総 説

難水溶性物質の溶液物性 溶解度、解離定数及びミセル形成

師 井 義 清

九州大学理学部化学教室
(福岡市東区箱崎 6-10-1)

Solution Properties of Materials Hardly Soluble in Water Solubility, Dissociation Constant, and Micelle Formation

Yoshiaki MORI

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University
(6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka)

Isoextraction and solubility methods were employed to determine the dissociation constant or acidity constant of hardly soluble organic acids. The acidity constants thus obtained were in good agreement with the reported values determined by conventional methods. For dibasic acids, in particular, the successful method was introduced to determine the first dissociation constants where the solubility of undissociated acid was used as a parameter. Both are excellent method to examine the solution properties by taking advantage of constancy of chemical potentials of constituent chemical species of materials. Ionic surfactants also are hardly soluble materials in water at temperatures below the Krafft point. Steep increase in solubility above Krafft point was explained by micellar aggregation where the mass action model was used for micelle formation, and the Krafft point was examined by Gibbs' phase rule. Thenew term of "Micellar Temperature Range (MTR)" was introduced instead of Krafft point for elucidation of extraordinary solubility increase of ionic surfactants.

1 結 言

物質の溶解性の難易度を表現するのに、化学便覧では不・難・微・可・溶・易・ ∞ の7段階が用いられ、難溶性は不溶性と微溶性の間にある。また、難溶性物質の水に対する溶解度は、ほとんどが 10^{-2} から 10^{-6} Mの濃度範囲である。これより、直鎖状アルキル基の炭素数が6から14のアルコール及びカルボン酸はこの中に入るし、更に通常のイオン性界面活性剤もクラフト点以下の温度ではその低い溶解性から難水溶性物質といえる。値は小さいが上記程度の溶解度があることは、難水溶性物質が分子内に親水基を持っている事を意味している。特にその親水基がイオン性のものならば、溶液の状態を変えれば溶解度は大きく変化する。すなわち、難溶性物質も易溶となりその溶存状態も変化する。

溶解度は物質の固体(または液体)状態と溶存状態のエネルギー差に支配されるが、特に固体状態の安定性に大きく依存している。難溶性であればあるほど固体は安定で溶解度は小さく、その測定が困難なことから難溶性物質の溶解度にはほとんど注意が払われてこなかった。

しかし、溶解度測定におけるように系に固体が共存することは、熱力学的には非常に重要な意味を持つことになる。ここでは、難水溶性物質の溶解度と水溶液物性を熱力学的に解析し、溶解度測定が溶液物性の研究にいかにより有用であるかを紹介したいと思う。

2 解離定数の決定

水に難溶の有機酸及び塩基の解離平衡定数は、それらの水溶液の物理化学的性質を決定する大変重要な因子である。しかし、難溶性という理由から、それらの解離定数を知ることは大変困難である。従来、解離定数測定法としては、滴定・電気伝導度・起電力・スペクトル法等があるが、これらはいずれも水に易溶性の物質を対象としているため、難溶性有機酸の pK_a 決定に応用しても溶液中の単分子濃度が分析機器の検出限界以下であったり、限界内では分子会合を起こす等の理由から有効ではなく、 pK_a の正確な測定は非常に困難であった。これまで天然物及び生体中に存在する弱酸の pK_a が正確に決定されているものは、アルキル鎖長に換算してせいぜい炭素数7~9までのものである。それゆえに、難溶性物

