

イオン活性並に膜電位差に 關する我等の研究に就て

勝 義 孝

生物物理化学に就ては最近此の種の著書が本邦に於ても陸續上梓さる様になりましたから、直接これに携はつてをられぬ方々にも其名は左程親みのないものでも無い事と存じます。普遍的な、更により普遍的な原理へと志す時何れの自然科学も物理學化されて参ります。この事と生物體を複雑な一種の化學系と看做し得るといふ事とを考へ合せますと、生命現象の基本的要約を考究する上に物理化学が如何に重要な役割を演ずるものなるかがよく認められます。従つて今では生理學總論の多くの頁が物理化学的事項で飾らるゝ様になりました。そして三十年程前に R. Höber¹⁾ が「物理學や化學が十九世紀の中葉に生理學領域へ導かれて、斯學の華やかな展開を來した様な場面は、今はただ物理化学の導入によつてのみ可能である」と申しましたことが追々如實に表はれて來ました。

生命現象を物理化学的立脚地から眺めんとする爲めには、先づ物理化学的智識を其目的に適つた様に整理せなければなりません。此の整理を確實にやつて置かなければ、其處に組み立てられた生物々理化学は全く砂上の樓閣に等しい譯であります。従つて L. Michaelis²⁾ の言つてゐる様に「物理や化學を生理學上の問題を解決する様な方向に組織化し、或は更にそれを擴大強化せしむることは、生物學者の重要な使命の一つであります。生物學者がさし當り生物體に於ける實驗を止めて、かゝる目的のもとに無機界の研究に着手した處で、何の不思議は無いのみか、それこそ生物學上に缺くべからざる貢獻を齎すものであります。それは生物學の目的を達する爲めの迂路では無く、却て捷徑を與ふるものであります。」

(2) (勝義孝) イオン活性並に膜電位差に関する我等の研究に就て

我等も亦従來斯様な信念のもとに研究の歩を進めて來ました。以下生物・理化学の建設に幾何かの貢献をなさんと、我等の努力して得た研究業績の内、イオン活性並に膜電位差に関するものを概括的に述べやうと存じます。他山の何かにでもなれば望外の幸とする處でございます。

イオン活性に関する研究

水素イオン濃度の生理學は十數年來頗りに進展し來つた。此の研究方法を基礎付けたものは Wi. Ostwald, S.P.L. Sørensen 等によつて研究せられた水素瓦斯電極であつて、我等は被檢液を電極液とする水素瓦斯電極と、標準電極とを適當な中間液で結合して成る電池の電動力を測定し、これから被檢液の P_H を算出する。處で此の計算に當り標準電極に對する規定電極電位差を知らなければならぬ。規定電極電位差を求めんとすれば P_H 既知の溶液を要する。然しこれが如何にして可能であらうか。實驗的に電氣傳導度から求めた λ_0/λ_∞ より計算した P_H は正確なものとは言ひ得ない。又理論的に完全電離學說より P_H を計算せんとすれば、先づ以つて學說それ自身の検討が要求される。此處に於て我等は最近長足の進歩を來せる完全電離學說の内 J. Ch. Ghosh 並に P. Debye 及 E. Hückel の學說の正否を實驗的に吟味せんとした。即ち $\frac{M}{10}$ — $\frac{M}{500}$ HCl を電極液とせる水素瓦斯電極と、 $\frac{M}{10}$ KCl 甘汞電極とを 1.75 及 3.5 M KCl により結合して成る電池の電動力を測定し、N. Bjerrum の外挿法により兩電極間の電位差を求め、これと HCl の濃度との關係が Ghosh の導いた關係によく一致するか、それとも Debye-Hückel のそれによく合致するかを検せんとした。此の結果は Ghosh の式がよく當嵌ることを知つたから、我等は規定電極電位差を求むるには $\frac{M}{100}$ HCl を標準液として用ひ、此の P_H として Ghosh の理論より算出せる數値を規準とせんことを提唱した。第一表は普通よく測定を試みらるゝ各溫度に於ける Ghosh の理論より求めた $\frac{M}{100}$ HCl の活動率並にその P_H を示す。

第 一 表

温 度	a	P_H	温 度	a	P_H
18	0.9226	2.03499	30	0.9215	2.03550
20	0.9224	2.03508	37	0.9209	2.03579
25	0.9220	2.03527	40	0.9206	2.03593

Ghosh の理論と Debye-Hückel の理論とは其構成方法に於て甚だ懸隔があり、前者は後者に比し大に遜る處あらんも、唯その導かれたる結果より看れば兩者の間に左程隔りのあるものでは無い。例へば HCl の活動率 a は何れの理論によるも齊しく

$$\ln a = - \frac{\epsilon^2}{2kTD} \frac{1}{r}$$

を以つて表はさるゝ。 ϵ は電気素量、 k は Boltzmann の恒数、 T は絶対温度、 D は透電恒数である。 r はイオン間の距離とも言ふべきものであつて、此の計算が兩學說により異なるのみである。その結果 $\log a$ は Ghosh によれば HCl の濃度の立方根 $\sqrt[3]{C}$ に比例するが、Debye-Hückel によれば濃度の平方根 \sqrt{C} に比例する。我等の實驗成績に於て $\log a$ は $\sqrt[3]{C}$ に比例するとした方が、 \sqrt{C} に比例すると看做すよりも良く事實に當嵌るのみならず、G. N. Lewis の掲げてゐる a に於ても HCl の $\frac{M}{50}$ 以下の濃度に於ては此の關係が認めらる。此等の吟味は必ず最小自乗法に據らなければならぬのであつて、唯グラフの上で見てゐるだけでは $\sqrt[3]{C}$ に比例するか、 \sqrt{C} に比例するかは直に判定は出来ぬ。G. N. Lewis は $\frac{M}{100}$ HCl の 25°C に於ける a として 0.924 を提出してゐて、これは Ghosh の 0.922 より僅か大であるが、此の差は規定電極電位差の計算に於て一萬分の一ボルト以上には響いて來ない。猶 Ghosh による a と、Debye-Hückel による a とは、HCl の $C < 0.002M$ に於ては 1% 以下の相違を示すに過ぎぬから、兩說による a の相違は電位差測定にては $C > 0.05M$ にて認めらるべきである。HCl に於て

(4) (勝義孝) イオン活性並に膜電位差に関する我等の研究に就て

Debye-Hückel のイオン間距離に補正を加へると、我等の實驗事實なり又 Ghosh の結果に一致する様になる。HCl の他 KCl, NaCl, LiCl, MaCl₂, CaCl₂, BaCl₂ 及 CuSO₄ のイオン濃度に就き研究した結果も、概して Ghosh の式とよく符合する。従つて Ghosh の理論は、理論そのものとしては徹らぬ點はあるとしても、其結果の比較的當れる點に於て、恰も氣體の法則を導くに當り、簡單にして且大膽なる假定より出發したものが、Maxwell, Boltzmann 等の複雑なる理論より導かれたものと一致を示す事と多少似通ふ様な感がする。

規定電極電位差殊にその温度係数を求むる爲めに、他方に於て $\frac{N}{10}$ 酪酸を電極液とする水素瓦斯電極と、 $\frac{M}{10}$ KCl 甘汞電極とより成る電池の電動力を 13°~43°C に於て測定した。⁶⁾ $\frac{N}{10}$ 酪酸の P_H は各温度に於ける電離恒數から Ostwald の稀釋率により直に求められ、強電解質の様に諸種の學說に煩はさるゝことは無い。斯くして求めた P_H を用ひて規定電極電位差 E_s と温度 t との間に次の關係の成立することを見出した。

$$E_s = E_{s,18} - 0.000001 (t^2 + 54t - 1296) \text{ Volt.}$$

然し酪酸を標準液として用ゐることは、唯その電離恒數の測定値が多からぬ點に憾がある。

水素イオン濃度に就ては生物學上幾多の業績があるが、他のイオン濃度（活度）に就ては殆ど全く研究が行はれて居なかつた。それ故我等は先づ鹽素イオン濃度の電位差的測定法の研究にとりかゝつた。先づ H. Jahn, Mac Innes & Parke, Linhart 等諸先覺の方法を具に比確攻究し、且生物學上に於ける應用の便利をも考慮して遂に一改良法を案出した。⁶⁾ これは白金線を鍍銀して、更に其上に電解的に鹽化銀の薄層を着けたものを用ゐるのであつて、電極管の表面には黒色バナナ油を塗布して光線を遮斷した。鹽素イオン濃度を測定すると同様の原理で臭素イオン、沃素イオン、クローム酸イオン等の濃度が測定さるゝ。即ち鍍銀白金線の表面に夫々臭化銀、沃化銀、クローム酸銀等の薄層を電解的に作ればよ

い。唯注意すべきことは溶解積と関連して、例へば沃素イオンの存在に於ては鹽化銀又は臭化銀は何れも沃化銀として作用するから、斯かる場合には鹽素イオン又は臭素イオンの濃度は測定し得ない。それと同時に沃素イオン濃度の測定には、沃化銀電極を用ひなくとも鹽化銀電極でよいことが明になつた(谷田⁷⁾)。同様の關係はクローム酸イオン濃度の測定に於ても見られ、クローム酸イオン濃度の測定はハロゲンイオンの存在のもとには不可能である(中本⁸⁾)。鹽素イオン濃度の測定には上述の鹽化銀電極法の他に甘汞電極法もあるが兩者間に極差は無い(赤木⁸⁾)。甘汞電極法にては被檢液を空氣に曝さざるを得無い爲め、血液の様に炭酸瓦斯の張力により鹽素イオンが血球を出入して、其鹽素イオン濃度の變化するものには用ゐられぬ(松永⁸⁾)。これには是非鹽化銀電極法により且電極管としては血液用水素電極管の如きものを使用せなければならぬ。甘汞電極法と同様にして、硫酸第一水銀及水銀より成る第二種の電極により、硫酸イオン濃度の測定が出来るが、かかる硫酸イオン濃度電池の電動力の温度係数は零に等しくして、恰も化學電池の如き態度を示す事は甚だ奇とする處である(正木⁸⁾)。陽イオンの内ナトリウムイオン及カリウムイオンに向つて簡単なアマルガム滴下電極を作つてみた。これでは被檢液に水素を通じ、アマルガムは其中に滴下さるゝ様になつてゐる。カリウム又はナトリウムアマルガムは電解的に製する方が便利である。亞鉛イオン濃度の測定には亞鉛棒を亞鉛次で水銀鍍金した電極で試みた(日野⁹⁾)。これからカルシウムイオン濃度を、亞鉛—砒酸亞鉛—砒酸石灰よりなる第三種電極により測定しようとしたがまだ目的を達するには到らぬ。銅イオン濃度の測定には鍍銅銅板を用ゐる。鍍銅には Öttel 液よりはシヤン化銅液の方が良い(葛岡⁸⁾)。

