的に中性であり，完全に解離したイオン種と異なり，溶液の電気伝導度に寄与しない。極性の大きい溶媒中のイオン対ほど解離度の大きい状態が安定になる。

【溶液中のイオン】
水その他の電離性溶媒に溶けて陰・陽両イオンを与える物質を電解質という。
電離性溶媒の分子は一般に極性分子であり、それ自身電離平衡によって陽イオンと陰イオンに解離する。水やアンモニアのように電離の際にプロトンの移動を伴う溶媒はプロトン性溶媒であり、二酸化硫黄のようにプロトンを含まない溶媒は非プロトン性溶媒である。これらの溶媒の電離平衡定数は一般にきわめて小さく、水の場合でも

　　25 ℃で［H_3O^{+}］［OH^{-}］＝10^{-14}　$(mol/\ell)^2$ 程度である。

　電解質が水に溶けると、陽イオンの周りには電気的に負な酸素原子が配向して水分子が集まり、水和構造をつくる。陰イオンの周りには電気的に正の水素原子が配向して水分子が引き付けられる。陽イオンと陰イオンが静電引力で凝集したイオン結晶が水に溶けるのは、結晶を形成しているよりも、各イオンが水和構造をつくって分散するほうがエネルギー的に安定になるからである。もし水和したほうが不安定になるならば、その結晶は水に溶けにくくなる。

　電解質はかならずしもイオン結晶だけとは限らず、たとえば塩化水素 HCl は共有結合性分子であるが、水に溶けると電離して塩酸となる。

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^{+} + Cl^{-}$$

塩酸中には HCl 分子はほとんど存在せず、電離はほぼ 100 ％進行する。このような物質は強電解質であり、電離度の小さい物質は弱電解質である。

　電解質が水に溶けたときに水分子と化学反応をおこすことがある。
酸化物イオン O^{2-}は固体中や融解塩中には存在するが、水に溶けると水酸化物イオンになる。　$O^{2-} + H_2O \longrightarrow 2OH^{-}$
水素イオン H+も単独には存在せず、一般に $H(H_2O)_n{}^{+}$として数個の水分子と水和した状態になっている。これをオキソニウムイオンといい、n は 4 以上と考えられているが、一般には H_3O^{+}の記号で表している。
　陽イオンは、中性原子から電子が失われたものであるから、残っている電子はますます強く原子核に引き付けられ、イオン半径が小さくなって正の電荷密度も大きくなる。そのため、水分子の酸素原子は多価陽イオンに強く引き付けられ、水分子内の電子も酸素原子側に移動して、水素原子はより陽イオン的となる。その結果、水素原子は陽イオンとなって放出され、多価陽イオン全体の正電荷を見かけ上減少させようとする。これは加水分解の一種であり、Al^{3+}、Fe^{3+}、Ti^{4+}、V^{5+}などの陽イオンはとくに加水分解を受けやすい。チタンやバナジウムなどの陽イオンは単独では水溶液中に存在できず、チタニルイオン TiO^{2+}やバナジルイオン VO^{2+}などのオキソイオンとなる。クロム(Ⅵ)やマンガン(Ⅶ) などのように大きなイオン価をもつイオンになると、陽イオンとしてではなく、クロム酸イオン CrO_4^{2-}や過マンガン酸イオン MnO_4^{-}などのような陰イオン、オキソ酸イオンになって存在している。
　水和水は溶媒の水と絶えず交換されているが、その交換速度は陽イオンの電荷密度が高くなるにつれて遅くなる。強く水和した陽イオンは、水分子を配位子とする錯イオンと考えられる。 d 軌道電子が 9 個以下の遷移元素のイオンが水溶液中で示す特有の色は、水を配位子とする錯イオンの色である。銅(Ⅱ)の硝酸塩や硫酸塩の水溶液は青色を呈するが、これはテトラアクア銅(Ⅱ)イオン［$Cu(H_2O)_4]^{2+}$の色である。水よりも強い配位能力をもつ配位子を加えると、配位水和水との置換がおきて新しい錯イオンが生成する。たとえば、銅(Ⅱ)塩の水溶液にアンモニア水を加えると、テトラアンミン銅(Ⅱ)イオンが生じて、溶液は青紫色となる。