質を研究に使用する場合、その解離定数には既報の類似化合物からの推定値が使用されていた。以下に述べる方法は、この問題を見事に解消できる簡便な手法である。

2.1 Isoextraction (等分配抽出) 法¹⁾

溶解度測定法を述べる前に Isoextraction 法を紹介しなければならない。等分配抽出とは有機相中の未解離物質の化学ポテンシャルが等しい

等分配抽出平衡を意味し、この状態は2つ以上の抽出セルの有機相を連結することによって作り出せる(図-1)。等分配抽出に使用する容器は8本の試験管と中空の円盤からなり、各試験管の足は円盤の上面に中貫状に接続している。この容器の下部に水より重いしかも水と混和しない有機溶媒、例えばクロロホルムの難水溶性物質の溶液を入れ、有機相のメニスカスが円盤上 2~3 cm になるように加える。難水溶性物質も有機溶媒には可溶となる。その上に pH のそれぞれ異なる一定容量でしかもイオン強度一定の緩衝溶液を8種類注入すれば、未解離物質は下層の有機相を通して他の試験管の水溶液相に自由に移動できる。定温下で振とうすれば、移動の早い未解離物質は有機相を通して移動を完了し、その結果有機相中の未解離物質がいかなる状態であれ、試験管の水溶液相中の未解離物質の化学ポテンシャルはすべての試験管中で等しくなる。すなわち、移動可能な未解離物質は等分配抽出平衡 (isoextraction) といえる。そこで、酸の解離については以下の理論が可能となり、解離平衡定数が求まる。

a; 水溶液相, b; 油相

図-1 等分配抽出用セル

n 塩基酸の段階的解離は次式で与えられ、

$$\left. \begin{aligned} \text{AH}_n &\xrightleftharpoons{K_{a1}} \text{AH}_{n-1} + \text{H}^+ \\ \text{AH}_{n-1} &\xrightleftharpoons{K_{a2}} \text{AH}_{n-2} + \text{H}^+ \\ &\dots\dots\dots \\ \text{AH} &\xrightleftharpoons{K_{an}} \text{A} + \text{H}^+ \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

その解離定数は

となる。 a_j は化学種 j の活量である。ここでは一塩基酸 (AH) を考える。各試験管中の実測できる濃度は酸の全濃度 ($C_{\text{AH}} + C_{\text{A}^-}$) である。希薄濃度の AH 及び A^- の活量係数をそれぞれ 1 及び γ_{A^-} とすると、一塩基酸の K_a は

$$K_a = \frac{a_{\text{AH}} \cdot C_{\text{A}^-} \gamma_{\text{A}^-}}{C_{\text{AH}}} \quad (3)$$

と与えられ、水相中の全濃度 (C_t) は次式となる。

$$C_t = C_{\text{AH}} + C_{\text{A}^-} = C_{\text{AH}} + \frac{K_a C_{\text{AH}}}{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}} \quad (4)$$

a; 安息香酸 b; p-ニトロフェノール

図-2 全濃度の pH 依存性

各水相中のイオン強度が一定の場合、 γ_{A^-} も一定となるし C_{AH} も一定なので、 C_t を $1/a_{\text{H}^+}$ に対してプロットすれば直線が得られ (図-2)、その勾配を切片で割れば K_a/γ_{A^-} が求まる。 γ_{A^-} はイオン強度が分かれば次のような Debye-Hückel の近似式²⁾から求まるので最終的に K_a が決定できる。

$$\log \gamma_{\text{A}^-} = -\frac{0.51 \sqrt{I}}{1 + 1.5 \sqrt{I}} \quad (I: \text{イオン強度}) \quad (5)$$

この方法で求めた p-ニトロフェノールと安息香酸の 25°C の pK_a は、従来の値と実験誤差内で一致している。

p-ニトロフェノール $pK_a = 7.15 \pm 0.02$

(7.149³⁾, 7.16³⁾, 7.15³⁾)

安息香酸 $pK_a = 4.20 \pm 0.02$ (4.19~4.216³⁾)

2.2 溶解度法³⁾

等分配抽出法の有機相が難溶性物質の固相または液相でできていると、上述の理論は全く同様に利用できる。しかし、この場合は抽出平衡ではなく溶解平衡となる。また、等分配抽出法は各水相間で Gibbs の自由度からみて完全な平衡ではないが、溶解平衡では完全な平衡が成立する。もう一度式 (1) を考えると、この系の成分数 (C) は $n+3$ (溶媒, $\text{AH}_n, \dots, \text{A}, \text{H}^+$)、相の数 (P) は 1、平衡式の数 (r) は n となり自由度 ($f = C - P + 2 - r$) は 4 となる。定温、定圧下では $f=2$ となるが、電気的中性の条件より最終的には 1 となる。この系に空気と OH^- イオンを考えたとしても空気相と水の解離平衡式よりやはり自由度は 1 となる。すなわち、 H^+ イオン濃度をきめれば、酸の全濃度を含めすべての化学種の濃度は決定されることになる。この様に、全濃度に対する H^+ イオンの濃度変化から解離定数が決定される (Ostwald の希釈律)。溶解度法のように、未解離酸の相が系に共存する場合には、更に自由度は 1 つ減少し、定温、定圧下では 0 となる。すなわち、すべての化学種の濃度は自動的に決定され、定圧下の溶解度は温度によって決まる。それゆえ、酸の全濃度を変えようと思えば H^+ イオン濃度を強制的に変えなければならない。換言すれば、 pK_a