上述のイオン濃度測定法を應用して先づ取りかかつたのがイオン吸着の問題であつた。イオンの吸着とは普通或物質とイオンとの結合關係に Freundlich の吸着恒溫式の適用し得る場合が總括されてゐる。例へば或電解質の單純なる水溶液中に於ける或イオンの濃度を C_0 とし、これに他の物質(吸着相)を添加する時、

(6) (藤義孝) イオン活性並に膜電位差に関する我等の研究に就て

その濃度が減少して C になつたとする。此の場合に Freundlich の吸着恒温式の要求する

$$C_0 - C = aC^{\frac{1}{n}}$$

なる關係が、一定量の吸着相に對し又種々の大きさの C_0 に對して成立し、且他の機轉により説明のされぬ時、此のイオン結合機轉をイオン吸着なる範疇に屬せしむるのである。即ち $\log(C_0 - C)$ と $\log C$ との間に直線的關係の成立する場合をイオン吸着として取扱ふのである。上式を少し書き換えて

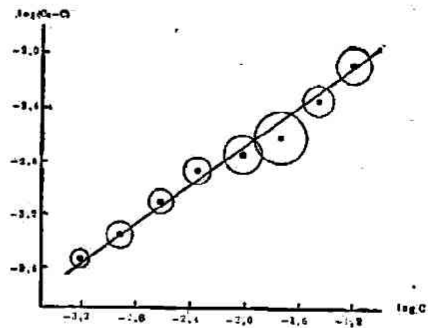
$$\frac{C_0 - C}{C_0} = \frac{aC^{\frac{1}{n}}}{aC^{\frac{1}{n}} + C} = \frac{1}{1 + \frac{1}{a}C^{1 - \frac{1}{n}}}$$

を得る。普通 $n > 1$ であるから此の減少率又は結合率は濃度の減少する程増大する。イオンが電解質の電離に由來する場合には、電離度又は活動率は濃度の減少する程増大し、従つて結合率は濃度の減少すると共に減少することになる。夫故或與へられたる溶液中の或イオンの濃度を、その種々の稀釋に於て測定して其結合率を見る時、イオンが其溶液中にて吸着的結合をなせるものか、それとも單に電解質の電離のみに基くものなるかに就き一つの目標が與へらるゝ。

かゝる研究方法に基き、KCl, NaCl 及 CaCl₂ 溶液中の鹽素イオンがグリココル¹⁰⁾により、KCl, NaCl, LiCl, NaBr. 及 NaJ 溶液中のハロゲンイオンが卵蛋白により(伊東)¹¹⁾、又 NaJ 溶液中の沃素イオンが澱粉、KCl 中の鹽素イオンが血清蛋白により(赤木)^{12) 13)}、又 NaOH 溶液中の水酸イオンがグリコゲンにより(岸本)¹⁴⁾、HCl 及 NaCl 溶液中の鹽素イオンがペプトンにより(寺本)吸着さるゝことを見出した。今一例として卵蛋白に臭素イオンの結合機轉を究める場合の $\log(C_0 - C)$ と $\log C$ との關係を第一圖に示さふ。圖の各點は直接に測定せる電動力の平均値より夫々求めたる $\log(C_0 - C)$ の數値を示し、これに電動力の測定誤差より $\log(C_0 - C)$ に傳搬し來れるその公算誤差を半徑として圓を描いた。かゝるイオン吸着は又生物體中に於ける水素イオン濃度調節機轉に向つても重要な意義

を持つてゐる。例へば眼硝子體液¹⁵⁾ (相澤)や唾液^{*)} (平田, 高橋)に HCl 又は NaOH を添加するに當り, その水素イオン又は水酸イオンの結合は, イオン吸着の形式に屬することが明にせられた。グリコロール—鹽酸液又は醋酸—醋酸普達夜¹⁶⁾の如き水素イオン濃度調節液に HCl 又は NaOH を加へた場合に

第一圖

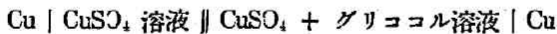


は吸着恒溫式は勿論當嵌らない 即ち此の場合に於ては水素イオン又は水酸イオンの結合は, イオン吸着で無く, 分子構成機轉に屬するからである。然し此の時イオン結合率は添加せる HCl 又は NaOH の濃度が減少して, 混合液中の水素イオン又は水酸イオン濃度の減少するに従つて増大する。故にイオン吸着の時には結合率は濃度の減少により増加するが, 此の逆は必ずしも眞では無い¹⁸⁾ (安丸)。猶血液¹⁷⁾ (伊東), 唾液^{*)} (平田, 高橋), 漿膜滲出液¹⁶⁾ (寺本)等體液中の鹽素イオンは, 殆ど遊離の状態に在るものもあるが, 多くは其一部は吸着的結合状態に存在する。これをそれ等の液の他の性狀なり, 又他の生活條件と關聯せしめて研究して行くことも興味深きことと思はるゝ。

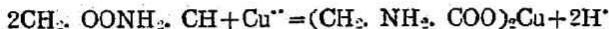
扱て斯様にイオン吸着の範疇を作つてイオンの結合状態を吟味することは, 此等の關係がよく分つてゐない目下の状態に於て, 先づとるべき最初的手段とは考へるが, 我等は決して此處に留るを欲しない。上述せる様にイオンの吸着は Freundlich の吸着恒溫式がイオン結合の關係に適用し得ると言ふ事を示すに過ぎぬものであり, 且同吸着式はむしろ一つの實驗式と見做すべきものであるから, これが當嵌るからと言つて, 直に其結合の微細機構を知る由は無い。それ故我等は差し當りイオンの吸着なる一つの現象を規定すると共に, 其微細機構の探求に努

(8) (藤野孝) イオン活性並に膜電位差に関する我等の研究に就て

めなければならぬ。最近これが一機構として錯鹽生成の存することが明にされた(葛岡^{*)})から、以下それに就て簡単に述べてみよう。グリコールの水溶液に CuSO_4 を加へると錯鹽を生じて、吸収スペクトルの上に著しい變化の表はるゝ事は周知の事である。今一定量のグリコール溶液に $\frac{M}{10} \sim \frac{M}{640}$ の割合に CuSO_4 を加へて其銅イオン濃度を銅電極により測定すると、明に銅イオン濃度の減少が認めらるゝ。G. Ettisch 等はかゝる銅電極より構成された電池例へば



は銅イオン濃淡電池でなくて一種の化學電池に屬するものとして居るから、豫め此の電池の電動力の溫度係数を測定して見た處、化學電池で無く矢張り銅イオン濃淡電池であることが分り、従つて上述の銅イオン濃度の減少も誤でない事が明になつた。此處に於て銅イオン濃度の減少率と銅イオン濃度との關係を見ると、銅イオン濃度の減少につれて減少率又は結合率は増加して居る。即ち上述のイオン吸着の現象に近い。更に銅イオン濃度の減少度の對數と、その銅イオン濃度の對數との關係が直線的であることが分つたから、此の際銅イオンはグリコールに吸着さるゝものであるとの結論に到達した。然るに一方電氣傳導度を測定してみると、グリコールの添加により CuSO_4 溶液の電氣傳導度は増加して居る。然し粘度も亦グリコールの添加により増加する。銅イオンがグリコールに吸着さるゝに當つて、それが當量吸着を起すものならば銅イオン濃度の減少と共に電氣傳導度も亦減少せなければならぬと考へらるゝが、事實はこれと相反してゐる。従つて此の際の吸着は交換吸着であつて、銅イオンと交換されて移動速度の非常に大なるイオンが遊離されたものと解せなければならぬ。グリコール銅錯鹽の構造に就ては Ley, Barker 等の研究があつて、Ley によれば次の式が成り立つものとせられてゐる。



今交換吸着が此の方式に従ふものとして、平衡状態に於ける各成分の濃度から

平衡恒数を求めんとしたが、此處に最も困難を感じたのは水素イオン濃度の測定であつた。何となれば水素電極を用ふれば銅イオンが還元されて白金板の表面に附着し、水素電極として作用しないからである。キンヒドロソ電極に於ても同様である。然るに我等は一方コロヂウム膜の膜電位差を研究し、完全乾燥コロヂウム膜は水素イオンに對し、可逆的な電極の様に作用することことを明にしたから、今これを應用して、銅グリコル錯鹽溶液中の水素イオン濃度を求めた。其結果上記の平衡恒数は満足すべき恒定性を示した。即ちこれにより銅イオンがグリコルに吸着さるゝものとしたのは、銅イオンとグリコルとが、Leyの式に準じて錯鹽を作る現象の一面觀に過ぎなかつた事を證明すると共に、イオン吸着の一機構として錯鹽成生の存することを明にし得たのである。これに鑑み今後イオン吸着と副原子價の交渉に就き検索を進めたいと思つてゐる。

今迄は或物質の存在によりイオン濃度が減少する場合に就て述べたのであるが、今度は一見 indifferent と考へらるゝ物質の存在により、イオン濃度の増加する場合に就て少し觸れてみよう。中性鹽類が電解質のイオン濃度を増加せしむることは、所謂中性鹽類効果として知られてゐる。例へば $\frac{N}{10} \sim \frac{N}{640}$ 醋酸に $\frac{M}{10}$ の割合に KCl, NaCl 又は LiCl を加へると、其水素イオン濃度は 21~55% の増加を呈して來る (笠川)¹⁸⁾。中性鹽類に限らず非電解質を多量に加へても矢張りイオン濃度の増強を來す。例へば 1.6~0.2M KCl に、それと同量の 20, 40 及 60 g/100cc. の蔗糖溶液又は 20g/100cc. の葡萄糖溶液を加へると、鹽素イオン濃度が 6~20% 増大する (谷田)¹⁹⁾。其他グリセリンを $\frac{N}{10} \sim \frac{N}{640}$ HCl に 50% の割合に加へると其水素イオン濃度は著しく増加する。L. Michaelis 及 P. Rona はグリセリンを 7.1×10^{-15} の電離恒数を持つ酸と觀做してゐるが、今の場合はこれにより説明するとは出來ぬ (内藤)^{*)}。以上の如きイオン濃度増強現象は、物質の水化に伴ひ自由の状態に在る水分子とイオンとの量的關係が、變化するに因るものと考へらるゝが、尙々研究を續けて其本態をつきとめなければならぬ。

(10) (勝義孝) イオン活性並に膜電位差に関する我等の研究に就て

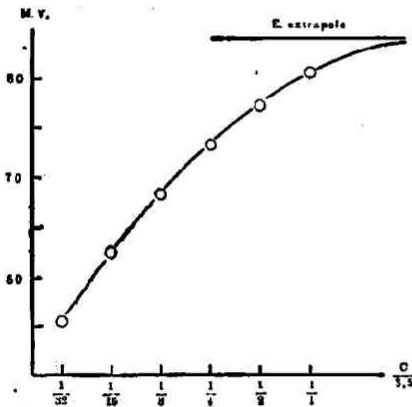
イオン濃淡電池の電動力からイオン濃度を求めるに當り、最も厄介なものは擴散電位差である。加之擴散電位差は次に述べんとする膜電位差の機構を考察する上に甚だ重要である。擴散電位差を除去する爲めに精密なる實驗にはよく N. Bjerrum の外挿法が用ゐらるゝから、我等は先づこれが検討に着手した。今次の様な電池の電動力を測定する。

