森 健志, 小立正彦 : ピリジン・ヘマチン-ヘム系の

酸化還元電位に就て

ヘミン體の作用機作に關する研究 第3報*

MORI, Takesi u. KODATI, Masahiko : Über die Oxydations-Reduktions-potentiale des Pyridinhämatin-hämsystems.

ヘミン體の作用機作を解析する上にその作用中心たる鐵原子の酸化還元に就ての知見を得ることは重要である。これに關して直接電位測定を行つた例はいくつかある。¹⁾²⁾³⁾ 大體これらの測定はヘミンの膠質的會合の事情をできるだけ回避しようとして主にアルカリ性溶液で緩衝液に工夫をして行われたのであるがそれにも關らず相當顯著にこの因子に悩まされている。⁴⁾ 例えば滴定曲線が不規則な彎曲を示したり、緩衝剤の種類やヘミン濃度によつて電位が變る等のことはこれに關係するものと考えられる。

ピリジンの如き鹽基を特に加えない場合鹽基性ヘマチンは安定な溶液になるが中性より少し酸性になれば酸性ヘマチンの沈澱を生ずる。ピリジン化合物の場合では一ピリジンヘマチンも二ピリジンヘマチンも安定な溶液になるが膠質的會合の状態にあることは明らかで、ピリジン鹽基の解離點 $pK_{5.3}$ 以下の酸性では鹽基を失つて沈澱を起す。⁴⁾ ピリジンの少い場合には一部酸性ヘマチンの形で粗大な膠質粒子となり、又多量の中性鹽を加えてイオン強度を大にすれば粒子の表面電荷が放電して粗大になる。しかしこれらの變化はすべて可逆的でありヘミン膠質の分散状態はこれらの條件に關して連續的變化を行うとしてよいのである。この分散状態に兩極端があつて無鹽基の酸性ヘマチン⁵⁾やピリジンヘムの如きは凝聚の強い場合でヘミン濃度と分散状態との關係は單純な眞溶液に於ける溶解沈澱の關係に近くなりヘミン濃度の高い時は可視的粗大粒子の沈澱となる。逆にピリジン濃度が高く溶液がアルカリ性で電解質濃度が低ければ分散状態は眞溶液に近いものである。この強、弱凝聚の理論に就ては別に報告する。

M/15 $Na_2 HPO_4$, 0.1% ピリジン中で擴散の測定によればヘミン粒子の分子量は約 50000 という。⁶⁾ 粒子の水和を考慮して 1 分子當りの分子量を 1000 位とすれば 50 個のヘミン分子の凝聚體に相當することになる。この種の値はヘミン濃度によつても變り、特に媒質の條件で著しく異なるものに相違ない。

ヘミンの觸媒作用は複雑な現象でその膠質的性質にも關係を有するものである。この報告ではピリジンヘマチン-ヘム系の電位を特にその膠質的會合に注目して調べた結果を述べるが實驗條件は觸媒作用に準じて選んだ。そのような條件の下にヘミン濃度を變じて電位に對する効

* 第1報：科學 17, 334 (1947)；第2報：同上 18, 55 (1948)。

** Barron の測定でチアン化合物の場合は最も正則な結果が出ている。チアン化合物は溶解性が高いからである。ピリジン化合物ではアルカリ性でも不規則性が強い。

果を調べ、次に 觸媒作用の實驗に並行して 被酸化基質を加えて 空氣を通じその時に示される apparent な電位を時間的に記録してみた。

I. 實驗の方法

膠質的會合が起るので酸化還元系の作用濃度は極めて低く酸化還元電池として容量が小さく單純な電位差計では安定な動電力が出ないこともあろうし色素等の中間體を加えて電極との反應量を増すとすると色素とヘミン系との平衡が問題となつて目的が違つてくる。よつて極めて微弱な電流で事足りるような真空管電位計を用いた。

1. 電位差測定装置 (第 1 圖)。装置の右半部は當教室の電氣生理學の實驗に使用されたもので接地した銅板の大函内にセットされてある。⁷⁾ 電位差計としての主要部は真空管 V (マツダ UX 56, 入力側 $10^{10} \Omega$, 陽極板抵抗 $6 \times 10^4 \Omega$), 抵抗 R_{f1} ($10^4 \Omega$), R_{f2} ($5 \times 10^4 \Omega$)

