— 論 文 —

(日本化学会誌, 1980, (1), p. 1~7)

© 1980 The Chemical Society of Japan

グアニジニウム塩水溶液中のビウレットの溶解度¹⁾²⁾

(1979年8月17日受理)

宮嶋孝一郎・吉田裕光・中垣正幸*

ビウレットの溶解度をグアニジニウム塩および種々の無機電解質水溶液で測定し、それぞれの溶液での塩析係数 k_s および自己相互作用係数 k_2 を得る方法を示した。Scaled Particle Theory をこの系に適用し、ビウレットおよびグアニジニウムイオンの相互作用パラメーター ϵ/k_B の値として 801 K および 807 K を用いれば、理論値と実験値のよい一致を得ることがわかった。 k_s は、塩溶液の粘性の B 係数と関係づけられ、水溶液中では酸アミドの溶存状態に水の構造を考えねばならないことがわかった。グアニジニウム塩水溶液では、ほとんど水の構造変化に基づいて溶解度が決定されることが考えられた。

1 緒 言

非電解質の水溶液中における活動度係数に対する塩の効果は古くから研究されている。今日における塩の効果の興味は、生体水中の高分子のコンホメーションの変化、膜の構造と機能におよぼす効果などにあると思われる。非電解質の活動度係数の対数が添加電解質の濃度 C_s に比例することは、よく知られており、Setschenow の経験則³⁾と呼ばれる。その係数 k_s は非電解質-電解質間の相互作用を表現する係数と考えられ、ここでは塩析係数 (salting coefficient) と呼ぶことにする。測定された塩析係数を定量的に説明しようとする理論はいくつか提出された。しかし、それらのほとんどが主として静電的な効果を基にした理論である。

Debye と McAulay⁴⁾, Conway, Desnoyers と Smith ら⁵⁾ の Electrostatic theory は、イオンによって惹き起こされる誘電率の変化が非電解質の溶解度に影響することをもとにしているが、比較的大きなイオンによる塩溶という一般的現象を満足に説明できない。Bockris, Bowler と Kitchner ら⁶⁾ は、静電的な塩析効果に加えて、分子間の分散力による塩溶効果を導入し、式を組み立てたが、それらの式に含まれるパラメーターは容易に得ることができず、この理論式を適用することは困難である。McDevit と Long⁷⁾ による Internal Pressure Theory は、Electrostatic Theory とは違った観点から塩析係数の序列を説明した。とくに比

較的大きなイオンによる塩溶現象をも説明することに成功している。しかし、その理論値は実験値の 2~3 倍程度大きい。最近、Shoor と Gubbins⁸⁾ は、Pierotti⁹⁾ や Reiss ら¹⁰⁾ の Scaled Particle Theory (以下 SPT と略記する) を拡張して、不活性ガスの溶解度の定式化に成功した。

一方、これまでは nonpolar な非電解質の電解質溶液への溶解度の測定が主として行なわれ、polar な非電解質の測定は少ないように思われる。小さな polar 分子と電解質との相互作用は、複雑な生体系での同様なあるいは似かよった相互作用を理解する上で重要であると考えられる。しかしながら、polar な非電解質の溶解度を取り扱う場合、nonpolar な溶質にくらべて純水に対する溶解度がかなり大きいために、電解質が添加されることにともなう非電解質の活動度係数の変化が、Setschenow 式のように単に電解質濃度の一次にのみ依存するだけでなく、McDevit ら⁷⁾ も指摘しているように、非電解質の濃度 C_2 にも依存すると考えられる。 C_2 の前につく係数 k_2 を自己相互作用係数 (self interaction coefficient) と呼ぶことにする。この k_2 は非電解質同士の相互作用を意味すると考えられる。

この報告では、もっとも簡単な酸アミドであり、溶解度の測定において適当な溶解度をもち、まったく疎水基をもたないビウレットの溶解度を種々の塩水溶液中で測定した。グアニジニウム塩水溶液では、一般の 1価-1価電解質よりも大きな溶解度を示したが、この結果は添加電解質の水構造の変化に関連していることが明らかとなった。そのさい、塩析係数と自己相互作用係数を誤差を少なく定量的に表現し得る方法を得た。一方、SPT に基づき Shoor と Gubbins の式を変形し、塩析係数 k_s と自己相互作用

1) この報文を“グアニジニウム塩水溶液の研究(第12報)”とする。

2) 前報(第11報), K. Miyajima, H. Yoshida, M. Nakagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 2880(1979).

* 京都大学薬学部薬品物理化学教室, 606 京都市左京区吉田下阿達町

3) J. Setschenow, *Z. Phys. Chem.*, 4, 117(1889).

4) P. Debye, J. McAulay, *Phys. Z.*, 26, 22(1925).

5) B. E. Conway, J. E. Desnoyers, A. C. Smith, *Phil. Trans. R. Soc. London*, A 256, 389(1964).

6) J. O'M. Bockris, J. Bowler-Reed, J. A. Kitchner, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 184(1951).

7) W. F. McDevit, F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1773(1952); F. A. Long, W. F. McDevit, *Chem. Rev.*, 51, 119(1952).

8) S. K. Shoor, K. E. Gubbins, *J. Phys. Chem.*, 73, 498(1969).

9) R. A. Pierotti, *ibid.*, 67, 1840(1963).