$\text{Hg} \left| \text{HgCl} \frac{\text{M}}{10} \text{HCl} \right| 3.5 \sim 0.11 \text{ M KCl} \left| \begin{array}{c} \text{飽和 KCl} \\ \text{寒天橋} \end{array} \right| 3.5 \text{MKCl} \left| 3.5 \text{MKCl HgCl} \right| \text{Hg}$
 即ち $\frac{\text{M}}{10}$ HCl 甘汞電極と 3.5M KCl 甘汞電極との電位差を、3.5M より 0.11M 迄各倍數稀釋 KCl 溶液を中間液として測定するのである。中間液を 3.5 及 1.75 M KCl とせる場合の電位差を夫々 $E_{3.5}$ 及 $E_{1.75}$ とすれば

$$E = E_{3.5} - (E_{1.75} - E_{3.5})$$

なる E が擴散電位差を含まぬ兩電極間の電位差に必敵することを外挿法は教ゆる。今各種濃度の KCl を中間液として測定した電動力と、中間液たる KCl の

第二圖



濃度 (C) との關係を圖にすれば第二圖を得る。乃ち各點は滑かな曲線の上に横はり、此の曲線を KCl の濃度の大なる方に延長すると、略々外挿法により求めた數値 (E. extrapolé) に漸近する。これと同様の關係は今

の $\frac{\text{M}}{10}$ HCl の代りに、 $\frac{\text{M}}{100}$ HCl,

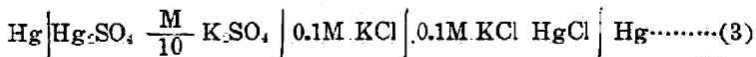
$\frac{\text{M}}{10}$ CaCl₂ 及 $\frac{\text{M}}{10}$ MgCl₂ を用ゐ

た場合にも認めらるゝ。從つて中間液の KCl の濃度が増加するにつれ

て、これに接する溶液との間の擴散電位差が次第に零に近迫するものとすれば、N. Bjerrum 外挿法は正鵠を得て居るものと考へらるゝ(松永、今井、村本^{*})。

次に上述の結果に基き外挿法を利用して 0.1 M KCl と、種々の濃度の MgCl₂

CaCl_2 , K_2SO_4 及 HCl との間の擴散電位差を求めんとした。例へば $\frac{M}{10} \text{K}_2\text{SO}_4$ と 0.1 M KCl との間の擴散電位差を求むるに當つては、次の様な (1) (2) (3) の三種の電池を構成し、其電動力 E_1 , E_2 及 E_3 を測定した。



硫酸水銀電極及各種甘汞電極の單極電位差を夫々 e , e_1 , e_2 及 e_3 とし、 $\frac{M}{10} \text{K}_2\text{SO}_4$ と各種 KCl 溶液との間の擴散電位差を夫々 d_1 , d_2 及 d_3 とすれば

$$E_1 = e + d_1 + e_1$$

$$E_2 = e + d_2 + e_2$$

$$E_3 = e + d_3 + e_3$$

を得る。従つて

$$d_1 - d_2 = (E_1 - E_2) - (e_1 - e_2)$$

$$d_2 - d_3 = (E_2 - E_3) - (e_2 - e_3)$$

となり此の右邊の數値は實測さるゝ。又外挿法により

$$d_1 - (d_2 - d_1) = 0$$

なる關係を得る。それ故此の最後の三つの方程式を解いて d_3 が求めらるゝ。斯様にして實驗的に得た擴散電位差の數値は、何れの場合にも Henderson の擴散電位差式から計算したものと充分な一致を認めた (今井, 松永, 村本^{*)})。此の時 MgCl_2 , CaCl_2 及 HCl に就ては甘汞電極を作つて實驗を行つたのであるが、 HCl に就ては又別に完全乾燥コロゲウム膜を應用し、先きのものと同一の原理のもとに 0.1 M KCl との間の擴散電位差を測定して、同じく Henderson の式の用ゐらるべきを明にした (中本²⁾)。従つて我等は擴散電位差の計算には Henderson の式を屢々用ゐて居る。

(12) (勝義孝) イオン活性並に膜電位差に関する我等の研究に就て

イオン活性に関する問題の一方面として、 Fe^{2+} - Fe^{3+} 系及 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 系より成る酸化還元電池を構成し、その温度係数、共存物質の影響等を精査し、次でこれを還元物質例へば糖の定量に應用した。猶相異なる水素瓦斯分壓のもとに測定せる結果及完全乾燥コロチウム膜にて測りたる P_H よりして、酸化還元電位差を一種の水素電極電位差と看做すもの適當ならざるを示した(神田²¹⁾)。

此の章の最後に一言したいのは、電位差測定に於ける平衡値の決定に就てである。我等は先づ電位差時間曲線を畫いてその平衡状態の吟味に努めてゐる。従つて共状態に應じ 1~2 時間、場合によつては 3 時間に亘り、約 10~15 の間隔を置いて電位差を測定する。電位差平衡値の決定には研究者の主観の多少混ることは避け得ないが、短時間に二三回測定して其一致によりこれを決定することは、素より實驗の要求する精密さにも關係するが我等の普通採らぬ處である。

膜電位差に関する研究

林檎の果皮で $\frac{M}{10}$ KCl と $\frac{M}{100}$ KCl とを境すると、兩溶液間に約 50 M. V. (ミリボルト) の電位差が表はれる。模造紙を熔融せるパラフィン中に浸漬して得たるパラフィン紙を以つてしても、矢張り其間には約 20 M. V. の電位差が認めらるゝ(平田²¹⁾)。若し林檎の果皮やパラフィン紙が無ければ、其處には兩溶液間の擴散電位差として、0.5 M. V. 以下の電位差が起るに過ぎないのであるから、さきの 50 M. V. 又は 20 M. V. の電位差は、林檎の果皮やパラフィン紙の特殊作用に基くものと考へらるゝ。更に林檎の果皮やパラフィン紙に限らず、竹莖(平田²²⁾)、卵殼(安丸²³⁾)、鱗(杉山²⁴⁾)、眼球角膜(相澤²⁵⁾) の如き生物性膜や、コロチウム膜、黒色バナナ油膜(日野²⁶⁾、中本) の様な無生物性膜によつても、同様な特種の電位差が發現する。斯様に或物質系一膜一により、二つの電解質溶液を隔てた時に起る電位差を、我等は膜電位差の名のもとに總括し、膜のかゝる作用を膜の動電的効果と名ける。猶一般に $\frac{M}{10}$ KCl と $\frac{M}{100}$ KCl を隔てた場合に起る膜電位差を標

準膜電位差、膜の兩側の溶液を共に $\frac{M}{10}$ KCl とした場合の膜電位差を同液膜電位差と名けることとする。又かゝる動電的装置を膜電池と言ふ。

コロチウム膜は相當強靱であつて取扱ひに便利であるのみならず、それを構成せる物質が indifferent のものであつて、種々の物質により犯さるゝことが少く、又比較的作り易い點等から、膜電位差の基本的研究の對象として最も適してゐる。以下述べんとするのは主として此のコロチウム膜の膜電位差、並にそれに關聯せる事項に就てである。

コロチウム膜として我等は、 $\frac{1}{3}$ に濃縮せる局方コロチウム液を、Malitano 創案の硝子棒(後藤基幸博士の推奨による)を改良せるものゝ表面に附着し、適當に乾燥せしめたる後、翻轉剝離して得た濯濯な囊状コロチウム膜を用ゐた。これを以後單にコロチウム膜と稱へる。従つて膜の内側といふのは、其小囊の内部を指すのである。コロチウム膜は蒸餾水中(屢々更新を要す)に漬けて保存する。コロチウム膜と一概に言つても、それには種々の性質のものが含まれてゐる。そして此の性質を膜製作に際して定める重要な因子は其乾燥程度、即ち硝子棒の表面に膜を作つてから、それを水中に持ち來す迄の時間である。猶コロチウム膜の材料としてチエロイヂンを推奨して居る學者があるので、そのアルコールエーテル(谷田⁵⁷⁾、アセトン(岸本⁵⁸⁾、アミールアセテート(高橋⁵⁹⁾)等の溶液を用ゐて膜を作つても見たが、前述の局方コロチウム液に比し本研究に向つては、何等すぐれた點はなかつた。

コロチウム膜を分類する規準として、從來その原料たるコロチウム液の組成(Be:hhold, Schcep¹)、前處理に用ゐる酒精の濃度(Walpole, Brown)、其他膜の諸物質に對する透過性等が用ゐられてゐた。然し以下述べんとする我等の諸種の實驗から、その標準膜電位差によるのが最も適當であることが明になつた。コロチウム膜を作るに當り、乾燥時間を1晝夜以上に亘らしむると普通標準膜電位差 50~55 M. V. の膜を得る。これに反し硝子面上で膜が固ると直ぐ様、水中に移

(14) (勝義孝) イオン活性並に膜電位差に關する我等の研究に就て

す時は標準膜電位差 5 M. V. 以下の膜が出来る。標準膜電位差は何れの場合にも $\frac{M}{100}$ KCl の側が陽極側に、 $\frac{M}{10}$ KCl の側が陰極側に當る。かゝる標準膜電位差 50 M. V. 以上か、或は 5 M. V. 以下の兩極端の膜は、何時も先づ間違なしに作り得るが、此の中間の或與へられた標準膜電位差を有する膜を作ることは甚だ困難であつて、遂當に乾燥せしめて得た數百箇のコロチウム膜の中から、僅か數箇が選り出さるに過ぎぬ程度である。コロチウム膜に就て記載せんには、その標準膜電位差を一一その前に附することが必要であるが、我等は記述の便宜上、標準膜電位差 50 M. V. 以上のものに完全乾燥コロチウム膜、5 M. V. 以下のものに透折用コロチウム膜、5~50 M. V. のものに不全乾燥コロチウム膜等の名を用ゐた。透折膜は日常實驗室でよく用ゐらるゝものであり、完全乾燥膜は L. Michaelis 并に其門下により、動電的効果が創めて系統的に研究せられたものである。然し此の中間の不全乾燥膜の各階梯のものを連續的に製作し、其動電的効果、透過性等を至細に研究した者は我等の共同研究者の他には無い。即ち我等はあらゆる大さの標準膜電位差を有するコロチウム膜を得て、諸種の膜現象を標準膜電位差との關聯に於て理解し、其真相の把握に努めたのである。又これと同時にコロチウム膜の特性を代表するものとして、標準膜電位差が如何に重要な意義を有するかを闡明されたのである。元來標準膜電位差 Charakteristisches Konzentrationspotential なる語は、L. Michaelis が始めて用ゐたのであるが、彼の研究が完全乾燥膜、即ち標準膜電位差の僅かの範圍に限られ、且此の範圍では膜現象と標準膜電位差との關聯が著明で無いため、其意義の重大さが認められずに留つてゐたのである。

