

酵 素 學

醫學博士

神 前 武 和

著

自序

恩師堀場信吉先生には御還曆を迎へられるに當り、慣例となつてゐた祝賀の催しを一切かたく辭退され、唯、門下生の手になる物理化學叢書の刊行のみを許された。そして私には生體觸媒に就て書く様にと慫慂された。その様な著作は私には重荷であるとは考へたが、豫て生體觸媒の主なものである酵素に就ていつかは纏めて見度いと計畫もしてゐたので、先生の學恩に謝するの念に驅られ敢て筆をとつた。従つて本書は先生の御還曆記念に捧げるものである。

酵素學では先人の名著が汗牛充棟もたゞならずである。その上敢て本書を加へるには私に多少の抱負があるからである。

酵素はあくまで生物のものである。生命現象が無生物界の現象と違ふのは酵素があるからだと言つても過言ではない。従つて疾病の解釋にも酵素の概念が導入されねばならぬのは申す迄もない。であるのにこんな意味で酵素を取扱つた書物は殆どない。私は醫學、特に内科學を専攻するものである。その立場で酵素を觀てみたのが本書である。

一方、酵素を化學的に取扱つたものはあるけれど、物

理化學、否、化學物理の立場から何故に酵素が驚く可き強力な觸媒作用を發揮するのかを一貫して取扱つた書物はない。そんな風な考へで書いて見度いと云ふのが第2の抱負である。

一般には酵素とし云へば消化酵素のものの様に思つてゐる人も少くない。酵素に就て一般的の概念を與へ、一人でも多く酵素に興味をもつて欲しいし、生物學乃至醫學の領域の人には酵素の物理化學的方面に、又、理化學領域の人には酵素の生物學的乃至醫學的方面に眼を開いて欲しいと考へた。さうすれば最近に於ける酵素學の目覺ましい進歩の成果は必ず色んな領域に於ける實地に又研究に示唆する處が少くないであらう。

こんな抱負でもつて筆を進めた。その抱負の幾分が達せられたかは、讀者の御判斷にお任せする。少くとも之迄の書物とは趣きが違つてゐると思ふ。それが良い意味とのみは私も斷言出來ない。私の淺學菲才にして獨斷に偏し、理解の届かなかつた點、誤解或は表現の拙い點等もあると思ふ。大方諸賢には御叱正を惜しまれぬ様願ひする。

廣範圍な酵素學を私一人の頭で消化し盡すことはもとより無理なのであるから、工業的應用方面の様な

私の専門から縁の遠い部面は故らに割愛した。それでも酵素學の本筋を述べるには變りないと考へたからである。

多忙な公務、研究の餘暇の業なので執筆以來思はず一日を過したが、そのため 1941 年以後の海外文献に接する機會にも恵まれた。

終始渝らぬ御激勵を賜つた恩師松尾巖先生に深甚の謝意を表しつ

昭和 23 年仲秋

神 前 武 和

目 次

總 論

第 1 章 緒 論.....1

酵素とは？ 酵素の概念の史的變遷。酵素の名稱、及、分類。

酵素の作用の特長。酵素の在り方。酵素學の現況、及、將來。

第 2 章 物質としての酵素..... 11

酵素の結晶。酵素の構造。作用簇乃至活性簇。酵素模型。擔

持簇乃至酵素蛋白の組成。酵素の分子量。レ線解析による結

晶酵素の性質。酵素の單分子層。酵素の電氣化學的性質。

第 3 章 In vitro での酵素の作用(I)

反應速度論、及、反應機構..... 41

反應速度論概説。酵素作用の反應速度論概説。Wilhelmy の

法則。中間化合物生成説。吸着説。Schütz 氏則。連鎖反應

説。衝突論。絶對反應速度論。酵素作用の機構概説。

第 4 章 In vitro での酵素の作用(II)

特異性、及、共存物質の影響..... 76

酵素作用の特異性。水素イオン濃度と酵素作用。賦活物質、

及、抑制物質。

第 5 章 In vitro での酵素の作用(III)