第 1 圖

及び R_k (1500Ω) の 4 邊と乾電池 B_p ($4 \times 1.5V$) 及び萬能分流器 R_s - 檢流計 G (L. J. Healing E. Co. 製, 感度 $10^{-8} A$) の 2 對角線が形成する Wheatstone 橋である。制御格子 g_k に $-1.5V$ (B_p) をかけた時 R_s -G 回路の電流が 0 になるように R_k を調整しておく。 S_r を閉ち水銀溜閉閉器 S_3 を装置の左半に切替えるとその端子の小電位差 E_g が g_k の電位を増減し G の振れの距離から E_g が求まる。

装置の左半では蓄電池 B の動電力 E_b ($2 \times 2.1V$) を R_{T1} (横河製高周波用 Manganin 標準抵抗 1000Ω) と R_{T2} (横河製高周波用電位差計式 Manganin 抵抗筺 1100Ω , 安全電流 $4mA$) の回路に流す。 R_{T2} は 1000Ω と 100Ω とを各 10 等分した 2 廻轉刷子により抵抗の一部分 R_i を變じてその drop から output の EMF をとるように設計した。この EMF が S_r (マツダ製 Weston カドミウム標準電池) の動電力 E_s 又は切替により Z (酸化還元系-飽和カロメル電極) の動電力 E_x を大體相殺する様に R_{T2} の刷子を加減しその餘り E_g を G の振れで測る。

E_g と G の振れ x_i との関係は R_s の刷子を廻して $1/10000 \sim 1$ の間の適當な所で求めるが實測は大體 $1/2$ の所で行つた。 R_i を 10Ω づつ變じて 50Ω 位の範圍では $E_g = k x_i$ の k は一定である、各測定の際に必ず $B R_{T1} R_{T2} B$ 回路の電流 $J = E_b / R_{T1} + R_{T2}$ と k とを

$$J R_i - E_s = k x_i$$

によつて定める。大體 $J = 2.00 \pm 0.01 mA$ で極めて一定しており $k = 0.0002 \sim 4 V/mm$ 程

度であつた。

2. 飽和カロメル電極と水素イオン濃度. 酸化還元系の對極として飽和カロメル電極⁸⁾を用いる. その電位は標準醋酸醋酸鹽水素電極 (pH 4.62, 基準水素電極に對し $-0.269\text{V}(21^\circ)$)⁹⁾ の Hildebrand 型のもので始終 check したが大體一定で基準水素電極に對して $+0.249\text{V}(21^\circ)$ であつた。

酸化還元系の水素イオン濃度はアンチモン電極 (島津製) で測つた. その飽和カロメル電極に對する電位 E と pH との關係は直線的でその直線上の 3 點, Clark の標準硼酸緩衝液 (pH 9.20), 標準磷酸鹽緩衝液 (pH 6.80)¹⁰⁾ 及び Michaelis の標準醋酸緩衝液 (pH 4.62)⁹⁾ について calibrate し直線の方程式の常數値を次の如く決定した。

$$\text{pH} = 17.9E + 0.33 \quad (24^\circ)$$

3. 酸化還元系 容器 (第 2 圖 A) は徑約 2cm 高約 8cm, 上の大型ゴム栓には KCl-Agar 橋, 白金電極, 窒素導管及び 5cm^3 のマイクロビュレットを裝着してある. KCl-Agar 橋は徑約 0.5mm の毛細管である. ビュレットの上に 2 本の細管を具えた小ゴム栓をつけ 1 本の細管は活栓を経て $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ の稀薄 NaOH 溶液の貯槽 (第 2 圖 B) に, 他の 1 本は流動パラフィン液面の高低を自動的に行う瓶 (第 2 圖 C) に連結する. ゴムの部分はあるべく少くしすべて真空加熱で充分 Vaseline-Paraffin を浸み込ませ又すべての接ぎ目や活栓は溶かした Lanolin-Paraffin-Vaseline で蔽い氣密に注意する。

窒素はボンベから充分緩かに $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -NaOH の蛇管式洗氣罎 2 個を通し, 下にガラス濾過板をつけた長さ約 1m の細泡式洗氣管で Pyrogallol-アルカリ液の中を通して平均罎式貯槽に貯える. 實驗中もこの操作を續け實驗前に貯えたものと一緒にして一實驗に 25L 位費消した。