［イオン対抽出］ion － pair extraction
水溶液中のイオン性の成分を反対符号のイオンと会合させて電荷を中和し，イオン対(イオン会合体)として有機溶媒相に抽出すること。このようなイオン対の形成には，テトラアルキルアンモニウム，テトラアルキルホスホニウムなどのオニウムイオン，メチレンブルー，ローダミン B などの色素イオン，フェナントロリン，ビピリジンキレートイオンなど，電荷が小さく，サイズの大きなイオンが利用される(＝イオン会合性試薬)。イオン対を抽出した有機溶媒相は比色分析，原子吸光分析などにより目的成分を感度よく定量することができる。

［イオン会合性試薬］ion － association reagent
一般に 1 価の陽イオンまたは陰イオンであって，その大きさが大きく，電荷がそのイオン全体に分布している特徴をもつ化学分析用試薬をいう。この試薬は反対電荷の同じような性質をもったイオンとイオン会合体(イオン対)を作り，濃度が比較的高い場合には沈殿する。濃度が比較的低い場合には有機溶媒に抽出される。たとえばテトラフェニルホウ酸イオンは，カリウムイオンや第 4 アンモニウムイオンと定量的に反応して沈殿を作る。またカチオン染料であるローダミン B は，$[SbCl_6]^-$のような陰イオンとイオン会合体を作り，定量的にベンゼンに抽出される(＝イオン対抽出)。このようにキレート試薬では分析困難な陽イオンまたは陰イオンの分析や電荷をもつ金属錯体の溶媒抽出に利用できる。

［イオン伝導］ionic conduction
電場下で電荷が移動して電流が流れるとき，電荷の担い手がイオンである場合をいう。電解質溶液，固体電解質，溶融塩，ある種のイオン結晶，イオン化した気体などの電気伝導性はイオン伝導によるものである。イオン伝導ではイオンの移動拡散に対して物質そのものの分離が起こるので電解伝導ともよばれる。固体中のイオンの拡散伝導は通常ホッピング機構で説明される(＝ホッピング伝導)が，集団運動により高いイオン伝導を示すものもある。固体状態で大きなイオン伝導を示すものは※超イオン導電体とよばれる。イオン伝導と電子伝導が共存するものを※混合伝導体とよぶ。

［超イオン導電体］superionic conductor
高イオン導電体，固体イオニックスともよぶ。融点よりかなり低い温度でも液体や電解質溶液の値に近い大きいイオン伝導率(ふつう $10^{-3}\,\Omega\,cm$ 以上)を示す固体電解質。多くの物質が見出されており，次のように分類できる。
1)相転移を伴って，高温側で大きい陽イオン導電性を示す銀，銅のハライドおよびカルコゲナイド。α － AgI，α － CuI，α － Ag_2S など。
2)温度上昇とともに連続的に導電度が増大するハロゲン陰イオン導電体。PbF_2,CaF_2など。
3)2 次元的構造中をアルカリ陽イオンが動くβアルミナなど。
4)高温で酸素陰イオンが移動しやすい CaO・ZrO_2など。その他にも 1 次元導電体(ホランダイトなど)，プロトン導電体などがある。これらの物質の異常に大きいイオン伝導は，イオン間およびイオンと格子の相互作用による集団的なイオンの運動にもとづくことが，実験的，理論的に示されている。超イオン導電体は，軽量な固体電池や各種センサーの開発など応用の立場からも注目されている。

［混合伝導］［mixed conduction］
電子伝導とイオン伝導が共存する現象。イオン結晶の半導体の場合にこの現象がみられることが多い。イオン伝導体では電気分解されて電極に析出する物質の量がファラデーの電気分解の法則を満たすが，これが満たされないときは混合伝導が生じているとみなされる。Ag が無秩序配列をしている Ag_2S 結晶で顕著に認められる。

