

# バリウムイオンとりん酸の錯体の安定度定数

## Stability Constants of Barium-Phosphoric Acid Complexes

倉田 茂昭, 藤原 努, 根岸 秀幸

Shigeaki Kurata, Tsutomu Fujihara and Hideyuki Negishi

### 緒言

歯の主成分であるカルシウムヒドロキシアパタイト (CaHA) 中には, 種々の微量イオンが取り込まれており, それらは歯の石灰化や再石灰化だけでなく, 腐蝕に複雑な影響を及ぼすと言われている。それらイオンの中でも Mg, Sr そして Ba は, カルシウムと同じアルカリ土類族であるため, CaHA 中のカルシウムとイオン交換可能なことから, 特に興味を持たれている。それゆえ, これらイオンを取り込んだ歯牙および合成 CaHA の溶解性や難溶化, ならびにこれら陽イオンと CaHA の陰イオンであるりん酸イオンから形成される塩の溶解度に関する研究が多数報告されている<sup>1-6)</sup>。それらの研究は, 水溶液中で行われることから, これら陽イオンとりん酸イオンから形成される錯体の生成を無視することはできないし, また上述した微量元素を取り込んだ歯牙などの溶解性を調べるには, それら錯体の安定度定数が必要不可欠である。そこで本研究では, アルカリ土類族の中からバリウムイオンに着目し, それとりん酸イオンで形成される二つの錯体の安定度定数を求める式を導き, 求められたそれらの値から算出されるバリウムヒドロキシアパタイト (BaHA) の溶解性をカルシウムおよびストロンチウムアパタイトと比較した。

### 材料および実験

#### 1. 試薬の調製

0.05M-リン酸, 0.1M-りん酸, 0.1M-塩酸, 0.1M-酢酸, 3M-過塩素酸ナトリウムそして0.1M-塩化バリウムは, いずれも和光純薬試薬特級を水に溶解し調製した。なお, リン酸および過塩素酸ナトリウムは, 再結晶し用いた。0.1M-水酸化ナト

リウム水溶液は, クロム混酸に続きアルカリ洗浄した 500 ml ポリビンに水酸化ナトリウム (和光純薬試薬特級) の50%水溶液を調製し密閉後, 不純物の炭酸塩を熟成させるため5日間放置した。その溶液を窒素気流下, 4 G グラスフィルターにてろ過し, ろ液約2.7mlを水に溶解し500mlとした。上述で調製した酸およびアルカリ溶液の力価は, 0.05M-リン酸溶液を標準液とし求めた。ただし, 0.1M- $H_3PO_4$  水溶液の力価は, 力価の定められた上述の水酸化ナトリウムにより, 過剰の塩化ナトリウム存在下, フェノールフタレインを指示薬とする第二当量点から求めた。また, 0.1M-塩化バリウム水溶液の力価は, 重量より算出し求めた。なお, 用いた水はすべて脱炭酸水を使用した<sup>7)</sup>。

#### 2. $Ba^{2+}$ 存在下におけるりん酸の電位差滴定装置

装置を図1に示す。容器に 0.01M- $H_3PO_4$  を 3

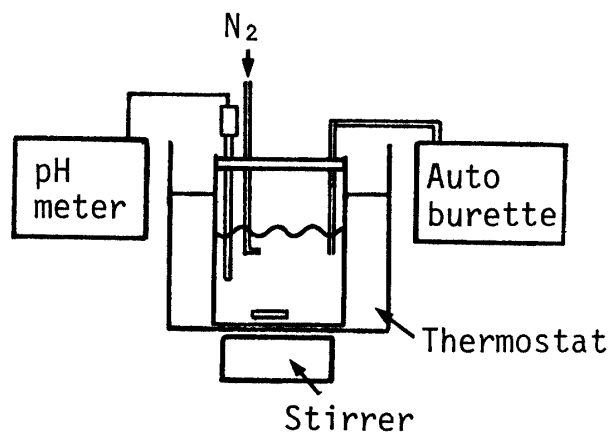


Fig. 1 Apparatus for titration

ml, 3M- $NaClO_4$  を 10ml そして 0.1M- $BaCl_2$  を 3 ml 各々ホールピペットで採取し, 水で全量を 300 ml とした。37°C 恒温槽中, 窒素気流下, 0.1M- $NaOH$  を自動ビュレットより約 0.02ml ずつ滴下

