アスパラギン酸塩水溶液の導電率¹⁾

中垣正幸, 小林征雄

京都大学薬学部²⁾

Conductance of Aqueous Solutions of Aspartates¹⁾

MASAYUKI NAKAGAKI and MASAO KOBAYASHI

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University²⁾

(Received February 22, 1972)

From the measurement of electric conductivity, binding of metal ion and aspartic acid was considered by the use of magnesium and potassium aspartate. This binding ability differs according to the equivalence ratio, R , between the metal ion and aspartic acid, and the relationship between the equivalent conductivity and ionic strength of salt solutions with $R=1$ follows the Fuoss-Onsager and Robinson-Stokes formulae, indicating that such salts are strong electrolytes. In the case of magnesium salts, conductivity falls inversely when R becomes larger than 1, indicating that a conjugated compound has been formed. From the values of pH measured at the same time as the electric conductivity, the conjugated compound was assumed to exist in three types with the charge positive, negative, and zero. The same examinations were also made with barium, strontium, and calcium salts of aspartic acid and the ability of these metals to form the conjugates was found to decrease in the order of magnesium, calcium, strontium, and barium.

アスパラギン酸水素カリウム (KHAsp) とアスパラギン酸水素マグネシウム ($\text{Mg}(\text{HAsp})_2$) の薬理効果は Laborit らによる発見以来多数の報告がなされ,³⁾ Nieper らは金属イオンとアスパラギン酸の結合性が生体膜透過などに重要な役割をもつと考えている。⁴⁾

アミノ酸と金属との複合体については Albert による詳細な報告があり,^{5a,b)} またアスパラギン酸と Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} の複合体については Lumb らによる研究がある。^{5c)} 一方 Miyamoto らはアスパラギン酸の Na^+ Ca^{2+} および Ba^{2+} 塩について導電率を測定し, これらの塩が水溶液中でほとんど完全に電離した強電解質であることを報告している。⁶⁾

著者らは本論文においてアスパラギン酸の Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} および Sr^{2+} 塩溶液について導電率の測定を行ない, これらの金属とアスパラギン酸の結合状態は水溶液中の金属イオンとアスパラギン酸の当量比によって異なることを見いだしたので報告する。

結 果 と 考 察

1. KHAsp および $\text{Mg}(\text{HAsp})_2$ の当量導電率

水溶液中のアスパラギン酸と金属イオンの当量比を式 (1) に従って R とおく。ここで,

$$R = (\sum z_i [M_i]) / [\text{Aspartic acid}] \quad (1)$$

[] は溶質のモル濃度またはグラムイオン濃度をあらわし, M_i は水溶液中に存在する金属イオン (ただし, 水素イオンを含まない) であり, Z_i はその金属イオンの荷電数である。 $R=1$ における金属イオンとアスパラギン

1) 日本薬学会第 85 年会で一部発表, 徳島, 1965 年 10 月。

2) Location: Yoshida-Shimoadachi-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

3) H. Laborit, K. Moynier, *Comp. Rend. Soc. Biol.*, **151**, 1383 (1957); B. Weber, H. Laborit, *ibid.*, **152**, 1361 (1958); B. Weber, H. Laborit, *Press. Med.*, **66**, 2125 (1958).

4) H. Nieper, *Artz. Forsh.*, **15**, (11) I/507 (1967); H. Nieper, *Med. Welt.*, **Nr15**, 813 (1962).

5) a) A. Albert, *Biochem. J.*, **47**, 531 (1950); b) A. Albert, *ibid.*, **50**, 690 (1952); c) R.F. Lumb, A.E. Martell, *J. Phys. Chem.*, **57**, 690 (1950).

6) S. Miyamoto, C. Schmidt, *J. Biol. Chem.*, **95**, 335 (1933).

