



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	可溶性アルギン酸塩類に関する研究：第2報 同一のアルギン酸に由来する，リチウム，ナトリウム，カリウム，アンモニウム各塩類のpHについて
Author(s)	小黑，美樹； OGURO, Miki
Citation	北海道大學水産學部研究彙報， 12(1)， 88-92
Issue Date	1961-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23127
Type	departmental bulletin paper
File Information	12(1)_P88-92.pdf



可溶性アルギン酸塩類に関する研究

第2報 同一のアルギン酸に由来する、リチウム、ナトリウム、 カリウム、アンモニウム各塩類のpHについて

小 黒 美 樹
(北海道大学水産学部海藻化学教室)

Studies on Soluble Alginates

(II) The pH of soluble alginates including lithium alginate, sodium alginate, potassium alginate and ammonium alginate

Miki OGURO

Abstract

As yet few investigations have been made on the colloidal and chemical properties of various soluble alginate solutions which were made from a batch of alginic acid.

In the present report, the pH value of diluted alginate solutions was determined by glass electrode method in different concentrations of soluble alginate solutions, which were prepared from a batch of alginic acid.

According to the results obtained, the pH value of lithium alginate has a maximum value in comparison with another alginates; the values were deteriorated sodium alginate potassium alginate in that order.

On the other hand, ammonium alginate solution shows more acidity than that of potassium alginate solution.

緒 言

高分子電解質であるアルギンのpHの挙動については、清山¹⁾、加藤²⁾、高橋³⁾等の研究があるが、これらはいずれもアルギン酸ナトリウム或は同一の条件でなく調製したアルギン酸リチウム、カリウム、アンモニウム塩であつて、同一のアルギン酸から、同一の条件で調製せられたアルギン酸アルカリ塩類のpHの挙動についての研究は殆んど見られない。

前報⁴⁾においては、可溶性アルギン酸塩類の粘性について、アルギン酸リチウムが最も粘性が高く、ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩の順に低くなる事は、アルギン酸リチウムの分子が溶液中において幾分と伸びた形で分散しているのに反し、ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩の順に、その分子が屈曲にとみ、からみ合い、線毯状になる度合も大きくなると報告した。

本報において、粘性挙動の特異性を究明する目的でもつて、同一のアルギン酸より同一の条件で調製したアルギン酸リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩について、水素イオン濃度を測定し、観察される二三の異常性について報告する。

I 試料及び実験方法

北海道日高産三石昆布を原料とし、鈴木法⁵⁾により調製した既報¹⁾の精製アルギン酸リチウム、ナトリウム、アンモニウム各塩類を用い、これらの塩類に再蒸溜水を加えて溶解せしめ、一昼夜以上放置して供試液

とした。

pHの測定に際しては、キンヒドロン法或はアンチモン電極法などでは正しいpHを求めることが困難であるので、著者は、島津製GU-2型、硝子電極pH計を用い、アルギン酸アルカリ塩類のpHを測定した。測定温度は20°Cである。

II 実験結果

第1表は、同一のアルギン酸から調製した、アルギン酸リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩類の水溶液のpHの測定結果を示し、図示したのが第1図である。

Table 1. pH of Diluted Alginate Solution by Glass Electrode Method at 25°C

Li-Alginate		Na-Alginate		K-Alginate		NH ₄ -Alginate	
C (g/dl)	pH	C (g/dl)	pH	C (g/dl)	pH	C (g/dl)	pH
2.115	8.60	2.159	7.48	2.183	6.53	1.050	5.80
1.269	8.43	1.295	7.00	1.309	6.47	0.6301	5.97
0.7617	8.17	0.7770	6.90	0.7857	6.50	0.3780	6.08
0.4570	8.04	0.4662	6.83	0.4714	6.50	0.2268	6.30
0.2742	8.15	0.2797	6.60	0.2828	6.52	0.1361	6.35
0.1645	8.39	0.1678	6.59	0.1697	6.48	0.0816	6.35
0.0987	7.55	0.1007	6.58	0.1018	6.57	0.0489	6.35
0.0592	7.48	0.0604	6.59	0.0611	6.57	0.0294	6.37
0.0355	7.10	0.0363	6.49	0.0367	6.52	0.0176	6.38
0.0213	7.04	0.0217	6.28	0.0219	6.52	0.0106	6.38
0.0128	6.48	0.0131	6.54	0.0132	6.53	0.0063	6.38
0.0077	6.46	0.0078	6.55	0.0079	6.78	0.0038	6.45

第1図に示したように各塩類の稀薄溶液におけるpHの変化は極めて特異的で甚だ興味深い。即ち、アルギン酸リチウム溶液については、約0.15%以上の比較的濃厚な溶液においては、pHは8.0~8.6で濃度の増加にともないpHの増加を示すが、0.15%より濃度が減少するにもなつてpHは減少し、濃度0.013~0.0046%においてpHは6.4ではほぼ一定となる。更に濃度がそれ以下になるとpHは増加し、蒸溜水のpH6.8となる。