10) H. Reiss, H. L. Frisch, E. Helfand, J. L. Lebowitz, *J. Chem. Phys.*, 32, 119(1960).

係数 k_2 を表現する式を得た。

2 理 論

2.1 自己相互作用係数 k_2 の導入

電解質水溶液および純水中での溶解度から、電解質水溶液中での活動度係数の純水中での活動度係数に対する比を求めることができる。平衡状態において、非電解質 2 の水溶液中での化学ポテンシャルは純物質の化学ポテンシャルと等しくなるので、溶解度および濃度の単位を容量モル濃度 mol/l で表現すると、その活動度 a_2 は一定となる¹⁾。

$$a_2 = f_2 \cdot S_2 = f_2^0 \cdot S_2^0 \quad (1)$$

ここで、 f_2 , f_2^0 は塩水溶液および純水中での非電解質 2 の飽和溶液の活動度係数であり、 S_2 , S_2^0 はそれぞれの溶解度である。 S_2^0 が非常に小さいとき、すなわち炭化水素やその他水に難溶な物質の電解質水溶液中での溶解度を取り扱う場合、その溶解度に対する塩の効果は、一般に Setschenow の経験式で表わされる⁹⁾。

$$\log(f_2/f_2^0) = \log(S_2^0/S_2) = k_s C_s \quad (2)$$

ここで、 k_s は塩析係数、 C_s は添加電解質の濃度 (mol/l) である。この式は、これまで比較的良好に水に溶解する物質に対しても近似的に用いられているが、本来水に非常に難溶性の物質の溶解度に対する塩の効果を表現したものである。しかし、一般には $\log f_2$ は、その系に含まれる種々の溶質の濃度の冪級数展開として書くことができるが、ここでは、非電解質濃度の一次項まで含めた形で表現し、溶質 2 が飽和であるとき ($C_2 = S_2$)、

$$\log f_2 = k_s C_s + k_2 S_2 \quad (3)$$

式(3)のように書くことができる。一方、純水中での溶質 2 の活動度係数の対数は、溶解度 S_2^0 まで近似的にその濃度 C_2^0 に比例して変化することが多くの非電解質で知られており¹¹⁾、その比例係数を k_2^0 とすれば、飽和溶液 ($C_2^0 = S_2^0$) においても、

$$\log f_2^0 = k_2^0 \cdot S_2^0 \quad (4)$$

と書ける。ここで、 k_2^0 は媒質との相互作用の変化も含めた溶質 2 同士の相互作用を表わす係数と考えられる。いま、式(3)と式(4)とを組み合わせると $k_2 = k_2^0$ と仮定すれば、溶解度式として

$$\log(f_2/f_2^0) = \log(S_2^0/S_2) = k_s C_s + k_2 (S_2 - S_2^0) \quad (5)$$

式(5)が得られる¹²⁾。右辺の第 1 項は電解質による活動度係数の影響を表わし、電解質と非電解質の相互作用を表わす項であり、 k_s は塩析係数である。第 2 項は溶質 2 が電解質との相互作用にもなって、その溶解度を増した分だけ溶質 2 間の相互作用が増したことを表現している。次節で示すように、 S_2^0 が非常に小さい場合には k_2 を含む項を無視できるので、右辺の第 2 項は省略されて式(5)は Setschenow の式(2)を与える。ここで、 k_2 は、自己相互作用係数であるが、式(5)が有用であるためには、 $k_2 = k_2^0$ であることを実験的に証明する必要がある。

2.2 k_s , k_2 の算出

式(5)の右辺の第 2 項は大きな値ではないと考えられるので、多くの実験では、 k_2 を求めずに k_s の中に k_2 の値も含め、それ

Fig. 1 Classification due to the signs of k_s and k_2 values

- (i) : $k_s, k_2 > 0$
- (ii) : $k_s > 0, -1/2.303 S_2^0 < k_2 < 0$
- (iii) : $k_s < 0, k_2 > 0$
- (iv) : $k_s < 0, -1/2.303 S_2^0 < k_2 < 0$
- (v) : $k_2 < -1/2.303 S_2^0$
- (vi) : $k_s = -1/2.303 S_2^0$

The --- line represents Eq. (9).

が k_s として報告されているように思われる。式(5)から、

$$\{\log(S_2^0/S_2)\}/C_s = k_s + k_2 (S_2 - S_2^0)/C_s \quad (6)$$

であるので、この関係を表わす直線の切片から k_s が、傾きから k_2 が得られる。ところで、 $\ln(1+\xi) \leq \xi$ (ただし、等号は $\xi=0$ の場合) の関係を使用して、

$$\begin{aligned} \log(S_2^0/S_2) &= -\ln\{1 + (S_2 - S_2^0)/S_2^0\}/2.303 \\ &\geq -(S_2 - S_2^0)/2.303 S_2^0 \end{aligned} \quad (7)$$