膜電池はコロチウム膜の内外兩側に、夫々電解質溶液並に導電極を裝置することにより構成される。これをポテンシオメーターに導いて電位差を測定し、これから兩導電極間の電位差、並に導電極液と被檢液との間の擴散電位差を差し引くことにより膜電位差を得る。導電極としては普通 $\frac{M}{10}$ KCl 甘汞電極を使用してゐ

るが、目的に應じ其他の濃度の KCl 甘汞電極、HCl 甘汞電極等を用ゐる。此の際導電極液が、被檢液即ち膜電極液中に擴散して、膜電位差の變化を來すおそれがあるから、注意せなければならぬ。例へば 3.5M KCl 甘汞電極又は 1.75MKCl 甘汞電極の嘴管を、其儘膜電極液中に浸すと、被檢液の種類にもよるが相當大なる變化を起す。此の點は $\frac{M}{10}$ KCl 甘汞電極の方が良い(岸本³⁾)。標準膜電位差を精密に測るには、 $\frac{M}{10}$ KCl 側には $\frac{M}{10}$ KCl 甘汞電極を、 $\frac{M}{100}$ KCl 側には $\frac{M}{100}$ KCl 甘汞電極を用ゐることもある。又導電極と膜電極液との間を KCl にて飽和せられた約 3%寒天を含む細き硝子管を以つて連結するのも一方法である。かゝる寒天橋の一端を 10 cc. の蒸留水中に浸し置く時、1 時間中に蒸留水中に擴散する KCl のミリモル量 y と、硝子毛管の斷面積(mm^2) x との間には

$$y = 0.84x + 0.00061$$

なる關係が見出された(今井、村本、松永^{*)})。我等の用ゐてゐる $\frac{M}{10}$ KCl 甘汞電極の嘴管から出る KCl 量は、かゝる寒天橋の内徑 2mm. のものに必敵する。電位差測定上示零器として用ゐる電流計の感度は、コロヂウム膜では 10^{-8} amp. のものでよいが、黒色パナ油膜、弾力コロヂウム膜では 10^{-10} amp. のものを要する。

乾燥したまゝのコロヂウム膜を以つて直に膜電池を構成しても、膜の電氣抵抗の大なる爲め、精確に電位差を求むることは困難であるが、コロヂウム膜を一晝夜ばかり水中に漬けた後ならば、膜電位差は 0.1 M. V. 迄容易く且確實に測り得る様になる。完全乾燥膜の標準膜電位差を、膜を始めて水に浸した時から、毎日測定して行くと、3~4日迄は次第に變化するが、それ以後は一定の數値に留る様になる。これは完全乾燥コロヂウム膜の膨化が平衡に達する迄に、3~4日を要することとよく符合する(谷田⁸¹⁾)。それ故我等は完全乾燥膜にては、少くとも 1 週間蒸留水中に貯へて充分膨化の平衡に達したものを實驗に供した。不全乾燥膜にては、揮發せず幾分膜中に殘存する酒精等が、全く水で置き換へられる迄水中に留めた方がよい。これには蒸留水をよく更新しても二三ヶ月はかゝる様である。

(16) 藤義孝) イオン活性並に膜電位差に関する我等の研究に就て

又何れの膜にしても常に同液膜電位差が1 M. V. 以下のものを選んだ。不全乾燥膜では同液膜電位差を生ずることはないが、完全乾燥膜では往々 20~30 M. V. 表はるゝことがある。然しこれを永く水中に貯へて置くと1 M. V. 以下になるのが普通である。

完全乾燥膜を以つて膜電池を構成し、其電動力の時間的経過を観察するのに、それは殆ど直に平衡状態に達し、爾後普通1 M. V. 以下の動搖を示すに過ぎぬ。其後水中に貯へて數回同様の測定を繰り返すも、大抵1 M. V. 以内で其膜電位差は一致する。即ち完全乾燥膜の膜電位差は其恒定性に於て金屬電極の場合に遜るものでない(谷田²⁷⁾)。不全乾燥膜にては、膜を通じて擴散が行はれ、其量は標準膜電位差の小なる程大であるが、濃度變化による膜電位差への影響は、標準電位差の小なる程僅少となるを以つて、大體に於て電動力は1時間中に、2~3 M. V. の變化を示すを普通とする(岸本²⁸⁾)。場合によりもつと大なる變化を示すこともある。我等は通常略定常状態に在る30~60分の電位差の平均値を採用して居る。不全乾燥膜の膜電位差は其再現性に於て完全乾燥膜に劣り、數回同様の測定を繰り返す時約3 M. V. の相違は免れぬことが多い。此の關係は箇々の膜により相當異なるから、場合によつては時間的に電位差の變化することの少きものを選ぶ要がある。一般に膜電位差の時間的に變化少きものは、その再現性に於ても優れてゐる(杉山²⁹⁾)。

膜電位差の擴散電位差説は、膜微孔中にて陰陽兩イオンの孰れかの移動速度が減弱乃至消失する爲めに、特に顯著になつた擴散電位差が膜電位差に他ならぬことを主張する。膜微孔中にて移動速度の減弱するイオンが、陰イオンなるか陽イオンなるかにより、膜は陰性膜と陽性膜とに分たゝる。兩性膜とは或 P_H (等電點より酸性側にては陽性膜として、又それよりアルカリ性側にては陰性膜として作用する膜を言ふ。コロチウム膜は終始陰性膜として作用するが、黒色バナナ油膜、鱈、卵殼膜等は兩性膜に屬する。L. Michaelis 並に我等の研究結果によれ

ば、コロチウム膜の膜電位差は、一般に擴散電位差説によりよく説明することが出来る。

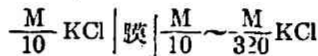
濃度異なる KCl 溶液間の擴散電位差 E は次の式で表はさるゝ。

$$E = 0.0001983T \frac{v-u}{v+u} \log \frac{c_1}{c_2}$$

$$= 0.0001983T (V-U) \log \frac{c_1}{c_2} \dots\dots\dots(1)$$

T は絶対温度、v, u 及 V, U は Cl⁻ 及 K⁺ の移動速度並に輸率を示す。KCl は水中にて U=V なるを以つて、膜が陰性なるか陽性なるかにより、膜中に於て U>V 又は U<V となり、その結果著明になつた擴散電位差が、膜電位差であるとするならば、KCl 濃淡膜電位差も矢張り此の式で表はされなければならぬ。此の電位差 E は 1 なる溶液の側が陽極側に當る時を正とし、反對にそれが陰極側に當る時を負と定めてゐる。我等は實測上、膜の外側より導線に沿ひ、その内側に電流の通する様な場合の膜電位差を正にとつたから、我等の實驗に於ける膜外液が、此の 1 なる溶液に必敵する。扱て陰性膜にては U>V なる故、此の式から分る様に稀薄な溶液の側が陽極側に當るが、陽性膜にては U<V なるを以て、濃厚なる溶液の側が陽極側に當る。標準電位差を測る時常に $\frac{M}{100}$ KCl を膜外液とし、 $\frac{M}{10}$ KCl を膜内液として用ゐるから、同液膜電位差に傾はされぬ時には、陰性膜にては標準膜電位差は正となり、陽性膜にては負となる。

コロチウム膜にて KCl 濃淡膜電位差は、常に稀薄な溶液の側が陽極側に當つてゐる。即ち陰性膜として作用してゐる。今コロチウム膜を用ゐて次の様な膜電池を作つた場合を考へてみよう。



常に膜の左側に内液を、その右側に外液を書くことと定める。此の膜電位差 E は前掲の式(1)に準じ次の式にて表はさるべきである。

$$E = 0.0001983T (V-U) \log \frac{C_2}{C_1} \dots\dots\dots(1')$$

(18) (勝義孝) イオン活性並に膜電位差に関する我等の研究に就て

C_i 及 C_o は今後ともに膜の内側及外側に在る溶液の濃度を示し、 V 及 U は陰及陽イオンの膜中に於ける輸率を意味する。處でコロチウム膜の標準膜電位差 E_s は、簡略して KCl の活動率を 1 とすれば、式(1)の $C_o = 0.01$, $C_i = 0.1$ とした

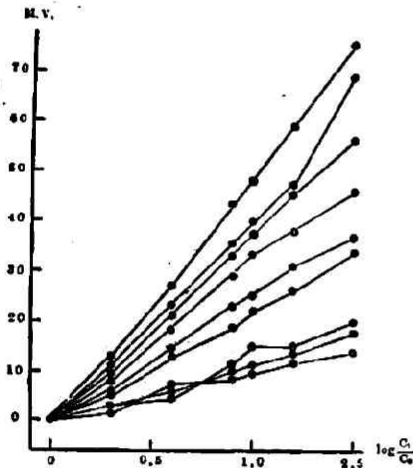
$$E_s = -0.0001983T (V-U) \dots\dots\dots(2)$$

これを式(1)に代入すれば

$$E = E_s \log \frac{C_i}{C_o} \dots\dots\dots(3)$$

を得る。即ち KCl 濃淡膜電位差は $\log \frac{C_i}{C_o}$ に比例し、その比例の恒数が取りも直さず標準膜電位差である。コロチウム膜の如き陰性膜に於ては標準膜電位差は正なるを以つて、 E は $\log \frac{C_i}{C_o}$ に對して正の勾配を示す。第三圖は種々の標

第三圖

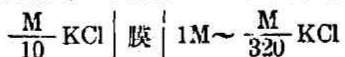


準膜電位差のコロチウム膜に就て、 E と $\log \frac{C_i}{C_o}$ との関係を畫いたものであつて、上述の關係がよく認めらるる(正木)。 $\log \frac{C_i}{C_o} = 1$ の時の膜電位差は、各膜の標準膜電位差にあたる。

陽性膜に於ても式(2)及(3)が當て嵌まるが、此の時には標準膜電位差 E_s が負の數となるために、 E と $\log \frac{C_i}{C_o}$ との直線の勾配は負となる。従つて又此の直線の勾配が

正なるか負なるかにより、膜が陰性膜に屬するか陽性膜に屬するかを判然と決めることが出来る。陽性膜と言つてもまだその純粋なものは見出されてをらぬ。分つてゐるものは兩性膜が共等電點より酸性側に於て、陽性膜として作用するに過ぎぬ。かゝる膜の内興味の深いのは黑色バナナ油膜である。これは鹽化銀電極管

に我等が塗布してゐる黑色バナナ油から、コロチウム膜と同様の方法で製作したものであるが、破損し易くて仲々得難い。此の膜は完全乾燥コロチウム膜の様に、鹽類には全く不透性である。今黑色バナナ油膜を用ゐて