し、各滴下時における pH を測定した。

### 3. pH の測定と補正

pH メーターは、ORION RESEARCH microprocessor ionanalyzer 1901 を、標準液は同社製 pH 4 および 7 を用いた。pH メーターの調整は、pH 4 および 7 の標準液で校正し、さらにイオン強度  $\mu=0.1$  に調節された 0.05M-HCl を 0.1M-NaOH で滴定し、その滴定曲線より pH の補正を行った<sup>8)</sup>。また pH メーターで測定される水素イオン濃度指数は、活動度 ( $a$ ) として得られるので、濃度に換算し用いた。すなわち、補正值  $\alpha$  は上述の HCl 滴定の実験から、次式により得られる。

$$\begin{aligned}\alpha &= \text{p}a'_{\text{cal}} - \text{p}a'_{\text{obs}} \\ &= \text{p}H'_{\text{cal}} + \log \gamma_{\text{H}} - \text{p}a'_{\text{obs}} \\ &\quad (\text{ただし, } a = H \times \gamma_{\text{H}})\end{aligned}$$

ここで、 $P$  は  $-\log$  を表し、 $a$  は活動度で、 $H$  は濃度で表された水素イオン濃度を示し、 $\gamma_{\text{H}}$  は  $\mu=0.1$  における水素イオンの活動度係数を示し、0.826 である。それゆえ  $\text{p}H'_{\text{cal}}$  は滴定溶液中の濃度から計算した水素イオン濃度指数であり、 $\text{p}a'_{\text{obs}}$  は実測した活動度として得られる水素イオン濃度指数を表わす。

### 4. 濃度として表した平衡定数および水素イオン濃度

式の誘導にあたり、 $[ ]$  で示した化学種は、活動度でなく濃度を表し、りん酸の解離定数および水のイオン積は、熱力学的平衡定数として与えられた値を濃度平衡定数に換算し用いた (表 1)。すなわち、りん酸の濃度解離定数  $K_1$  は、次式により得た<sup>11)</sup>。

Table 1 Equilibrium constants

	Thermodynamic equilibrium constant	Equilibrium constant ( $\mu=0.1$ )
Dissociation of phosphoric acid (at 37°C)	$K_1 = 5.85 \times 10^{-3}$ *1 $K_2 = 6.84 \times 10^{-8}$ $K_3 = 6.62 \times 10^{-13}$	$K_1 = 8.07 \times 10^{-3}$ $K_2 = 2.06 \times 10^{-7}$ $K_3 = 3.48 \times 10^{-12}$
Ion product of water (at 37°C)	$K_w = 2.45 \times 10^{-14}$ *2	$K_w = 3.98 \times 10^{-14}$
Other constants were used in this study. $\gamma_{\text{H}} = 0.826$ , $\gamma_{\text{OH}} = 0.754$ , $\alpha = 0.136$		

\*1: ref 9), \*2: ref 10)

$$\text{p}K_1 = \text{p}K_1 - I \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$$

ここで、 $P$  は  $-\log$  を、 $K_1$  はりん酸の熱力学的平衡定数 ( $I$  は 1, 2, 3 の値で、りん酸の三つの

解離) を、 $\mu$  はイオン強度で、本実験では NaCl  $10_4$  により 0.1 に調整した。水のイオン積  $K_w$  は、次式により求めた。

$$\text{p}K_w = 13.61 + \log \gamma_{\text{H}} + \log \gamma_{\text{OH}}$$

ここで、13.61 はイオン積 (表 1)、 $\gamma_{\text{H}}$  および  $\gamma_{\text{OH}}$  は、 $\text{H}^+$  および  $\text{OH}^-$  の  $\mu=0.1$  における活動度係数で次式により求められる。

$$-\log \gamma_i = \frac{0.51 \times Z^2 \times \sqrt{\mu}}{1 + 3.3 \times 10^7 \times b \times \sqrt{\mu}}$$

