

水溶液の pH に及ぼす高圧の影響

岡山大学医学部生理学教室 (主任 林 香苗教授)

助手 丹原 英 昌

[昭和 27 年 4 月 15 日受稿]

I 緒 言

大和³⁾は高圧の赤血球荷電に及ぼす影響を調べ、その際緩衝液を用ひると変化が認められないのに他の酸性の液の場合には加圧に由つて液がアルカリの方へ移動した様な成績を得て、高圧に由つて液の水素イオン指数 (pH) が変化する事を推定した。著者²⁾も亦高圧の下で Diastase に由る澱粉分解の作用が如何なる変化を受けるかを実験した際に、液の pH が圧に由つて中性に傾く事を示す成績を得た。反之 Ebbecke¹⁾は高圧に由つて溶液の解離度が増し、弱酸又は弱アルカリの H, OH イオンが強く解離する結果酸又はアルカリはその度が増し、筋肉では此の変化が重要な役割を演ずるものと考へた。本実験は種々の溶液の pH が加圧に由つて如何に変化するかを直接知らうと云ふ目的で行つたものである。

I 実験方法

、高圧に対して緻密に出来て居るポンペ内に被検半電池のみを入れて、標準半電池例へば甘汞電極をポンペ外に置いて高圧に由る pH の変化を測定する事は、両半電池を連結するブリッジの設置が不可能な為出来ない。と云つて、ポンペ内の容積は直径 2cm 深さ 9cm に足らず狭小な為、第 1 図の如き小型のキンヒドロン電極を組立てポンペ内のモビル油中に没して実験を行つた。即ち 3 本の細い硝子管 (直径 6mm 長さ 7cm) の下端を封じたものを糸でしばつて 1 組とし、キンヒドロンで飽和した被検液と標準緩衝液とを入れた 2 本の管は飽和 KCl 寒天橋により飽和 KCl 溶液を入れた管を中介として連絡せしめ、被検液及び標準液には直径 1mm の白金線を入れ、銅

線に依つてポンペの蓋を通して外部に導き出して両液間の電位差を測定した。此の電極は上部モビル油と接触する部が油で汚れるので毎回取換へたが、白金線は使用する度毎に石鹼で洗ひクローム硫酸に浸し水洗乾燥し更に時々硝酸を以て清浄にして用ひた。

電位差の測定には島津製の K2 型 Potentiometer 及び同社製の L 型 Galvanometer (Sens.

$69 \times 10^{-6} V$) を使用した。

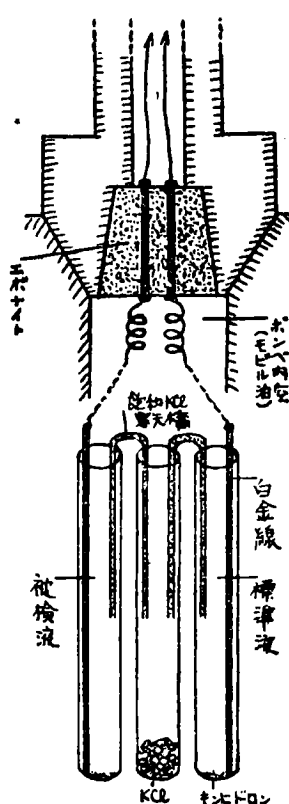
本実験に於ては高圧に由る溶液の pH の変化を調べるのがその目的であるから、使用した溶液の pH の絶対的な値は必ずしも正確に知る事を必要としない。そこで標準液として用ひた液の pH は、酸性酒石酸カリの飽和溶液の pH を 3.57 とし次式を用ひて計算して求め、更に此の値から被検液の pH を求めた。

$$pH = \frac{E}{0.0001983T} + St. pH$$

E は起電力 ; T は絶対温度 ; St. pH は標準液の pH.