の決定には異なった pH の緩衝溶液中への溶解度を測定しなければならない。溶解度法においても未解離 AH_n の濃度は pH が変化しても一定であることは、等分配抽出法と同様である。

2.2.1 一塩基酸 (AH)

水相中の A^- の濃度は溶液 pH に依存し、酸の全濃度 (C_t) は、等分配抽出の場合と同様に式 (4) で与えられる。ここでも、電荷のない AH の活量係数は 1、すなわちその活量は濃度と等しいと仮定している。イオン強度一定の緩衝溶液では、 AH の濃度及び r_{A^-} は一定となるので、 C_t を $1/a_{H^+}$ に対してプロットすると直線関係が得られ (図-3)、勾配と切片から 2.1 と同様に K_a が求まる。25°C における 2 つの一塩基酸の解離定数の実測値と文献値を次に示す。

図-3 全濃度の pH 依存性

1-ナフトエ酸 $K_a = 2.12 \times 10^{-4}$ (2.02×10^{-4})

2-ナフトール $K_a = 2.80 \times 10^{-10}$
(2.7×10^{-10} , 19.5°C)

2.2.2 二塩基酸 (AH_2)

この場合の酸の全濃度は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} C_t &= C_{AH_2} + C_{AH} + C_A \\ &= C_{AH_2} \left\{ 1 + \left(\frac{K_{a1}}{r_{AH}} \right) \times \frac{1}{a_{H^+}} + \left(\frac{K_{a1}K_{a2}}{r_A} \right) \times \left(\frac{1}{a_{H^+}} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (6)$$

式 (6) で a_{H^+} 以外のすべての変数は上述の理由で一定となるので、 C_t の変化は $1/a_{H^+}$ に対して 2 次曲線となる。 K_{a1} と K_{a2} がひどく異なる場合、式 (6) は 2 つの pH 領域に分けられる。1 つは $pH \ll pK_{a1}$ 、他の 1 つは $pK_{a1} \ll pH < pK_{a2}$ である。第 1 の領域では二塩基酸も一塩基酸と同様にふるまい、溶解度は式 (4) で与えられるが、第 2 の領域で二塩基酸として振る舞う (図-4)。問題は両者の値が近い時の K_{a1} と K_{a2} の決定である。式 (6) は $1/a_{H^+}$ の 2 次式 $[A + B(1/a_{H^+}) + C(1/a_{H^+})^2]$ で表され、その係数より K_{a1} 及び K_{a2} が求まる。

$$K_{a1} = r_{AH} \times \frac{B}{A}, \quad K_{a2} = \frac{r_A}{r_{AH}} \times \frac{C}{B} \quad (7)$$

図-4 全濃度の pH 依存性 (ジフェノール)

図-5 全濃度の pH 依存性 (テレフタル酸)

すなわち、異なった pH 溶液中の全濃度を正確に測定し、 A , B , C の値を正しく求めることが、 K_{a1} 及び K_{a2} の決定には不可欠となる (図-5)。低い pH における未解離酸の溶解度が比較的高い場合 ($> 10^{-4} M$) には問題ないが、非常に低くて式 (6) の C_{AH_2} が正確に求まらない時には K_{a1} の値が不正確となる。その場合には A すなわち C_{AH_2} をパラメーターとすれば以下の方法により正しい K_{a1} の値が求められる。ただし、 B と C は正確に求まるものと仮定する。すなわち、 K_{a2} は正しく決定される。 $K_{a1} = K_{a2}$ を仮定すると C_t は

$$C_t^0 = C_{AH_2} \left\{ 1 + \frac{1}{r_{AH}} \times \frac{K_{a2}}{a_{H^+}} + \frac{1}{r_A} \times \left(\frac{K_{a2}}{a_{H^+}} \right)^2 \right\} \quad (8)$$