ここで、 $Z$  はイオンの電荷、 $b$  はイオン種により異なる定数で、 $i$  が  $\text{H}^+$  のとき  $9 \times 10^{-8}$ 、 $\text{OH}^-$  のとき  $3 \times 10^{-8}$  の値を用い求めた。

pH メーターにより活動度として測定された水素イオン濃度指数 ( $\text{p}a_{\text{obs}}$ ) は、次式により濃度に換算し用いた。

$$\text{p}H = \text{p}a_{\text{obs}} - \log \gamma_{\text{H}} + \alpha$$

ここで、 $\text{p}H$  は以下の計算に用いた水素イオン濃度指数、 $\alpha$  は前節の補正值である。また、 $\text{pOH}$  は次式により与えられる。

$$\text{pOH} = 13.40 - \text{p}H$$

### 5. 式の誘導

表 2 中の式 (4) および (5) の  $K_{\text{MHL}}$ 、 $K_{\text{ML}}$  が求める平衡定数である。各式右辺の反応溶液中の

Table 2 Equilibrium expression

Dissociation of phosphoric acid;		
$K_1 = ([\text{H}^+] \times [\text{H}_2\text{PO}_4^-]) / [\text{H}_3\text{PO}_4]$ ... (1)		$K_1 = 8.07 \times 10^{-3}$
$K_2 = ([\text{H}^+] \times [\text{HPO}_4^{2-}]) / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ ... (2)		$K_2 = 2.06 \times 10^{-7}$
$K_3 = ([\text{H}^+] \times [\text{PO}_4^{3-}]) / [\text{HPO}_4^{2-}]$ ... (3)		$K_3 = 3.48 \times 10^{-12}$
Formation and dissociation of M-phosphate complexes;		
$\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{MHL}$ ... (4)	$K_{\text{MHL}} = [\text{MHL}] / ([\text{M}^{2+}] \times [\text{H}_2\text{L}])$ ... (4)	
$\text{M}^{2+} + \text{L}^- \rightleftharpoons \text{ML}$ ... (5)	$K_{\text{ML}} = [\text{ML}] / ([\text{M}^{2+}] \times [\text{L}^-])$ ... (5)	
$\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{MHL}$ ... (6)	$K_{\text{d1}} = ([\text{H}^+] \times [\text{MHL}]) / ([\text{M}^{2+}] \times [\text{H}_2\text{L}])$ ... (6)	
$\text{MHL} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ML}^-$ ... (7)	$K_{\text{d2}} = ([\text{H}^+] \times [\text{ML}^-]) / [\text{MHL}]$ ... (7)	
Ion product of water;		
$K_w = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]$		$K_w = 3.98 \times 10^{-14}$

(L:  $\text{PO}_4$ )

各化学種の濃度を求めればよいのであるが、現在の技術ではそれらの値を直接分析することは出来ない。分析値として得られるのは、金属の全濃度  $T_M$ 、酸の全濃度  $T_L$  および溶液中の pH (水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$ ) である。そこで表 2 に示された各平衡式を用い、上述の溶液中の各化学種の濃度を  $T_M$ 、 $T_L$  および  $[\text{H}^+]$  で表せばよい。まず溶液中の各化学種の濃度を明らかにするため、見かけの酸の解離定数  $K_{d4}$ 、 $K_{d5}$  を導入し、それらの値から金属イオンとりん酸の錯体の安定度数である  $K_{\text{MHL}}$ 、 $K_{\text{ML}}$  を求める。

#### 1) $K_{d4}$ 、 $K_{d5}$ の算出

この反応系における化学種の平衡は、表2に示したようにりん酸の解離と各種りん酸イオンと金属イオンM (Ba<sup>2+</sup>) の錯体の生成が考えられる。表中LはPO<sub>4</sub>を表す。生成しうる錯体のうち、MH<sub>2</sub>L<sup>+</sup>は、測定した滴定曲線から非常に小さいと考えられるので省略した(図2)。いま、金