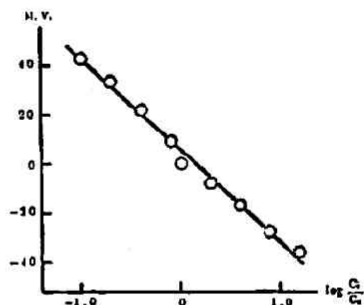


なる膜電池を作り、其膜電位差と

$\log \frac{C_i}{C_a}$ との関係を求むると、第四圖の様になり陽性膜としての膜効果がよく窺はるゝ(日野, 中本)。

KCl の活動率 a を考慮に入れば標準膜電位差 E_s は次の式で與へらるゝ。但し a_a は $\frac{M}{100}$ KCl, a_i は $\frac{M}{10}$ KCl の a を示す。

第 四 圖



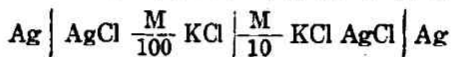
$$E_s = 0.0001983T (V-U) \log \frac{0.01 a_a}{0.1 a_i}$$

$$= 0.0001983T (2V-1) \log \frac{0.01 a_a}{0.1 a_i} \dots \dots \dots (4)$$

水溶液中にて $V = \frac{1}{2}$ であるから、コロチウム膜中にて V は $\frac{1}{2}$ から 0 迄の数値をとり得る。 $V=0$ の時 E_s は最大となり其値は

$$E_{s,max.} = 0.0001983T \log \frac{0.1 a_i}{0.01 a_a} \dots \dots \dots (5)$$

となる。最もよく乾燥せしめたるコロチウム膜にては、標準膜電位差は最大となり、18°C にて 52.7 M. V. を示す。然るに式(5)は次の如き濃淡電池



の電動力に相等しい筈である。此の電池の電動力を 18°C で測定して 53.1 M. V. を得、最高標準膜電位差と美はしい一致を見た(谷田)。加之かゝるコロチウム膜の標準膜電位差の温度係数は、此の濃淡電池の電動力の温度係数と全く一致する

(20) (藤義孝) イオン活性並に膜電位差に関する我等の研究に就て

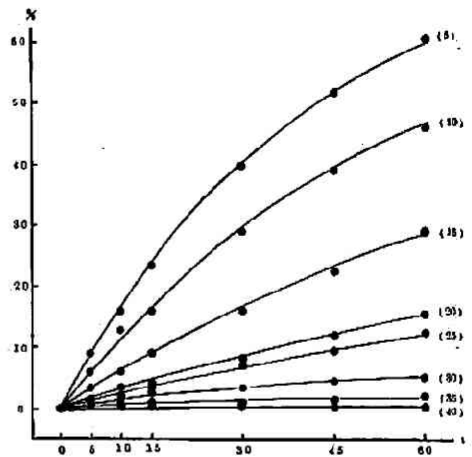
(⁸⁷⁾谷田, (⁸⁵⁾正木)。此等の事實は何れも膜電位差の擴散電位差説を支持するものである。

コロチウム膜の標準膜電位差が 1 M. V. 以下なることは、それが動電的効果を有せざることを意味する。従つてかゝる膜に於ける膜電位差は、取りも直ほさず膜の内外兩溶液間の自由擴散電位差を與へる。逆に或二つの溶液間の擴散電位差を求めんとすれば、標準膜電位差 1 M. V. 以下のコロチウム膜を用ひて其膜電位差を測定すればよい。或は種々の標準膜電位差の膜により、兩溶液間の膜電位差を測定し、これをグラフの上で標準膜電位差 0~1 M. V. の處に外挿して擴散電位差を求むるもよい。斯様にして求めた $\frac{M}{10}$ と $\frac{M}{100}$ HCl 間の擴散電位差は 18°C で 37 M. V. であつて、Kohlrausch の數値を使つて計算した 38 M. V とよく一致してゐる。又同様にして $\frac{M}{10}$ と $\frac{M}{100}$ の酪酸の間の擴散電位差は 14 M. V. であつて、水素イオンの輸率は 0.74、酪酸イオンのそれは 0.26 を得た(⁸⁶日野)。

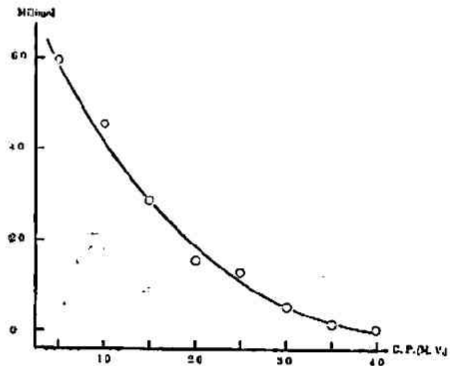
コロチウム膜の性状の内、最もよく研究せられ且利用せられてゐるものは、其透過性に關する事項である。それ故先づコロチウム膜の透過性と其の標準膜電位差との關係に就て簡単に述べやう。種々の標準膜電位差を有するコロチウム膜にて KCl, HCl, CaCl₂, 葡萄糖の如き溶液と蒸餾水とを境する時、膜が此等の物質を一定時間に透過せしむる量はその標準膜電位差の低い程大である。標準膜電位差 30~40 M. V. になると、一時間内に透過する量は甚だ減少し、認め難い場合も多い。今一例としてコロチウム膜の内側に 10 cc. の $\frac{M}{10}$ KCl をとり、これを 30 cc. の蒸餾水中に漬けた場合に、内部の KCl が時間 (t 分) の経過と共に幾% 外に出るか(第五圖)、又此の實驗で 60 分間に内部より透過した KCl のミリモル量と膜の標準膜電位差 (C. P.) とが如何なる關係に立つか(第六圖)を示した(⁸⁸杉山)。第五圖の各曲線に附した括弧内の數字は、夫々當該コロチウム膜の標準膜電位差を表はす。標準膜電位差 40 M. V. 以上になると種々の物質を殆ど透過せしめない。50 M. V. 以上の膜になると 2~3 週の透過試験によるも全然其結果

は陰性であつて、L, Michaelis 等の言ふ陽イオンの交換による透過も認め得なかつた(日野)³⁷⁾。此等の成績からしてコロヂウム膜の標準膜電位差と透過性との間に、一定の關係の存することが明瞭にされたと共に、コロヂウム膜を分類するのに、物質の透過性を以つてしては、標準膜電位差約 40 M. V. 以上のものは、混淆一括さるゝおそれのあることが考へらるゝ。而も標準膜電位差 40 M. V. 以上の膜も、夫々その標準膜電位差に應じて特殊の動電的効果を示すものであるから、全コロヂウム膜の分類には、是非標準膜電位差によらなければならないことが了解さるゝことと思ふ。猶コロヂウム膜の分類に

第五圖



第六圖

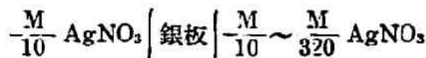


Walpole 及 Brown による、前處理酒精の%數を以てする方法もあるが、これより得たる膜は Walpole のものは標準膜電位差 5 M.V., Brown のものは標準膜電位差 40 M. V. 附近の膜に限られ、各階梯のコロヂウム膜を得ざる憾のあると共に、かゝる方法により全コロヂウム膜を分類し態はざることが明になつた(日野)³⁸⁾。

(22) (膨 義 孝) イオン活性並に膜電位差に関する我等の研究に就て

アエリン色素の内 Kry.tallviolett 及 Congorot は標準膜電位差 20 M. V. 以下の膜を, Methylenblau, Eosin, Neutralrot は同じく 30 M. V. 以下の膜を通過する。従つて Congorot を用ゐて Donnan の平衡を研究する場合には, 標準膜電位差 20~30 M. V. のコロチウム膜を用うれば宜しからう。色素の透過實驗に於て標準膜電位差の小なる膜程良くその色素で染めうることを認めた。これは標準膜電位差と膜の性状との關係を供覧するのに適はしい。結晶ヘモグロビンは標準膜電位差 10 M. V. 以下の膜を僅かに通すが, 血球液を溶血せしめたものでは, 血色素は標準膜電位差 1 M. V. 以下の膜を通るに過ぎぬ(相澤³⁹⁾)。膜の透過性に及す表面活性物質の影響は, 細胞膜の透過機構の考察と關聯して屢々研究せられたが, 其結果は一定してゐない。コロチウム膜の諸種の物質の透過性に對して, 高級脂肪酸, サポニン等は全く影響を持たぬ(日野⁴⁰⁾)。水溶液の状態では上述の如く, 鹽類は完全乾燥コロチウム膜を透過し得ぬが, 酒精溶液にすれば容易く透過する。例へば $\frac{M}{10}$ KCl の 25% 酒精溶液を, 完全乾燥コロチウム膜で蒸餾水と境する時, 酒精は約 2 時間にして, KCl は約 8 時間にして蒸餾水側に證明せらるゝ(高橋⁴¹⁾)。

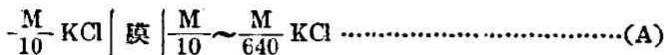
コロチウム膜の動電的効果と對比するために, 次の様な膜電池型銀イオン濃淡電池(平川⁴⁰⁾)を考へてみやう。



此の電池の電動力 E は次の式により表はさるゝ。

$$E = 0.0001983T \log \frac{C_1}{C_2} \dots\dots\dots(6)$$

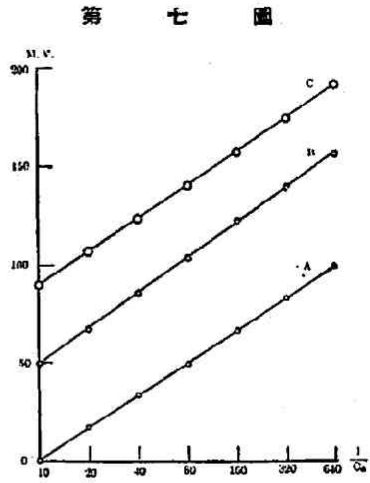
電位差の方向は前述せる處と同一であるから, 稀薄な溶液の側が陽極側に當る。今これと同様の装置を完全乾燥コロチウム膜を以つて次の様に形成する。



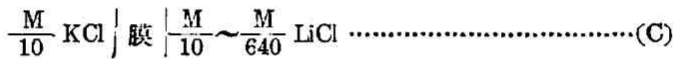
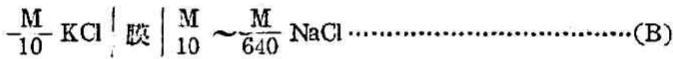
此の膜電池の電動力は膜電位差の擴散電位差説より, 式(6)と全く同じ形に導か

る。第七圖 A は 25°C にて測定せる此の膜電位差と $\frac{1}{C_a}$ (對數尺度) との関係
を畫いたものであつて、全く式 (6) の關

係と一致して居る。銀板が銀イオンに對して可逆的な電極として作用する様に、
完全乾燥コロチウム膜は KCl 溶液中の K⁺ に對して可逆的な電極の様に作用する。
然し兩者は素より其本態を異にし、其電位差がたとへ齊しく式 (6) により表はさるゝとしても、
銀板に於ては此の式は、單極電位差の式を二つ組み合はせる事により得たのであるが、
完全乾燥コロチウム膜にては擴散電位差の特別の場合として導かるゝ。