となり、 $K_{a1} = K_{a2}$ の場合の全濃度である。式 (1) から明らかなように、 $K_{a1} > K_{a2}$ であるから $C_t > C_t^0$ である。更に C_t^0 は C_{AH_2} をパラメーターとして各 pH で算出できる。 K_{a2} を用いて K_{a1} を次式で表すと

$$K_{a1} = K_{a2}(1 + d) \quad (9)$$

溶解度の実測値 C_t と計算値 C_t^0 の差は

$$C_t - C_t^0 = C_{AH_2} \cdot d \cdot \left\{ \frac{1}{r_{AH}} \times \frac{K_{a2}}{a_{H^+}} + \frac{1}{r_A} \left(\frac{K_{a2}}{a_{H^+}} \right)^2 \right\} \quad (10)$$

となる。式 (10) の $C_t - C_t^0$ 及び括弧 { } の値は各 pH で算出できるので、 C_{AH_2} の値を仮定すればそれに対応する d の値が求まる。仮定した C_{AH_2} の値と式 (7) から直接求まる K_{a1} を、 $K_{a1}(1)$ 、式 (10) から求まる d を式 (9) に代入して得られる値を $K_{a1}(2)$ とすると

$$K_{a1}(1) = r_{AH} \times \frac{B}{C_{AH_2}} \quad (11)$$

$$K_{a1}(2) = K_{a2}(1 + d) \quad (9')$$

となる。 C_{AH_2} が正しい値であれば、 $K_{a1}(1) = K_{a1}(2)$ となるはずである。テレフタル酸についての C_{AH_2} をパラメーターにして得られた $K_{a1}(1)$ と $K_{a1}(2)$ の差の結果を図-6 に示す。このように、2 次式の係数 B , C の値が正確に求まれば、極端に小さい未解離酸の濃度 C_{AH_2} もかなり精度よく決定でき、 K_{a1} も正しく求めることが

できる。この方法で求められた二塩基酸の 25°C の解離定数の実測値と文献値は次の通りである。

テレフタル酸

$$K_{a1} = 2.47 \times 10^{-4} \quad (2.9 \times 10^{-4} \text{ } ^8)$$

$$K_{a2} = 3.16 \times 10^{-5} \quad (3.5 \times 10^{-5} \text{ } ^8)$$

ジフェン酸

$$K_{a1} = 5.36 \times 10^{-4} \quad (6.8 \times 10^{-4} \text{ } ^9)$$

$$K_{a2} = 3.48 \times 10^{-6} \quad (4.5 \times 10^{-6} \text{ } ^9)$$

図-6 未解離酸濃度をパラメーターとする解離定数の決定

2.3 ビリルビンの解離定数¹⁰⁾

これまで述べたことは、多くの難溶性物質の溶解度及び解離定数の決定に応用できる。ビリルビンは、次の様な構造式のカルボキシル基を分子内に2つ持つ二塩基酸である。

ビリルビンは胆石の主成分の1つであり^{11), 12)}, 胆汁中では胆汁酸塩及びレシチンの混合ミセル中にコレステロールと共に可溶化されている^{13)~16)}。胆石の生成機構はまだ明らかにされていないが、ビリルビン分子中の2つのカルボキシル基が重要な寄与をしており、それらの解離定数の正確な決定が待たれている。ビリルビンは難水溶性であることから、その解離定数の決定は大変困難かつ決定方法も限られており、これまで報告された値も測定者によって幅広く変化していた。それは溶解度が極端に小さいからだけでなく、酸素共存下で光により容易に分解するからである^{17)~19)}。Fogの精製法²⁰⁾を改良して精製したビリルビンをアルカリに溶解し、それを塩酸溶液で逆滴定した結果を図-7に示す。滴定の終点近くに2段の変化が現れていることより、ビリルビンは二塩