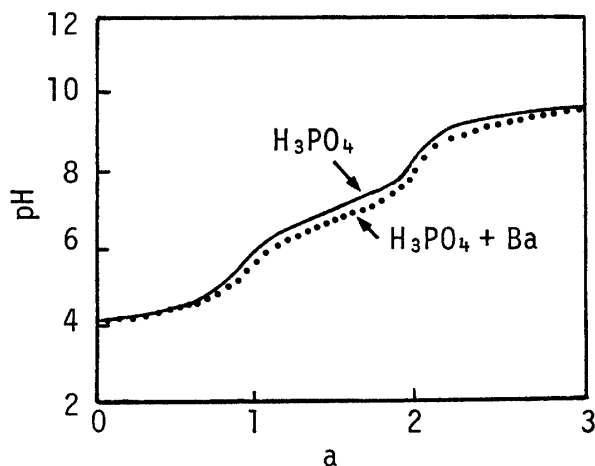


Fig 2 Titration curve of phosphoric acid chelate system at 37°C, μ=0.10

属イオンは配位子のりん酸より10倍過剰に存在するから、溶液中でほとんど一定と考えられるので、この溶液中の見かけの酸の解離は、表3の(8)式で表される。ここで K<sub>d4</sub>, K<sub>d5</sub> は、見かけ

Table 3 Dissociation of apparent acids

Dissociation of apparent acids in the presence of metal ion					
$H_2L^+$	$\xrightleftharpoons{K_{d4}}$	$\frac{[HL^{2-}]}{[MHL]}$	$\xrightleftharpoons{K_{d5}}$	$\frac{[L^{3-}]}{[ML^-]}$	... (8)
The concentration of the metal ion in the solution can be considered as constant, as the concentration is ten times as much as that of the ligands. The equilibrium constants, K <sub>d4</sub> and K <sub>d5</sub> , can be written as					
$K_{d4} = \frac{[H^+][MHL]}{[H_2L^+][M]}$			... (9)		
$K_{d5} = \frac{[H^+][L^{3-}][M]}{[ML^-][MHL]}$			... (10)		
where new functions, A <sub>1</sub> and A <sub>2</sub> , are introduced					
$[A_1] = [MHL] + [HL^{2-}]$					
$[A_2] = [ML^-] + [L^{3-}]$					
The equation (9) and (10) are expressed as dissociation of dibasic acid.					
$H_2L^+ \rightleftharpoons H^+ + A_1$	$K_{d4} = \frac{[H^+][A_1]}{[H_2L^+]}$	... (9')			
$A_1 \rightleftharpoons H^+ + A_2$	$K_{d5} = \frac{[H^+][A_2]}{[A_1]}$	... (10')			

の酸の解離定数であり、それぞれ(9)と(10)式で表される。いま、[A<sub>1</sub>] = [MHL] + [HL<sup>2-</sup>], [A<sub>2</sub>] = [L<sup>3-</sup>] + [ML<sup>-</sup>]とおけば、上記平衡は、K<sub>d4</sub>, K<sub>d5</sub>を平衡定数とする二塩基酸の解離平衡であることが分かる[(9')と(10')式]。この見かけの平衡定数 K<sub>d4</sub>, K<sub>d5</sub>の値をまず求めてみよう。金属の全濃度を T<sub>M</sub>, 酸の全濃度を T<sub>L</sub>とし、物質収支および電気的中性の条件から、表4の式(11)~(14)が得られる。ただし、aは酸1モル当たり加えられたアルカリのモル数を示す(図

Table 4 Calculation procedure (1)

