

モノセチルリン酸塩の水面への吸着に関する物理化学的研究¹⁾

中垣正幸, 岸本 博, 平野耕一郎

京都大学薬学部²⁾Physicochemical Studies on Adsorption of Monocetyl Phosphate Salts at the Water Surface¹⁾

MASAYUKI NAKAGAKI, HIROSHI KISHIMOTO and KOICHIRO HIRANO

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University²⁾

(Received April 8, 1970)

Surface chemical properties of disodium and dipotassium monocetyl phosphates (CPNa₂ and CPK₂, respectively) were studied mainly by the measurement of surface tension of their aqueous solution with variously added alkali (NaOH, KOH).

The theory of Gibbs' adsorption was examined for the case of uni-bivalent-type CP-salts in the presence of a uni-univalent electrolyte, and the surface excess concentration (Γ) and the area/molecule (A) of CP-salts in adsorbed monolayers were calculated. It was thereby found that Γ of CPNa₂ is larger than that of CPK₂, and that the cmc and the surface tension at cmc (γ_{cmc}) of CPNa₂ are smaller than those of CPK₂. The difference of surface chemical properties between CPNa₂ and CPK₂ is attributed to the lower water solubility of CPNa₂ than CPK₂, which would result in easier adsorption and micelle formation. Counter-ion dependence of Γ was similar not to dodecyl sulfate but to stearic acid.

高級モノアルキルリン酸塩は高級アルコールとリン酸とのエステル縮合体であり、分子の形から、顕著な表面活性を有することが考えられるが、これに関する報告はきわめて少ない。ただジアルキルリン酸ナトリウムに関しては、臨界ミセル濃度 (cmc) などの報告もあり、³⁾ 界面活性剤として特殊な分野で使用されているようである。

従来のイオン性界面活性剤の親水基は硫酸基、スルホン酸基、カルボン酸基、アンモニウム基など1価型のものが多く、モノアルキルリン酸塩のような2価型のものについては、その詳しい性質は現在のところほとんど知られていない。

一方、生体内には種々のリン酸エステルの存在することが知られており、特に細胞膜においては、その主要な構成成分であるリン脂質中のリン酸基の重要性はよく知られており、多くの生体現象におけるリン酸基の役割を研究する上で、高級モノアルキルリン酸塩はモデル物質としても興味あるものと考えられ、これに関連して、2, 3の報告もみられる。⁴⁾

今回はアルキル基として炭素数 16 個のセチル基を有するモノセチルリン酸 (C₁₆H₃₃·O·PO(OH)₂) を合成し、これの 2 ナトリウム塩 (以下 CPNa₂ と記す)、2 カリウム塩 (以下 CPK₂ と記す) について、主としてアルカリ添加水溶液中での表面張力を測定し、吸着単分子膜の性質に関する研究を行なった。

結 果

試料としてのモノセチルリン酸 (以下 CPH₂ と記す)、CPNa₂ および CPK₂ は別記のような方法で合成、精製したものをを用いた。

1) 本論文の要旨は第 17 回日本薬学会近畿支部総会、武庫川女子大、1967 年 11 月にて発表。

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

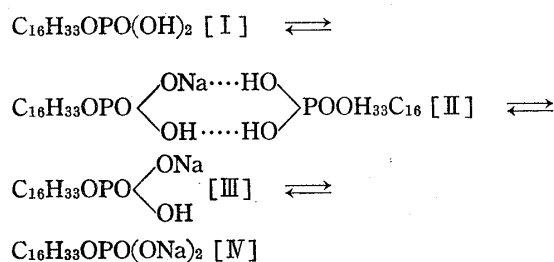
3) R.S. Cooper, A.D. Urfer, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 337 (1964).

4) a) N.L. Gershfeld, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1923 (1962); b) H.C. Parreira, *J. Colloid Sci.*, **20**, 742 (1965);

c) N.L. Gershfeld, *J. Colloid and Interface Sci.*, **23**, 215 (1967).

Fig. 1 は CPH₂ の pH 滴定の結果を示したものである。CPH₂ 1 モル当り、水酸化ナトリウム 0.5, 1.0, 2.0 モルに相当するところで pH 飛躍がみられた。

これらはつぎに示すように、通常の二塩基性酸の平衡関係、[I]⇌[III]⇌[IV] にさらに [II] の介在を考えればよく説明される。



[IV] は水に易溶であるが、[III], [II], [I] の順に水に難溶性となり、表面張力を測定する際、過剰のアルカリを添加したのは [IV] から [III] への移行を避けるためである。なお、水酸化カリウムで滴定した場合も同様の平衡関係と溶解傾向を示した。

CPNa₂ のクラフト点は 0.005N 水酸化ナトリウム中で 19° 付近であり、また CPK₂ は同濃度の水酸化カリウム水溶液中で CPNa₂ に比べてさらに低いクラフト点を有していた。

さて各種の測定がアルカリ性水溶液中で行なわれることから、モノセチルリン酸塩のエステル部分の加水分解が懸念される。そこで、これを吟味するため、CPNa₂ について各種濃度の水酸化ナトリウム水溶液中で温度を変えて、別記のような方法で分解率を測定した。