滴定用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液は Na-Hyposulfit の結晶の過剰をビュレットとの連結を斷つた貯槽 (第 2 圖 B) の出口からそれを中和するより少し過剰の N/5 NaOH と水とで貯槽に流し込みビュレットと連結してから數回ビュレットを通じて液を棄て, 翌日まで置けば一定の還元力を保つことができる. その濃度を決めるには實驗前後にビュレットを $\text{M}/200 \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

第 2 圖 A

第 2 圖 B

第 2 圖 C

及び指示薬としてメチレン青を入れた瓶に連結して滴定する。1/400 Normal 位までは濃度が安定であつたが 1/1000 Normal 位になると不精確になつた。しかしヘミンの稀薄なものに對してはそれで我慢しなければならなかつた。ヘミンの實驗前 Lauth 紫の滴定を行つてこの方法の信頼性を確めた。

II. 實 驗 結 果

1. 中性附近のビリヂンヘマチン-ヘム系の電位

種々の量のヘミンを含む 10cm^3 10% Pyridin 溶液, 25cm^3 M/10 磷酸鹽緩衝液 (pH 6.3), 13cm^3 水を測定容器に入れ空氣を抜き窒素を詰めこれを數回繰返した後緩く窒素を通じながら約 30 分間置いてから測定をはじめめる。Na₂S₂O₄ 溶液は場合に應じて $0.15\sim 0.4\text{cm}^3$ づつ落しながら電位を測る。10~15 分間隔であるが電位は動搖しなかつた。100% 還元に要する Na₂S₂O₄ 溶液は $2\sim 4\text{cm}^3$ で大體ヘミン量からの理論値に一致した。pH 6.63, Pyridin M/4, 温度 21°。

結果は第 1 表と第 3 圖に示した。滴定曲線は普通のシグモイド型にならず、電位は滴定開始後暫くは餘り下らず更に進むと急速に降下する。即ち酸化側半分が縮退して還元側半分が全域に擴がつた恰好になる。ヘミン濃度が小になると共にこの偏りが弱くなり 2×10^{-5} M/L の時は、測定は不精確にはなるが左右均齊に近い形になる。いづれの場合も

$$E_h = E_0' + RT/nf \cdot \log ([O_x]/[R_x]) \quad (1)$$

の $n=1$ の曲線とは著しく異り彎曲點から E_0' を求めるわけにいかない。第 3 圖の曲線は横軸を酸化型の割合に換算してある。

Hämin 濃度 (M/L)	還元前(Fe ^{III}) 後(Fe ^{II})の溶 液の状態	$\frac{1}{4}$ 還元 $\left(\frac{\text{Fe}^{\text{III}}}{\text{Fe}^{\text{II}}} = \frac{3}{1}\right)$	$\frac{1}{2}$ 還元 $\left(\frac{\text{Fe}^{\text{III}}}{\text{Fe}^{\text{II}}} = \frac{1}{1}\right)$ E (1 : 1)	$\frac{3}{4}$ 還元 $\left(\frac{\text{Fe}^{\text{III}}}{\text{Fe}^{\text{II}}} = \frac{1}{3}\right)$
5×10^{-4}	乳 濁 強く濁	+0.282	+0.272	+0.210
2×10^{-4}	軽く乳濁 濁	+0.293	+0.270	+0.223
1×10^{-4}	殆ど透明 濁	+0.283 +0.271	+0.258 +0.256	+0.200 +0.202
5×10^{-5}	透 明 乳 濁	+0.261	+0.248	+0.214
2×10^{-5}	透 明 透 明	+0.261	+0.243	+0.230

第 1 表. pH 6.63 に於けるビリヂンヘマチン-ヘム系の滴定電位

次にヘミン濃度 5×10^{-5} M/L の場合ビュレットを N/200 K₃Fe(CN)₆ を充した他のビュレットで置換えて逆滴定を行つてみた。この場合溶液の状態はビリヂンヘムの赤い濁液からヘマチンの褐色の泡立つ乳濁液へと可逆的に變化し、滴定曲線は還元の場合と同じ形になるが電位は幾分急激に上昇し、しかも短時間では落着いた値にならない。殊に酸化側の半分の範