［ホッピング伝導］hopping conduction

金属，半導体の電気伝導は多くの場合，物質中をほとんど自由に動く伝導電子によって生じ，電子の平均自由行程は原子間距離にくらべて長い。これに対し，※非晶質半導体や，ある条件における半導体の※不純物伝導，ある種のイオン結晶では，電子がほとんど局在的状態にあり，それらの間を次々に不連続的に飛躍(ホッピング)することによって電気伝導が担われていることがある。これをホッピング伝導という。この場合，電子の平均自由行程は原子間距離(不純物伝導では不純物原子間距離)の程度で，電気伝導率は自由電子的な場合よりもはるかに小さく，長い平均自由行程をもった自由電子と対照的な挙動を示す。飛躍過程は原子の熱振動によって助けられるので，電気伝導率は温度の上昇とともに増大する。

［非晶質半導体］non － crystalline semiconductor
アモルファス半導体(amorphous semiconductor)ともいう。非晶質状態の半導体。
シリコン，ゲルマニウムは 4 配位共有結合，硫黄，セレン，テルルは 2 配位共有結合の鎖状分子の無定形固体をつくる。またこれらにヒ素，アンチモンなどを加えた種々の多成分系がある。溶融状態からの急冷，グロー放電，蒸着など，種々の方法によってつくられる。結晶状態の半導体では，電子状態はバンド構造をなし，価電子帯と伝導帯は禁止帯により明確に隔てられ，波動関数は結晶全体に拡がったブロッホ関数になる。これに対し非晶質半導体では，原子配列の乱れのためにバンドの端がぼけ，同時に価電子帯の上端，伝導帯の下端には波動関数の局在した領域が生じる(アンダーソン局在)。バンド中央部の非局在領域との間にはエネルギー的にはっきりした境界(移動度端)があり，このため電子のフェルミ準位 E_F が局在領域にあると，E_F に有限な状態密度があるにもかかわらず金属的な電気伝導は示さず，電流は非局在領域に励起された電子または正孔により運ばれることになる。非晶質半導体は結晶半導体とは異なる種々の特性をもつので，太陽電池そのほかの応用に新分野をひらくことが期待されている。

［不純物伝導］impurity conduction
不純物を添加した半導体で，不純物原子に局在する電子または正孔が不純物原子の間を渡り歩くために生ずる電気伝導をいう。きわめて低温で，伝導帯の電子濃度がほとんど 0 になった場合に観測される。この現象はイオン価＋ 3 のアクセプターまたはイオン価＋ 5 のドナーを添加したゲルマニウム，シリコン，あるいは p 型 InSb などで見出されており，不純物の濃度によっていちじるしく変化する。不純物濃度が低いときには，電子(または正孔)は，ドナー(またはアクセプター)原子に局在するが，アクセプター(ドナー)を入れてキャリヤーの補償をすると，空いたドナー(アクセプター)ができ，電子(正孔)がその間をとび移るので不純物伝導がおこる。不純物濃度が高くなると，不純物原子のまわりの電子(正孔)波動関数が相互に重なるため，電子(正孔)は量子力学的共鳴により多数の不純物原子の間にひろがり，そのエネルギーは連続的な不純物帯を形成する。このとき不純物による不規則ポテンシャルの効果で，不純物帯の底部には波動関数が局在して(アンダーソン局在)，移動度が 0 の領域ができる。この領域とエネルギーが高く，波動関数が結晶全体にひろがった領域との境界 E_C を移動度端という。中間濃度領域では電子系のフェルミ準位 E_F が E_C の下にあり，電流は移動度端の上に熱的に励起された電子により運ばれる。不純物濃度が高く $E_F > E_C$ になると伝導は金属的になる。不純物濃度を増すと，E_F が E_C を通過する点で伝導率の急激な増加がみられる(金属 － 非金属転移)。