酸の結合性を調べるため, a) KHA_{sp} 溶液, b) Mg(HA_{sp})₂ 溶液, c) 両者を等しい当量 (すなわち KHA_{sp} と Mg(HA_{sp})₂ のモル比は 2:1) に混合した溶液について 25° における当量導電率 Λ の濃度依存性について検討した結果を Fig. 1 に示した. Fig. 1 の横軸はイオン強度 J の平方根であり, 縦軸の Λ は式 (2) によって定義される. ただし, κ は

$$\Lambda = 1000\kappa / (\sum_i z_i [M_i]) \quad (2)$$

比導電率 (mhos/cm) である. 強電解質に対しては Λ と $\sqrt{J}$ との間に Fuoss-Onsager の式 (3) が成立する.

$$\Lambda = \Lambda^0 - (B_1\Lambda^0 + B_2)\sqrt{J} \quad (3)$$

ここで Λ^0 は電解質の無限希釈状態における当量導電率であり, B_1 および B_2 は電解質の各イオンの荷電数および易動度などによって定まる定数である. Fig. 1 より $\Lambda^0_{\text{Mg(HA}_{\text{sp}})_2} = 80.81$, $\Lambda^0_{\text{KHA}_{\text{sp}}} = 102.0$ であり, また 25° における Mg^{2+} イオンおよび K^+ イオンの無限希釈状態における当量導電率はそれぞれ $(1/2) \lambda^0_{\text{Mg}^{2+}} = 53.06$, $\lambda^0_{\text{K}^+} = 73.52$ であるから,^{7a)} $\lambda^0_{\text{HA}_{\text{sp}}} = 28.14$ となる. 上記の各値より,

$$\begin{aligned} \Lambda_{\text{KHA}_{\text{sp}}} &= \Lambda^0_{\text{KHA}_{\text{sp}}} - (0.2300\Lambda^0_{\text{KHA}_{\text{sp}}} + 60.42)\sqrt{J} \\ &= 102.0 - 83.72\sqrt{J} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{\text{Mg(HA}_{\text{sp}})_2} &= \Lambda^0_{\text{Mg(HA}_{\text{sp}})_2} - (0.4573\Lambda^0_{\text{Mg(HA}_{\text{sp}})_2} + 90.96)\sqrt{J} \\ &= 80.81 - 128.3\sqrt{J} \end{aligned} \quad (5)$$

を得る. なお混合溶液についてはそれぞれ単独の場合の B_1 , B_2 および Λ^0 の算術平均値を用いて式 (6) を得る.

$$\Lambda_{\text{mix}} = 91.45 - 107.0\sqrt{J} \quad (6)$$

一方 Fuoss-Onsager の極限式 (3) を電解質の高濃度溶液まで適用できるように修正した Robinson-Stokes の式は, Debye-Hückel の強電解質理論に基づく Güntelberg の仮定より式 (7) となる.^{8,9)}

$$\Lambda = \Lambda^0 - (B_1\Lambda^0 + B_2)\sqrt{J}/(1 + \sqrt{J}) \quad (7)$$

Fig. 1 に Fuoss-Onsager の式 (4), (5), (6) の理論値を実線で, Robinson-Stokes の式 (7) に基づく理論値を点線で, 実測値を点で示した. また Λ と $\sqrt{J}/(1 + \sqrt{J})$ の関係を Fig. 2 に図示した. Fig. 2 において実線は Robinson-Stokes の式に基づく理論値であり, 点は実測値である. Fig. 1 および Fig. 2 に明らかなように Fuoss-Onsager および Robinson-Stokes の式はいずれもその有効な範囲で実験値に一致する.

Fig. 1. The Equivalent Conductance of a) KHA_{sp} (○), b) Mg(HA_{sp})₂ (●) and c) Mixed Solution (◐) plotted against $\sqrt{J}$ at 25°

—: Fuoss-Onsager Eq.
- - - : Robinson-Stokes Eq.

Fig. 2. The Relationship between Λ vs. $\sqrt{J}/(1 + \sqrt{J})$ plotted after Robinson-Stokes Equation. a) KHA_{sp} (○), b) Mg(HA_{sp})₂ (●), and c) Mixed Solution (◐) at 25°

7) a) “化学便覧,” 日本化学会編, 丸善, 東京, 1966, pp. 1041—1043; b) *idem, ibid.*, p. 1399.