第 3 圖

圍にくると還元曲線よりも 50 mV も高い値を示し長時間かゝつて徐々に低下して還元曲線に接近する。

以上のどの場合にも ビリジンヘミンの膠質的會合は顯著である。前報* によりビリジン M/4 ではヘム型は飽和の状態にあるが、ヘマチン型は一ビリジン及び二ビリジンヘマチンの混合物である。ヘム型は強い凝聚を示すが恐らくヘマチン型と混じて粒子を形成することも考えられ、段階的に還元した際全量としては小さくなくともその作用濃度は極めて低くヘム型が壓倒的多量になるまでは酸化型に對する比率が仲々大きくならないものと考えられる。逆滴定の場合にはビリジンヘムの凝聚體が表面だけ先に酸化剤と反應して急激に還元型の作用濃度が減るために電位の急上昇が起るがヘム型が溶出して凝聚の平衡に近づくに相應して電位の低下が起るのである。したがつて強凝聚型から弱凝聚型への移行は平衡の成立に長時間を要して面白くない結果となる。

2. pH 9.01 に於けるビリジンヘマチン-ヘム系の電位

實驗方法は pH 6.63 の場合と同じであるが 燐酸鹽緩衝液の代りに 硼酸-鹽化カリ緩衝液 (M/10, pH 9.20) を用いる。pH 9.01, Pyridin M/4, 温度 21°, ヘミン 1×10^{-4} M/L. 溶液の状態は還元の前後も透明であり、得られた電位は極めて安定である。滴定曲線は pH 6.63 の場合と異り滑かなシグモイド型になる。但し (1) でおおよそ $n=4$ 位に相當する傾斜で左右不均齊である。(第 4 圖, 第 2 表)

* 前 出

第 4 圖

$\frac{\text{Fe III}}{\text{Fe II}}$	∞	$\frac{7}{1}$	$\frac{6}{2}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{4}{4}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{2}{6}$	$\frac{1}{7}$	0
$E_h(+)$	0.178	0.148	0.140	0.135	$E(1:1)$ 0.133	0.130	0.125	0.119	$-\infty$

第 2 表 pH 9.01 に於けるビリヂンヘマチン-ヘム系の滴定電位

3. Pyrogallol を還元劑とした滴定

pH 6.63, ヘミン 5×10^{-4} M/L. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 滴定の場合と同様であるがビュレットに無酸素にした N/100(M/300) Pyrogallol 水溶液を充しておく, 觸媒作用の實驗* によれば Pyrogallol はビリヂンヘマチンを極めてよく還元することとビリヂンヘムと結合物をつくるらしいことが判つている. 觸媒反應は Pyrogallol 濃度の非常に低い所でも著しく行われる. その際酸素壓に比例した速度を示す. 一方その速度は Pyrogallol 濃度に無関係ではなくその関係は或る傾斜をもつた直線で, これを延長して濃度 0 に外挿した速度の値はビリヂンヘム自身の酸化速度に相當し, 濃度-速度直線はビリヂンヘムと Pyrogallol との結合平衡の位置に関するものと考えている.

* 未發表

この知見に相應して滴定曲線（第 5 圖）は大體 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 還元と同型であるが還元側の彎曲は逆で大體 100% 還元の理論量で電位の最低値に達する。過剰の Pyrogallol 乃至それとビリヂンヘムとの結合物はこれ以上に低い電壓を電極に及ぼさないことになる。

第 5 圖

4. 觸媒基質の酸素による酸化の過程中的電位變化

實驗 (1) の場合と同じ溶液にして測定容器の側室に 4cm^3 の Pyrogallol, p-Phenylen-diamin 或は Hydrochinon の溶液を入れておく、窒素の代りに空氣を弱く一定速度で通ずる。先づ電位を測つた後基質を混じて示される電位を時間的に讀みとつてゆく。