であるので、式(5)と組み合わせると

$$(S_2 - S_2^0)/C_s \geq -k_s/(k_2 + 1/2.303 S_2^0) \quad (8)$$

となる。したがって、実験的に得られる S_2 と C_s の値を用いて、 $\{\log(S_2^0/S_2)\}/C_s$ を $(S_2 - S_2^0)/C_s$ に対してプロットしたとき、実験値は式(6)で表わされる直線上に位置するが、次式の直線より右に位置することになる。

$$\{\log(S_2^0/S_2)\}/C_s = -(1/2.303 S_2^0) \cdot (S_2 - S_2^0)/C_s \quad (9)$$

このようにして得られた k_s と k_2 に関して、それらの符号による式(6)の表現を図 1 に示した。

2.3 SPT から溶解度式(5)の導出

Shoor と Gubbins⁹⁾ は、nonpolar ガス (添字 2) の電解質溶液への溶解度について次式を得た。

$$\ln f_2^0/\rho_2 = {}^h\bar{g}_2/k_B T + {}^s\bar{g}_2/k_B T + \ln k_B T \quad (10)$$

ここで、 f_2^0 は fugacity, ρ_2 は数密度, k_B は Boltzmann 定数, T は絶対温度である。 ${}^h\bar{g}_2$ は溶液内に空孔を形成するために必要な自由エネルギー (cavity formation energy) で、 ${}^s\bar{g}_2$ は空孔内に入った溶質がまわりの分子と相互作用するエネルギー (interaction energy) である。 ${}^h\bar{g}_2$ と ${}^s\bar{g}_2$ はつぎのように書かれている⁹⁾。添字 j については、1 を水、2 を溶解する非電解質分子、3 を陽イオン、4 を陰イオンとする。

11) R. A. Robinson, R. H. Stokes, "Electrolyte Solutions", Butterworth London, 3rd. ed. (1959) p.224.

$$\frac{h\bar{g}_2}{k_B T} = -\ln(1-\tau_3) + \left[\frac{6\tau_2}{1-\tau_3} \right] \frac{\sigma_2}{2} + \left[\frac{12\tau_2}{1-\tau_3} + \frac{18\tau_2}{(1-\tau_3)^2} \right] \left(\frac{\sigma_2}{2} \right)^2 \quad (11-12)$$

$$\frac{^s\bar{g}_2}{k_B T} = -\frac{32\pi}{9T} \sum_{j=1}^4 \frac{\rho_j \epsilon_{2j} \sigma_{2j}}{k_B} - \frac{4\pi \rho_1 \mu_1 \alpha_2}{3\sigma_{21}^3 k_B T} \quad (12)$$

ただし,

$$\tau_n = \frac{\pi}{6} \sum_{j=1}^4 \rho_j (\sigma_j)^n$$

$$\epsilon_{2j}/k_B = (\epsilon_2/k_B)^{1/2} \cdot (\epsilon_j/k_B)^{1/2}$$

$$\sigma_{2j} = (\sigma_2 + \sigma_j)/2$$

ここで, σ_j は分子またはイオンの直径, ϵ_j はエネルギーパラメーター, ρ_j は数密度, μ_1 は水の双極子モーメント, α_2 は非電解質の分極率である。ところで, f_2^G は溶液内の溶質2の活動度係数 f_2 と関係づけられる。

$$f_2^G/\rho_2 = K_H^0 \cdot f_2 \quad (13)$$

ここで, K_H^0 は Henry 定数である。 f_2 の標準状態は溶質2が無限希釈された状態であり, f_2^G の標準状態は, その溶質2が溶媒で無限希釈された状態でもつ性質を溶質2のモル分率が1の状態まで外そうした状態, すなわち溶質2が無限希釈で示す性質をそのまま仮想的に純粋な溶質ももっていると考えたときの状態である。いま, 溶媒が純水 ($\rho_3=0, \rho_4=0$) の場合, $\rho_2, f_2, ^h\bar{g}_2, ^s\bar{g}_2$ に添字0をつけて表わすと fugacity f_2^G が等しいとき式(10)は,

$$\ln \rho_2^0/\rho_2 = (h\bar{g}_2 - ^h\bar{g}_2^0)/k_B T + (^s\bar{g}_2 - ^s\bar{g}_2^0)/k_B T \quad (14)$$

ρ_2^0/ρ_2 は S_2^0/S_2 にほかならない。 S_2 の単位は mol/l である。式(14)をもとにして Masterton と Lee¹³⁾ と同様に式の展開を行なうが, 彼らの式の導出は定義が不明瞭であり, また, 著者らの取

$$\log(\rho_2^0/\rho_2) = \log(S_2^0/S_2) = k_3 C_3 + k_2 (S_2 - S_2^0) = \{k_3 (^h\bar{g}_2) + k_3 (^s\bar{g}_2)\} C_3 + \{k_2 (^h\bar{g}_2) + k_2 (^s\bar{g}_2)\} (S_2 - S_2^0) \quad (17)$$