物理的條件の影響、合成作用.....100

酵素作用と溫度。活性化エネルギー。熱による酵素の不活性

化。輻射線と酵素作用。放射線の影響。超音波の影響。超短

波の影響。酸化還元電位と酵素作用。酵素の合成作用。

第 6 章 生體內に於ける酵素の存在.....120

酵素はどこに在るか。細胞の構造。酵素は細胞内に溶けて在

り得るか。酵素と細胞構造との結び付き方。細胞の形態學的

要素と酵素。

第 7 章 生体内に於ける酵素の作用, 及, 生物學的意義……………184

細胞内で酵素は働性であるか? 分泌酵素の細胞内に於ける状態。細胞内に於ける酵素の作用。分泌酵素の生体内に於ける作用。細胞内酵素の作用を左右する要約。非働化吸着。酵素の生物學的意義。

第 8 章 酵素の生成……………146

酵素の生成。酵素の順應。酵素の分泌。

第 9 章 酵素の病態生理學的意義……………153

疾病と酵素。酵素の診斷學的應用。抗酵素。抗元, 抗體の問題。防禦酵素。

第 10 章 酵素の研究方法……………162

材料の取扱ひ方。酵素の分離。酵素の精製。酵素の定性, 定量乃至作用の觀察方法。

各 論

第 1 章 エステラーゼ, 及, リパーゼ……………167

廣義の Esterase エステル酵素のこと。エステラーゼとリパーゼ, リパーゼの發見。エステラーゼの構造, Kraut 説。エステラーゼの活性簇。エステラーゼの特異性。エステラーゼの光學特異性。エステラーゼと水素イオン濃度。エステラーゼ作用に影響する物質。エステラーゼの合成作用。エステラーゼの分布, 及, 生物學的意義。エステラーゼの病態生理學的意義。エステラーゼの測定法。エステラーゼ作用の目安。エステラーゼ材料の調製。附, ツェラーゼの存否。

第 2 章 レシチン酵素, 及, コレステリンエステラーゼ……………198

レシチン, 及, その分解。レシターゼ A。レシターゼ B。コリンフォスファターゼ。Phosphodiesterase のこと。フォスファターゼによるレシチンの分解。コレステリンエステラー

第 3 章 コリンエステラーゼ 209

コリンエステラーゼの概念、及、歴史。コリンエステラーゼの特異性。コリンエステラーゼの至適 pH。コリンエステラーゼ作用に影響する物質。コリンエステラーゼの合成作用。コリンアセチラーゼ。アセチラーゼ。アセチラーゼの活性簇、CoA。コリンエステラーゼの分布。コリンエステラーゼの生理學的乃至病態生理學的意義。コリンエステラーゼの精製、及、測定法。

第 4 章 クロ、フィラーゼ、タンナーゼ、及、スルファターゼ 221

クロ、フィラーゼ。タンナーゼ。スルファターゼ。

第 5 章 フォスファターゼ 227

フォスファターゼ概説。フォスファターゼの活性簇と維持簇。フォスファターゼの特異性。磷酸ヂエステラーゼのこと。ピロフォスファターゼ。アデニルピロフォスファターゼ。ポリフォスファターゼ。メタフォスファターゼ。フィターゼ。フォスフォアミダーゼ。フォスファターゼの光學特異性。フォスファターゼの動力學。フォスファターゼと水素イオン濃度、フォスファターゼの4型。フォスファターゼ作用の影響物質。フォスファターゼと物理學的條件。フォスファターゼの合成作用。フォスファターゼの分布。フォスファターゼの生物學的意義。フォスファターゼの病態生理學的意義。フォスファターゼの測定法。フォスファターゼの精製法。