8) R. A. Robinson, R. H. Stokes, “Electrolyte Solution,” Butterworth Scientific Publications, London, 1955, pp. 128—173.

9) E. Güntelberg, *Z. Physik. Chem.*, **123**, 199 (1926).

次に電解質の当量濃度 $\sum z_i[M_i]$ を一定にしながら KHAAsp と $\text{Mg}(\text{HAAsp})_2$ を混合したとき K^+ の当量分率 $[\text{K}^+]/([\text{K}^+]+2[\text{Mg}^{2+}])$ と A の関係を Fig. 3 に示した. A は K^+ の当量分率に対してほとんど直線的に変化する.

以上の実験結果は $R=1$ においてアスパラギン酸と K^+ および Mg^{2+} イオンはほとんど完全に電離していることを示すものと考えられる.

2. $R>1$ におけるマグネシウムとアスパラギン酸の結合

以上は式 (1) によって定義される R が 1 に等しい塩について HAAsp^- イオンと金属イオンの結合性を検討した結果であるが, この結合性は R の値によって変化する. Fig. 4 は a) アスパラギン酸溶液, b) アスパラギン酸と $\text{Mg}(\text{HAAsp})_2$ をモル比 2:1 に混合した溶液, c) $\text{Mg}(\text{HAAsp})_2$ 溶液の三者をそれぞれ 0.1N KOH で伝導度滴定した時, R に対する比導電率 κ (mhos/cm) の変化を示したものである. この場合 a, b, c いずれの場合も同一の R の値に対するアスパラギン酸濃度は等しく, 当量点 ($R=1$) において 2.97×10^{-2} (moles/liter) であった. 図中屈折点と考えられる場所を矢印で示した. 滴定曲線 a よりアスパラギン酸塩は弱酸であり, KOH を加えていくにつれてカルボキシル基がイオン化され, 第 1 当量点 $R=1$ で屈折し, $R>1$ では 2 番目のカルボキシル基がイオン化するものと考えられる. 滴定曲線は第 2 当量点 ($R=2$) で再び屈折し $R>2$ では遊離の OH^- イオンが増加するため導電率 κ の増加の割合は大きくなっている. b の場合 $R=1$ の点まで κ が増大することは a の場合と同様であるが, R が 1 より少し大きい領域では κ の増加の割合が a の場合に比べて小さくなる. さらに KOH が増加すると再び κ の増加の割合は大きくなるが, $R=2$ の付近でマグネシウムイオンが $\text{Mg}(\text{OH})_2$ となって沈殿するため, κ の増加の割合は再び減少する. KOH がさらに増加すると $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の沈殿は終了し, OH^- イオンが増加するため κ の増加の割合は大きくなる. c の場合も b の場合とほぼ同じ傾向を示すが, $R=1$ の直後における κ の増加の割合の小さい領域および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の沈殿する領域が b の場合よりもやや広範囲になっている. なお Fig. 4 には κ の測定と同条件で測定した pH 変化を a と c の場合について併記した (曲線 a' および c'). 以上 b および c にみられるように, マグネシウムイオンが存在すると $R=1$ の直後で κ の増加率は小さくなり, また pH もマグネシウムが存在しない場合に比べて低くなっている. これはマグネシウムが一部アスパラギン酸と複合体を形成し, 非解離状態になっているためと考えられる.

Fig. 5 は 25° においてアスパラギン酸濃度がそれぞれ 3.58×10^{-2} , 2.0×10^{-2} および 0.990×10^{-2} (moles/liter) の溶液に種々の重量の酸化マグネシウムを加えておき, 24 時間後に溶液中に移行したマグネシウム量を測定し, 式 (1) の R を求め, κ および pH の測定値を R に対して図示したものである. R の測定方法は前報に記述した方法に従った.¹⁰⁾ Fig. 5 に明らかなように $R<1$ では κ は R の増大とともにほぼ直線的に増加するが,