今温度を $t^{\circ}C$ とし $18^{\circ}C$ を基準として表はすと

第 1 図



$$T = (273 + 18) + (t - 18)$$

$$\text{故に } \text{pH} = \frac{\pm mV}{57.7 + 0.2(t - 18)} + \text{St. pH}$$

標準半電池よりも被検電極の電位の方が高い時は起電力 (mV) は負数の方を取る。

溶液の調製に就ては以下の各項に述べる。加圧実験は 100 気圧から 500 気圧迄に就て行つた。尙 1 回の実験を終了するにはキンヒドロ飽和後 30 分内外を要した関係から此の電極の不安定な pH 7 より高い溶液についての実験は行はなかつた。

Ⅰ 実験成績

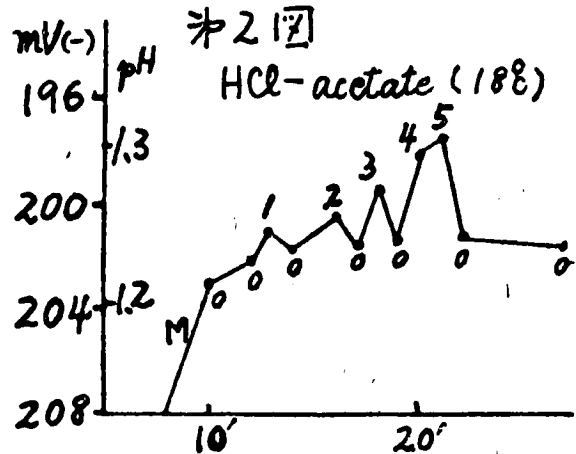
此の方法に依ると圧に由る両液間の起電力の差の変化は求められるが溶液の pH の変化を直接知る事は出来ない。そこで先づ標準として用ひた緩衝液の pH は圧に由つては変わらないものとし、被検液とした液との電位差の圧に由る変化は被検液の水素イオン活量 (a_H) の変化に基くと考へる事にして測定観察した。その観察値をグラフにして示す。

グラフには上記電位差を従軸に取つた。その際目盛は被検液が酸性の度を増すと小さくなる様にする。横軸にはキンヒドロ飽和後電位差を測定する時迄の時間を取り、第 2 図以下に示した。図中の O は大気圧即ち常圧を、1~5 は加へた圧力 (単位 100 気圧) を、M は PH 測定用 3 硝子管がモビル油中に没した事を示す。ポンベ内の全空間はモビル油で充填され、高压ポンプ (油圧) からの圧は此の油を通して 3 硝子管に及ぶ。

A. 強電解質溶液の pH が加圧に由つて如何に変わるかに就ての実験

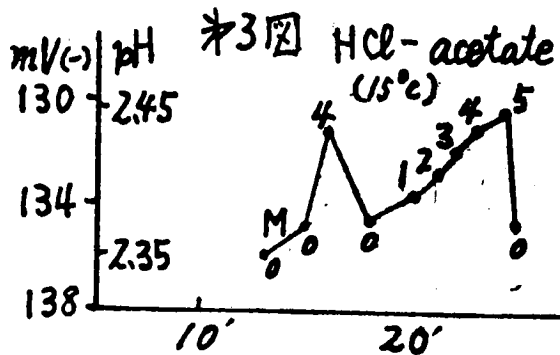
標準液としては Mislowitzer の標準醋酸塩溶液 (Standard acetate) 即ち 0.1N 醋酸液及び 0.1N 醋酸ソーダ液の等量を混じた緩衝液を用ひた。此の液の pH は 4.62 となる筈であるが既に述べた様に、実験に先だつて時々酸性酒石酸カリの飽和溶液を以て測定しておき、その値は各項に示した。強電解質液として塩酸を用ひて行つた実験成績を以下に述べる。

1. 約 0.1N 位となる様に蒸留水で稀釈した HCl 液を被検液とし、pH 4.73 の醋酸塩溶液を標準液として圧の上下による起電力の変化を調べた。その成績は第 2 図に示した様に圧を加へると電位差は減少し、その度は圧の強さに大体比例して居る。今 500 気圧の場合

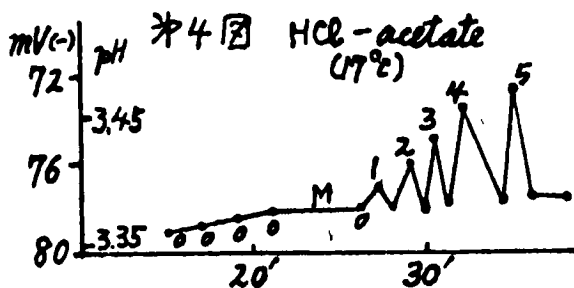


合の変化を見ると、pH 1.24 のものが pH 1.31 になつて居り、pH で 0.07 の増加が見られる。之を水素イオン活量 (a_H) にして計算すると、500 気圧で 17% の減少となる。尙圧を加へ又は去つた際の電位差の変化は非常に速かであり、此の事は以下総ての例で見られた。