第 6 章 核酸酵素 252

核酸酵素概説、核酸の化學。ヌクレオシダーゼ。ヌクレオチダーゼ。ポリヌクレオチダーゼ。ヌクレオチド-N-リボシダーゼ。

第 7 章 オリガーゼ 260

含水炭素酵素序説。含水炭素酵素の特異性概説。オリガーゼ作用の目安概説。 β -h-フラクトシダーゼの特異性。 β -h-フラクトシダーゼの活性簇。 β -h-フラクトシダーゼの影響物質、及、至適 pH。 β -h-フラクトシダーゼの分布、及、意義。 β -h-フラクトシダーゼの分離、精製、作用測定。 α -グルコシダーゼの特異性。 α -グルコシダーゼの至適 pH、及、合成作用。 α -グルコシダーゼの分布、及、意義。 α -グルコシダーゼの分離、及、測定。 β -グルコシダーゼ概説。 β -グルコシダーゼとエムルシン。 β -グルコシダーゼ乃至エムルシンの特異性。 β -グルコシダーゼの活性簇、合成作用。 β -グルコシダーゼの分布、及、意義。エムルシンに含まれる β -グルコシダーゼ以外のオリガーゼ。 β -グルクロシダーゼ。 β -マルトシダーゼ。強心作用を有する配糖體の合成、分解に與る酵素。 α -ガラクトシダーゼ。 β -ガラクトシダーゼ(ラクターゼ)。 β -マンノシダーゼ。 β -チオグルコシダーゼ。

第 8 章 アミラーゼ……………290

アミラーゼ序説。澱粉、グリコゲン等の構造。アミラーゼの特異性、デキストリン、限界デキストリン。 α -アミラーゼと β -アミラーゼ。アミラーゼと pH、及、温度。アミラーゼ作用に影響する物質。澱粉の合成と Q-酵素。アミラーゼの分布、及、生理學的意義。血清、及、尿中アミラーゼと疾病。アミラーゼ作用の測定。アミラーゼの分離、精製。

第 9 章 アミラーゼ以外のポリアーゼ……………306

グルカナーゼ序説。セルラーゼ。キチナーゼ。フラクタナーゼ。チターゼ序説。キシラナーゼ。アラバナナーゼ。マンナナーゼ。ペクチナーゼ。含水炭素の消化。ヒアルロニダーゼ。

第 10 章 アミダーゼ……………317

アミダーゼ概説。ウレアーゼ概説、及、作用機轉。ウレアー

ゼの化學的本態。ウレアーゼ作用と pH, 影響物質。ウレアーゼの合成作用。ウレアーゼの分布。ウレアーゼの毒性, 及, アンチウレアーゼ。アスパラギナーゼ。アスパルターゼ。グルタミナーゼ。アルギナーゼ概説, 及, その特異性。アルギナーゼと Mn 。アルギナーゼ作用の機作, 及, 影響物質。アルギナーゼの分布, 及, 意義。ヒスチダーゼ。ヒストチーム。

第 11 章 ペプチダーゼ……………337

プロテアーゼ總説。ヘプチダーゼ概説。チペプチダーゼ。グリシルグリシンチペプチダーゼ。*D*-ロイシルグリシンペプチダーゼ。アミノペプチダーゼ。アミノロイシルペプチダーゼ。カルボキシペプチダーゼ。プロリナーゼ。プロリダーゼ。デヒドロペプチダーゼ。その他のペプチダーゼ。

第 12 章 ペプシン……………353

蛋白酵素總説。ペプシン序説。ペプシンの化學的本態。ペプシン作用の特異性。ペプシン作用の機作。ペプシンと水素イオン。ペプシノゲンの賦活。ペプシン作用の賦活, 及, 抑制。ペプシン作用と物理學的條件。ペプシンの合成作用。ペプシンと他の酵素。ペプシンの生体内分布。

第 13 章 トリプシン……………368

トリプシン概説。トリプシンの化學的本態。トリプシン作用の特異性。トリプシン作用の機作。トリプシンと水素イオン。トリプシンの賦活, 及, 抑制。物理學的條件とトリプシン。トリプシンの合成作用。トリプシンの凝血作用。トリプシンのエステラーゼ作用。トリプシンと他の酵素。トリプシンの生体内分布。トリプシンの腸管内作用。トリプシンと疾病。