ここで,

$$k_3 (^h\bar{g}_2) = \left\{ \frac{\pi N_A}{2.3 \times 6000 Q} \left(\sigma_3^3 + \sigma_4^3 - \frac{d_1 \phi_{v3}}{M_1} \sigma_1^3 \right) + \frac{\pi N_A d_1 \sigma_1^2 \sigma_2}{2.3 \times 2000 M_1 Q} \left[\frac{M_1 \sigma_2 \sigma_3}{d_1 \sigma_1^2} \left(1 - \frac{\sigma_3}{\sigma_1} \right) + \frac{\pi N_A d_1 \sigma_1^2 \sigma_2 \sigma_3^2}{4 M_1 Q} \left(\frac{M_1}{d_1 \sigma_1^2} + \frac{\pi N_A \sigma_3}{6 Q} \right) + \frac{M_1 \sigma_2 \sigma_4}{d_1 \sigma_1^2} \left(1 - \frac{\sigma_4}{\sigma_1} \right) + \frac{\pi N_A d_1 \sigma_1^2 \sigma_2 \sigma_4^2}{4 M_1 Q} \left(\frac{M_1}{d_1 \sigma_1^2} + \frac{\pi N_A \sigma_4}{6 Q} \right) - \frac{\pi N_A d_1 \sigma_1^2 \sigma_2 \phi_{v3}}{4 M_1 Q} \left(1 + \frac{\pi N_A d_1 \sigma_1^3}{6 M_1 Q} \right) + \left(1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right) \left[\left(\frac{M_1}{d_1 \sigma_1^2} + \frac{\pi N_A \sigma_3}{6 Q} \right) \sigma_3^2 + \left(\frac{M_1}{d_1 \sigma_1^2} + \frac{\pi N_A \sigma_4}{6 Q} \right) \sigma_4^2 \right] + \frac{\pi N_A d_1 \sigma_1^2 \sigma_2}{4 M_1 Q} \left[-\frac{d_1 \sigma_1^2 \phi_{v3}}{M_1} \left(\frac{M_1}{d_1 \sigma_1^2} + \frac{\pi N_A \sigma_1}{6 Q} \right) \right] \right] \right\} \quad (17-a)$$

$$k_3 (^s\bar{g}_2) = -\frac{32\pi N_A}{2.3 \times 9000 T} \left[\frac{\epsilon_{23} \sigma_{23}^3}{k_B} + \frac{\epsilon_{24} \sigma_{24}^3}{k_B} \right] + \frac{4\pi N_A d_1 \phi_{v3}}{2.3 \times 3000 T M_1} \left(\frac{8\epsilon_{21} \sigma_{21}^3}{3k_B} + \frac{\mu_1^2 \alpha_2}{k_B \sigma_{21}^3} \right) \quad (17-b)$$

$$k_2 (^h\bar{g}_2) = \left\{ \frac{\pi N_A}{2.3 \times 6000 Q} \left(\sigma_2^3 - \frac{d_1 \phi_{v2}}{M_1} \sigma_1^3 \right) + \frac{\pi N_A d_1 \sigma_1^2 \sigma_2}{2.3 \times 2000 M_1 Q} \left[\frac{M_1 \sigma_2^2}{d_1 \sigma_1^2} \left(1 - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right) + \frac{\pi N_A d_1 \sigma_1^2 \sigma_2^4}{4 M_1 Q} \left(\frac{M_1}{d_1 \sigma_1^2} + \frac{\pi N_A \sigma_2}{6 Q} \right) - \frac{\pi N_A d_1 \sigma_1^2 \sigma_2 \phi_{v2}}{4 M_1 Q} \left(1 + \frac{\pi N_A d_1 \sigma_1^3}{6 M_1 Q} \right) + \left(1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1} + \frac{\pi N_A d_1 \sigma_1^2 \sigma_2}{4 M_1 Q} \right) \left[\left(\frac{M_1}{d_1 \sigma_1^2} + \frac{\pi N_A \sigma_2}{6 Q} \right) \sigma_2^2 - \frac{d_1 \sigma_1^2 \phi_{v2}}{M_1} \left(\frac{M_1}{d_1 \sigma_1^2} + \frac{\pi N_A \sigma_1}{6 Q} \right) \right] \right] \right\} \quad (17-c)$$

$$k_2 (^s\bar{g}_2) = -\frac{32\pi N_A}{2.3 \times 9000 T} \cdot \frac{\epsilon_{22} \sigma_{22}^3}{k_B} + \frac{4\pi N_A d_1 \phi_{v2}}{2.3 \times 3000 T M_1} \left(\frac{8\epsilon_{21} \sigma_{21}^3}{3k_B} + \frac{\mu_1^2 \alpha_2}{k_B \sigma_{21}^3} \right) \quad (17-d)$$

り扱いでは式(14)からわかるように式(10)の右辺の第3項が消去されるので, 得られる結果は彼らの得た式と異なり, k_3 と k_2 が実際にそれぞれ空孔形成からの $k_3(^h\bar{g}_2)$ および $k_2(^h\bar{g}_2)$ と, 相互作用からの $k_3(^s\bar{g}_2)$ および $k_2(^s\bar{g}_2)$ とから表現されることになる。これを以下に述べる。

いま, おおのの数密度 ρ_j は, 電解質として1価-1価電解質を用いると次式となる。

$$\rho_2 = S_2 N_A / 1000 \quad (15-a)$$

$$\rho_3 = \rho_4 = C_2 N_A / 1000 \quad (15-b)$$

式(15)で, N_A は Avogadro 数である。 ρ_1 については, 非電解質-電解質の混合水溶液系についても Young¹⁴⁾ の法則を仮定すれば, つぎのようになる。すなわち, 混合系の溶質全体の見かけのモル体積 ϕ_v と, 2成分系における非電解質の見かけのモル体積 ϕ_{v2} と電解質の見かけのモル体積 ϕ_{v3} との間に加成性が成立すると仮定すれば¹⁵⁾,

$$\phi_v = \frac{C_3}{C_3 + S_2} \phi_{v3} + \frac{S_2}{C_3 + S_2} \phi_{v2} \quad (16)$$