2. 次に此の HCl 液を 10 倍に稀釈した液を被検液とし、同じく pH 4.73 の醋酸塩溶液を標準液として実験を行つた。その成績も亦第 3 図の如く圧の強さに比例して電位差は減少して居る。pH 2.37 の液は 500 気圧の加圧に由て pH 2.45 となり 0.08 の増加即ち a_H は約 19% の減少を来した事となる。



3. 更に 10 倍に稀釈した HCl 液を被検液とし、pH 4.73 の醋酸塩溶液を標準液として

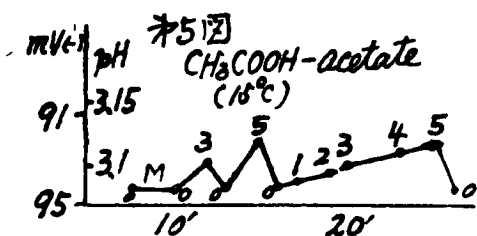


同様な実験を行つて第4図に示した。此の場合にも亦圧を加へる事によつて電位差は減少し、加へる圧が高い程減少する電位差も大となつた。500気圧の場合を見ると、pH 3.39のものは加圧によつて pH 3.48 となつた事となり 0.09 だけ pH の増加となる。之も a_H として見ると約 22% の減少を来した事となる。

以上 HCl 液を段々稀釈して被検液とした3例に於て、標準とした pH 4.73 の緩衝液である醋酸塩溶液は圧によつては a_H の変化を来さないものとする、HCl 液の a_H は圧を加へると減少する即ちよりアルカリ性の方に移動すると云ふ成績を得た。而して a_H の減少の度は加へた圧が高ければ高い程大となっている。而して 500 気圧に於て減少する a_H の割合は 17%, 19%, 22% と HCl 液が 10 倍、100 倍と稀釈の度が強い程減少する割合が大となつた。

B. 弱電解質溶液の pH が加圧によつて如何に変わるかに就ての実験

弱電解質溶液として醋酸の大體 0.1N の溶液を被検液として用ひ、pH 4.73 の標準醋酸塩溶液を以て同様な実験を行つたがその成績は第5図の如く HCl 液に於けると同様に加圧の結果酸度が減少する傾向が認められ、成績が一定して居るので加へた圧の高さに比例して居る事がよく分る。500 気圧の加圧で



pH 3.08 の醋酸溶液は pH 3.12 に移動した事となり pH にして 0.04, a_H で 9% 動いた事になる。之を pH の大體同じ HCl 液に就ての前述の成績 (第4図) と比較すると、HCl 液では 500 気圧の加圧で a_H が 22% 減少して居るのに対し醋酸では 9% の減少しか見られず、強電解質 HCl に比し弱電解質なる醋酸の方が加圧による影響は遙かに少ない。

C. 緩衝液を被検液として用ひた時の加圧に就ての実験

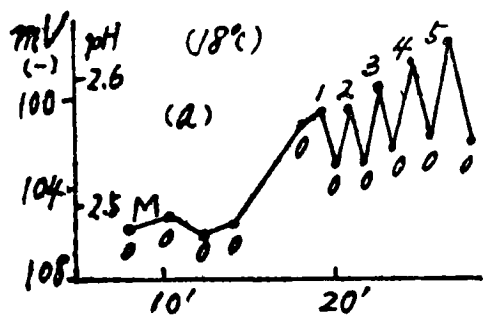
今迄の被検液の pH は総て標準醋酸塩溶液の pH はその液の緩衝作用で圧によつては変化を受けないものとし、被検液の pH のみが変るものとして計算したのであつたが、果して緩衝液の pH は加圧によつて影響されないものであらうか。若し影響されないものとする被検液に他の緩衝液を用ひたならば加圧による電位差の変化は起らない事となる。そこで2種の緩衝液の間では加圧によつて如何に電位差の変化が現はれるかに就て実験を行つた。