第 14 章 カテプシン……………386

カテプシン概説。カテプシンの化學的本態。カテプシン作用の特異性。カテプシン作用の機作。カテプシンと水素イオン。

カタブシン作用の賦活、及、抑制。カタブシンと他の酵素。
カタブシンの合成作用。カタブシンの分布、及、組織内に於ける状態。生体内に於けるカタブシンの意義。血清カタブシン指標(或は血清カタブシン作用抑制能)。カタブシンと組織内蛋白代謝。カタブシンと胃潰瘍の成因。悪性腫瘍とカタブシン。

第 15 章 凝乳酵素 407

第 16 章 凝血酵素 410

血液の凝固。フィブリン、及、フィブリノゲン。トロンビン、及、プロトロンビン。プロトロンビンの賦活。トロンビン作用の特長。

第 17 章 生体内酸化還元概説 417

生体内酸化序説。酸化還元概念。生体内酸化。生体内酸化の觸媒。細胞呼吸。解糖作用。醗酵。Pasteur-Meyerhof 反應。含水炭素の分解。脂肪酸の分解。アミノ酸の分解。

第 18 章 生体内酸化還元機構 436

生体内酸化の熱力學的考察。生体内酸化の反應速度論的考察。基質の活性化。酸素の活性化。傳達系序説。コデヒドラーゼ。黃色酵素。C₄2 カルボン酸系。枸橼酸環。機能の充分明かでない傳達系。遊離基生成説。生体内酸化に關與する酵素の種類、及、その系統づけ。

第 19 章 生体内酸化還元意義 480

生体内酸化の生理學的意義。生体内酸化の病態生理學的意義。
生体内酸化の工業的意義。

第 20 章 ボルフィリンを活性簇とする酵素 486

ボルフィリン、及、金屬ボルフィリン。Warburg 呼吸酵素。インドフェノラーゼ、チトクロームC オキシダーゼと Warburg 呼吸酵素。インドフェノラーゼの特長、及、分布。チ

トクローム概説。チトクローム c。チトクローム b。チトクローム a。ペルオキシダーゼ序説。ペルオキシダーゼの化学的本態。ペルオキシダーゼの特長。ペルオキシダーゼの分布、及、意義。ペルオキシダーゼの測定。カタラーゼ概説、及、その化学的本態。カタラーゼの作用機轉、及、動力學。カタラーゼ作用の物理的化學的條件による影響。カタラーゼの分布。カタラーゼの生物學的意義。カタラーゼ作用の目安。組織内ポルフィリン體と酸化還元酵素。

第 21 章 銅を活性簇とする酵素—ポリフェノラーゼ……………528

ポリフェノラーゼ概説。p-Polyphenolase, o-Polyphenolase, 及, Laccase。ポリフェノラーゼと銅。ポリフェノラーゼの化学的、物理的條件による影響。ポリフェノラーゼの分布、及、意義。ポリフェノラーゼの測定法。

第 22 章 モノフェノラーゼ……………540

モノフェノラーゼ概説。モノフェノラーゼとポリフェノラーゼの區別。モノフェノラーゼの抑制物質、分布、及、意義。

第 23 章 ビリヂンヌクレオチッドを活性簇とする酵素……………545

ビリヂンヌクレオチッドを活性簇とする酵素序説。コデヒドラーゼの化学。コデヒドラーゼの作用機轉。コデヒドラーゼ作用の觀察方法。デヒドラーゼの活性簇としてのコデヒドラーゼ、及、擔持簇。ビリヂンヌクレオチッドを活性簇とするデヒドラーゼの特異性。ビリヂンヌクレオチッドを活性簇とする酵素の化学的條件による影響。ビリヂンヌクレオチッドを活性簇とする酵素の分布、及、意義。脱水素酵素作用の觀察方法。

第 24 章 アロクザチンを活性簇に含む酵素—黃色酵素……………565

黃色酵素序説。ルミノフラビン。リボフラビン。リボフラビン磷酸エステル。リボフラビンアデニンヂヌクレオチッド。黃色酵素の活性簇としてのアロクザチンヌクレオチッド。舊黃