として導かるゝ。従つて又銀板は銀イオンに對してのみ電極的作用を有するが、
完全乾燥コロチウム膜は K⁺ に限らず Li⁺, Na⁺, H⁺ 等にも電極的作用を表はす。
第七圖 B 及 C は 25°C で測定せる次の膜電池の電動力に就ての關係を示す。



此の A, B, C の三直線を比較するに、何れも其傾斜は同一であつて、唯高さ
が異なるのみである。そして同一濃度に就て比較すると、移動速度の小なる陽イ
オンの側が陽極側に當り、移動速度が小になる程電位差は高い。Henderson の擴散
電位差式を此等の場合に適用し、且陰イオンの移動速度を零とすれば

$$E_s = 0.0001983 T \log \frac{u_i}{u_a} + 0.001983 T \log \frac{C_i}{C_a}$$

を得る。u_i 及 u_a は膜の内外兩側に於ける陽イオンの膜中に於ける移動速度で

(24) (勝義孝) イオン活性並に膜電位差に関する我等の研究に就て

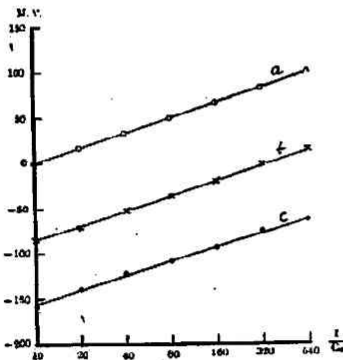
ある。これにより第七圖に表はされた現象は全部説明さるゝ。加之同一濃度を有する二種の溶液間の膜電位差、即ち $C_a = C_i$ の場合の膜電位差より、膜中に於ける陽イオンの移動速度の比 $\frac{u_a}{u_i}$ を得る。斯くして

$$u_K : u_N : u_{Li} = 1 : 0.1376 : 0.0303$$

なるを知つた。膜中に於ける此等陽イオンの移動速度の大きさの順序は、水中に於けると異ならぬが其開きは甚だ顯著となる(谷田⁴¹⁾)。

自由擴散電位差に於ては、例へば一方が $\frac{M}{10} \sim \frac{M}{320}$ HCl であつても、他方が 0.1M KCl なるか、3.5M KCl なるかによつて、HCl の濃度に對する擴散電位差の経過は違つて來る。完全乾燥コロチウム膜の膜電位差の生起を擴散電位差的には考へるが、膜の内外兩液が相接する譯ではない。従つて完全乾燥コロチウム膜にては膜電位差は膜の兩側に於ける分膜電位差の代數和として表はさるゝ。夫故膜の一方に如何なる溶液があつても、他方の溶液の濃度的變化に應じて何時も同じ電位差勾配が表はるゝ。例へば次の a, b, c, の三つの膜電池

第 八 圖



の電動力を測定し、それと $\frac{1}{C_a}$ (對數尺度) との關係を圖にすると第八圖を得て、上述の關係が明に認めらるゝ(正木³⁵⁾)。

完全乾燥コロチウム膜は種々の一價陽イオンに對して夫々金屬電極の如き態度を持するが、二種以上の此等陽イオンが

共存して居る時には、其膜電位差は此等陽イオンの内移動速度の最も大なる陽イオンのみが、混合溶液中に於けると同一濃度で單獨に存在せる場合の膜電位差に

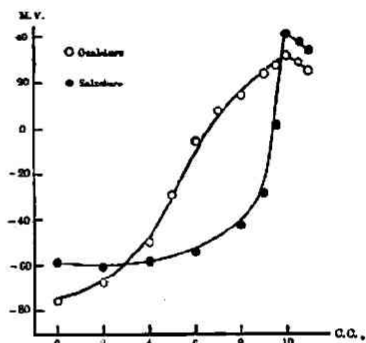
殆ど相等しい。例へば KCl, NaCl 及 LiCl の混合溶液(谷田)⁴²⁾, HCl 及 NaCl の混合溶液(中本)⁴³⁾に於て此の關係は證明されてゐる。従つて鹽酸や酢酸を苛性苛達で滴定する場合に、完全乾燥コロヂウム膜を漬けて膜電位差を測定し乍ら滴定を進めると、初め膜電位差は酸に基く水素イオンの濃度のみに支配さるゝが、正しく中和が終るとナトリウムイオンの作用が表はれ、此處に膜電位差は不連続的な變化を示す。それ故此の膜電位差の屈曲點を目標として滴定の終點を定めることが出来る。

第九圖は 10 cc. の $\frac{N}{10}$ -HCl 及 $\frac{N}{10}$ 酢酸を、 $\frac{N}{10}$ NaOH で滴定した場合の膜電位差滴定曲線を表はす(中本)⁴⁴⁾のものであつて、縦軸に膜電位差を、横軸に滴下せる $\frac{N}{10}$ -NaOH の cc. を採つた。又混合溶液に對する膜電位差の理を應用して、水素電極やキンヒドロソ電極で水素イオン濃度の測定し得ぬ様な場合に、完全乾燥コロヂウム膜を用ゐて其目的を

達し得る。例へば CuSO_4 溶液中の P_H を測定してその加水分解を研究する場合、又 CuSO_4 とグリコロールとの混合溶液中の P_H を測定して錯鹽生成機構を検討する場合等に應用し得る(葛岡)^{*}。

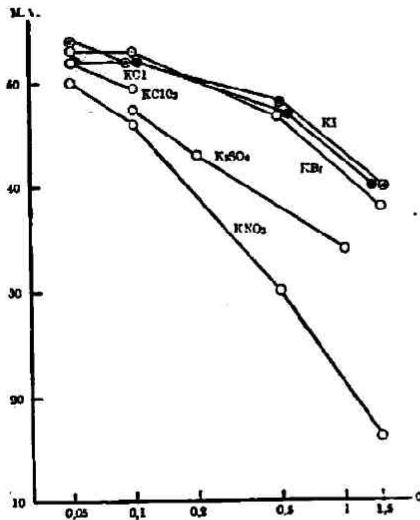
従來コロヂウム膜の膜電位差に對して効果を持つのは、一價の陽イオンのみであつて、それに伴ふ陰イオンが何であるかは全く問ふ處でないものとせられてゐた。今迄述べて來た現象にしても、各陰イオンの特殊効果は認められなかつた。然し膜電位差の擴散電位差説がよく適用せられることが明になつたのであるから、次には何故コロヂウム膜中で陰イオンの移動速度の甚だしき減弱乃至消失が招致さるゝかを考ふる時、コロヂウム膜の膜電位差に對し、陰イオンも亦影響を有するものゝ様に思はるゝ。何となれば陰イオンの移動速度の減少乃至消失は、

第 九 圖



(26) (勝義学) イオン活性並に膜電位差に関する我等の研究に就て

第十圖



それが膜の超微毛管壁に吸着するに由るものと考へられるから、互に吸着能を等しくせざる陰イオンの間には、膜電位差的作用の相違が表はれて來なければならぬと思惟されるからである。此處に於て KCl, KBr, KI, KClO₃ 及 K₂SO₄ に就て夫々 10 : 1 濃淡膜電池, 即ち同一鹽類の溶液を用ひ、内液の濃度が常に外液の濃度の10倍に當る様な膜電池を、完全乾燥コロチウム膜により作り、その内液の濃度 (C) が 1.5 ~ 0.05N のものに就て膜電位差を測定した。其

結果は第十圖に示す様に、稀薄な溶液中にては各陰イオンによる相異は少きも、溶液の濃厚になるにつれて NO₃' 及 SO₄' と I', Br', Cl' 等との差は顯著となり、此等の相違は鹽類の活動率を考慮に入ると、猶實驗誤差の範圍を超えて明瞭に認めらるゝ。而て各陰イオンに就ての電位差の大きさの順序は

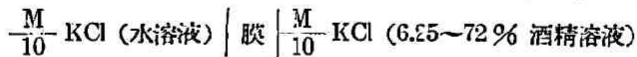
$$Cl', Br', I' > ClO_3' > \frac{1}{2}SO_4'' > NO_3'$$

により表はされ、Riesenfeld, Remy 等の陰イオンの水化系列より考へらるゝ、陰イオンの被吸着能の系列と略々一致してゐる。これによりコロチウム膜の膜電位差に對し、陰イオンが無關係のものでないことを明にすると共に、膜電位差の發生が陰イオンの吸着と密接なる關係を有することを膜電位差的に立證した⁴⁵⁾ (正木)。

界面に於けるイオンの吸着は流動電位差の基礎をなすものとせられてゐる。コロチウム膜の膜電位差が、その超微毛管の界面に於ける陰イオンの吸着に依存す

るものならば、流動電位差に著しき影響を有する表面活性物質は、コロチウム膜電位差に如何なる影響を與ふるであらうか。これに應へんため、完全乾燥膜、不全乾燥膜、色素浸漬膜等に就て、種々の高級脂肪酸例へばヘプチル酸、カプリル酸、ノニル酸等、並にサポニンの膜電位差に及す影響を検したが、表面活性物質の特殊作用は認められなかつた。これによりコロチウム膜の膜電位差に流動電位差は直接には關與してをらぬものと考へらるゝ(日野^{*})。

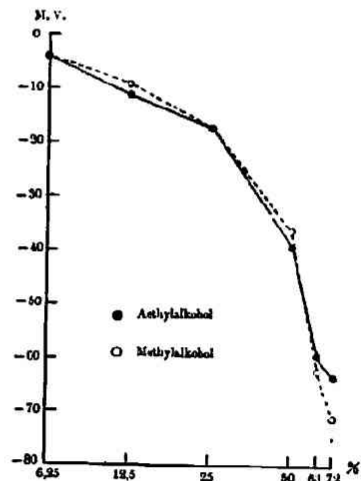
完全乾燥コロチウム膜を用ひて、次の様な鹽類の酒精溶液を含む膜電池



を作り、其電動力を測定すると、常に外液なる酒精溶液側が陰極側になり、其電位差の大きさは酒精の%数の大なる程大となる。即ち酒精溶液中にてKの濃度並に膜中移動速度が増加した方向に膜電位差が現はるゝ。KClの代りにNaCl, LiClを用ひても、又エチルアルコールの代りにメチルアルコールを用ひても、略々同様の變化が表はれて来る。第十一圖は

KClに就ての結果を示したものであつて、縦軸に膜電位差を、横軸には酒精%数を對數尺度で表はした。かゝる膜電位差發現に關する説明方法の内、(1)透電恒數の變化によるものは、エチルアルコールとメチルアルコールの影響の殆ど相等しきことにより、又(2)酒精の爲め膜が陽性化するによるとするものは、酒精を一定量含むKCl濃淡膜電位差とKClの濃度との關係が、陰性膜に必敵することにより夫々除外さるゝ。又(3)酒精溶液