であるので, ρ_1 については, 式(16)を用いて見かけのモル体積の定義から, つぎのように書ける。

$$\rho_1 = \frac{N_A d_1}{M_1} \cdot \left\{ 1 - \frac{S_2 \phi_{v3} + C_3 \phi_{v2}}{1000} \right\} \quad (15-c)$$

式(15-c)において, d_1 は純水の密度, M_1 は水の分子量である。 ϕ_{v2} と ϕ_{v3} の濃度依存性は, ρ_1 の値にそれほど大きく寄与しないと考えられるので, 無限希釈の値, すなわち無限希釈の部分モル体積を用いた。式(15-a), 式(15-b)を使って式(11)~(14)から濃度の2次項を無視するとつぎのようになり, 式(5)と同様の形が得られた。

式(17-a); 式(17-c)において, $Q=1-\pi N_A d_1 \sigma_1^3 / 6 M_1$ である。
式(17)は, k_1 と k_2 は実質的に空孔形式と相互作用項からなる
ことがわかる。

3 実 験

3.1 試 料

ビウレットは和光純薬社製の試薬特級品を用いた。水から再結晶をしていったん 120°C で加熱後, 五酸化ニリン上で真空乾燥して用いた。種々の無機塩は試薬特級品を用い, 再結晶は行なわず 180°C で真空乾燥した。グアニジン塩酸塩は半井化学薬品社製の試薬特級品を購入し, エタノールとエーテル混合液から再結晶し, 五酸化ニリン上で真空乾燥した。グアニジン臭化水素酸塩は前報²⁾と同じものを用いた。

3.2 方 法

25°C に調整された恒温槽を使用し, 種々の濃度の電解質溶液にビウレットを入れ, 少なくとも 48 時間以上かきまぜ飽和溶液を得た。電解質溶液の濃度は, リチウム塩の場合はそのハロゲン化物イオンを硝酸銀によりハロゲン化銀として重量分析し, 他の塩は計り込み量から求めた。低い温度からと高い温度から, それぞれ平衡に達しさせたときに得られた飽和濃度は一致したので, 以後高い温度から飽和濃度に達しさせた。上澄み液をさきに綿のフィルターを付けたピペットですいあげ, これを自製のガラス容器に入れて, いったん水を五酸化ニリン上で蒸発させ, ある程度乾燥後, 真空乾燥器で乾燥し, 恒量に達したときの重さを測定した。あらかじめ塩溶液の濃度が既知であるので, 得られた総重量から塩の重さを差し引いたものをビウレットの重さとした。重量濃度から容積濃度を得るために, 飽和溶液の密度を Seiko SDM 420, SDM 421 振動型密度測定装置で測定した。 k_2^0 の値(理論の項参照)を得るために, Corona 117 分子量測定装置を使用し, いくつかの濃度の異なるビウレット溶液(濃度 C_2^0)の蒸気圧を測定して活動度係数の濃度依存性を調べた。

4 結 果

4.1 溶解度から k_1 と k_2 の算出

図2にビウレットの電解質水溶液中における溶解度測定から得られた結果を示した。すべての電解質で溶解度は増大し, ビウレットは塩溶していることがわかる。陽イオンの序列は $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Gu}^+$ ¹⁶⁾, 陰イオンのそれは $\text{Cl}^- > \text{Br}^-$ である。陽イオンの序列は無機イオンで比較すると, いわゆる離液順列¹⁷⁾とは一致しない。グアニジニウム塩水溶液の場合には, ビウレット溶解度の増大はもっともいちじるしい。図2からわかるように, $\log(S_2^0/S_2)$ の値は C_s に対し直線的に変化しておらず, C_s の一次式で

Fig. 2 Solubilities of Biuret in various salt solutions at 25°C

Fig. 3 Solubilities of Biuret in various inorganic salt solutions

Fig. 4 Solubilities of Biuret in guanidinium salt solutions

- 12) 原論文⁸⁾では $4\pi P(\sigma_1/2)^3/3k_B T$ の項がついているが, この項は無視しうるほど小さい。
- 13) W. L. Masterton, T. P. Lee, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1776 (1970).
- 14) T. F. Young, M. B. Smith, *ibid.*, **58**, 716 (1954).
- 15) G. K. Ward, F. J. Millero, *J. Solution Chem.*, **3**, 431 (1974).
- 16) Gu^+ はグアニジニウムイオンである。
- 17) 宮嶋孝一郎, “水の構造と物性”, 中垣正幸編, 南江堂 (1974) p. 90.; J. W. McBain, “Colloid Science”, Heath, Boston (1950) p. 131.

Table 1 Observed and calculated values of k_2 and k_8

Salt	k_2^{obs}	k_2^{calc}	k_8^{obs}	k_8^{calc}	$k_8(^h\bar{g}_2)$	$k_8(^e\bar{g}_2)$
LiCl	-0.12	-0.123	-0.078	-0.071	0.325	-0.396
NaCl	-0.08	-0.123	-0.010	-0.008	0.407	-0.415
KCl	-0.15	-0.123	-0.070	-0.076	0.378	-0.454
CsCl	-0.14	-0.123	-0.118	-0.123	0.370	-0.493
NaBr	-0.08	-0.123	-0.040	-0.045	0.399	-0.444
KBr	-0.14	-0.123	-0.103	-0.110	0.369	-0.479
GuCl	-0.13	-0.123	-0.219	-0.217	0.683	-0.900
GuBr	-0.14	-0.123	-0.279	-0.299	0.621	-0.921