色酵素。デアフォーラーゼ。Haas 酵素。Corran-Green 酵素。
 D-アミノ酸オキシダーゼ。附、L-アミノ酸の酸化。附、プロリ
 ンオキシヒドラーゼ。キサントニンオキシダーゼ、Schardinger
 酵素。葡萄糖オキシヒドラーゼ。フマル酸ヒドラーゼ。

第 25 章 アノイリン化合物を活性簇とする酵素……………584

アノイリン化合物を活性簇とする酵素總説。カルボキシラー
 ゼ。焦性葡萄糖デヒドラーゼ。焦性葡萄糖以外の脂肪酸の脱
 炭酸、及、 CO_2 固定に與る酵素。焦性葡萄糖と他の脂肪酸と
 の縮合に與る酵素。

第 26 章 ピリドキシン B_6 を活性簇に含む酵素……………596

アミノカルボキシラーゼ。アミノフェラーゼ。

第 27 章 脱水素酵素……………604

Anaerodehydrase のこと。単一アンアエロデヒドラーゼ總説。
 琥珀酸脱水素酵素。 α -グリセロ磷酸脱水素酵素。 α -オキシグ
 ルタル酸脱水素酵素。乳酸脱水素酵素。コリン脱水素酵素。
 複合アンアエロデヒドラーゼ。Aerodehydrase、特に Oxhy-
 drase のこと。HCN で抑制される Oxhydrase 總説。ウリ
 カーゼ。ヒスタミナーゼ。アスコルビン酸オキシダーゼ。デ
 オキシマレイン酸オキシダーゼ。HCN で抑制されぬ Oxhy-
 drase 總説。蓆酸オキシダーゼ。チラミナーゼ。

第 28 章 ムターゼ……………619

ムターゼ序説。アルデヒドムターゼ。グリオキザラーゼ。

第 29 章 ヒドラーゼ……………623

ヒドロゲナーゼ。還元酵素。

第 30 章 酸化還元補助酵素(I) リアーゼ……………625

酸化還元補助酵素總説。水素リアーゼ。フマラーゼ。アコニ
 ターゼ。エノラーゼ。アルドラーゼ。カルボリガーゼ。グリ
 コゲンフォスホリラーゼ。

第 31 章	酸化還元補助酵素(II) フェラーゼ, イソメラーゼ	637
	フォスフォフェラーゼ。燐6炭糖イソメラーゼ。燐グリセリン酸ムターゼ。燐グルコムターゼ。乳酸ラセマーゼ。	
第 32 章	炭酸脱水酵素	643
	炭酸脱水酵素序説。炭酸脱水酵素の化學的本態。炭酸脱水酵素作用の特長。炭酸脱水酵素の測定法, 及, 單位。炭酸脱水酵素の分布, 及, 意義。	
第 33 章	ルシフェラーゼ	651
	ルシフェラーゼ概説。ルシフェリンのこと。ルシフェリンの酸化, 及, 發光の機轉。ルシフェラーゼの化學的本態。ルシフェラーゼ作用の特長。ルシフェラーゼ作用と呼吸, 光呼吸。	
第 34 章	金屬ポルフィリン酵素	656
	血色素の分解に關する先人の業績, 及, その批判。組織内金屬ポルフィリンの分解に關する先人の業績。金屬ポルフィリン酵素の提唱。	
第 35 章	光合成に關與する酵素	662
	光合成概説。光合成の觀察方法。光合成と葉綠素。Blackman 反應。Ruben 因子と觸媒 A。光合成に於ける酸素生成とカタラーゼ。光合成と酸素の供給。光合成の機構に關する學說。	
索 引		669

酵 素 學

總 論

第 1 章 緒 論

生物でのみ見られ、無生物では見られない現象、即、それ故に生物を無生物から區別する現象、總括して生命現象と稱せられる現象を觀察し、それ等現象の間に存在する關係を見出して法則を樹立し、生命現象をこの意味で理解し豫知せんとするのが生物學の使命である。生命現象を呈する生物が有すると目せられる生命そのものの總ての假定を排除した本質の何であるかは形而上學の問題であつて、生物學では生命の本質、從つて生命現象の根源は問題外にある。醫學は疾病の治療を目的とし、その爲に健康な人體に於ける生命現象及疾病を有する人體で見られる生命現象を理解し、又、それ等正常及病態時に於ける現象間の關係を見出さねばならぬ。