第十一圖



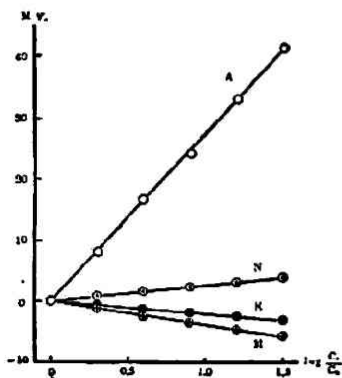
中には KCl のイオン濃度は増加しないから、此の増強により上述の膜電位差の

(28) (勝義孝) イオン活性並に膜電位差に関する我等の研究に就て

生起を説明することも亦不可能である。(4) K^+ の移動速度が、酒精溶液中にては水溶液中より増加するとは認め得ないが、コロチウム膜中には、鹽類は酒精の存在により速に膜を通過するから、 K^+ が媒化の關係上變性して、コロチウム膜中にて甚だ移動速度の大なるイオンになつたとすれば、最も支障なく上述の膜電位差を説明し得る(高橋^{*)})。HCl, KCl, NaCl, LiCl のグリセリン溶液に於ても、酒精溶液に於けると同様、グリセリン溶液中にて陽イオンの濃度が増し、移動速度が増加する方向に膜電位差は表はるゝ(内藤^{*)})。

コロチウム膜は陰性膜なるを以つて、アニリン色素の内これに吸着して作用を及ぼすものは、鹽基性アニリン色素であつて酸性アニリン色素ではない。例へばコロチウム膜を鹽基性アニリン色素たる, Krystallviolett, Methylenblau 及 Neutralrot, 酸性アニリン色素たる Eosin 及 Congorot の水溶液中に浸漬し置く時、鹽基性アニリン色素にては著明な變化が起るが、酸性アニリン色素にては何等變化を示さ無い。鹽基性アニリン色素により完全乾燥コロチウム膜の同液膜電位差は 4~13 M. V. に上昇し、標準膜電位差は Krystallviolett 及 Neutralrot にては上昇するも、Methylenblau にては下降する。標準膜電位差 25~30 M. V. の不

第十二圖



全乾燥コロチウム膜にては、同液膜電位差は何れも零に留るも、標準膜電位差は Neutralrot にて甚だしく下降し、Krystallviolett 及 Methylenblau にては遂に電位差の方向が反對となるに到る。かかる色素浸漬不全乾燥コロチウム膜にて、色素による膜電位差の變化が平衡に達したものをを用ゐて、KCl 濃液膜電池を構成し、其電動力 E と $\log \frac{C_1}{C_2}$ との關係を検して第十二圖の如き結果を得た(相澤^{*)})。

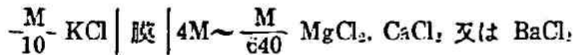
即ち E と $\log \frac{C_c}{C_a}$ とのなす直線の角係数は、色素に浸漬することにより減少し、その値は Neutralrot (N) にては甚だ小なるも、猶その符號は正に留る。然るに Krystallviolett (K) 及 Methylenblau (M) にてはそれが負となるに到る。(A) は色素浸漬前に於ける同一コロヂウム膜の示す関係である。角係数の負なることは陽性膜なるを示すものであるから、これにより不全乾燥コロヂウム膜は Krystallviolett 及 Methylenblau に浸漬すれば、陰性膜から變化して陽性膜となる事が分る。Neutralrot にて角係数は猶正なるも、それが著しく減少を來せることは、此の膜は全體としては猶陰性膜であるが、部分的陽性化機轉は相當進みたるものと推論されて、我等に暗示する處が多い。

凡そコロヂウム膜の膜電位差は、膜の無數の微孔に於て生起する電位差の代數和の平均値として考へらる。此の關係は種々の標準膜電位差を有する數箇のコロヂウム膜を用ひて並列膜電池を構成する時、其全電動力は各單位膜電池の電動力の平均値として表はし得ることによつても理解さるゝ(今井, 村本, 松永^{*})。然るに一方擴散實驗により、標準膜電位差の小なる膜程、微孔の大きさの平均値は次第に増大し、且上述の色素は標準膜電位差約 30 M. V. 以下の膜を通過するのみであるから、此等の色素が侵入して膜電位差に變化を來し得る様な微孔は、比較的その大なる部類に屬するものと思惟さるゝ。上述の通り此等の色素により陽性膜に變ぜらるゝのが、不全乾燥コロヂウム膜に限るのは此の爲めである。扱て膜に於ける各微孔の大きさが均一のものであるなれば、或大きさ以上の微孔を有する膜は全然陽性されるが、それより以下の大きさの微孔を有する膜では全く變化を受け得ない筈である。處が Neutralrot に見る様な、角係数の減少即ち陰性膜より陽性膜への移行狀態の表はるゝことは、本實驗に用ひたるが如き、既に色素吸着の平衡に達せる膜に於ては、各微孔の部分的陽性化とは考へられぬから、陽性化せる微孔と、陽性化せざる微孔とが、共存するによるものと解するを至當とする。換言すればこれにより膜に種々の大きさの微孔の分布せるを認めしむるのである。

(30) (藤義孝) イオン活性並に膜電位差に関する我等の研究に就て

従来記載せられたる膜現象は、總て膜微孔の平均的性状を以つて處理し得るものであつて、膜微孔の分布に就ては諸學者により想像は逞しうされたが、それを實證するには到らなかつた。不圖も色素に関するコロチウム膜の膜電位差の研究によつて、此の間の消息に光明が與へられた。加之單に陰性膜とか陽性膜とか言つても、その微孔の分布状態に應じ種々の階梯の存するものなることが分つて來た(相澤⁴⁶⁾)。

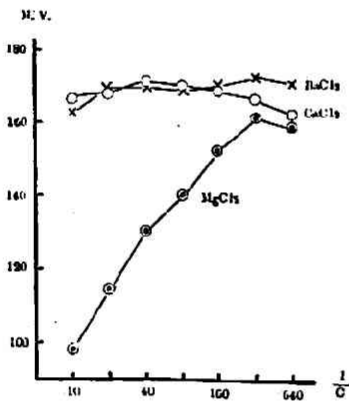
コロチウム膜の動電的効果の内て全く五里霧中の感を抱かせるものは、それが二價の陽イオンに對する態度であつて、これに就ては何も纏つた結果は擧げられてゐなかつた。我等は諸學者の成績の一致しないのは、コロチウム膜の特性を示す規準に關心の足りなかつたことと考へ、種々の標準膜電位差を有するコロチウム膜を用ゐて、二價の陽イオンの膜電位差的作用の實驗的研究にとりかかつた。先づ完全乾燥コロチウム膜により



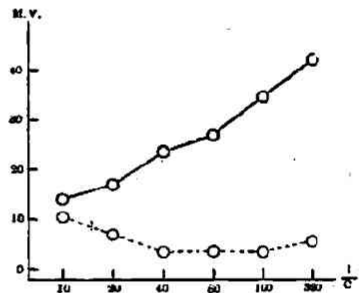
の如き膜電池を構成する時、此の電位差と此等鹽類の濃度との間に、單調的増減關係の存することが明になつた。然し鹽類により濃度の限界を異にし、 MgCl_2 にては $\frac{M}{320}$ 、 CaCl_2 にては $\frac{M}{2}$ 、 BaCl_2 にては $\frac{M}{4}$ より濃厚なる溶液に於てその關係は認めらるゝ。此の際膜電位差濃度關係は、二價の陽イオンに對して可逆的な電極の電位差と、當該イオン濃度との關係には一致せぬ。然し此等の鹽類溶液の水素イオン濃度を測定しても、何等認むべき變化は無いから、此の膜電位差は矢張り夫々二價の陽イオンに基くものと考へらるゝ(日野⁴⁷⁾)。不全乾燥コロチウム膜を用ゐて同様の電池を構成すると、標準膜電位差 45 M. V. 以下のものでは、此等何れの鹽類に於ても $\frac{M}{10}$ 以下の濃度に於て、膜電位差に對する濃度効果が明に認められ、其關係は二價の陽イオンに関する電極電位差と其イオン濃度との關係に近づいて來る(正木⁴⁸⁾)。完全乾燥膜では二價三元電解質の膜電位差に對する濃度効果は、膜の他側に在る電解質溶液の種類に關係せぬが、不全乾燥膜では膜の

他側に、KCl, NaCl 及 LiCl の如き溶液の存する時には該効果が認めらるゝが、 $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, HCl, 蟻酸, 醋酸, 酪酸, イソ癩草酸の存する時には其効果は表はれぬ(正木, 岸本)。第十三圖は完全乾燥膜の $\frac{M}{10}$ より稀薄なる二價三元電解質溶液に對する膜電位差と、濃度(C)との關係を示すものであつて、此の濃度の範圍に於ては、 Mg^{2+} のみは膜電位差的作用を有するが Ca^{2+} 及 Ba^{2+} にはそれが無い。第十四圖は標準膜電位差 40 M. V. の不全乾燥膜に於て、膜の一侧が KCl の場合には他側の $CaCl_2$ の濃度効果が表はるゝ(實線)が、KCl の代りに $MgCl_2$ を用ゐると $CaCl_2$ の濃度効果が認められざる(點線)を示す。

第十三圖



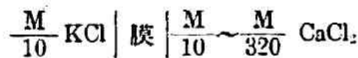
第十四圖



以上の二價三元電解質に関する實驗成績からして、二價の陽イオンも確に膜電位差的作用を有することが明になり、從來それが稍もすれば否定されんとしてゐたことは、膜の選擇に於て又溶液濃度の範圍に於て、缺くる處ありしに基くことが分つた。不全乾燥膜を用ゐて二價三元電解質の膜電位差に對する濃度効果をみるに、膜の他側が KCl, NaCl 又は LiCl の溶液なる時はそれが發見するにも係らず、二價三元電解質、強酸又は弱酸なる時はその發見せざることは、不全乾燥コロチウム膜にては、完全乾燥コロチウム膜に認めたる膜電位差の和の法

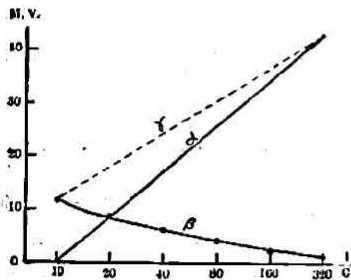
(32) (勝義孝) イオン活性並に膜電位差に關する我等の研究に就て

則、即ち膜電位差は膜の兩側の分膜電位差の和として表はし得るとの法則の、適用し得ざることを示すものである。而もこれは何により招致されたのであらうか。我等は此處に於て再び膜の微孔の分布に就て考へさせられる。二價の陽イオンに對して恰も電極的に作用する様な膜微孔の分布公算は膜の標準膜電位差に應じて變化する。完全乾燥膜にては自由擴散電位差を起す程の微孔は全然ないが、二價の陽イオンに作用を有する様な微孔も甚だ少い。従つて大なる濃度でなければ二價の陽イオンの影響は認められぬ。不全乾燥膜にては二價の陽イオンに効果を持つ微孔の分布公算は比較的大であるが、これと共に自由擴散電位差を起し得る様な微孔も増して來る。従つて不全乾燥膜に就て得た二價三元電解質の膜電位差は自由擴散電位差と、二價の陽イオンに可逆的な電極としての電位差との間に互る、種々の膜微孔電位差の總平均値である。夫故例へば