TABLE I. Hydrolysis of CPNa₂ in NaOH aq. Solution

Temperature (°C)	Time (hr)	Hydrolysis, % Solvent(NaOH aq. solution)		
		1.0N	0.1N	0.0025N
15	24		0.26	
	91	0.47		0.02
	120	0.71	0.37	
37	24	4.97	0.88	
	91	11.0	2.70	0.08
90	3	46.1	3.70	1.45

Table I から明らかなように温度が高いほど、また水酸化ナトリウムの濃度が高くなるほど、分解率は大きくなる傾向を示している。しかし以下に述べる表面張力の測定は、25.0±0.2° で、アルカリ添加濃度 0.1N 以下で行ない、かつ溶液調製後、1 時間以内に測定を終了したので、エステル部分の分解はほとんど無視して差し支えないものとした。

表面張力の測定は、du Noüy 輪環法で行ない、温度は 25.0±0.2°、水はイオン交換水を 2 回蒸留したものを用了。また、各濃度のモノセチルリン酸塩の溶液は所定の濃度のアルカリあるいは塩添加水溶液で希釈して調製した。測定は 2 回行ない、その平均の値を採用し、モノセチルリン酸塩のモル濃度の対数に対して表面張力を図示した。

Fig. 2 は CPNa₂ について各種濃度の水酸化ナトリウム水溶液中での表面張力を測定し濃度の対数に対して図示したものである。水酸化ナトリウムの濃度が小さくなるほど右上方へ移動しているが、0.00025N 水酸化ナトリウム中の測定値はこの傾向から外れてくる。これは pH 低下の結果、[III] 型の酸性塩が溶液表面に吸着された

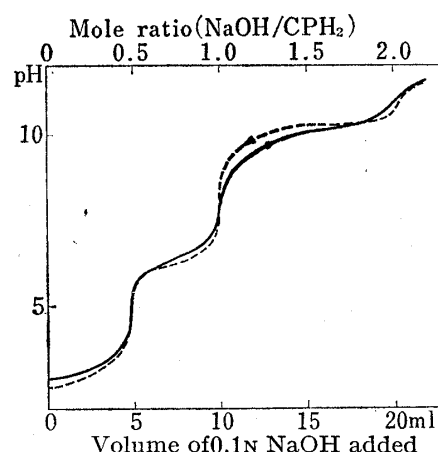


Fig. 1. pH Titration of CPH₂

—: by 0.1N NaOH ($f=1.00$)
 ----: by 0.1N HCl ($f=1.00$)

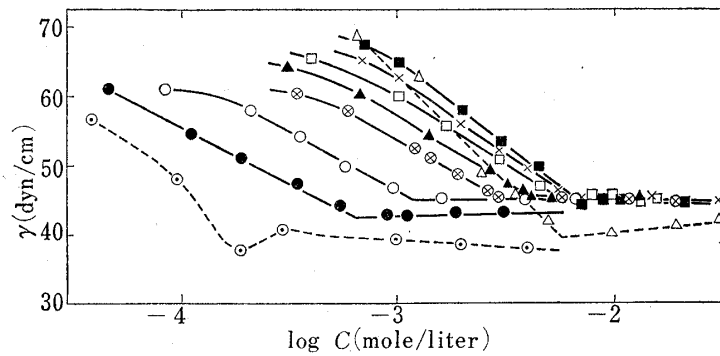


Fig. 2. Relations between Surface Tension (γ) and log (Concentration of CPNa_2)

—●—: 0.1N NaOH, —○—: 0.05, —×—: 0.025, —▲—: 0.0125,
—□—: 0.0075, —x—: 0.004, —■—: 0.0025, —△—: 0.00025,
---○---: pure water

ためではないかと考えられる。純水中での測定値も参考のために示したが、酸性塩の吸着による影響を強く受けている。

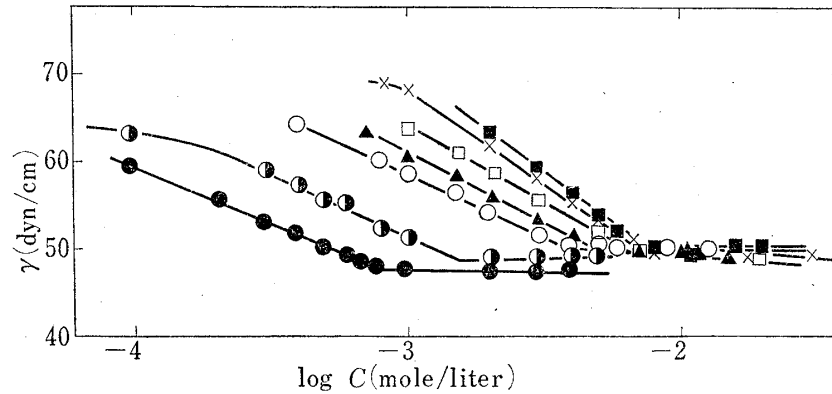


Fig. 3. Relations between Surface Tension (γ) and log (Concentration of CPK_2)