は表わされないことを示している。図 3, 4 に, $\{\log(S_2^0/S_2)\}/C_8$ を $(S_2-S_2^0)/C_8$ に対してプロットしたものを示した。25°C で S_2^0 が 0.203 であることを考慮し, 式(6)に基づいて種々の電解質溶液での k_8 と k_2 の値が得られ, それらを表 1 に示した。 k_8 と k_2 はともに負であって, 図 1 の(iv)の場合に相当する。 k_8 は, 電解質の種類により異なった値を得たが, k_2 の値は電解質の種類にはほとんど依存せず, 実験誤差内で $-0.08 \sim -0.15$ という一定の値が得られた。

4.2 k_2^0 の値の算出

k_2 が k_2^0 と等しいかどうかを調べるために, ビウレットの 2 成分溶液の活動度係数を分子量測定装置 (osmometer) で測定した。多くの非電解質の $\log f_2^0$ は, 理論の部で述べたように, 非電解質濃度 C_2^0 に対し直線的に変化する¹¹⁾。 $\log f_2^0$ を C_2^0 に対してプロットしたものの傾き, すなわち k_2^0 の値は -0.151 となり, 表 1 に示した k_2 の値とよく一致した。このことから, 結局 k_2 が k_2^0 と等しいと置くことは妥当であり, 式(5)が溶解度測定の基本式であることがわかった。

4.3 SPT の適用

SPT から導いた溶解度式 (17) をこの系に適用するにあたり, 種々のパラメーターの値を決定する必要がある。まず水については, $\sigma_1=2.75 \text{ \AA}$, $\epsilon_1/k_B=85.3 \text{ K}^{18)}$, 電解質については, σ_3, σ_4 については結晶半径の値を, $\epsilon_3/k_B, \epsilon_4/k_B$ については, Mavroyannis と Stephen の理論式¹⁹⁾から

$$\epsilon_j/k_B=2.28 \times 10^{-8} \alpha_j^{3/2} Z_j^{1/2} / \sigma_j^6 \quad (18)$$

を用いて計算した。ここで, α_j, Z_j はそれぞれ, イオンの分極率, 電子の個数である。つぎにビウレットのパラメーターを得る必要がある。 σ_2 の値としては, 2 成分溶液の密度測定から得られた無限希釈の部分モル体積の値, および分子模型から得られた体積がほぼ一致したので, その値をビウレットの体積と考え, これを球形近似して $\sigma_2=5.67 \text{ \AA}$ を得た。 α_2 の値は, Kumler ら²⁰⁾ のジオキサン中での双極子能率の測定結果から $\alpha_2=9.11 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{molecule}$ を得た。しかしながら, ϵ_2/k_B の値はわからないが, $\epsilon_2/k_B=801 \text{ K}$ として, グアニジニウム塩を除く無機塩類の場合について, 式(17)を用いて計算した値は表 1 に示す理論値 k_8^{calc} と k_2^{calc} のようになり, 実測値 k_8^{obs} と k_2^{obs} にそれぞれ一致することがわかった。

このように, 実験結果と計算結果が一致することから, 上に用

いた ϵ_2/k_B の値は妥当な値であると考えられる。つぎに, グアニジニウム塩の場合には, ϵ_3/k_B の値が未知であるので, 上で得られた ϵ_2/k_B の値, 801 K を用いて, 実験値と合わせると, ϵ_3/k_B の値として 807 K が得られた。

一方, SPT から k_8^{calc} の内容は, 空孔形成すなわち, 溶液内にビウレット分子を収容するだけの孔をつくるための $k_8(^h\bar{g}_2)$ と溶液中に収容されたビウレットとまわりのイオンおよび水分子との相互作用の $k_8(^e\bar{g}_2)$ との和となることは, 上に述べたとおりである。それらの計算値を同様に表 1 の最後の二欄に示した。 $k_8(^h\bar{g}_2)$ の値はすべての電解質の場合について, 正の値をとることがわかった。 $k_8(^h\bar{g}_2)$ の値の大きさは, イオンおよび水分子の直径 σ_j の値に依存することは式(17-a)から明らかであるが, 無機電解質では $k_8(^h\bar{g}_2)$ の値は 0.3~0.4 の値を示している。また, グアニジニウム塩の場合は約 0.65 の値をもつ。これらの $k_8(^h\bar{g}_2)$ の値は溶解する物質の性質には依存せず, ただその分子の大きさ σ_2 のみによって決定される。しかしながら, $k_8(^e\bar{g}_2)$ の方は溶解する分子の性質に依存する。上に述べたように, ビウレットが溶質の場合, $k_8(^h\bar{g}_2)$ は正であるが, $k_8(^e\bar{g}_2)$ は負となり, かつ $|k_8(^h\bar{g}_2)| < |k_8(^e\bar{g}_2)|$ のために, k_8^{calc} が負となる。これは, nonpolar な溶質で $|k_8(^h\bar{g}_2)| > |k_8(^e\bar{g}_2)|$ となることと対称的である¹³⁾。