新たに用ひた緩衝液は Mc. Ilvaine に従つて 0.1 M 枸橼酸及び 0.2 M 第2 磷酸ソーダ液の種々の混合液である。

実験の結果驚いた事には緩衝液を被検液とした2種の緩衝液相互の間の電位差も加圧によつて変化した。此の加圧時観測した電位差の移動を、仮に一方を標準とした液 (甲) の pH は変らないものとし、他方の液 (乙) の pH のみが増加するとして測定した電位差の変化をグラフに示し、且つ計算して見ると次の通りとなつた。しかし計算の基準液を甲乙交代して即ち乙液の pH が変らないものと仮定すると甲液の移動は前の乙液の pH の移動の計算の場合と逆方向になる事は言ふ迄もない。下記実験 1 にその例を示す。

1. 標準醋酸塩溶液と枸橼酸磷酸ソーダ溶液との組合せ

pH 4.31 の醋酸塩溶液と pH 2.47 の枸橼酸磷酸ソーダ溶液とを組合せたものを加圧すると電位差が減少する。此の成績を仮に pH 高き前者の pH は加圧によつては変らないも

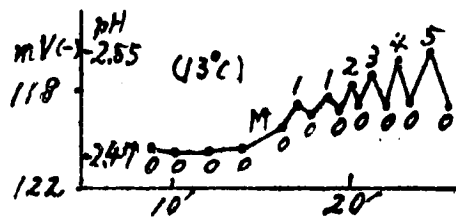


第6図 醋酸塩溶液と枸橼酸・磷酸ソーダ溶液

のとし、後者の pH のみが変わるものとして図示すると第6図(a)の通りになる。斯の如く表はすと pH 2.47 なる枸橼酸・磷酸ソーダ液の pH は加圧に由つてアルカリの方に移動した事になり 500 気圧で pH 2.56 のものが 2.63 と 0.07 の増加即ち a_H では 19% の減少を示した事となり、強電解質 HCl の pH 移動と略同じ程度の pH 移動となる。此の成績を pH の低き枸橼酸・磷酸ソーダ溶液を基準として醋酸塩溶液の pH が変つたものとして計算して図示すると第10図(b)の如くになり、醋酸塩溶液の pH は酸の方に移動し、500 気圧に於ては pH 4.24 が 4.17 となり a_H で 19% の増加を来した事になる。

2. pH の異なる2つの枸橼酸・磷酸ソーダ溶液の組合せ

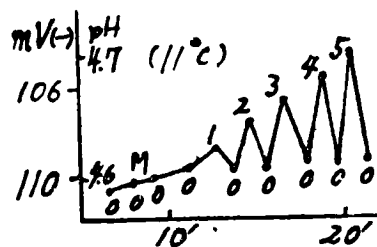
a) pH 4.60 と pH 2.47 の枸橼酸・磷酸ソーダ溶液を組合せて加圧し、その成績を pH 高き pH 4.60 の液を基準とし、pH 2.47 の液の pH が変つたものとして図示すると第7図の様になり pH 2.47 の液の pH は圧に応じて大となる。500 気圧の場合には pH 2.51 のものが 2.55 となり pH で 0.04 の増加、 a_H で 9% の減少となつた。然し醋酸塩緩衝液 pH 4.73 と組合せた際より a_H の減少が軽度



第7図 枸橼酸・磷酸ソーダ溶液 (pH 4.60 と pH 2.47)

であるから、枸橼酸緩衝液は醋酸塩緩衝液より加圧の影響は少ないのであらうか。

b) pH 6.55 と pH 4.60 の枸橼酸・磷酸ソーダ溶液を組合せて加圧し、pH 高き pH 6.55 の液を基準とし pH 4.60 の液の pH が変つたものとして図示すると第8図の様になる、即ち pH 4.60 の液の pH は加へる圧が高い程激しくアルカリの方に移動する。500 気圧



第8図 枸橼酸・磷酸ソーダ溶液 (pH 6.55 と pH 4.60)