—●—: 0.1N KOH, —○—: 0.05, —○—: 0.025, —▲—: 0.0125, —□—: 0.0075, —x—: 0.004, —■—: 0.0025

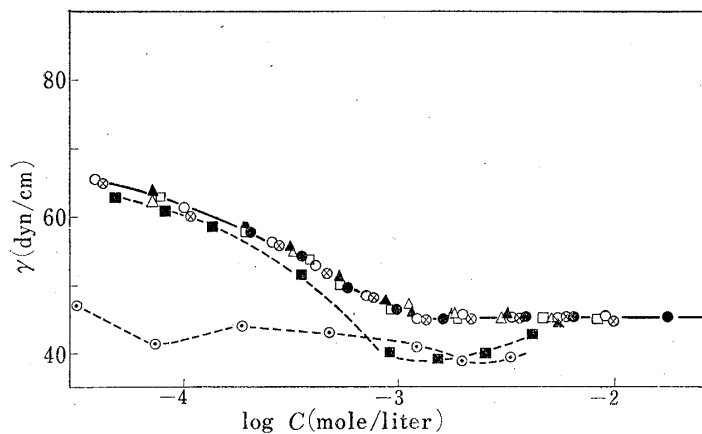


Fig. 4. pH Effect on the Plots of Surface Tension (γ) versus log (Concentration of CPNa_2)

—●—: 0.05N NaOH+0N NaCl (pH 12.4)
—×—: 0.04N NaOH+0.01N NaCl (pH 12.2)
—○—: 0.03N NaOH+0.02N NaCl (pH 12.0)
—△—: 0.02N NaOH+0.03N NaCl (pH 11.9)
—▲—: 0.01N NaOH+0.04N NaCl (pH 11.5)
—□—: 0.001N NaOH+0.049N NaCl (pH 10.2)
—■—: 0.0005N NaOH+0.0495N NaCl (pH 9.8)
---○---: 0N NaOH+0.05N NaCl (pH 6.7)

Fig. 3 は CPK_2 について各種濃度の水酸化カリウム水溶液中での表面張力を測定し、 CPK_2 の濃度の対数に対して図示したものである。 CPNa_2 の場合と似たような傾向を示している。

つぎに、pH の影響を検討するために水酸化ナトリウムと塩化ナトリウムの混合水溶液を溶媒として、ナトリウムイオンの濃度を一定に保ちつつ、水酸化ナトリウムと塩化ナトリウムの混合割合を変えて pH を変化させて、 CPNa_2 の溶液の表面張力を測定した。その結果が Fig. 4 である。

水酸化ナトリウムのある濃度以上、すなわち酸性塩が生じない程度の pH (少なくとも pH 10.2 以上) では、測定値はすべて 1 本の曲線上に収束している。換言すれば、酸性塩を生じない pH であれば、表面張力は添加し

たナトリウムイオンの濃度のみに依存することを示している。Fig. 4 ではナトリウムイオンの添加濃度が 0.05 g ion/liter の場合を示したものである。なお、図示しなかったが、ナトリウムイオンの添加濃度が 0.10 g ion/liter の場合についても同様のことが確かめられた。

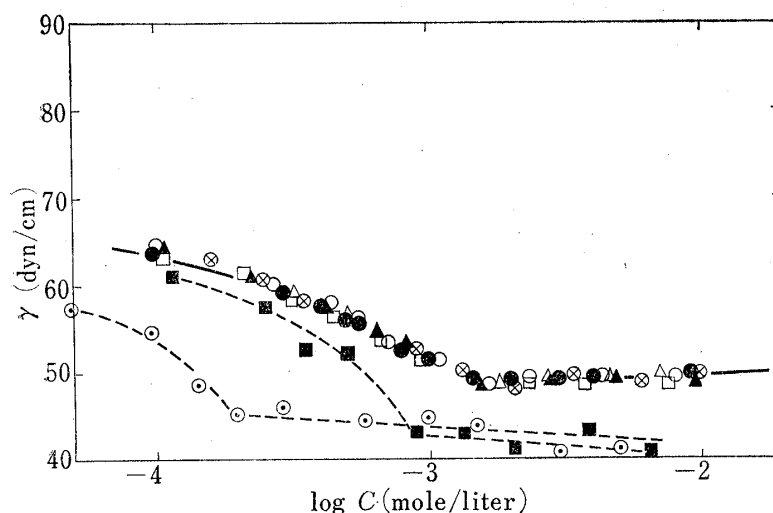


Fig. 5. pH Effect on the Plots of Surface Tension (γ) versus log (Concentration of CPK_2)

- : 0.05N KOH+0N KCl (pH 12.6)
- : 0.04N KOH+0.01N KCl (pH 12.2)
- : 0.03N KOH+0.02N KCl (pH 12.0)
- △—: 0.02N KOH+0.03N KCl (pH 11.9)
- ▲—: 0.01N KOH+0.04N KCl (pH 11.6)
- : 0.0008N KOH+0.0492N KCl (pH 10.2)
- : 0.0004N KOH+0.0496N KCl (pH 9.2)
- : 0N KOH+0.05N KCl (pH 6.6)