pH 6.6~6.7 (磷酸鹽緩衝液), Pyridin M/4, ヘミン 5×10^{-4} M/L. 測定結果 (第 6, 7, 8 圖) の解釋については後に觸媒作用を論議する機會にゆづるが簡単に次のことを指摘しておく。觸媒反應の場合には Pyrogallol は最も強くビリヂンヘマチンを還元しその速度は酸素分壓に比例する一方 M/320 の基質濃度でも時間に對し殆ど直線的に反應が進み約 80 分後には基質が費消し盡されて停止する。電位はこの 80 分間に殆ど直線的に上昇し、決して一定ではない。p-Phenylen-diamin のビリヂンヘマチンに對する還元力は Pyrogallol に比してそれ程劣るものでないかもしれないが酸化生成物たる水に難溶の Indamin 色素はビリヂンヘムを酸化する能力を有する。しかし Indamin 色素の還元型はその基質と同じものでない。そこで Indamin 色素の酸化還元系はビリヂンヘマチン-ヘム系と平衡を保とうとし一方基質そのものはヘマチンを還元しようとするという状態にある。酸素吸收速度は Pyrogallol の時よりも低く、空氣中で M/40 位までは基質濃度に或る直線的關係を示し一方この基質濃度では空氣以下の酸素分壓に比例する。¹¹⁾ しかし反應は弱く長く多少減衰しながら続く、この過程に相當するものが第 7 圖の曲線である。Hydrochinon は最も還元力が弱く反應は約 45 分後には微弱となり 60 分の後には停止する。分光器で見ると基質を加えた時にビリヂンヘムの吸

收帯が現れるが次第に弱まつて反應の停る頃には見えなくなる。

第 6 圖

第 7 圖

第 8 圖

以上基質による差異をみると, Hydrochinon はその酸化生成物と可逆系をなし他のものはそうでないということに関連して反応系を支配する電位が高くとも非可逆的な還元系によつてはピリジンヘマチンの還元が生じし反応が進行するということは注目すべきことである, つまり實測された電位は寧ろ反應の停止した Hydrochinon の場合が低いのである。

III. 考 察

1. pH 9.01 の滴定曲線の $[Ox]:[Re]=1:1$ の $Eh=+0.133$ は他の研究者の得た値, 例えば Barron²⁾ の $+0.017$ (ヘミン 1×10^{-4} M/L, Pyridin 1M, pH 9.20), Conant 等³⁾ の -0.062 (ヘミン 2×10^{-4} M/L, Pyridin M/10, pH 9.15) に比して高い. この原因は明らかではない. $\log [Ox]/[Re]$ を Eh に對してとれば確かに直線になるがその傾斜はほぼ $n=4$ に相當する. このように大きな n 値も報告されていない. 尤も Conant 等の測定でヘミンをアルカリ性溶液で加温し一種の加水分解を行うと電位が下るといふ, 又この兩著者の電位に對するヘミンの濃度効果が逆になつてゐる等事情は簡單でない. Barron もヘミン標品によつて電位が數十 mV も變ると述べている.

$E(1:1)=+0.133$ に對して $-dE(1:1)/dpH=0.058$ とおいて pH 6.63 に換算すると $E(1:1)=+0.271$ (pH 6.63) となり大體實測値の程度に一致するが實情はもつと複雑であると考えられる.

滴定曲線を理解するために pH 9.01 では弱凝集が起るものとして次の一般的關係が當はまるものとする.*

* 未發表. この關係を使うことは或る意味で (1) 式の n 値の意味の擴張を行うことである.

$$[F_e] = [\Sigma F_e] / (1 + 2c[\Sigma F_e]) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここに $[F_e]$: 作用濃度, $[\Sigma F_e]$: 全濃度, c : 凝聚常数. ヘマチン, ヘムの各々に對してこれを考えれば次の式が得られるであろう.

$$E_h = E_0'' + \frac{RT}{f} \log \frac{[F_{eIII}]}{[F_{eII}]} = E_0'' + \frac{RT}{f} \log \frac{\frac{[\Sigma F_{eIII}]}{1 + \gamma_{III}[\Sigma F_{eIII}]}}{\frac{[\Sigma F_{eII}]}{1 + \gamma_{II}[\Sigma F_{eII}]}} \quad \dots\dots\dots (3)^*$$

この式に E_h の實測値を入れて計算すると

$$E_0'' = +0.127, \quad \gamma_{III} = 5.79 \times 10^4 \left(\frac{1}{\text{Mol}} \right), \quad \gamma_{II} = 7.73 \times 10^4 \left(\frac{1}{\text{Mol}} \right).$$

ヘムの方が凝聚度が少し高いことになる. これらの數値を使つて (3) 式 $\log$ 内の分母, 分子それぞれの直角双曲線と $n=1$ の (1) 式に相當する典型的な曲線とを描き圖學的に合成すれば第 4 圖に示した如き曲線が得られよく一致する. この曲線は左右不均齊で實作用濃度に關する基準電位 $E_0'' = +0.127$ は還元側に偏している.