42.25mgのビリルビンを 3.018×10^{-2} M NaOH溶液10mlに溶かし、 4.994×10^{-2} M HCl溶液で逆滴定

図-7 ビリルビンのアルカリ性溶液の塩酸による逆滴定曲線

基酸でありかつその純度は滴定容量よりカルボキシル基換算で99.8%であった。イオン強度一定 ($I=0.15$) で溶液 pH の異なる緩衝溶液を各種調製し、それらに対する溶解度を測定し図-8の結果を得た。溶解度が $1/a_{H^+}$ の2次曲線に従うこの結果からもビリルビンが二塩基酸であることが分かる。

2次式の係数はそれぞれ

$$A = 1.13 \times 10^{-9}, \quad B = 1.73 \times 10^{-15},$$

$$C = 8.18 \times 10^{-23} \text{ (M)}$$

となり、これらの値より求まる2つの解離定数は、スペクトルの pH 変化法⁹⁾からの値も考慮すると

$$K_{a1} = (6.7 \pm 2.6) \times 10^{-7} \quad (4 \times 10^{-5} \text{ } ^{21}), \text{ } ^{22}), 2.8 \times 10^{-8} \text{ } ^{23})$$

$$K_{a2} = (3.4 \pm 1.0) \times 10^{-8} \quad (1 \times 10^{-5} \text{ } ^{21}), 4 \times 10^{-5} \text{ } ^{22}), 2.8 \times 10^{-8} \text{ } ^{23})$$

となる。得られた2つの値は、文献²³⁾の K_{a2} を除けば今まで発表された値と大きく隔たっている。先に述べたように、2次曲線の係数 B, C はビリルビンが不安定のため正確には求められず、係数 A をパラメーターとする方法はこの場合採用できない。しかし、 K_{a1} の値の範囲から C_{AH_2} は $(1 \sim 3) \times 10^{-9}$ Mと推定できる。以上見てきたように、溶解度測定法による解離定数決定法は、系に共存する未解離の難水溶性物質の化学ポテンシャルが定温、定圧下で一定に保たれるという熱力学的事実を上手に活用した素晴らしい方法といえる。この方法は解離のみならず、会合平衡に関する多くの溶液物性の研究にも応用できる^{24), 25)}。

3 ミセル形成

緒言で述べたように、通常のイオン性界面活性剤の溶解度はクラフト点以下の温度で非常に低いが、それ以上の温度で急増する。それゆえ、イオン性界面活性剤は難溶性物質でもありかつ易溶性物質でもある。しかし、難溶性から易溶性へのこの急激な変化は一般の化合物では考え難いことであり、界面活性剤特有の現象である。一般の化合物では相転移温度の上下で溶解度の温度変化に屈折点が現れるが、界面活性剤の場合には屈折点ではなく連続でしかも相変化では考えられない程の急増である。この変化は界面活性剤の会合体形成(ミセル形成)に起因するものであり、急増温度は界面活性剤モノマー濃度をミセル形成に必要な濃度にまで増加させるための温度である。この場合、モノマー濃度はミセル形成臨界濃度(cmc)とは厳密には等しくない。上述の様子を図

図-8 ビリルビンの全濃度の pH 依存性

図-9 界面活性剤の溶解度の温度変化

図-10 会合数及び温度によるミセル量の変化

図-9 に示す。クラフト点 (T_K) は、cmc-温度曲線と溶解度-温度曲線の交点の温度と定義されている²⁶⁾。クラフト点付近の温度の微小増加による溶解度の急増は、以下のように質量作用モデルに基づくミセル形成を考えると容易に説明される。簡単化のため、1-1 イオン性界面活性剤 G^+S^- (G : 対イオン, S : 界面活性剤イオン) 及び単分散ミセル (会合数 n) を仮定する。次式の様なミセル形成を考えると

ミセル形成定数 K_n は

$$K_n = \frac{[M]}{[G]^m [S]^n} \quad (13)$$

となる。一方、界面活性剤溶液の電気的中性の条件は

$$[G] - [S] - (n-m)[M] = 0 \quad (14)$$

となる。更に界面活性剤の全濃度 (C_t) は次式で与えられる。

$$C_t = [S] + n[M]$$

又は、 $[G] + m[M]$ (15)