Fig. 5 は CPK_2 について、水酸化カリウムと塩化カリウムの混合水溶液を溶媒として、Fig. 4 の場合と同様の測定を試みた結果である。やはり、酸性塩の生じない pH では、表面張力は pH に無関係に添加したカリウムイオンの濃度のみに依存している。

すでに示した図からも明らかなように、添加した陽イオンの濃度が同じであっても、モノセチルリン酸陰イオンの対イオンがナトリウムであるかカリウムであるかによって（表面張力）-（濃度の対数）関係がかなり異ってくる。そこで、添加した水酸化ナトリウムと水酸化カリウムの全濃度を一定に保ちつつ (0.025 mole/liter), 両者の混合割合を変えた水溶液を溶媒として、モノセチルリン酸塩（ただし、その中に含まれるナトリウム塩とカリウム塩の比は、溶媒中の両イオンの比と等しく保つ）の表面張力を測定した。この結果を示したのが Fig. 6 である。対イオンがナトリウムのみの場合とカリウムのみの場合の 2 つの曲線の間に、各曲線は位置している。

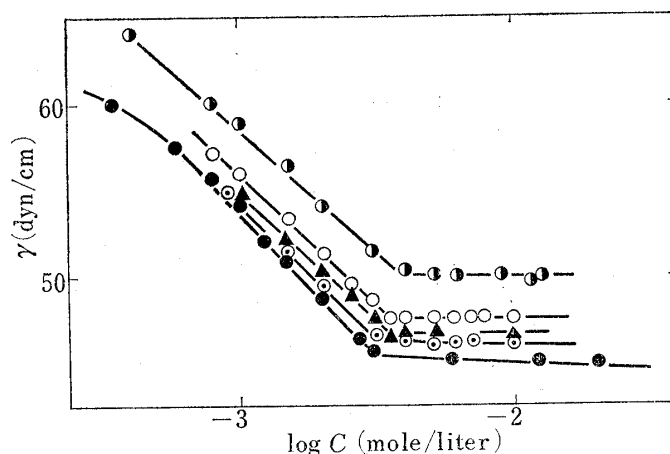


Fig. 6. The Effect of Composition Ratio of Counter Ion (Na^+ , K^+) of CP^{2-} on the Plots of Surface Tension (γ) versus log (Concentration of CP-salts)

- excess alkali ($\text{NaOH} + \text{KOH}$): 0.025N
- : K^+ only
 - : $\text{K}^+:\text{Na}^+=3:1$
 - ▲—: $\text{K}^+:\text{Na}^+=1:1$
 - : $\text{K}^+:\text{Na}^+=1:9$
 - : Na^+ only

考 察

表面吸着量

一般に界面活性剤は、その溶液表面に正吸着されて、吸着単分子膜を作ることよく知られている。このモノセチルリン酸塩も親水性のリン酸基を水の側に配向して表面吸着膜を作っていると考えられる。

いま水溶液中に共通イオンを有する2種類の電解質、 $(M^{+Z_+})_{v_+}(D^{-Z_-})_{v_-}$ および $(M^{+Z_+})_{v'_+}(X^{-Z'_-})_{v'_-}$ が存在するとき、前者は界面活性であるが、後者は全く界面不活性であるとし、モル濃度をそれぞれ C_2 および C_3 とし、かつ溶液が希薄であって活動度係数を1とみなし得るときには、 C_3 を一定に保ち、 C_2 を変化させて溶液の表面張力を測定すれば、Gibbs の吸着等温式 (1) によって吸着量 $\Gamma_2^{(1)}$ を求めることができる。⁵⁾

$$\Gamma_2^{(1)} = -(1/iRT)(\partial\gamma/\partial\ln C_2)_{C_3} \quad (1)$$

ただし

$$i = [v_+^2 C_2 / (v_+ C_2 + v_+ C_3)] + v_- \quad (2)$$

である。たとえば Matijevic ら⁶⁾ はドデシル硫酸ナトリウム ($v_+ = 1, v_- = 1$) に塩化ナトリウム ($v'_+ = 1$) を添加した場合にこの式が成立することを報告している。

モノセチルリン酸2ナトリウムに一定濃度の水酸化ナトリウムを添加した場合、またはモノセチルリン酸2カリウムに一定濃度の水酸化カリウムを添加した場合には、これらのアルカリ金属をAであらわせば、いずれの場合にも、 $v_+ = 2, v_- = 1, v'_+ = 1$ であるから式 (2) は、

$$i = 1 + 4C_{CPA_2} / (2C_{CPA_2} + C_{AOH}) \quad (3)$$

となる。

また、モノセチルリン酸アニオンの対イオンとして、ナトリウムイオンとカリウムイオンの混合系を用いた場合には、

$$-d\gamma/RT = \Gamma_{Na^+}^{(1)} d\ln a_{Na^+} + \Gamma_{K^+}^{(1)} d\ln a_{K^+} + \Gamma_{CP^{2-}}^{(1)} d\ln a_{CP^{2-}} \quad (4)$$