K <sub>d4</sub> and K <sub>d5</sub>	
From equation for the mass balance and electroneutrality in the solutions	
$T_L = [H_2L^+] + [HL^{2-}] + [MHL] + [ML^-]$	... (11)
$T_M = [M^{2+}] + [MHL] + [ML^-]$	... (12)
$aT_L + [H^+] - [OH^-] + 2[M^{2+}] = [H_2L^+] + 2[HL^{2-}] + 3[L^{3-}] + [ML^-] + [Cl^-]$	... (13)
$2T_M = [Cl^-]$	... (14)
where T <sub>L</sub> represents the total concentration of ligand species, T <sub>M</sub> the total concentration of the metal species and a is equal to the number of moles of bases added per mol of the ligands.	
substitute (12) and (14) for (13), and subtract (11)	
$(a-1)T_L + [H^+] - [OH^-] = [HL^{2-}] + 2[L^{3-}] + [MHL] + 2[ML^-]$	... (15)
substitute A <sub>1</sub> and A <sub>2</sub> for (11) and (15), respectively	
$T_L = [H_2L^+] + [A_1] + [A_2]$	... (16)
$(a-1)T_L + [H^+] - [OH^-] = [A_1] + 2[A_2]$	... (17)
substitute (9') and (10') for (16) and (17), respectively, and rearrange with A <sub>1</sub>	
$[A_1] = T_L / ([H^+] / K_{d4} + 1 + K_{d5} / [H^+])$	... (18)
$[A_2] = ((a-1)T_L + [H^+] - [OH^-]) / (1 + 2K_{d5} / [H^+])$	... (19)
(18) = (19)	... (20)
where	
$X = ((a-2)T_L + [H^+] - [OH^-]) \times [H^+]$	
$Y = (3-a)T_L - [H^+] + [OH^-]$	... (21)
$Z = ((a-1)T_L + [H^+] - [OH^-]) \times [H^+]^2$	
Equation (20) is rearranged using equation (21).	
$(Z/X) = K_{d4} \times K_{d5} \times (Y/X) - K_{d4}$	... (22)

2)。式(11)~(14)とA<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>から、K<sub>d4</sub>, K<sub>d5</sub>, a, T<sub>L</sub>, T<sub>M</sub>, [H<sup>+</sup>]および[OH<sup>-</sup>]のみからなる式(20)が導かれる。これは、傾きをK<sub>d4</sub>×K<sub>d5</sub>, 切片を-K<sub>d4</sub>とする直線を表す式である[式(22)]。そこで一定量の金属イオンを含むりん酸溶液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、測定したpHを(22)式に代入し、縦軸に、Z/X, 横軸にY/Xをプロットすれば、各軸の切片より平衡定数 K<sub>d4</sub> および K<sub>d5</sub>が求まる。

2) K<sub>d4</sub>よりK<sub>MHL</sub>, K<sub>d5</sub>よりK<sub>ML</sub>の算出

K<sub>d4</sub>よりK<sub>MHL</sub>を, K<sub>d5</sub>よりK<sub>ML</sub>を求める過

Table 5 Calculation procedure (2)

K <sub>MHL</sub> from K <sub>d4</sub>	
$K_{d4} = \frac{([H^+] \times [MHL])}{([H_2L^+] + ([H^+] \times [HL^{2-}])) \times [H_2L^+]}$	... (9)
From (2) and (6), equation (9) is as follows	
$= K_{d4} \times [M^{2+}] + K_2$	... (23)
where [M <sup>2+</sup> ] is the average value of C <sub>n</sub> over the interval, 0.72 < α < 0.88	
$K_{d4} = \frac{([H^+] \times [MHL])}{([M^{2+}] \times [H_2L^+] + (K_{d4} - K_2) / C_n)}$	... (24)
From (2) and (6), equation (4) is expressed as	
$K_{MHL} = \frac{([H^+] \times [MHL])}{([M^{2+}] \times [H_2L^+] + ([H_2L^+] / ([H^+] \times [HL^{2-}]]) \times K_{d4} \times (1/K_2))}$	... (25)
substitute (24) for (25)	
$K_{MHL} = (K_{d4} - K_2) / (C_n \times K_2)$	... (26)

Table 6 Calculation procedure (3)