式(13)と(15)より、ミセル形成に利用される界面活性剤イオン濃度は次式となる。

$$C_t - [S] = nK_n [G]^m [S]^n \quad (16)$$

一方、界面活性剤の溶解度は温度の関数であり、イオン性界面活性剤の溶解度積は温度によって変化する。

$$K(T) = [G][S] \quad (17)$$

これより、クラフト点以上の温度 (T) での溶解度とクラフト点 (T_K) でのミセル量の比は

$$\frac{C_t(T) - [S]}{C_t(T_K) - [S]_K} = \frac{\{K(T)/K(T_K)\}^n}{\{[G]/[G]_K\}^{n-m}} \quad (18)$$

で与えられる。ここでは、狭い温度範囲であるからミセル会合数並びにミセル形成定数は一定と仮定した。一般のイオン性界面活性剤のミセル形成では対イオン結合度は 0.7 以上であり、 n が $n-m$ よりはるかに大きいことを考慮すると、式(18)の右辺の値は分子の溶解度積の比 $\{K(T)/K(T_K)\}$ の値によって支配される。そこで、 $[G]/[G]_K = 1$ を仮定するとミセル量の比の変化は図-10

に示すようになる。クラフト点以下であれば $[G] = [S]$ であるので、 $\sqrt{K(T)}$ が溶解度となる。多くのイオン性界面活性剤の溶解度の温度変化から求まる溶解熱はおよそ 100 kJ/mol であるから²⁷⁾、 $K(T)$ の温度変化は狭い温度変化に対して次式で近似される。

$$\frac{K(T+\Delta T)}{K(T)} = 1 + 0.13 \times \Delta T \quad (19)$$

例えば $\Delta T = 0.2^\circ\text{C}$ とすると、 $n=50$ と 100 について式(18)のミセル量の比はそれぞれ 2.8 及び 13.8 となり、温度の微小増加により溶解度が大きく増大することが分かる。また、その増大も会合数に顕著に影響される。以上の様に、クラフト点以上の温度で溶解度が急増し、界面活性剤は極端に易溶となるが、それはミセル形成によるものであり決して界面活性剤モノマー濃度が増大したからではない。モノマー濃度は依然として小さくその意味では難水溶性物質に変わりはない。

最後にクラフト点の物理化学的意味をもう一度 Gibbs の相律から考察する²⁸⁾。先に述べた様に、クラフト点は溶解度-温度曲線と cmc-温度曲線の交点の温度と定義されている。しかし、最近ではクラフト点を界面活性剤水と固体の相転移点とする考え方も出て来ている^{29), 30)}。もしミセルを相と考えるとクラフト点では 3 相 (ミセル間バルク相, 界面活性剤固相, ミセル相) が共存し、2 成分系 (界面活性剤, 水) なので自由度は 1 となる。すなわち、定圧下ではクラフト点は 1 点に決定される。これは図-9 から判断して一見矛盾ない様に思えるが、 T_K 以上の温度での固相共存温度、例えば図-9 の温度 T でも上の 3 相は共存しており、定圧下で平衡温度は一点でなく無数存在することになる。これより、ミセルの相分離説は成立しない。更にクラフト点を相転移点とすると、自由度は更に 1 つ減り 0 となる。もしこれが正しいとすると、大気圧下で偶然にもクラフト点が測定できたことになり、それ以外の圧力下ではクラフト点は存在しないことになる。これは、高圧下でのミセル形成に関する今までの多くの実験事実と反することになる。一方、ミセルを化学種と見なし質量作用モデルを適用すると、2 相 3 成分 (界面活性剤, ミセル, 水) 系で、ミセル形成反応式より自由度は 2 となる。すなわち、溶解度は定圧下で温度の関数となり実験事実と一致する。この様に、ミセルは相ではなく、クラフト点は界面活性剤水和固体の相転移点でもない。通常ミセル、すなわち会合数 100 以下のミセルはあくまでも化学種であり、クラフト点に相転移を考える必要はない。一方、cmc はその決定に利用する溶液物性に依存して変化するので、狭い濃度範囲として定義されている³¹⁾。そうすると、クラフト点の定義からクラフト点は 1 点ではなく狭い温度範囲となり、著者はこれに“ミセル温度領域 (MTR: Micelle Temperature Range)”という新しい用語を提案している²⁷⁾。