であるが、添加した水酸化アルカリの全濃度 $C_{AOH} (= C_{NaOH} + C_{KOH})$ を一定に保ち、かつ全カチオン ($C_{AOH} + 2C_{CPA_2}$) におけるナトリウムイオンとカリウムイオンの比を一定として、モノセチルリン酸塩の濃度 C_{CPA_2} (ただし、その中に含まれるナトリウム塩とカリウム塩の比は添加水酸化アルカリ中の両イオンの比と等しく一定に保つ) を変化させて表面張力の測定を行なった場合には、

$$d\ln C_{Na^+} = d\ln C_{K^+} = [2C_{CPA_2} / (2C_{CPA_2} + C_{AOH})] dC_{CPA_2} \quad (5)$$

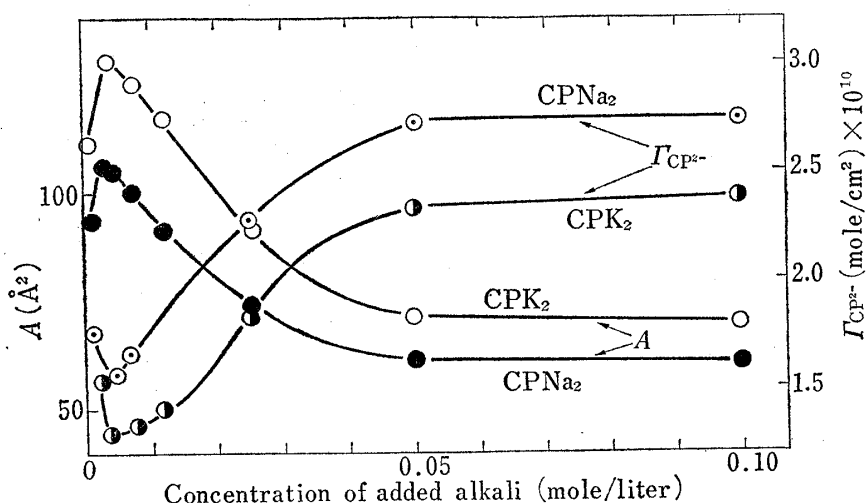


Fig. 7. Relations between Surface Excess Concentration ($\Gamma_{CP^{2-}}$) or Area per Molecule (A) of Adsorbed Monolayers of CP-salts and Concentration of Added Alkali

5) たとえば、中垣正幸，“現代物理化学講座9巻，表面状態とコロイド状態，”第1版，東京化学同人，1968，p.107.

6) E. Matijevic, E.A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1067 (1960).

であるから、これと電気中性の条件,

$$\Gamma_{\text{Na}^+}^{(0)} + \Gamma_{\text{K}^+}^{(0)} = 2\Gamma_{\text{CP}_2}^{(0)} \quad (6)$$

を式 (4) に用いれば式 (1) の i はこの場合にも式 (3) と同一の式であらわされることがわかる.

なお, このようにして求めた表面過剰量 $\Gamma_{\text{CP}_2}^{(0)}$ から, モノセチルリン酸塩 1 分子が表面において占める面積 A ($\text{\AA}^2/\text{分子}$) は次式から算出される.

$$A = 10^{16} / \Gamma_{\text{CP}_2}^{(0)} N_A \quad (7)$$

ただし N_A はアボガドロ数である.

さて, Fig. 7 は Fig. 2 と Fig. 3 の測定値を用いて, 式 (1) および式 (3) と式 (7) から, cmc 近傍での表面吸着量 $\Gamma_{\text{CP}_2}^{(0)}$ および 1 分子当りの占有面積 A を算出し, 添加アルカリ濃度に対して図示したものである. CPNa_2 , CPK_2 に対する添加アルカリはそれぞれ水酸化ナトリウム, 水酸化カリウムである. 両塩ともに添加アルカリ量が増えるにつれて, 吸着量が增大しているが, これは添加した電解質による一種の塩析効果の寄与に基づくものと考えられる. しかし, 添加アルカリ濃度が非常に小さいところでは, いま述べた傾向から外れ異常性がでてくる. これは pH の低いところでは酸性塩の出現を避け難く, 酸性塩は中性塩より表面活性なため, これがごく微量生じて吸着量が若干増える結果となるものと考えられる. また, 同じ添加アルカリ濃度のところで, 2 ナトリウム塩の方が 2 カリウム塩に比べて, 1 分子当りの占有面積が小さくなっている. これはナトリウムイオンの方がモノセチルリン酸アニオンにより近接していて, 吸着膜分子相互の電気的反撥を抑えているためと考えられる. Weil⁷⁾ によれば, ドデシル硫酸アニオンの吸着量は, 同一の bulk 濃度において, 対イオンが Li^+ , Na^+ , K^+ の順に変わるにしたがって増大することが報告されており, 一方 Sears, Schulman⁸⁾ によれば, ステアリン酸の不溶性単分子膜は bulk 溶液に 0.5N 水酸化ナトリウムを用いた方が, 0.5N 水酸化カリウムを用いるよりも縮小されることが報告されている. このように吸着量におよぼすカチオンの効果は, 活性剤アニオンによっては全く逆になる場合があるが, モノセチルリン酸アニオンの場合は, この点に関してはステアリン酸に類似している.