5 考 察

5.1 負の k_2^0 および k_2 について

結果に述べたように k_2^0 の値は負となる。これは, ビウレットの活動度係数がその濃度の増加とともに減少することを意味している。 k_2^0 は非電解質間の相互作用を表わすが, 水溶液中においては, 非電解質と水分子との相互作用あるいは水和状態を考慮しなければならない。polar な非電解質であるビウレットは, とくに水溶液中においては水と水素結合することにより水和していると考えられ, この分子同士の会合, あるいは二量体生成などにより k_2^0 が負となることは考えにくい。すなわち, ビウレットに水素結合した水分子の配向が bulk の水構造と異なる結果, bulk の水構造を破壊するために, 活動度係数が減少し k_2^0 は負となると考えられる。一方, 結果に示したように k_2^0 と k_2 はほぼ等しくなった。このことは, 1 mol 程度の電解質水溶液中では依然かなりの水構造が存在し, ビウレットの水構造破壊性に大きな変化をもたらさないと考えられる。

5.2 $\epsilon_2/k_B, \epsilon_{Gu}/k_B$ 値の評価

SPT は本来, 完全球形分子からなる nonpolar な非電解質の溶解度について導入された理論である。本報においては, polar な非電解質の電解質溶液への溶解度から得られる塩析係数につい

18) R. A. Pierotti, *J. Phys. Chem.*, 69, 281(1965).

19) C. Mavroyannis, M. J. Stephen, *Mol. Phys.*, 5, 629 (1962).

20) W. D. Kumler, C. M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 6305(1960).

て SPT を適用した。polar な分子の溶解度の増減を媒質との相互作用により考える場合、非電解質の永久双極子との相互作用の項を考慮しなければならないが、式 (17-b) および式 (17-d) 中にはこの項は含まれてはいない。しかしながら、種々の無機電解質の場合について、 ϵ_s/k_B の値 801 K を用いて得られた k_s の理論値は実験値と一致した。ガス分子について得られている ϵ_s/k_B の値は、たとえば、メタンでは 137 K、エチレンでは 205 K、エタンでは 230 K である¹³⁾。また、アルコールについてみると、メタノール 311 K、でエタノールで 227 K、1-プロパノールで 198 K、エチレングリコールで 517 K であり²¹⁾、ピウレットの ϵ_s/k_B が 801 K という値は非常に大きい値である。したがって上述の考え方から、polar な分子の双極子モーメントと媒質との相互作用の項が、 ϵ_s/k_B の値に反映されていると考えられる。このように適当な ϵ_s/k_B の値を用いることによって、polar な分子の溶解度に関して、SPT の理論を適用しうることが明らかとなった。

一方、この ϵ_s/k_B の値を用いて、グアニジニウムイオンの ϵ_{Gu^+}/k_B の値は 807 K の大きな値となった。これは同じアルカリ金属イオンの値の数倍の値である。 ϵ_s/k_B の値は陽イオンの分散力の程度を表現するパラメーターであるが、グアニジニウムイオンが大きな有機イオンであることや、グアニジニウムイオンのもつ水素結合性などを考慮すれば妥当な値であると考えられる。

5.3 k_s の現象的解釈

グアニジニウム塩はタンパク変性剤として有用である。従来から、タンパク変性が変性剤とペプチド鎖との直接的な相互作用により起こるという考え方がある。Robinson と Jencks²²⁾ は、アセチルテトラグリシンエチルエステル(以下 ATGEE と略記する)の塩溶液への溶解度を調べ、酸アミドの溶解は主としてイオン双極子相互作用に起因すると考えた。しかし、ATGEE についての k_s は ATGEE が疎水基をもつから、疎水基とイオンおよび酸アミド基とイオンという 2 種の相互作用を含んだ全体としての k_s の値としての意味をもつ。

一方、本実験で用いたピウレットは、疎水基をまったく含まないので、酸アミド基の塩溶現象を直接知ることができると考えられる。種々の塩水溶液から得られた k_s の値を現象的に解釈しよう。従来から酸アミドの溶解に関する電解質の塩析係数をイオン-双極子相互作用により説明しようと試みられる理由の一つは、酸アミドが塩と種々の結晶性の錯体をつくり、その X 線解析によれば、酸アミド分子のカルボニルの先端に陽イオンが、アミンの先端に陰イオンが位置していることが知られているからである²³⁾。水溶液中においても、イオンとピウレットの双極子間の相互作用が主たる原因で塩溶するなら、イオンと非電解質との距離が問題となるので、 k_s^{obs} は、イオンの結晶半径 r と相関があると考えられる。塩酸塩の場合についての k_s^{obs} の値を陽イオンの結晶半径に対しプロットしたものを図 5 に示した。

リチウム塩を除いて、陽イオンの結晶半径が大きい塩ほど k_s^{obs} の負の値が大きいことがわかる。イオン-双極子間の相互作用が主原因ならば、陽イオンの結晶半径の小さいものほど塩溶効果が

Fig. 5 Relation between the observed k_s values and the cation crystal radii

Fig. 6 Relation between the observed k_s values and the viscosity B_{st} coefficients of various salt solutions