4 総 括

難水溶性物質の溶液中の挙動について、溶解度を中心に解離平衡とミセル形成の2つの現象を紹介した。ここでは固相が共存することになり系の自由度は1つ減少するが、“固相と平衡にある化学種の化学ポテンシャルが一定である”という熱力学の要請する条件を見事に活用したすばらしい解析が可能となる。溶解度は固体（または液体）状態と溶存状態を顕著に反映するものであり、その応用は多岐にわたっている。溶解度測定を利用する研究手法が溶液物性の研究に今後益々発展することを希望して止まない。

最後に、今回執筆の機会を与えて下さった日本油化学協会、並びに研究助成金を頂いた伊藤科学振興財団及び文部省科学研究費（No. 60470011）に対し厚くお礼申し上げます。

（昭和 61 年 1 月 9 日受理）

文 献

- 1) P. Mukerjee, Y. Moroi, *Anal. Chem.*, **50**, 1589 (1978)
- 2) R.G. Bates, "Determination of pH; Theory and Practice", 2nd ed., John Wiley, New York, N.Y. (1973)
- 3) R.A. Robinson, A.J. Biggs, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 901 (1955)
- 4) F.G. Bordwell, G.D. Copper, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1058 (1952)
- 5) R.G. Bates, G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, **37**, 1069 (1954)
- 6) R.A. Robinson, R.H. Stokes, "Electrolyte Solutions", 2nd ed., Butterworths, London (1959)
- 7) Y. Moroi, R. Matuura, *Anal. Chim. Acta*, **152**, 239 (1983)
- 8) G. Kortum, W. Vogel, K. Andrussov, "Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution", Butterworths, London (1961)
- 9) U. Mazzucato, A. Foffani, *Ricerca Sci.*, **26**, 2474 (1956)
- 10) Y. Moroi, R. Matuura, T. Hisadome, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 1462 (1985)
- 11) H. Bogren, K. Larsson, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.*, **15**, 457 (1963); *ibid.*, **15**, 569 (1963)
- 12) W.H. Admirand, D.M. Small, *J. Clin. Invest.*, **47**, 1043 (1968)
- 13) A.A. Arianoff, *Acta Gastroenterol. Belg.*, **29**, 733 (1966)
- 14) T. Furusawa, *Fukuoka Acta Medica*, **53**, 710 (1962)
- 15) T. Nakama, *Fukuoka Acta Medica*, **67**, 413 (1976)
- 16) T. Furusawa, T. Nakama, H. Itoh, T. Hisadome, *Gastroenterol. Jpn.*, **12**, 253 (1977)
- 17) R. Bonnett, J.C.M. Stewart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 596
- 18) C.S. Foote, T.-Y. Ching, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6209 (1975)
- 19) R. Bonnett, *Biochem. Soc. Trans.*, **4**, 222 (1976)
- 20) J. Fog, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.*, **16**, 49 (1964)
- 21) J.T.G. Overbeek, C.L.J. Vink, H. Deenstra, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **74**, 81 (1955)
- 22) P.E. Hansen, H. Thiessen, R. Brodersen, *Acta Chem. Scand.*, **B 33**, 281 (1979)
- 23) J. Krasner, S.J. Yaffe, *Biochem. Med.*, **7**, 128 (1973)
- 24) P. Mukerjee, A.K. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6403 (1970)
- 25) A.K. Ghosh, P. Mukerjee, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6408 (1970)
- 26) K. Shinoda, "Colloidal Surfactants", Academic Press, New York (1963), Chap. 1
- 27) Y. Moroi, R. Sugii, C. Akine, R. Matuura, *J. Colloid Interface Sci.*, **108**, 180 (1985)
- 28) Y. Moroi, R. Sugii, R. Matuura, *J. Colloid Interface Sci.*, **98**, 184 (1984)
- 29) K. Shinoda, E. Hutchinson, *J. Phys. Chem.*, **66**, 577 (1962)
- 30) 児玉美智子, 関 集三, 熱測定, **11**, 104 (1984)
- 31) P. Mukerjee, K.J. Mysels, *Nat. Stand. Ref. Data Ser. (U.S. Nat. Bur. Stand.)* No. 36 (1971)