Fig. 8 は Fig. 7 の横軸をカチオンの総濃度 C_+ の逆数に書き直して, 1 分子当りの占有面積 A を図示したものである. いちばん左のプロットを無視すれば, CPNa_2 , CPK_2 両塩とも A と $1/C_+$ との関係は直線関係となり, 両直線はたて軸の同一点を通る. すなわち, 添加カチオンの濃度を無限大に外挿したときの占有面積については, カチオンの種類の差はもはやなく, 1 分子当り $38\text{\AA}^2$ となる. この値は Parreira^{4b)} の報告しているモノオクタデシルリン酸の不溶性単分子膜の極限面積 $25.5\text{\AA}^2$ よりかなり大きい. また Fig. 7 から明らかなように, CPNa_2 , CPK_2 の占有面積は 0.05 mole/liter のアルカリ添加による塩析効果があるにもかかわらず, それぞれ $61, 72\text{\AA}^2$ となり, 他の界面活性剤, たとえばドデシル硫酸ナトリウムの $41.5\text{\AA}^2$ (ただし, 純水中で cmc 近傍での値) に比べるとときわめて大きい. これはモノセチルリン酸アニオンの荷電数が 2 で, 吸着膜分子間の電気的反撥がより大きいことから, 吸着分子があまり密に配列していないためであろう.

cmc γ_{cmc}

Fig. 2, Fig. 3 の曲線の折点に相当する濃度は cmc を表わすが, この cmc を添加アルカリ濃度に対して図示したのが Fig. 9 である. CPNa_2 , CPK_2 に対する添加アルカリはそれぞれ水酸化ナトリウム, 水酸化カリウム

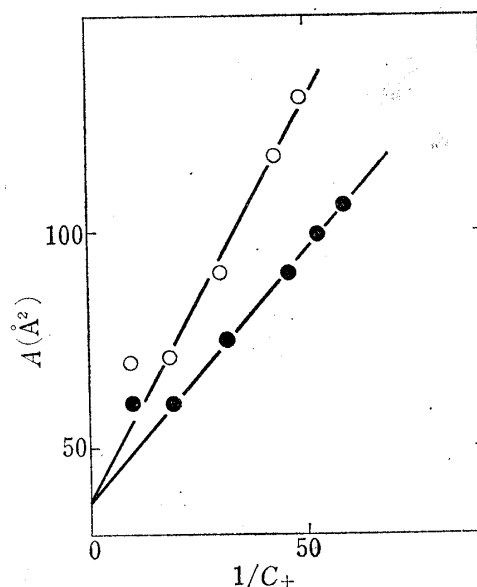


Fig. 8. Relations between Area per Molecule (A) and Reciprocal of Total Cation Concentration

—●—: CPNa_2 in NaOH aq. solution
—○—: CPK_2 in KOH aq. solution

7) I. Weil, *J. Phys. Chem.*, **70**, 133 (1966).

8) D.F. Sears, J.H. Schulman, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3529 (1964).

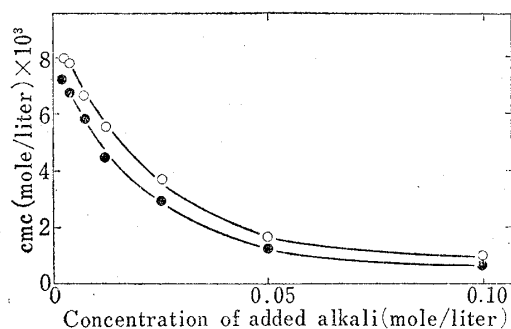


Fig. 9. Relations between cmc of CP-salts and Concentration of Added Alkali

—●—: CPNa₂ in NaOH aq. solution
—○—: CPK₂ in KOH aq. solution

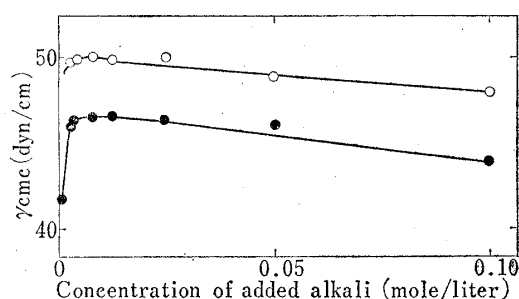


Fig. 10. Relations between Surface Tension at cmc and Concentration of Added Alkali

—●—: CPNa₂ in NaOH aq. solution
—○—: CPK₂ in KOH aq. solution

である。同じ添加アルカリ濃度のところでは、CPK₂の方がcmcは大きい。また、両塩ともに添加アルカリ濃度が増えるにつれてcmcの値が小さくなる。これは一般のイオン性界面活性剤のcmcは電解質の添加によって下がるがよく知られており、モノセチルリン酸塩の場合も例外でない。