アルギン酸ナトリウム溶液においては、アルギン酸リチウム溶液のpHよりも低く、約0.06%以上の比較的濃厚な溶液では、pHは6.5~7.4で、濃度の増加にともないpHの増加をみるが、0.06%より濃度が減少するにつれてpHも減少し、濃度0.02%で最低値pH6.28となり、更に濃度が減少するとpHは次第に増加する。

アルギン酸カリウム溶液のpHの挙動は、約0.15%以上の濃度においては、pH6.50で、濃度が増加してもpHはほぼ一定である。濃度0.15%より濃度が低くなるにつれて、pHは次第に上昇し、濃度0.03~0.013%ではpHは6.52ではほぼ一定となる。

アルギン酸アンモニウム溶液では、前者の塩類に見られた如き傾向は見られず、水溶液は可成り酸性で、濃度が減少するにつれてpHは漸次増加し、蒸溜水のpH6.8となる。

III 考 察

高分子電解質は溶液中においては、一部或は完全にイオンに解離し、高分子イオンは平均して糸球状となり、対立イオンはこの糸球の内部及び外部に分布している。高分子電解質であるアルギン酸溶液では、陰電荷

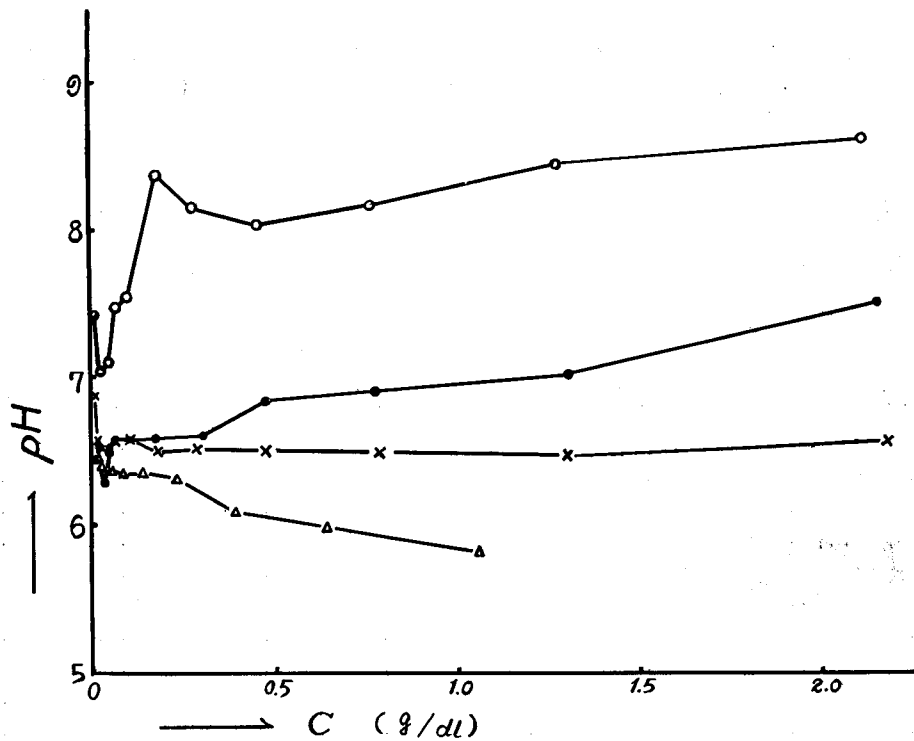


Fig. 1. pH of alginate solutions

- Li-alginate
- Na-alginate
- ×—× K-alginate
- △—△ NH₄-alginate

を有するアルギン酸イオンと、陽電荷を有する金属イオンとに解離しているが、Standinger⁶⁾の所謂ゾル領域においては、アルギン酸イオンは、その有する多数の陰電荷相互の静電的反撥力のため、伸長し、棒状に近くなっているが、濃度の増加にともない、アルギン酸イオンの周辺に引きよせられる対立イオンの数も増加し、分子反撥力は減少し、従つてアルギン酸イオンは屈撓して行き、糸毬状に発展してゆくのである。

またゲル領域においては、濃度が更に高くなると、糸毬状のアルギン酸イオンは互にからみ合い、溶液全体が網目構造を構成し、この間隙の中に対立イオンが分布している状態である。

著者は第2図に示した如きアルギン酸塩類の粘性挙動から、それら塩類が水溶液中に存在している分子の形状について、形状指数を求め、第1報において推察した。即ち、アルギン酸リチウムが、幾分と伸びた形で分散・解離しているのに反し、ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩の順に糸状分子がからみ合い、糸毬状を呈し、遂に糸毬が互にからみ合う度合が大きくなる事を知つた。従つて網目構造を構成しているゲル領域においては、その間隙に対立イオンが多数存在する。かくの如き構造におけるpHの挙動は、この網目構造の間隙をぬつて格子内を流れる電子の如く、自由に行動出来る対立イオンの数に対応するものと考えられ、濃度の増加にともなうpHの増加は、この網目構造が塩類結晶の如きイオン格子に近い構造へと発展するものと思われる。