Fig. 3. The Relationship between Equivalent Conductance and $[\text{K}^+]/([\text{K}^+]+2[\text{Mg}^{2+}])$. $c=1.065 \times 10^{-3}\text{N}$ (●), $c=1.065 \times 10^{-2}\text{N}$ (●) and $c=1.065 \times 10^{-1}\text{N}$ (○)

Fig. 4. The Variation of κ and pH Values of a) Aspartic Acid (○); b) 1:1 Mixture of Aspartic Acid and $\text{Mg}(\text{HAAsp})_2$ (●); and c) $\text{Mg}(\text{HAAsp})_2$ (●) Solution when titrated with 0.1N KOH Solution

10) 中垣正幸, 小林征雄, 薬誌, 88, 1128 (1968).

Fig. 5. The Variation of κ and pH of Aqueous Aspartic Acid Solution vs. R when MgO is added. The Concentration of Aspartic Acid Solution are 3.58×10^{-2} (○); 2.00×10^{-2} (◐); and 0.99×10^{-2} (●) (mole/liter)

Fig. 6. The Variation of κ and pH for the Mixed Solution of Aspartic Acid and KHAasp vs. R when MgO is added. The Concentrations of Aspartic Acid are 3.58×10^{-2} (○) and 2.00×10^{-2} (●) (moles/liter)

$R > 1$ では減少するかほとんど変わらない。なお Fig. 5 にアスパラギン酸濃度が 0.990×10^{-2} および 3.58×10^{-2} の場合の pH 値を示した。 $R < 1$ では pH 値はアスパラギン酸濃度によらずほぼ R の値のみによって定まるが、 $R > 1$ ではアスパラギン酸濃度が小さいほど pH の値は大きくなっている。なお点線は後述するように導電率 κ の計算値である。

Fig. 6 は 25° においてアスパラギン酸とアスパラギン酸水素カリウムが等モル共存している溶液に酸化マグネシウムを加えていく時、溶液中に移行するマグネシウム量より求めた R と、 R に対する κ および pH の値を示したものである。この場合にも $R > 1$ では κ はほとんど増加しないかまたはやや減少している。なお Fig. 6 にはアスパラギン酸濃度が 3.58×10^{-2} (moles/liter) の場合について K^+ イオンが共存しない場合の κ の変化を Fig. 5 より引用し比較のため点線で示した。

Fig. 4, 5, 6 より明らかなように、いずれの場合も R が 1 以上になり、pH が高くなると R の増加に対する κ の増加率は減少する。これはいずれの場合にも $R > 1$ になると、アスパラギン酸とマグネシウムの複合体が生成し、かつこの複合体の電気伝導に対する寄与が小さいと考えられる。

3. 複合体の生成に関する考察

いま生成した複合体が電気伝導に全然寄与しないものと仮定すると電気伝導に寄与するイオンは Mg^{2+} , H^+ , HAasp^- , Asp^{2-} , OH^- , に限定して考えてよい。さらに $\text{pH} \geq 8.5$ においては水素イオンは他のイオンに比しその濃度は無視できるほど小さいから事実上 Mg^{2+} , HAasp^- , Asp^{2-} , OH^- , の 4 イオンのみを考慮すればよい。¹¹⁾

まず $[\text{Mg}^{2+}]$ について考えると、高いアルカリ性溶液において存在し得る Mg^{2+} イオンの濃度 $[\text{Mg}^{2+}]$ は溶解積 $L_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ によって制限され式 (8) が成立する。

$$[\text{Mg}^{2+}] \leq L_{\text{Mg}(\text{OH})_2} / [\text{OH}^-]^2 \quad (8)$$

ここに $L_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ は 25° において 1.8×10^{-11} である。^{7b)} また電気中性の条件より、

$$2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}^+] = 2[\text{Asp}^{2-}] + [\text{HAasp}^-] + [\text{OH}^-] \quad (9)$$