Fig. 10はcmcにおける表面張力 γ_{cmc} (dyn/cm)を添加アルカリの濃度に対して図示したもので、CPNa₂、CPK₂に対する添加アルカリはそれぞれ水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。添加アルカリ濃度が同じところでは、CPK₂の方が γ_{cmc} が大きく、また両塩とも添加アルカリ濃度の減少とともに γ_{cmc} は増大する傾向がみられる。しかし、添加アルカリ濃度が著しく小なる場合、すなわちpHの低い場合には、酸性塩が生じたため、この傾向から外れてくる。

2 ナトリウム塩と2 カリウム塩の比較

モノセチルリン酸塩の吸着単分子膜は、2 カリウム塩に比べて2 ナトリウム塩の方が、吸着量が大きく、cmcおよび γ_{cmc} は小さいことが見いだされた。上述した両塩の性質の相違は、2 ナトリウム塩の方が水溶性が小さいために表面により吸着されやすく、かつミセルを作りやすいと考えればよく説明される。

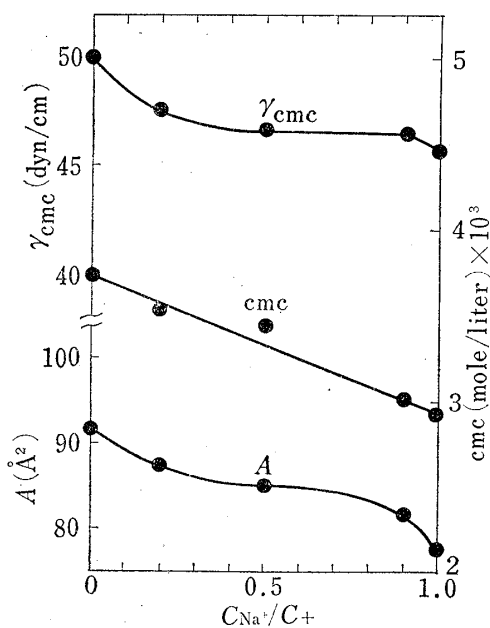


Fig. 11. Relations between Area per Molecule, Surface Tension at cmc, or cmc and Composition Ratio of Na⁺ to Total Counter Ion of CP²⁻ excess alkali (NaOH+KOH); 0.025N

いために表面により吸着されやすく、かつミセルを作りやすいと考えればよく説明される。

さらにモノセチルリン酸アニオンの対イオンとして、ナトリウムとカリウムの混合系を用いた場合、全カチオン濃度を一定にして両カチオンの比率を変化させたときの占有面積、cmc、 γ_{cmc} の変化をFig. 6に示した測定値に基づき図示したのがFig. 11である。ここで、占有面積は式(1)、(3)、(7)を用いて算出したものである。

ナトリウムの混合割合が増すにつれて、三者とも減少している。まず、 γ_{cmc} はナトリウムイオンの小なる領域でより急激に減少しており、これは上述のようにモノセチルリン酸塩では2 ナトリウム塩の方が2 カリウム塩よりも界面活性が強いためと考えられる。これに対してcmcはカチオン組成に対してほぼ直線的に変化している。なお、占有面積については、Na⁺:K⁺=1:1付近では溶液中のカチオン組成が変化しても占有面積はあまり変化しない傾向が認められる。このことはあるいはナトリウム塩とカリウム塩が吸着層において界面複合体を形成し、そのために吸着層におけるカチオン組成の変化が、溶液中のカチオン組成の変化よりもゆるやかであることを示唆しているのかもしれない。

実 験 の 部

試料の合成 i) モノセチルリン酸(CPH_2)⁹⁾——セチルアルコール (日本油脂 K.K. 製, 酸価 0.1, ヨウ素価 0.2, ケン化価 0.3, 水酸価 228.2, mp 50.8°) 12.8 g を四塩化炭素 40 ml に溶かし, これにオキシン塩化リン 8.7 g を徐々に滴加する. 70—76° で 3 時間還流して副生する塩化水素を追い出した後, 室温で 1 夜放置して反応を完結させる. 反応混液より四塩化炭素を減圧留去して, 残留物を水酸化バリウム飽和水溶液で完全に中和する. この際, モノセチルリン酸のバリウム塩が白色沈殿となって分離してくる. この沈殿を濾取して, エチルアルコール, 次いで, 50° 前後のベンゼンでよく洗浄して未反応のセチルアルコールおよび副生物として混入してくるジセチル体を除去する. つぎにこのモノセチルリン酸バリウムを遊離の酸にするため, 0.5N 硫酸の当量に懸濁する. よく攪拌した後, 遠心分離し, 上澄液を捨て, 下層の沈殿を再度同容の 0.1N 硫酸中で同様の操作を繰り返す. 遠心分離により上澄液を捨て, 下層の白色沈殿物を集めて水でよく洗浄する. 混入している硫酸バリウムを分離するために, 300 ml のエチルアルコールを用いて抽出し, 遠心分離により透明な上層を集めて後, エチルアルコールを留去してモノセチルリン酸 9.9 g を得る (収率 60%). エーテル, 次いで, ベンゼンより再結晶する. mp 72—73° 白色リン片状の光沢を持った結晶である. *Anal.* Calcd. $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$: C, 59.60; H, 10.94; P, 9.60. Found: C, 59.82; H, 10.79; P, 9.57.