K <sub>ML</sub> from K <sub>d5</sub>	
$K_{d5} = \frac{([H^+] \times [L^{3-}])}{([HL^{2-}] + [MHL]) \times ([H^+] \times [ML^-]) / ([HL^{2-}] + [MHL])}$	... (10)
substitute (4) for (10)	
$K_{d5} = K_3 / (1 + K_{MHL} \times [M^{2+}]) + (([H^+] \times [ML^-]) / [MHL]) / (1 + 1 / (K_{MHL} \times [M^{2+}]))$	... (27)
where K <sub>d4</sub> and K <sub>d5</sub> are under 700, [M <sup>2+</sup> ] > 10 <sup>-3</sup> and K <sub>3</sub> = 3.48 × 10 <sup>-12</sup> , the first term is almost zero	
$K_3 / (1 + K_{MHL} \times [M^{2+}]) \sim 0$	
Equilibrium constant K <sub>d5</sub> is expressed as	
$K_{d5} = \frac{([H^+] \times [ML^-])}{[MHL]} / (1 + 1 / (K_{MHL} \times [M^{2+}]))$	... (28)
substitute (7) for (28)	
$K_{d5} = K_{d5} / (1 + 1 / (K_{MHL} \times [M^{2+}]))$	... (29)
$\Delta K_{d5} = K_{d5} \times (1 + 1 / (K_{MHL} \times [M^{2+}]))$	... (30)
substitute (3) and (4) for (5)	
$K_{ML} = [ML^-] / (([MHL]) / (K_{MHL} \times [HL^{2-}]) \times (K_3 \times [HL^{2-}] / [H^+]))$	... (31)
substitute (7) and (30) for (31)	
$K_{ML} = K_{MHL} / K_3 \times K_{d5}$	... (32)
substitute (30) for (32)	
$K_{ML} = K_{d5} / K_3 \times (K_{MHL} + 1 / [M^{2+}])$	... (33)
where [M <sup>2+</sup> ] is the average value of C <sub>n</sub> over the interval, 1.06 < α < 1.11	

程を表5, 6にそれぞれ示した。 $K_{ML}$ を求めるにあたり, (27)式の第1項は無視した。すなわち, CaやSrの $K_{MHL}$ は, 700に満たず, 遊離の金属イオン濃度は $10^{-8} \text{ mol/l}$ , そして,  $K_8$ は $3 \times 10^{-12}$ であるから, (27)式第1項は約 $2 \times 10^{-12}$ となり, ほとんどゼロとなる。この近似は, 得られた $K_{MHL}$ の値からも正しいことが分かる。

### 結果および考察

りん酸およびりん酸にバリウムイオンを添加した水溶液の滴定曲線を図2に示す。aが1以下において, 二つの滴定曲線に差が認められないことから, 前述したように錯体 $BaH_2L^+$ は, ほとんど生成しないことが分かる。aが1以上では, 二つの滴定曲線間に差を生じ,  $K_{MHL}$ および $K_{ML}$ の錯体の生成が認められる。しかし, 滴定曲線間の差は小さく, 各錯体の安定度定数はあまり大きくないものと考えられる。図2の滴定曲線より, 見かけの酸の解離定数を求めるため式(22)をプロットした結果を図3, 4にそれぞれ示す。プロットした点は, 良好な直線関係が得られ, 式(22)を

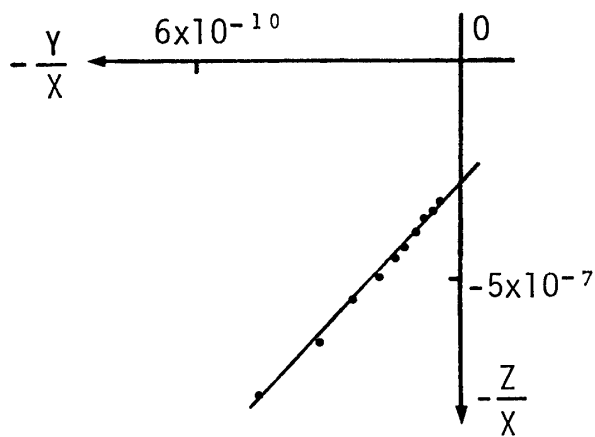


Fig. 3 Plot of equation (22) to obtain  $K_{d4}$  for the region,  $0.72 < a < 0.88$