2. pH 6.63 の時は強凝聚で簡單ではない. しかし $E(1:1)$ の附近では弱凝聚が成立つと假定すれば (3) 式で $[\Sigma F_{eIII}] = [\Sigma F_{eII}] = \frac{[\Sigma F_e]}{2}$ とおいて, $\gamma_{II}, \gamma_{III}$ の代りに γ_2, γ_3 と書き次の式を得る.

$$E(1:1) = E_0'' + \frac{RT}{f} \log \frac{1 + \frac{\gamma_2}{2} [\Sigma F_e]}{1 + \frac{\gamma_3}{2} [\Sigma F_e]} \quad \dots\dots\dots (4)$$

第 9 圖

* Pyridin とか CN^- とかで飽和している場合は E_0' , 不飽和の場合は E_0'' とする.

これを一つの實驗式と考へて $E(1:1)$ と $[\Sigma F_e]$ との關係を圖示 (第 9 圖) すればよく當はまる. これを $[\Sigma F_e]=0$ に外挿すれば凝聚のない時の E_0'' が求まるわけである. (4) 式の常數値は

$$r_3 = 3.27 \times 10^3 (1/\text{Mol}), \quad r_2 = 39.00 \times 10^3 (1/\text{Mol}), \quad E_0'' = +0.234.$$

各ヘミン濃度の滴定曲線に對しては (3) 式では全く喰ひ違つてゐる. E_h と $\log \frac{[\Sigma F_e \text{ III}]}{[\Sigma F_e \text{ II}]}$ との關係をみると (第 10 圖) 各曲線は殆ど直線に近い 2 部から成る.

第 10 圖

故に次のような形の實驗式が考えられる.

$$E_h = E_0'' + 0.058 \log_{10} \frac{A \left(\frac{[\Sigma F_e \text{ III}]}{[\Sigma F_e \text{ II}]} \right)^N}{1 + \frac{A \left(\frac{[\Sigma F_e \text{ III}]}{[\Sigma F_e \text{ II}]} \right)^N}{B \left(\frac{[\Sigma F_e \text{ III}]}{[\Sigma F_e \text{ II}]} \right)^N}} \quad \dots \dots \dots (5)$$

還元側, 酸化側の直線部分はそれぞれ

$$\begin{aligned} E_h &= E_0'' + 0.058 \log_{10} A \left(\frac{[\Sigma F_e \text{ III}]}{[\Sigma F_e \text{ II}]} \right)^N \\ &= E_0'' + 0.058 \log_{10} A + 0.058 N \log_{10} \left(\frac{[\Sigma F_e \text{ III}]}{[\Sigma F_e \text{ II}]} \right) \quad \dots \dots \dots (5.1) \end{aligned}$$

及び

$$E_h = E_0'' + 0.058 \log_{10} B \left(\frac{[\Sigma F_e \text{ III}]}{[\Sigma F_e \text{ II}]} \right)^M$$

$$= E_0'' + 0.058 \log_{10} B + 0.058 M \log_{10} \left(\frac{[\Sigma F_e \text{ III}]}{[\Sigma F_e \text{ II}]} \right) \dots\dots\dots (5.2)$$

こゝに A, B, N, M は各ヘミン濃度については定数であるが $[\Sigma F_e]$ によつて變化する。 M は小さい正数、 B については何もいえない、 N の値 (第3表) と A については一應次のような形が與えられてよいようである。^{*}

$$N = \frac{D[\Sigma F_e]}{1 + C[\Sigma F_e]}, \quad A = \frac{1 + F[\Sigma F_e]}{1 + E[\Sigma F_e]}$$

(5) 或は (5.1) とこの式から (4) 式と同型のものが得られる。それを (4) 式と同様に計算すれば

$$E = 0.037 \times 10^4 \left(\frac{1}{\text{Mol}} \right), \quad F = 3.29 \times 10^4 \left(\frac{1}{\text{Mol}} \right)$$

及び $E_0'' = +0.225 \text{ V}$

第3表

$[\Sigma F_e] M/L$	N
2×10^{-5}	0.43
5 "	1.2
1×10^{-4}	2.1
2 "	2.4
5 "	2.8

第10圖の曲線の還元側部分の傾斜から求めた N 値

3. ヘマチン $\rightleftharpoons$ ヘム系の基準電位 E_0 について。

Pyridin の無いヘマチン $F_e \text{ III}^+$, ヘム $F_e \text{ II}$ 間の基本的な酸化還元平衡は

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{f} \log \frac{[F_e \text{ III}]}{[F_e \text{ II}]},$$