前述の如く、水溶液中では、アルギン酸リチウムが成分と分子が伸びた形で分散・解離しているのに反し、ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩の順にその糸毬状への発展、糸毬のからみ合いの度合が大きくなるので、その網目構造の構成も強くなり、内部に存在する対立イオンの数も多くなる。従つて、アルギン酸リ

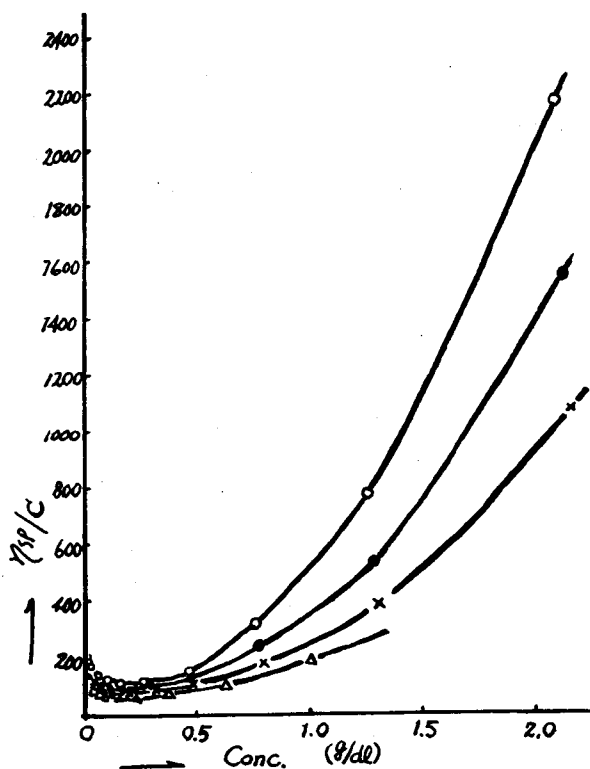


Fig. 2. Viscosity of alginate solutions at 25°C
 ○—○ Li-alginate ●—● Na-alginate
 ×—× K-alginate △—△ NH₄-alginate

酸リチウム、ナトリウム、カリウム塩の各塩類の pH は最小値を示すが、アンモニウム塩においては、かくの如き最小値は認められず、また可成りの酸性を示し、濃度の減少にともない、pH は増加している。更に 0.03~0.15% の濃度において pH は 6.35 でほぼ一定した値を示している。これは、糸毬の固くからみ合った状態が、濃度が稀薄になるにつれて、漸進的にほぐれ、溶媒中に逃散しうるアンモニウムイオンも比較的に少いためであろうと考えられる。また他のリチウム、ナトリウム、カリウム塩類は、アンモニウム塩に見られるような糸毬が最も発達し固く緊まつている状態ではないため、漸進的に糸毬がほぐれるにつれて溶媒中に逃散しうる対立イオンも比較的に多くなつていくものと思われる。

総 括

第 1 報において粘性挙動より各塩類の形状指数を求め、各塩類が水溶液中での分子の形状について論じたが、本報にては、同一のアルギン酸より同一条件にて調製したアルギン酸リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩溶液について硝子電極 pH メーターを用い pH を測定し、水溶液中における各塩類の分子の分散、解離状態をよりよく説明しうることを示唆した。

文 献

- 1) 清山哲郎 (1949-51). 工化. 52-54, 第 1 報~第 11 報.
- 2) 加藤健司 (1953). 北大水産彙報 4, 163-168.

チウム溶液は、他の塩類に比して pH は高く、漸次 pH は低くなり、アルギン酸アンモニウム溶液においては最も低く、可成りの酸性を示すものと考えられる。

各塩類溶液のゾル領域における pH の挙動は、主としてアルギン酸イオンの陰電荷によつて拘束されることなく、溶媒中への可動対立イオンの数が増加してくるので、この可動対立イオン数に対応するものと考えられる。限界濃度附近においては糸毬状の分子が最も固く緊り、多数の対立イオンが糸毬内部にまき込まれ、固定されるために、pH は低い値を示すものと考えられる。この事については、誘電恒数が影響する粘性挙動から η_{sp}/C 値の上昇度合は、アルギン酸リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩の順に、ゆるやかになり、特にアンモニウム塩においては、ほぼ一定の η_{sp}/C 値を広範囲な濃度にて示すことからもうかがわれるだろう。

濃度 0.03~0.05% では、アルギン

- 3) 高橋武雄 (1951). 日化. 72, 466.
- 4) 小黒美樹・鈴木昇 (1956). 北大水産彙報 7, 134-146.
- 5) 鈴木 昇 (1953). 同誌. 4, 69-75.
- 6) Staudiger 著. 吉岡甲子郎訳 (1946). 有機膠質化学. 56p. 東京; 東洋書館.