が成立する。 HAasp^- と Asp^{2-} の分率は式 (10) より求めることができる。ただし $\text{p}K_3 = 9.62$ である。^{5c)}

$$K_3 = [\text{H}^+] \times [\text{Asp}^{2-}] / [\text{HAasp}^-] \quad (10)$$

一方溶液中に存在するアスパラギン酸の総モル数を M_{Asp} とすれば当然式 (11) が成立する。

11) アスパラギン酸は水溶液中においては H_3^+Asp , H_2Asp , HAasp^- , Asp^{2-} の 4 つの型において存在すると考えられ、Lumb らはその酸解離定数を $\text{p}K_1 = 1.94$, $\text{p}K_2 = 3.7$, $\text{p}K_3 = 9.62$ と定めている。これらの $\text{p}K_a$ 値より明らかなごとく、pH が 8 以上の領域においては H_3^+Asp および H_2Asp の存在量は無視できる程微小であり、ほとんどが HAasp および Asp^{2-} の形で存在している。

$$M_{\text{Asp}} \geq [\text{Asp}^{2-}] + [\text{HAsp}^-] \quad (11)$$

式 (9), (10), (11) より式 (12) が得られる.

$$[\text{Mg}^{2+}] \leq (2 + [\text{H}^+]/K_3)M_{\text{Asp}} / (2 + 2[\text{H}^+]/K_3) - [\text{H}^+]/2 + [\text{OH}^-]/2 \quad (12)$$

したがって式 (8) および式 (12) は溶液中に存在する Mg^{2+} イオンの最高の濃度を与えるものである. Fig. 5 に示した場合について Mg^{2+} イオンの最高濃度を式 (8) および式 (12) から計算し, $[\text{Mg}^{2+}]$ として Table I 第 3 列に示した. またこの $[\text{Mg}^{2+}]$ に対応する $[\text{HAsp}^-]$ および $[\text{Asp}^{2-}]$ を式 (9) および式 (10) から計算し, それぞれ Table I 第 4 列, 第 5 列に示した. ただし以上のようにして求めた $[\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{HAsp}^-]$, $[\text{Asp}^{2-}]$ の値はいずれも最高濃度を見積ったものである.

いま比導電率 κ に溶液中のイオン強度が影響しない理想的な状態, たとえば無限希釈における比導電率を κ^0 としあわせば,

$$\kappa^0 = 10^{-3} \times \{ \lambda_{\text{Mg}^{2+}}^0 [\text{Mg}^{2+}] + \lambda_{\text{Asp}^{2-}}^0 [\text{Asp}^{2-}] + \lambda_{\text{HAsp}^-}^0 [\text{HAsp}^-] + \lambda_{\text{OH}^-}^0 [\text{OH}^-] \} \quad (13)$$

である. 式 (13) の右辺に Table I に示した各イオンの濃度とそれぞれのイオンの λ^0 の値を用いて κ^0 を計算し Table I 第 6 列に示した. 以上の計算において $(1/2) \lambda_{\text{Mg}^{2+}}^0 = 53.06$, $\lambda_{\text{HAsp}^-}^0 = 28.42$, $\lambda_{\text{OH}^-}^0 = 198.3$ とした.^{7a)} また $\lambda_{\text{Asp}^{2-}}^0$ の値は文献値が得られなかったが, 1 価と 2 価の両者をとり得る他の陰イオンについての λ^0 より次のようにして計算した. すなわち 25° において $(1/2) \lambda_{\text{CO}_3^{2-}}^0 / \lambda_{\text{HCO}_3^-}^0 = 1.618$, $(1/2) \lambda_{\text{SO}_3^{2-}}^0 / \lambda_{\text{HSO}_3^-}^0 = 1.44$, $(1/2) \lambda_{\text{PO}_4\text{H}_2^-}^0 / \lambda_{\text{PO}_4\text{H}_2^-}^0 = 1.582$ であることからこれらの平均をとり $(1/2) \lambda_{\text{Asp}^{2-}}^0 / \lambda_{\text{HAsp}^-}^0 = 1.55$ とし, $(1/2) \lambda_{\text{Asp}^{2-}}^0 = 42.5$ を得た.