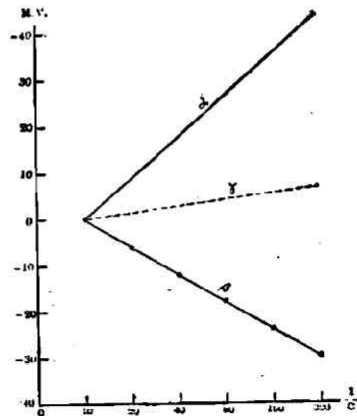


に於て、一方 Ca^{++} に對し電極的に作用し (a)、他方に自由擴散電位差が起る (β) から、丁度此の中間の電位差 (γ) をとると、その經過は實際得た膜電位差の經

第十五圖

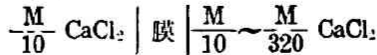


第十六圖



—(紹介)—

過と一致する(第十五圖)。然るに



に於て前同様 α, β 及 γ 線を求めると、矢張り γ 線は餘程實測せる經過に近い(第十六圖)。第十五圖にては CaCl_2 の濃度効果は著しいが、第十六圖では其程度が餘程低く、上述の實驗成績によく符合する。此等の計算には膜微孔の分布公算に就ては餘り考へず、唯兩極端の平均値をとつたに過ぎぬが、これにより現象の生起する方向を概略會得し得ることと思ふ。即ち不全乾燥コロヂウム膜の二價三元電解質に對する態度は、コロヂウム膜の微孔分布の考察により始めて意義付けらるゝものである。猶此處に思ひ出さるゝのは林檎の果皮に於ける實驗成績である(平田²⁰⁾)。林檎の果皮を用ひて



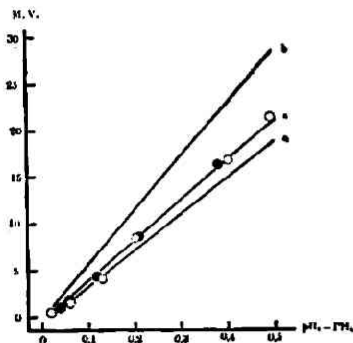
の如き膜電池を作り、その電動力を測定するに膜たる果皮の一方が KCl たる CaCl_2 たるに係らず、 Ca^{++} の濃度効果が表はるゝ。これは林檎の果皮に於ける二價の陽イオンに對して効果を持つ微孔の分布公算が、コロヂウム膜と異なるに基づくものであらう。

透過實驗に徴し、標準膜電位差が等しければ其微孔分布も大體一致するものと思はるゝが、現象によつては微孔の平均的性状の等しいため、その標準膜電位差は同一であるにしても、微孔分布を多少異にする結果、現象が互に相違して表はるることもあり得る。又或範圍の大きさの微孔の存在によつてのみ定められ、その數には無關係である様な現象ならば、膜が標準膜電位差を異にし且微孔分布を異にするにしても、或大きさの微孔が存在するなれば、何れの膜にても現象は同様に表はれて來るであらう。従つて此等の現象に於ては標準膜電位差との關係は稀薄である。滲透的現象がその半透膜の種類に關せざること、熱力學の教ゆる處であるが、これはいはゞある範圍の大きさの微孔の存在にのみ關する現象である。例

(34) (勝義孝) イオン活性並に膜電位差に関する我等の研究に就て

へば標準膜電位差 5 M. V. 及 25 M. V. のコロチウム膜を以つて、HCl ゼラチンに就き行つた Donnan の平衡に関する實驗に於ても、標準膜電位差により、平衡に達するに要する時間及経過を異にするが、平衡状態に於ては齊しく Donnan の隔膜分配法則がよく成立する(杉山)³³⁾。コロチウム囊の内側に鹽類溶液を入れて、これに刻度毛管を附し蒸留水中に侵す時、毛管内を液が上昇する。此の上昇度と時間との關係を吟味するに、KCl, NaCl, LiCl, CaCl₂, MgCl₂ の何れも或時間にて最高位に達し、其高さは同一膜にて同一モル濃度にては、上記鹽類の順序により左側のもの程大である。此の最高位に達するに要する時間は、標準膜電位差の大なる膜の方が永きを要するが、其高さは大體に於て標準膜電位差と關聯を持たぬ様である(安丸)³⁴⁾。又先きの Donnan の法則に関する實驗に於て、膜平衡の成立せる時膜を通じて膜の兩側間に起る電位差即ち Donnan の膜電位差と内外兩液——内液中にゼラチンを含む——の P_H の差 ($P_{H_1} - P_{H_2}$) との關係は、第十七圖に示す様に、標準膜電位差 5 M. V. の膜(○)に於ても、25 M. V. の膜(●)に於ても、共に一直線 a に落ち、膜の標準膜電位差により其角度を異にする様なことはなかつた。即ちこれも亦標準膜電位差との關聯を認め難い一つの例である。然し此處で一つの問題が起るのは、膜の内外液の P_H の差に對し、Donnan の理論

第十七圖



から要求される關係は圖の b 線であつて、實驗結果の a 線とは一致せぬことである。今迄 Donnan の膜電位差は Loeb, Kunitz, Bjerrum, Adair, 東, 龜山等の諸學者により研究せられ、其結果は Donnan の理論と一致する様に言はれてゐるが、至細に夫等學者の實驗成績を吟味すると、何れも本實驗成績と同方向の違背の存することが分つた。斯様に多く

の人々により、毎常同方向の誤差の繰り返さるゝことは、それが實驗誤差でなくて何か系統誤差に屬するものでないかと想はるゝ。然るに此の時膜の内外液の水素イオン濃度を、其遊離鹽酸の濃度として、膜の兩側にある HCl 間の自由擴散電位差を求めると c 線の様になる。即ち實測さるゝ膜電位差は、Donnan の要求するものと、自由擴散電位差との中間に落ちる。Donnan の膜電位差の計算は、畢竟膜の内外兩側の溶液間の自由擴散電位差を、イオン濃度の關係に膜平衡の條件を入れて導いたものであるから、實驗の結果 (a) の成立に對して、Donnan の理論による膜電位差 (b) と、自由擴散電位差 (c) との折衷を考へることは合理的でない。むしろ自由擴散電位差がコロチウム膜の動電的效果により、増強されたものと考ふべきである。實際コロチウム膜中に於ける水素イオンと鹽素イオンとの移動速度の比が水中に於ける 4.74 より増大して 6.35 になつたとすれば、全然 a 線と一致したる結果を得る。これにより Donnan の膜電位差として測定さるゝ電位差も、膜効果による特種擴散電位差に他ならぬこととなり、膠狀電解質を含まぬ單純なる電解質溶液に對する膜電位差と、同一の範疇に屬せしめらるゝこととなつた⁸⁷⁾(杉山)。

イオン活性並に膜電位差に就ては猶々研究を續けてゐるから、復た機會を得て其等の結果を報告し皆様方の御叱正を仰ぎたいと思つてゐる。

拙筆に當り堀場信吉先生の御厚意に對し滿腔の謝意を表すると共に、恩師正路倫之助先生の絶えざる御披誘に對し、又吾が共同研究者諸氏の熱誠に對し感謝の念を禁ずるを得ぬ。

昭和七年三月

京都府立醫科大學解剖學教室にて

文 献

- 1) R. Höber: Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe | S. 3 (1926)
- 2) L. Michaelis: The effect of ions in colloidal systems p. 10 (1925)

(36) 勝義孝) イオン活性並に膜電位就に関する我等の研究に就て

- 3) Y. Katsu: J. biophysics 2, 109 (1927)
- 4) G. N. Lewis & M. Randall: Thermodynamics p. 335 (1923)
- 5) Y. Katsu: J. biophysics 2, 95 (1927)
- 6) Y. Katsu: J. biophysics 2, 123 (1927)
- 7) J. Tanida: J. biochemistry 12, 411 (1930)
- 8) S. Akagi: Mitteil. Med. Akad. Kioto, 4, 117 (1930)
- 9) 日野:京府醫雜(京都府立醫科大學雜誌) 5, 1989 (1931)
- 10) Y. Katsu: J. biophysics 2, 151 (1927)
- 11) K. Ito: J. biochemistry 9, 17 (1928)
- 12) 赤木:京府醫雜 4, 425 (1930)
- 13) S. Akagi: Mitteil. Med. Akad. Kioto 4, 113 (1930)
- 14) 岸本:京府醫雜 5, 1319 (1931)
- 15) 相澤:京府醫雜 6, 48 (1932)
- 16) 安丸:京府醫雜 5, 1866 (1931)
- 17) 伊東:京府醫雜 1, 197 (1927)
- 18) 笠川:京府醫雜 4, 749 (1930)
- 19) 谷田:京府醫雜 4, 1100 (1930)
- 20) 中本:京府醫雜 5, 2031 (1931)
- 21) 平田:京府醫雜 4, 1155 (1930)
- 22) 平田:京府醫雜 5, 747 (1931)
- 23) 安丸:京府醫雜 5, 603 (1931)
- 24) 杉山:京府醫雜 5, 595 (1931)
- 25) 相澤:京府醫雜 5, 1116 (1931)
- 26) 日野及中本:京府醫雜 5, 2009 (1931)
- 27) 谷田:京府醫雜 4, 1105 (1930)

- 28) 岸本:京府醫雜 5, 334 (1931)
- 29) L. Michaelis: Biochem. Z. 161, 47 (1925),
J. gen. Physiol. 8, 33 (1928) etc.
- 30) 岸本:京府醫雜 5, 354 (1931)
- 31) 谷田:京府醫雜 4, 1093 (1930)
- 32) 岸本:京府醫雜 5, 341 (1931)
- 33) 杉山:京府醫雜 5, 781 (1931)
- 34) 正木:京府醫雜 5, 45 (1931)
- 35) 正木:京府醫雜 5, 1 (1931)
- 36) 杉山:京府醫雜 5, 757 (1931)
- 37) 日野:京府醫雜 5, 1994 (1931)
- 38) 日野:京府醫雜 5, 1985 (1931)
- 39) 相澤:京府醫雜 5, 1131 (1931)
- 40) 平田:京府醫雜 4, 1150 (1930)
- 41) 谷田:京府醫雜 4, 1118 (1930)
- 42) 谷田:京府醫雜 4, 1129 (1930)
- 43) 中本:京府醫雜 5, 2019 (1931)
- 44) 中本:京府醫雜 5, 3025 (1931)
- 45) 正木:京府醫雜 5, 35 (1931)
- 46) 相澤:京府醫雜 5, 1613 (1931)
- 47) 日野:京府醫雜 5, 1879 (1931)
- 48) 正木:京府醫雜 5, 18 (1931)
- *) 近刊京府醫雜に掲載の豫定