ii) モノセチルリン酸 2 ナトリウム (CPNa_2)——モノセチルリン酸 1.6 g (約 0.005 mole) を 0.1N 水酸化ナトリウム約 120 ml に溶解し, そのまま冷却する. 析出した白色結晶を濾取して希水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し, 次いでエチルアルコールで洗浄する. この結晶を 60° で 10 時間減圧乾燥後, ソックスレー抽出器を用いてエーテルによる洗浄を 24 時間行ない, セチルアルコールおよび酸性塩を除去する. 得量 1.6 g. 白色の非常に飛散しやすい粉末状で, 結晶水は持たず, 少くとも 250° までは加熱しても安定である. ほとんどの有機溶媒に不溶である. *Anal.* Calcd. $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{Na}_2\text{P}$: C, 52.45; H, 9.08; Na, 12.55; P, 8.45. Found: C, 52.49; H, 9.06; Na, 12.30; P, 8.39.

iii) モノセチルリン酸 2 カリウム (CPK_2)——2 ナトリウム塩と同様の方法で, 2 カリウム塩を得ることは, そのクラフト点が低いこと, および溶解度の異なることより不可能であった. 幸い遊離酸を当量の水酸化ナトリウムで中和した溶液を, 直接測定に供した場合も, (表面張力)-(濃度の対数) 曲線および (比導電率)-(濃度) 曲線において CPNa_2 の結晶を用いた場合と全く変わりがなかったため, 2 カリウム塩については, 遊離酸を測定の都度当量の水酸化カリウムで中和した溶液を使用した.

pH 滴定 CPH_2 の 1 mmole を蒸留水 100 ml に懸濁させ 0.1N 水酸化ナトリウム ($f=1.00$) で滴定した後, 0.1N 塩酸 ($f=1.00$) で逆滴定を行なった. pH の測定は日立 pH メータ M-3 型を用いた (pH 6.86 の標準緩衝液で pH 調整を行った). 25° で測定を行った.

クラフト点の測定 0.3 mole の CPNa_2 を約 4° に保った 0.005N 水酸化ナトリウム 100 ml に分散させ, 温度を徐々に上昇させた時, 比導電率が急に増大する温度を測定した. これは急に溶解度の増大する温度と一致する. 比導電率の測定は白金黒電極セル (内部容約 80 ml, セル定数 0.338) および万能ブリッジ Model 4255 A (Yokogawa Hewlett-packard K.K. 製) を用いて行なった.

分解率の測定 0.05 g の CPNa_2 を共栓試験管にとり, 所定の濃度の水酸化ナトリウム水溶液 10 ml に溶かし, 所定の温度および時間で反応後, この反応液を 2N 硫酸で pH 6 附近にしてエーテル抽出を行なう. そして水層に残った無機リン酸 (リン酸エステルが加水分解して生成したもの) を Bartlett¹⁰⁾ により報告されたのと類似の方法で比色定量した. 試料溶液 (濃度はリンに換算して 1—10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 程度) 1 ml を試験管にとり, 10N 硫酸 0.5 ml を加え, 0.22% モリブデン酸アンモニウム 4.6 ml, 還元剤 (1-amino-2-hydroxy-4-naphthalenesulfonic acid 500 mg, 亜硫酸ナトリウム 1 g, 重亜硫酸ナトリウム 30 g を水 200 ml に溶かしたもの) 0.2 ml を加え, 水浴で 100°, 15 分加熱, 放冷後水を加えて全量 10 ml としてから, 830 m μ で比色定量した. なお検量線はリン酸 2 水素カリウムを用いて測定のたび毎に作製した. また, エーテル抽出の際の無機リン酸の水層側への回収率は, 予めリン酸 2 水素カリウムを用いて決定した値により補正した.

表面張力の測定 島津製作所 K.K. 製, du Nouy 式表面および界面張力測定器を用いた. 測定液は直径約 8 cm, 深さ約 3 cm のシャーレ型容器に入れ, この周囲を 25.0 $\pm$ 0.2° の恒温水を循環させて, 測定を行なった. なおモノセチルリン酸塩水溶液の表面張力は, 測定した濃度の範囲ではほぼ 2—3 分で平衡に達する. この平衡値をもって測定値とした.

試薬, 溶媒 試料以外のその他の試薬, 溶媒には, 特にことわらない限り, 和光純薬 K.K. 製, 特級規格のものを用いた.

9) H.N. Christensen, *J. Biol. Chem.*, **234**, 466 (1959).

10) G.R. Bartlett, *J. Biol. Chem.*, **234**, 466 (1959).