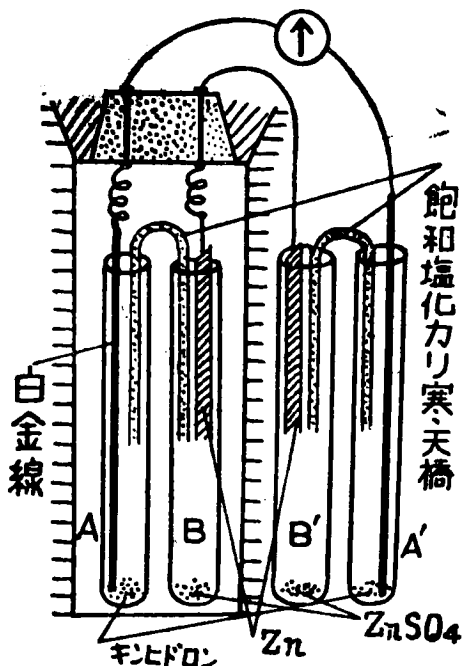
に由つて pH 4.60 の液が pH 4.69 となり、 a_H で 22% の減少を示した事となる。即ち枸橼酸緩衝液に於ても加圧の影響が比較的少ないといふわけではない。

D. 標準半電池をボンベ外に置いての実験

標準液が圧の影響を受けない様にする為にボンベ外に置き、第9図の様な組合せを作り半電池 A B をボンベ内に入れて圧に由る電位差の変化を測定した。此の場合 A, A' にはキンヒドロンで飽和した同じ液を用ひた。

1. pH 4.60 の醋酸塩溶液を用ひて加圧実験を行つた。標準半電池はボンベ外にあるから変化しないが、ボンベ内の被検半電池は加圧に由つて電位の低下が見られた。加へる圧が高い程電位の低下も著しく、500 気圧に由

第 9 図



つて pH で 0.15 アルカリ側に移動した事になり、 a_H で 42% 減少した事となる。

2. pH 2.37 の HCl 液を用いた場合にもやはり圧に由つて被検半電池の電位は低下した。その度は醋酸塩溶液に比べると非常に少なく、500 気圧では pH にして 0.09 アルカリ側に移動した事になり、 a_H で 22% 減少した事となる。

IV 考 察

圧に由つて電解質溶液の pH が変わるか否かを理論的に検討すると次の様になる。

一般に或物質の活量を a とし之が V 立の溶液中に n 瓦分子溶けて居るとすると、圧 (P) と活量の変化 (da) 結局は活量係数の変化 (dr) との間には一定の関係が有る。即ち

$$\frac{da}{a} = \frac{dr}{r} = \frac{\bar{V}}{RT} dP \quad \left(\bar{V} = \frac{\partial V}{\partial n} \right)$$

\bar{V} は溶液内の溶質 1 瓦分子の容積であり、圧の変化が少ない場合には活量の変化は目立たないが、上記実験の如く非常に大きな圧では其の変化も当然目立ち得るわけである。

、塩酸溶液の場合に H^+ の活量を a_H 、活量係数を r_H とすると

$$pH = \log \frac{1}{a_H} = \log \frac{1}{r_H(H^+)} = \log \frac{1}{r_H(HCl)}$$

$$= -\log r_H + \log \frac{1}{[HCl]}$$

$$\therefore \frac{dpH}{dP} = -0.4343 \frac{1}{r_H} \cdot \frac{dr_H}{dP}$$

$$\therefore dpH = -0.4343 \frac{\bar{V}}{RT} dP$$

但し $a_H = r_H(H^+)$ であり $\frac{da}{a} = \frac{dr}{r}$ である。

依つて圧に由り a_H が変化し、従つて pH が変る事となる。

他方緩衝液の pH も亦次式に当嵌る。例へば HA なる弱酸の緩衝液の a_H は

$$\frac{a_H r_A(A^-)}{r_{HA}(HA)} = K \quad \therefore a_H = K \frac{r_{HA}(HA)}{r_A(A^-)}$$