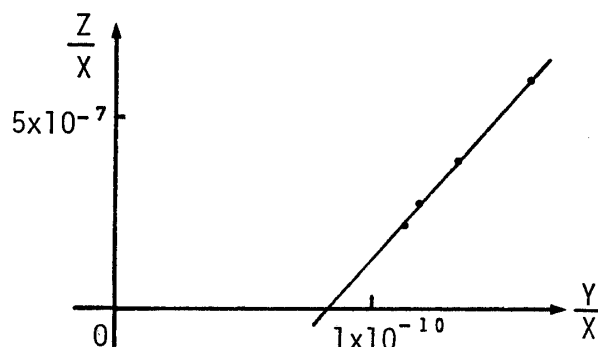


Fig. 4 Plot of equation (22) to obtain  $K_{d5}$  for the region,  $1.06 < a < 1.11$

満足していることが分かる。各切片より求めた解離定数 $K_{d4}$ および $K_{d5}$ の値とそれらより計算したバリウムとりん酸の二つの錯体の安定度定数の値をまとめて表7に示す。一方, カルシウムおよ

Table 7 Equilibrium constants were obtained in this study

$K_{d4} = 2.54 \times 10^{-7}$	$K_{d5} = 8.49 \times 10^{-9}$
$K_{BaHL} = 238$	$K_{BaL} = 3.05 \times 10^4$

びストロンチウムのそれぞれの錯体の安定度定数の値は,  $K_{CaHL} = 681$ ,  $K_{SrHL} = 16$  および  $K_{CaL} = 3.46 \times 10^6$ ,  $K_{SrL} = 1.58 \times 10^4$  であり<sup>12,13)</sup>, 各イオンの錯体の安定度定数に大きな差は認められなかった。

このようにして求められた定数を用いることにより, 歯牙の溶解性などを定量的に解析することができる。歯牙中に取り込まれた微量元素は歯牙のう蝕(溶解性)に複雑な影響をおよぼすことは緒言で述べた。たとえば, ストロンチウムおよびバリウムイオンは, 歯牙のう蝕を幾分押さえるという報告もあるが, 逆にストロンチウムは歯牙の耐酸性にあまり寄与しない, またバリウムは再石灰化を妨げるという研究などがあり<sup>1~4)</sup>, 必ずしも充分説明されていない。これらイオンは, CaHA中でCaと置換し, アパタイトの状態(固溶体)として存在していると考えられるので<sup>14,15)</sup>, これらイオンを取り込んだアパタイトの溶解性を調べるには, ストロンチウムやバリウムの純粋なアパタイトの溶解度を知る必要がある。ここで求めた二つの平衡定数を用いて計算したバリウムアパタイト( $BaHA$ )の溶解度積は $10^{-86.0}$ となり, ストロンチウムおよびカルシウムアパタイト( $SrHA$ および $CaHA$ )の値は, それぞれ $10^{-106}$ および $10^{-115}$ である<sup>16)</sup>。 $BaHA$ は,  $SrHA$ および $CaHA$ に比べ溶解しやすい。また微量のストロンチウムは $CaHA$ の結晶の乱れを大きくすることなどから<sup>17)</sup>, 歯牙中に存在するBaやSrの元素は, 細菌学的問題は別として, 歯牙の溶解性に悪い影響を与えるものと考えられる。

次に歯質の溶解性の解析以外の例を述べよう。う蝕などの治療にレジンベースとした材料が最近頻繁に用いられている。無機質歯質と有機質レジンを接着させるために各種接着性モノマーおよ

びポリマーが併用される<sup>18)</sup>。それらの分子構造中には、歯質との親和性を高めるためにカルボキシ基やりん酸基が導入され、それら基は歯質中のカルシウムとキレート結合を形成すると言われている。これまでこの接着性モノマーやポリマーの歯質に対する親和性(接着性)は、主として引張り試験等の機械強度で検討されている。しかし、そのような強度からだけの評価では必ずしも十分とは言えず、そのような方法に加え化学的な評価をすることも必要である。これらカルボキシ基やりん酸基をもつ接着性化合物をカルシウムとの塩や錯体を形成する配位子と考えれば、上述の式を用いることにより、それら化合物とカルシウムイオンから生成する塩の溶解度や錯体の安定度定数を求めることができ、それにより接着性化合物とカルシウムの親和性が化学結合の強さとして評価でき、歯質接着性に優れた接着剤の分子設計に有用となるであろう。