ところで式 (13) によって求めた κ の値には導電率に対するイオン強度の影響が考慮されていない. いま式 (13) より計算した κ^0 と Fig. 5 における実測値 κ_{exp} の比を f とすれば f は式 (14) となる.

$$f = \kappa_{\text{exp}} / \kappa^0 \quad (14)$$

f の値は $R=1$ においてはアスパラギン酸濃度が 3.58×10^{-2} , 2.0×10^{-2} および 0.990×10^{-2} (mole/liter) においてそれぞれ 0.710, 0.800, 0.839 である. これらの値を $R>1$ の場合についてそのまま用いるとすれば,

$$\kappa_{\text{corr}} = f \cdot \kappa^0 \quad (15)$$

このようにして得られた κ_{corr} の値を Table I 第 7 列に示し, また Fig. 5 に実測値と比較して示した.

Fig. 5 において κ_{corr} は Mg^{2+} , HAsp^- , Asp^{2-} の許される最高濃度に対する導電率の理論値である. pH が 8

TABLE I. Calculated Values of Maximum Concentration of Mg^{2+} , HAsp^- and Asp^{2-} and Corresponding Specific Conductance

Aspartic acid Conc.	pH	(Mg^{2+}) $\times 10^2$ (mole/liter)	(HAsp^-) $\times 10^2$ (mole/liter)	(Asp^{2-}) $\times 10^2$ (mole/liter)	κ^0 $\times 10^3$ (mhos/cm)	κ_{corr} $\times 10^3$ (mhos/cm)	κ_{exp} $\times 10^3$ (mhos/cm)
3.58×10^{-2} (mole/liter)	8.5	1.91	3.33	0.25	3.19	2.26	1.92
	9.0	2.14	2.89	0.69	3.68	2.61	1.84
	9.5	1.80	1.44	1.10	3.24	2.30	1.73
	9.75	0.567	0.305	0.414	1.00	0.710	1.63
	10.0	0.180	0.060	0.143	0.315	0.223	1.57
2.00×10^{-2} (mole/liter)	8.5	1.07	1.86	0.146	1.88	1.50	1.28
	9.0	1.20	1.61	0.390	2.06	1.65	1.26
	9.5	1.43	1.14	0.860	2.57	2.04	1.22
	9.75	0.567	0.305	0.414	1.00	0.800	1.17
	10.0	0.180	0.060	0.143	0.315	0.252	1.16
0.99×10^{-2} (mole/liter)	8.5	0.529	0.921	0.069	0.882	0.739	0.66
	9.0	0.591	0.799	0.191	1.02	0.855	0.66
	9.5	0.709	0.562	0.428	1.28	1.07	0.66
	9.75	0.567	0.305	0.414	1.00	0.839	0.66
	10.0	0.180	0.060	0.143	0.315	0.264	0.66

から 9.5 の間では κ_{corr} は実測値 κ_{exp} より高い値になっており、マグネシウムとアスパラギン酸の複合体は Mg^{2+} イオンや HAsp^- イオンに比し導電性が悪いことを示している。しかし pH が 9.5 以上になると κ_{corr} は κ_{exp} より小さくなる。¹²⁾ この矛盾は $R > 1$ において導電率に寄与し得るイオンを Mg^{2+} , H^+ , OH^- , HAsp^- , Asp^{2-} の 5 種類に限定し、複合体が導電率に寄与しないとして計算したためと考えられる。したがって複合体は pH が 9.5 以上では電荷をもつと考える方がより妥当である。