大きくなると考えられるので、 k_s^{obs} と r の関係は右上がりとなるはずである。しかし、図 5 に示した結果はこれとは逆であるので、イオン-双極子相互作用が主原因ではないと考えられる。水溶液中ではイオンおよび非電解質の周辺には水分子が多く存在しているが、水分子は 1.84 Debye の双極子モーメントをもち、イオンおよび非電解質と強く相互作用しているので、イオン-非電解質双極子間の特異的な相互作用が水溶液中で存在しても、それは水分子によって弱められていると考えられる。ただし、リチウムイオンの場合には、このイオンの電荷密度が非常に大きいために特異的相互作用が大きく、したがって、他の陽イオンにくらべてより塩溶すると考えられる。以上述べたように、水溶液中では媒質である水の特異性を考えなければならない。そこで、 k_s 値と種々の電解質による水構造の変化との関係を検討した。水構造の変化は、粘性の B 係数から電解質またはイオンの流体力学的な大きさを差し引いた B_{st} で代表される。図 6 に k_s^{obs} をそれぞれの塩についての B_{st} に対してプロットしたものを示す。

尿素および LiBr の測定値についてもあわせて示した。図 6 からわかるように、リチウム塩とグアニジニウム塩を除いた種々の塩について、 k_s^{obs} は B_{st} に対して正の傾きをもつ一つの直線関係にあることがわかった。この結果は、 k_s^{obs} の大きさを議論する場合には電解質が媒質の水構造におよぼす影響を考慮する必要

21) F. L. Wilcox, E. E. Schrier, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3757 (1971).

22) D. R. Robinson, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2462 (1965).

23) P. P. Piret, L. Rodrique, Y. Gobillon, M. V. Meerssche, *Acta Crystallogr.*, **20**, 482 (1966).

があることを示唆している。図6から B_{st} が小さいほど、つまり structure breaker の塩ほど k_s^{obs} の負の絶対値が大きいことがわかる。structure breaker 塩の存在によって bulk の水構造がさらに破壊されるために、モノマー状の水分子が増加することにより、系のエントロピーが増大し、より多くの非電解質分子を溶かすことになる。換言すれば、Gibbs-Duhem の関係式から、水の活量が増大するために溶質2の自由エネルギーが減少し、結局 B_{st} が小さいものほど k_s が小さいと考えられる。

これらの塩を結ぶ直線を(2)としよう。この直線(2)は原点を通らない(切片: -0.035)。そこで、直線(2)の傾き(0.6)をもった原点を通る直線(1)を引く。この直線(1)は無機電解質溶液中での水構造の変化が k_s の値、すなわち非電解質の溶解度におよぼす影響を表わしている。したがって、直線(2)は直線(1)を -0.035 だけ負に平衡移動したことに対応する。この -0.035 という値は、これらの塩が水構造におよぼす効果以外の特異的な相互作用、すなわちイオン-双極子による溶解を表現する値であると考えられよう。

一方、リチウム塩の場合は直線(1)と同じ傾きをもつ直線(3)上にある。これらの塩は、直線(1)から平衡移動の値が大きく切片は -0.135 である。このことは上に述べたように、リチウムイオンとビウレットとの特異的相互作用が大きいことを意味すると

考えられる。リチウム塩の特異性はイオン-双極子相互作用の議論もあるが、Diamond ら²⁴⁾の指摘するように、水溶液中では水分子のリチウムイオンによる localized hydrolysis が溶解性を決定するのかもしれない。このように、非電解質の溶解性は、水構造の変化による溶解性をまずさきに考えなければならず、それを基準にその上に特異的相互作用を考える必要がある。

一方、グアニジニウム塩の場合には、尿素とともに原点を通る直線(4)の上ののっている。しかし、その傾きは1.6と無機電解質の場合にくらべて大きい。このことは、前述の議論から考えれば、グアニジニウム塩や尿素が水構造を破壊する効果により非電解質をより多く溶解させることを意味し、さらに、この傾きが無機電解質と異なるのは、これらの物質の水構造破壊作用が無機電解質のそれと異なることを示唆している。すなわち、グアニジニウム塩の水構造破壊作用が尿素と同様に水と水素結合を形成し、水の3次元的な network を破壊することに由来すると考えられる²⁵⁾。

24) R. M. Diamond, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4808 (1958).

25) K. Miyajima, H. Yoshida, M. Nakagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 2508 (1978).

Solubilities of Biuret in Aqueous Solutions of Guanidinium Salts —Application of the Scaled Particle Theory†—

Koichiro MIYAJIMA, Hiromitsu YOSHIDA and Masayuki NAKAGAMI

*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University; Yoshida
Shimoadachi-cho, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606 Japan*

Solubilities of Biuret have been measured in aqueous solutions of guanidinium and alkali metal salts at 25°C. The salting coefficients (k_s) and the self-interaction coefficients (k_2) have been determined by plotting of the quantity $\{\log(S_2^0/S_2)\}/C_s$ against $(S_2 - S_2^0)/C_s$, as shown in Figs. 3 and 4. As shown in Table 1, the experimentally observed values of k_s and k_2 were well accounted for by a modified Scaled Particle Theory by using of the values of 801 K and 807 K for the interaction parameters of the Biuret (ϵ_2/k) and the guanidinium ion (ϵ_3/k), respectively. The salting-in effects in the presence of various salts are caused by a large contribution from the negative values of interaction free energy terms. As shown in Fig. 6, the k_s values of the Biuret are closely related to the viscosity B -coefficients of the aqueous solutions of salts except lithium chloride solution, indicating that changes in the structure of water due to the addition of salts play an important role on the dissolution of Biuret. This structural effect was more significant for urea and guanidinium salts than for alkali metal salts.

† Studies of the Aqueous Solutions of Guanidinium Salts. XII.