Pyridin の存在するときのヘマチン系及びヘム系の全量を $[\Sigma F_e \text{ III}]$, $[\Sigma F_e \text{ II}]$ とすれば

$$E_h = E_0'' + \frac{RT}{f} \log \frac{[F_e \text{ III}]}{[F_e \text{ II}]}$$

ヘマチン, ヘム各系内の解離平衡⁽¹⁾⁽²⁾ から次の關係が成立つ。

$$E_0'' = E_0 + \frac{RT}{f} \log \frac{1 + \frac{[\text{Pyr}]^2}{K_P}}{\left(1 + \frac{[\text{Pyr}]}{K_{P1}} + \frac{[\text{Pyr}]^2}{K_{P1} K_{P2}} \right) + \frac{K_H}{[H^+]} \left(1 + \frac{[\text{Pyr}]^2}{K_{P0H}} \right)}$$

^{*} この式は理論的に意味付けられていない、又この外挿は餘り安全とはいえない。強凝聚の一般式 (未發表) は $[F_e] = \left(\frac{[\Sigma F_e]}{i_m C} \right)^{1/i_m}$

(i_m : 凝聚體のうち最角度の粒子中のヘミン分子數—— $[\Sigma F_e]$ の函數, C : 凝聚常數)。

單にこれと $[\Sigma F_e \text{ II}] = \frac{[\Sigma F_e]}{1 + \frac{[\Sigma F_e \text{ III}]}{[\Sigma F_e \text{ II}]}}$, $[\Sigma F_e \text{ III}] = [\Sigma F_e] \cdot \frac{[\Sigma F_e \text{ III}]}{[\Sigma F_e \text{ II}]} / 1 + \frac{[\Sigma F_e \text{ III}]}{[\Sigma F_e \text{ II}]}$ とからでは巧

い關係が出ない。 N, M は i_m と密接な關係にあることは確かである。強弱凝聚の移行、即ち $i_m - [\Sigma F_e]$ 關係は複雑で他の場所を取扱うことにする。又特に強凝聚ではヘマチンとヘムが各單獨にではなく複合凝聚を行うものと思われるがそのような二成分系の凝聚理論にはまだ成功していない。

この中の常數値は

$K_H=10^{-6.95}$, $K_P=10^{-5.68}$, $K_{P1}=10^{-1.74}$, $K_{P2}=10^{-0.69}$, $K_{POH}=-0.88$. よつて Pyridin 濃度と電位實測の E_0'' の値を入れると

pH 9.01, $[\text{Pyr}]=M/4=10^{-0.602}$, $E_0''=+0.127$ (21°) から $E_0=+0.001$ Volt.

pH 6.63, $[\text{Pyr}]$ 全量 $=M/4$, $[\text{Pyr}]=\frac{[\text{Pyr}] \text{ 全量}}{1+10^{5.3-\text{pH}}}=10^{-0.622}$,

$E_0''=+0.234$ 或は $+0.225$ (21°) からは

$E_0=+0.052$ 或は $+0.043$ Volt.

このように E_0 値の一致はよくない.* しかし上の平衡常數そのものが初めから凝聚を考慮していないし理論も不完全で今の所精密な計算は困難である。

文 献

- 1) J. B. Conant, G. A. Alles & C. O. Tongberg : J. Biol. Chem. 79, 80 (1928); J. B. Conant & C. O. Tongberg : ibid 86, 733 (1930).
- 2) E. S. G. Barron : J. Biol. Chem. 121, 285 (1937).
- 3) W. M. Clark, J. F. Taylor, T. H. Davies & C. S. Vesling : J. Biol. Chem. 135, 543 (1940).
- 4) 森 : 科學 17, 334 (1947).
- 5) 例えば D. B. Morrison & E. F. Williams : J. Biol. Chem. 137, 461 (1941).
- 6) K. Zeile u. F. Reuter : Hoppe-Seylers ZS. f. physiol. Chem. 221, 101 (1933)
- 7) 木下三郎 : 生體電位測定装置について. 植物學雜誌 54, 102 (1940).
これによく似た装置を Stern & Delafield (J. Biol. Chem. 116, 575 (1936)) が記述している.
- 8) W. M. Clark : Determination of Hydrogen Ions. 3rd ed. (1928). Williams & Wilkins Co. Baltimore, U. S. 303頁以下.
- 9) 前掲書 223頁, 281頁以下; L. Michaelis : Oxydations-Reduktions-Potentiale. 2. Aufl. (1933), Springer-Berlin. 45頁以下.
- 10) Clark の pH 書 (前出) 192頁以下.
- 11) T. Mori, K. Okunuki u. E. Yakushiji : Acta Phytochim. 10, 81 (1937).
- 12) 森 : 科學 18, 55 (1948).