いま考察の便のため、Fig. 5 においてアスパラギン酸濃度が 3.58×10^{-2} (moles/liter) の場合を例にとり、 κ および pH を $R=2$ まで外挿した場合を考えてみる。この点において $\kappa = 1.5 \times 10^{-3}$ (mhos/cm) および pH=10.2 が得られる。この時存在する Mg^{2+} イオンは式 (8) から計算してただか 3.0×10^{-4} であり $R=2$ における全マグネシウム濃度 3.58×10^{-2} の 1% 弱であり、また式 (13) によって計算される導電率も 1.5×10^{-5} (mhos/cm) であり実測の導電率のはぼ 1% である。一方 $R=2$ (マグネシウムとアスパラギン酸のモル比 1:1) において複合体中のマグネシウムとアスパラギン酸のモル比 1:1 であるとすれば、溶液中に遊離に存在するアスパラギン酸イオンとマグネシウムイオンのモル比も 1:1 となる。しかるに上述のように、 $R=2$ においてはマグネシウムイオンの濃度 $[\text{Mg}^{2+}]$ は無視できるほど小さいからアスパラギン酸イオンすなわち HAsp^- および Asp^{2-} の濃度もまた微小であり、したがってこれらのイオンが導電率に寄与するところも小である。一方 H^+ イオンまたは OH^- イオンによる比導電率を κ_w とすれば、 κ_w は pH が 8 以上の時は式 (16) によって、pH が 6 以下の時は式 (17) によって計算される。

$$\kappa_w = \kappa_{\text{OH}^-} = 1.983 \times 10^{(\text{pH}-15)} \quad (\text{pH} > 8) \quad (16)$$

$$\kappa_w = \kappa_{\text{H}^+} = 0.3498 \times 10^{-\text{pH}} \quad (\text{pH} < 6) \quad (17)$$

$R=2$ における pH 値 10.2 より式 (16) を用いて κ_w を計算すると 3.0×10^{-5} (mhos/cm) となり、やはり実測値 1.5×10^{-3} (mhos/cm) の 2% 程度であり導電率への寄与は無視できる。

以上の考察から $R=2$ における電気伝導はほとんどアスパラギン酸とマグネシウムの複合体のみによって行なわれることが結論される。また電気的中性条件を満足させるためには、複合体は少なくとも正電荷をもつものと、負電荷をもつものが必要である。以上の条件を満たす複合体の一例として、負電荷をもつものとしては Chart 1 に示す type 1 のものが、正電荷をもつものとしては type 3 のものが考えられる。また両者の中間体として当然、type 2 の複合体が考えられる。Type 1 および 3 は電気伝導に寄与するが、type 2 のものは荷電をもたず非導電性である。以上のことは $R=2$ を仮定して考察しているが、 $R=2$ に限らず $1 < R \leq 2$ においても 3 つの type の複合体が存在すると考えることは妥当である。

一方 Fig. 6 に明らかなように、マグネシウム単独のとき (点線) とカリウムイオンが共存する (白丸) ときとでは κ の R 依存性に相違がみられる。 $R < 1$ においては両者はほとんど平行であり、両者の κ の値の差は K^+ イオンと Mg^{2+} イオンの易動度の差に由来するものと考えられる。しかし $R > 1$ においては両者の平行関係はくずれ、 K^+ イオン共存の場合は比導電率は一度減少したのち再び増大する。このことは K^+ イオンはほとんど複

Chart 1. Complex of Magnesium and Aspartic Acid

12) pH が 9.5 以上になると κ_{corr} が急激に減少するのは式 (8) によって $[\text{Mg}^{2+}]$ が著しく小さくなるためである。

合体形成に関与しないため、 K^+ と Mg^{2+} の共存系においては Mg^{2+} の単独の系に比し type 1 の複合体が多く type 2 の複合体が相対的に少ないと考えれば理解される。¹³⁾

4. アスパラギン酸とアルカリ土類金属との結合性

マグネシウムとアスパラギン酸における場合と同様な複合体が同じアルカリ土類金属であるカルシウム、バリウム、ストロンチウムにおいても生成すると考えられる。マグネシウムと同様な方法により上記金属の水酸化物をアスパラギン酸溶液に加えていく時、 R に対する比導電率 κ と pH の変化をそれぞれ Fig. 7 および Fig. 8 に示した。上記の測定においてアスパラギン酸濃度は常に 3.58×10^{-2} (moles/liter) である。また第 2 当量点すなわち $R=2$ の点において、アスパラギン酸および金属が全部イオンになっていると考えた場合の比導電率 κ の理論値と実測値の比 α を式 (18) に従って定義しその値を Table II に示した。

$$\alpha = \kappa_{\text{exp}} / (\lambda^0_{\text{Asp}^{2-}} [\text{Asp}^{2-}] + \lambda^0_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + \lambda^0_{\text{Mg}^{2+}} [\text{Mg}^{2+}]) \quad (18)$$