生命現象の主なものとは新陳代謝、運動、被刺激性、生長及生殖であるが、之等の現象を化學の立場から觀るとき、之等は總て廣い意味での新陳代謝、即、食物として種々の物質を攝取しそれ等を體內で變化し、一定の物質を老廢物質として體外に放出する現象の結果であるとも考へられる。體內で行はれる物質の變化は極めて多種多様であるが、殆どその總ては生體內で見られる様な溫度その他の物理的條件の下では無生物界では再現し得ない。無生物では起らない様な化學反應が生物で容易に行はれることの最も重要な條件、即、要因が酵素の存在である。酵素學の對象は酵素であつて、酵素の物理學的乃至化學的性質、その作用、存在の状態、及、その意義を明かにするのが酵素學の使命である。從つて生物學及醫學に於て重要な地位を占めることは

申す迄もない。

酵素とは？ 酵素とは生体内に存在し、或は生體から產生された觸媒、即、生體觸媒で、膠質のデメンションをもつた高分子のものと定義されてゐる。

觸媒とは少量で一定の化學反應を生起させ或は反應速度を變化させ又反應を一定の方向に進行させる物質で、而もそれ自身は該反應に量論的に關與しない、即、反應の始めと終りの總決算をしてみると全く反應の埒外にあるものを云ふ。

蔗糖の水溶液はその儘放置しても全く變化しないが、少量の酸が存在すると容易に分解し葡萄糖と果糖を生ずる。過酸化水素の水溶液はその儘でも徐徐に分解し水と酸素とになるが、白金ゾルの少量を加へると活潑に分解して酸素が発生する。而も酸或は白金ゾルは反應の前後で全く變化してゐない。之等の場合の酸或は白金ゾルは觸媒である。蔗糖水溶液に少量のサッカラーゼなる酵素を加へると酸を加へた場合よりも遙かに容易に分解が行はれる。過酸化水素溶液にカタラーゼなる酵素を加へても同様に極めて活潑な酸素の発生が見られる。而もサッカラーゼ或はカタラーゼは蔗糖或は過酸化水素の分解と云ふ反應式には介入して居ない。酵素は觸媒であるが無生物界の觸媒である酸或は白金ゾルに比し遙かに強力な觸媒である。

觸媒は力ではなく物質である。熱、光の様なエネルギーも反應速度を變化させるがそれは觸媒でもなく又酵素でもない。況して生命力等と云つたものが酵素の屬性でないことは勿論である。熱、光等のエネルギーは熱力學的に化學平衡を移動させその結果反應速度が變化するのであるが、觸媒乃至酵素はある反應を生起させ又一定の方向に進行させると云うても、それは決して平衡を移動させる譯ではない。あくまで熱力學的に可能である範圍内で起り得べき反應を起り易くさせるものである。反應速度を變化させる丈である。従つて可逆反應に於ては熱力學的條件の如何によつて同一酵素が或は正反應

を促進し或は逆反應を促進する可きである。例之、蛋白酵素であるペプシンは通常蛋白を分解するが、ある條件ではポリペプチッドから蛋白を合成すると云つた如く。

觸媒は反應に量論的に關與しないと云うても、反應過程の間に反應に關與しない譯ではない。否、反應物質とある種の結合物を作ることは觸媒の必要不可欠な前提とされてゐる。酵素に就ても同様であつて酵素が反應物質と結合し反應の進行を容易ならしめるのである。

酵素は膠質のヂメンションを有する高分子物質である。従つてビタミン、ホルモン等の様な低分子物質は生體觸媒ではあるが酵素ではない。現在迄の成績では酵素は活性簇をもつた蛋白である。活性簇はそれ以外の蛋白部分と主原子價で結合してゐることもあり、副原子價で結合してゐることもある、又、緊密に結合してゐて酵素分子から分離し得ないものから極めて緩く結合してゐて容易に離し得るもの迄色々ある。