#### 文 献

- 1) Marguerite, F. L. and Kathleen, B. : Strontium and fluoride content of surface and fluoride content of surface and inner enamel versus caries prevalence in the Atlantic Coast of the United State of America. *Caries Res.*, 10 : 297-307 (1976)
- 2) Gedalia, I., Almog, D. and Yariv, S. : Effects of strontium and fluoride uptakes on the solubility of powdered enamel. *Caries Res.*, 11 : 287-292 (1977)
- 3) Rygh, O. : Recherches sur les oligoelements. I. De l'importancedustrontium, du barium et zinc. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 31 : 1052-1061 (1949)
- 4) Shaw, J. H. and Griffiths, D. : Developmental and postdevelopmental in fluences on incidence of experimental dental caries resulting from dietary supplementation by various elements. *Archs oral Biol.*, 5 : 301-322 (1961)
- 5) 青木秀希 : 合成ならびに生体アパタイトの溶解性と焼結体。虫歯のシンポジウムⅡ—う蝕感受性(須賀昭一, 石井俊文編) pp. 73-93, 口腔保健協会, 東京(1977)
- 6) 門間英毅, 上野精一, 堤 正幸, 金沢孝文 : リン酸三カルシウムの各種水溶液中での組成・構造変化, 窯業協会誌, 86 : 590-596 (1978)
- 7) A. Albert and E. P. Serjeant : イオン定数一測定法と応用一, 丸善, 東京, pp. 21 (1963)
- 8) 上野景平編集, キレート化学(6)錯体化学実験法〔Ⅱ〕, pp. 16, 南江堂, 京都(1975)
- 9) D. D. Perrin : Dissociation constants of inorganic acids and bases in aqueous solution, pp. 190, International union of pure and applied chemistry, London (1969)
- 10) Edward W. : International critical table, Vol. 6, pp. 152, McGRAW-Hill BOOK COMPANY, New York (1929)
- 11) H. Freiser and Q. Femando : イオン平衡—分析化学における—, pp. 23, 化学同人, 京都(1976)
- 12) A. Chughtai, R. Marshall and G. H. Nancollas : Complexes in calcium phosphate solutions. *J. Phys. Chem.*, 72 (1), 208-211 (1968)
- 13) Gnepf, H., Gubel, O. and Schwarzenbach, G. : Stabilitatskonstaten mononuclearer phosphatokomplex des strontiums. *Helv. Chim. Acta*, 45, 1171-1183 (1962)
- 14) T. S. B. Narasaraaju, V. L. N. Rao, Misri Lal & U. S. Rai : Solubility equilibria of solid solutions of calcium & barium hydroxyapatites. *Indian Journal of Chemistry*, 13, 369-371 (1975)
- 15) H. J. M. Heijligers, F. C. M. Driessens and R. M. H. Verbeeck : Lattice parameters and cation distribution of solid solutions of calcium and strontium hydroxyapatite. *Calcif. Tissue Int.*, 29, 127-131 (1979)
- 16) 倉田茂昭, 藤原 努, 根岸秀幸, 山崎 升, 藤瀬精一 : ストロンチウムおよびバリウムハイドロキシアパタイトの溶解度積, 歯科基礎医学会雑誌, 26(1), 139-144 (1984)
- 17) 青葉孝昭 : 骨無機室内の非晶質及びアパタイト結晶に関するX線結晶学的研究, Ⅱ. 非晶質成分の定量に及ぼすアパタイトの結晶格子の乱れの影響, 歯科基礎医学会雑誌, 20, 603-615 (1978)
- 18) 門磨義則 : 歯科口腔領域のやさしい接着剤のはなし, pp.50, 書林, 東京(1985)