故に此の r_A , r_{HA} が塩酸の r_H と同様に变化するが之は \bar{V} が分らぬと如何になるか不明である。

又キンヒドロソで電位差を測定する場合にはキンヒドロソ自身の活量が電位差に関係し、之が又圧の影響を受ける。

以上に述べた様に圧に由つて緩衝液並にキンヒドロソも亦変化するが、その程度は不明である。今若し強電解質溶液の活量の圧に由る変化が緩衝液及びキンヒドロソのそれに比して著しく大であるならば、圧に由つて強電解質溶液の pH が何れの方向に傾くかを知る事が出来るわけであり、此の考への下に実験を行つたものである。その結果強電解質溶液では pH は中性に傾く事が伺はれ、弱電解質溶液である醋酸溶液でも同様に且つ之と pH の大体等しい塩酸の場合より電位差変動の度が少なかった。しかしながら次に行つた 2 種の緩衝液を組合せた場合に就て見ると、電位差は圧に由つて甚だしく変動するものがあり、その程度は強電解質溶液と緩衝液を組合せた場合と大差がない。以上の理論並に実験事実からして被検液と緩衝液とを組合せた電池も全部ボンベ内に入れてその電圧変化から被検液の H 活量乃至は H 濃度を窺知する事は無理の様に見えるので標準半電池をボンベ外に置き被検半電池のみを加圧し電位差の発生を観測して見た。半電池 B, B' の溶液は飽和溶液

であるから圧の影響は無いかもしれぬと考へたのである。然し此の組合せでも上記実験が示す様に期待した成績は得られなかつた。従つて緩衝液若しくはキンヒドロンの圧に由る活量の変化が、強電解質溶液の場合に比して甚だしく小さいものであると考へる事は出来ない。そこで最も条件の簡単なものとして塩化銀電極で硝酸銀溶液の活量が圧力で如何に変るかを検定して見度いと考へたのであるが、ボンベ中にある此の電極の電位差の変動を観測する半電池の組合せ方の適切なものが見当らない。

V 総 括

小型のキンヒドロンの電極を組立て、全体をモビル油中に没して、100~500 気圧の下で電位差が如何に変動するかを測定した。その成績を総括すると、加へる圧に比例して電位差は変化する。今次の両液の組合せで500 気圧の下では

1. 醋酸塩緩衝液 (pH 4.6~4.7) と次の液との組合せ：—pH 1.2~3.4 の塩酸では4~5mv, pH 3.1 の醋酸では2mv, pH 2.5 の枸橼酸磷酸ソーダ溶液では4mv 夫々電位差が減少した。

2. pH の異なる枸橼酸磷酸ソーダ溶液の組合せ：—pH 4.6 と pH 2.5 とでは2mv, pH 6.6 と pH 4.6 とでは5mv 何れも電位差が減少した。

3. 同じ半電池の一方をボンベ外に置いて他方を加圧した場合：—pH 4.6 の醋酸塩緩衝液では19mv, pH 2.4 の塩酸では5mv, 500 気圧を加へた半電池の電位が低下した。

之等の実験成績から溶液のH活量が圧に由つて如何に変るか一義的に説明する事は難しい。半電池の組合せ法に無理があるかと考へるが適切な改良が見付からない。

稿を終るに臨み御懇篤な御指導、御校閲を賜つた恩師林教授並に御助言を戴いた吉村寿人教授、西田助教授に深謝する。

文 献

- 1) Ebbecke, U., Pflügers Arch., 157, 79, 1914.
- 2) 丹原英昌：本誌。

- 3) 大和人士：本誌。
- 4) 吉村寿人：pHの理論と其の応用。

研究室で容易に作れる Variable Chronograph

岡山大学医学部生理学教室 (主任 林 香苗教授)

助手 丹 原 英 昌

[昭和27年3月15日受稿]

I 緒 言

我々の研究室に普通常備している従来の描時器には何分乃至何十分といふ長い時間々隔のものではなく、時間も1秒、5秒、1分といふ様に限られているので、長い時間に亘つて緩慢な変化を描写せしめて観察する際に、同時に時をも併記せしめるには不便な場合があ

る。そこで任意の長い時間々隔を以つて時を描かしむる装置で、しかも材料が容易に入手し得られ簡単に手製し得る装置を考案し、推奨するに足ると考へるので報告する。

II 主旨と装置

装置の全貌は写真の如くでありその主要な部分を第1図に示した。考案の主旨は一定の