酵素の概念の史的變遷

酵素がこの様に定義される迄には歴史的に多くの變遷を経て居る。次に酵素なる概念の發展の歴史を觸媒なる概念の發展の歴史と平行して回顧してみる。

酒は古代から人類に知られ、醗酵の際の最も著しい變化は瓦斯發生であるので、醗酵は『泡立つ』と云ふ意味の *fermentatio* で呼ばれ、一時は石灰石に酸を注いで起る變化等も *fermentatio* と呼ばれて居たが、Paracelsus の時代には生物の現象に限定され、醗酵に於ける酵母の如く有機物質の變化を招來する不可思議なものを *fermentum* 酵素と考へて居た。當時化學の先驅である鍊金術者は少量ですべての卑金屬を貴金屬に變化させる *Lapis philosophorum* 哲學者の石の存在を信じ之の追求に努力して居たが、ときに *fermentum* が *Lapis philosophorum* の代名詞であつたこともある。

Valerius Cordus (1552 年) は硫酸の存在で酒精がエーテルに變化するのを認めたが、Parmentier (1781 年) が澱粉の酸による糖化を、Scheele (1792 年) が酸、ア

ルカリによるエステル化及鹼化を認め、殊に Clément 及 Desormes (1806 年)¹⁾ が鉛室法で硫酸の生成される際になくてはならぬ NO は反応の後で元の鹽に回収されることを明かにし、Kirchhoff²⁾ (1812 年) も澱粉の糖化を起す酸は反応によつて變化しないことを認め、又、Lavoisier (1789 年) が發酵は糖が酒精と炭酸とに分解する反應で酵母自身は變化に介入して居ないことを明かにするに到り、反應に介入しないで反應を起す物質の概念が生れて來た。

この概念を強調しその後の發展をみちびいたのは Sir Humphray Davy である。氏³⁾ は 1817 年赤熱した白金線を水素の様な燃焼する氣體と酸素との混合氣體内に入れると直ちに水素と酸素は化合し水を生ずるが、赤熱白金線の温度は白金なしで水素を燃焼させる温度よりも遙かに低く、又、反應終了後白金は少しも變化せず、何回でも繰返し使用出来ると發表した。Thénard⁴⁾ (1818 年) は過酸化水素は白金の存在で分解されるが、更に他の金屬によつても、又、フィブリンによつても活潑に分解されるのを見た。Dulong 及 Thénard⁵⁾ (1823 年) は水素酸素の化合も白金のみならず他の金屬によつても行はれるのを認めた。Döbereiner⁶⁾ は白金黒が存在すると酒精が常温で醋酸に變化し (1820 年)、又、白金海绵が存在すると常温で酸素水素の化合の行はれるのを認めた。Faraday⁷⁾ (1834 年) は白金による過酸化水素の分解は白金表面の物理的性質に關係し、表面の平滑であるよりも粗糙である方が分解が遙かに旺んであるのを知つた。

Mitscherlich⁸⁾ (1833 年) は酒精が硫酸によつてエーテルに變化する反應を検べ、硫酸は少量でもよく、又、反應に介入しないことを確め、この反應の如く唯存在するだけでそれ自身變化しない補助物質(硫酸)によつて起る反應を接觸反應 Kontaktreaktion

1) Clément, Desormes: Ann. Chim., **59** (1806) 329.

2) Kirchhoff: Schweiggers Journ., **4** (1812) 168.

3) H. Davy: Philos. Trans. Roy. Soc. London, **107** (1817) 77.

4) Thénard: Ann. Chim. Physique(2), **9** (1818) 51, 94, 314.

5) Dulong, Thénard: Ann. Chim. Physique(2), **23** (1823) 440, **24** (1823) 380.

6) Döbereiner: Schweiggers Journ., **34** (1822) 91, **35** (1823) 321.

7) Faraday: Pogg. Ann., **33** (1834) 149.

8) Mitscherlich: Pogg. Ann., **31** (1834) 273.