本研究に當り去る 11 月 19 日突然亡くなられた恩師柴田桂太先生の一方ならぬ御援助を戴いた. 特に装置の部分については先生の御配慮に負うところが尠くない. こゝに深い感謝を捧げて御冥福をお祈りする.

(東京大學理學部植物學教室)

* Barron のやり方を踏襲して漫然と $-dE_0''/d\text{pH}=0.058$ を假定して pH 9.01 の値から pH 6.63 の値を求めてみると $0.127+(9.01-6.63)\times 0.058=+0.235$ となり上の場合と逆に pH 6.63 の E_0'' が小さすぎることになる.

1. Die Oxydations-Reduktionspotentiale des Pyridinhämatin-hämsystems liessen sich in einer Bedingung der oxydationskatalytischen Experimenten (noch nicht veröffentlicht), d. h., im Pyridin-Phosphatgemisch (pH 6.63) mit Hilfe von einem Vakuumrohrpotentiometer reduktionstitrimetrisch verfolgen, wobei sich das Pyridinhämin in ausgezeichnet aggregierendem Zustand befindet.
2. Die Aggregation, oder Zusammenballung der Häminmolekülen hängt von vornherein von den elektrochemischen Eigenschaften der Medien sowie von den Konzentrationen des Hämins ab. Je saurer die Lösung ist, um so stärker das Hämin zusammenaggregiert. Pyridinhäm, oder reduziertes Pyridinhämatin zeigt oft so starke Neigung zur Aggregation, dass es in grobkörniger Form Trübung bildet, während die oxydierte Stufe, Pyridinhämatin im allgemeinen höchstens opaleszente Lösung angeben kann, wenn seine Konzentration nicht zu hoch und Pyridin im pH-Bereich oberhalb seines pK-Wertes in genügender Menge vorhanden ist.
3. Es ist gefunden, dass die Titrationskurven bei pH 6.63 stark von der sigmoidalen Kurve von Nernst-Typ abweichen und zwar in der Weise, dass die Oxydationsseite weitgehend degeneriert und die Reduktionsseite in den ganzen Bereich der Titration ausdehnt. Dagegen war die Kurve bei pH 9.01 (Boratpuffer) mehr oder weniger in einer sigmoidalen Form ausgebildet, obwohl sie nicht der nach der Nernstschen Gleichung für die monovalente Veränderung vorgestellten, sondern vielmehr derselben für eine multivalente Veränderung nahe steht, doch noch bedeutend unsymmetrisch ist.
4. Unter der Annahme der schwächeren Aggregation des Pyridinhämins kann man theoretisch den Kurvenverlauf bei pH 9.01 mit guter Annäherung wiedergeben. Es ist aber noch nicht gelungen, die stark deformierte Titrationskurve bei pH 6.63 mittels einer noch nur ungenügend gearbeiteten Theorie der stärkeren Aggregation zutreffend zu verschaffen.
5. Der Normalpotentialwert des Pyridinhämatin-hämsystems konnte bei pH 9.01 durch Verwendung der Aggregationstheorie berechnet werden, während er bei pH 6.63 aus den Daten von Titrationsen mit verschiedenen Häminkonzentrationen durch Extrapolation zum aggregationsfreien Zustand ungefähr geschätzt wurde. Diese Werte veranliessen uns unter Einführung der Gleichgewichtsbedingungen der Hämin-Pyridinverbindungen das Normalpotential des Hämatin-Hämsystems bei pH 0 rechnerisch anzugeben.
6. Die Potentialverschiebungen in der Pyridinhäminlösung liessen sich unter katalytischen Bedingungen, also in Gegenwart von Luft nebst einigen oxydierbaren Substanzen, zeitlich verfolgen, wobei verschiedene Verhalten der Redoxsysteme nach den Substratarten hingewiesen wurden.