Table II より α の大きさは $\text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ となり、 α の小さいものほど複合体を形成しやすいと考えるとこの傾向は Lumb らの傾向と一致する。^{5c)}

なお Na^+ および K^+ の場合は $R > 1$ における κ の増加率は $R < 1$ より大となる。これは K^+ および Na^+ はほとんど複合体をつくらず $R > 1$ においてアスパラギン酸は $\text{HAsp}^- \rightarrow \text{Asp}^{2-}$ となり生成する Asp^{2-} が HAsp^- より大きい導電性をもつためと考えられる。また Na^+ および K^+ はほとんど複合体を形成しないから Table II の α の値は常にイオン強度の影響を示すものと考えられる。

Fig. 7. The Variation of κ of Aspartic Acid Solution vs. R when KOH ($\ominus$), NaOH ($\bullet$), $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ($\circ$), $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ($\bullet$), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\bullet$) and MgO are added

Fig. 8. The Variation of pH Values of Aspartic Acid Solution vs. R when 1) KOH , 2) $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 3) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 4) $\text{Sr}(\text{OH})_2$ and 5) MgO are added

TABLE II. α Values of Metal Ions

	K^+	Na^+	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
α	0.904	0.865	0.556	0.541	0.344	0.218

実験の部

1. 導電率の測定 導電率測定のセルは滴定用タイプおよび通常のタイプのものを作製して用いた。0.1N KCl 溶液によって定めたセル定数は前者が 0.380 ± 0.020 で後者が 0.427 ± 0.003 であった。Fig. 4 の測定以外はす

13) H^+ イオンまたは OH^- イオンによる導電率は式 (16) または (17) によってあらわされるので κ の挙動の相違を pH の差によって説明することはできない。

べて後者のセルを用いた。電極には白金黒メッキを施した白金板を用い、このメッキは測定期間中しばしばくり返しそのつどセル定数を測定したが、ほとんど変化はなかった。測定は $25.0 \pm 0.05^\circ$ にセットした恒温水槽中で行ない、用いた周波数は 1000 cycle/sec である。 κ の検出には横河電気製品万能ブリッジ BV-Z-103 B 型にオシロスコープを連結して用いた。また試料溶液をセル中に入れ、しばらくの間は測定値が不安定なため 20 分以上放置し、測定値が安定してから読み取った。データの再現性はきわめて良好であった。

2. 伝導度水 導電率測定用の水は蒸留水をイオン交換樹脂を通してから使用した。この水の有する比導電率は 10^{-7} (mhos/cm) のオーダーである。 CO_2 ガスの混入による導電率の上昇を考慮して、溶液は測定直前に新しい水で調製して用いた。

3. KHAsp の合成および K^+ の濃度測定 $\text{K}(\text{HAsp})$ は前報の $\text{Mg}(\text{HAsp})_2$ と同様な方法にしたがって合成した。¹⁰⁾ 本品は X 線解析により結晶構造を有する物質であることが判明した。また K^+ および HAsp^- の成分含量のモル比は 1.01:1.0 であった。KHAsp の濃度は炎光分析による K^+ イオンの濃度より換算した。この場合一検体から数種の希釈度のものを調製し、得られた結果を平均して K^+ イオンの濃度とした。また KHAsp について A と $\sqrt{I}$ の関係を調べる場合、KHAsp の高濃度溶液 (およそ 1N) を調製し、この試料について KHAsp 濃度を炎光分析により測定し、以下希釈して所定の濃度の溶液をつくり導電率を測定した。

4. Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} の定量 エリオクロムブラック T を指示薬とし、0.02M EDTA 溶液でそれぞれの金属の濃度決定を行なった。¹⁴⁾

14) 上野景平, “キレート滴定法,” 第 8 版, 南江堂, 1961, pp. 205—334.