

## 第五節 Histon

有核血球, 膿球, 胸腺, 豚辜丸, 淋巴腺, 若くは或種の魚類の不熟精蟲より析出したる滴性の蛋白質にして安門鹽の存在に於て安門によりて沈澱し酸に良く溶解す。これらの點は球素と全く反對なり。Histon は獨立して存在することなく概して核酸と結合して細胞内に存在し之より稀薄なる硫酸によりて浸出せらる。Histon は一般に Diamino-酸に富みその量 20—30 % に達するも Protamin の如く多量ならず。約 17—19 % の窒素を含有し硫黄はその或者には存在すれども他の者には缺如す。Histon の性狀はその種類により一様ならずと雖も概ね左の如き通有なる性質を有す, その内滴性は常存の性狀なり。

1. 鹽基の性狀を有し, 溶液に少しく安門を加ふれば沈澱す, 然れども溶液が多量の安門鹽を含有せざる時は過剰の安門に溶解す。

2. 鹽類を含まざる中性溶液は煮沸に際し凝固せず。多量に鹽類を溶存する時は初めて煮沸によりて沈澱す。この沈澱は蛋白質又は球素の凝固と異なり反應を酸性に變すれば溶解し, 後滴にて中和するも大部は尙溶存す, ここに於て溶液を煮沸するか若くは安門を加ふれば再び沈澱す。

3. 強硝酸を加ふれば常溫に於て沈澱を生ず, これを煮沸すれば溶解し, 冷却すれば再び析出す, この性狀は能く Proteose に類似す。

4. 中性反應に於て類滴體試薬により完全に沈澱す (Albumin,

Globulin等は酸性にあらざれば沈澱することなし), 故に磷-Wolfram-酸曹達, Molybden-酸曹達, Picrin-酸曹達, 黄色血滴鹽等をその溶液に加ふれば沈澱を發生す, 然れどもこれらの沈澱は滴に溶解す。 (Protamin は滴性反應に於ても類滴體試薬により沈澱す)。

5. Histon の中性若くは微弱滴性溶液に鹽分の含有少なる卵蛋白素, 乾酪素, 血清蛋白素等を加ふれば沈澱を生ず。これ恐らく陽性の Histon-陽-Ion が陰性の蛋白質-Ion と合して沈澱を發生するものならむ。

6. 色彩反應 Histon は一般に蛋白質色彩反應を呈すれども Millon の反應及び硫化鉛反應は甚だ微弱なり。

7. Histon は水解に際し普通の蛋白質に於けるが如く諸種の Monoamino-酸を發生す, 之れ Protamin と相違する所なり。例へば Thymushiston より Leucin 11.8, Alanin 3.46, Glycocoll 0.5, Prolin 1.46, Phenylalanin 2.2, Tyrosin 5.2, Glutamin-酸 0.53 % を得らるるが如し。

上記の反應にて明なるが如く Histon の性狀は一部は凝固性蛋白質に類似し, 一部は Protamin に, 一部は Proteose に相似たり。

Histon は Pepsin により消化せらるれば Histopecton を生ず, 此物は多量の Arginin (全窒素量の約 25 %) を含有するも, Protamin と異なり中性又は安門性溶液に於て蛋白質と沈澱を發生せず但し中性反應に於て Picrin-酸-Natrium によりて沈澱す。

## 1. 胸腺-Histon Thymushiston

胸腺細胞の核中に含有せらるる一種の Histon なり、比較的多量の Diamino-酸を含有し。Arginin は 15.5%，Lysin は 6.9% に上る、Histidin は 1.5% に過ぎず。

### 2. Globin

Hemochromogen と結合して Hemoglobin を形成する一種の Histon なり、これを水解するに他の Histon と異なり、Arginin を生ずるこゝ少なく (5.2%) Histidin に富む (20.96%)。性状は一般 Histon に於けるもの大差なし、溶液は左旋性を有し、弱醋酸反應に於てその比旋約 54.2 なり。

### 3. 魚類の精蟲より得られたる Histon

大口魚よりは Gadushiston, *Lota vulgaris* よりは Lotahiston, 海膽よりは Arbacin を得。

哺乳動物の精蟲内には Histon も、又 Protamin も存在せず。

## 第六節 Protamin

或種魚類の成熟したる精蟲中に核酸と結合して存在する鹼性の蛋白質にしてその分子量小に、比較的簡單なる化合物なり。他の蛋白質と異なり Monoamino-酸を含むこと甚だ少なく、大部分は Diamino-酸殊に Arginin より成り Arginin の量は 80% 以上に達す、従て窒素の含有量大にして約 25—30% の窒素あり。硫黄及び磷を含まず又糖質簇を缺く。多くは芳香簇を含まず。

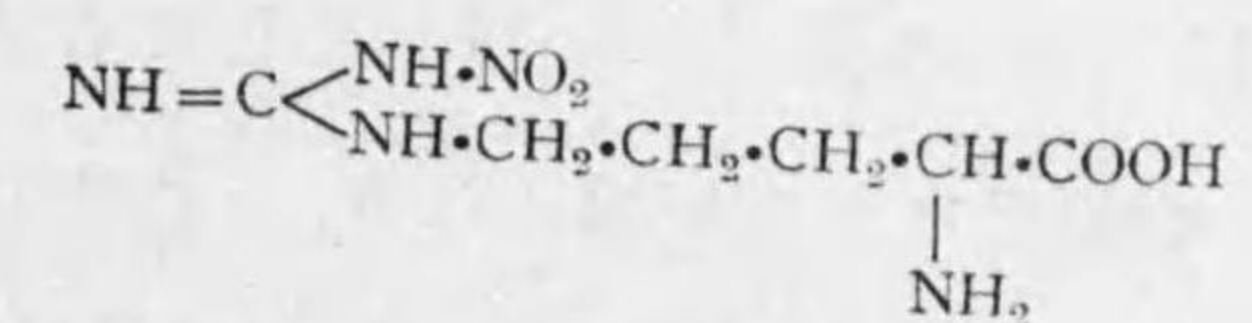
Protamin を製成するには魚類の精蟲を稀薄なる硫酸と共に振盪して Protamin を硫酸鹽として溶解せしめたる後 Alcohol を加へて之を沈澱せしめ、更に此沈澱を水に溶解して Pikrin-酸を加へ Pikrin-酸鹽とし沈澱せしむ。Pikrin-酸鹽を Aceton 内にて硫酸を以て溶解する時は Pikrin-酸は Aceton に溶解し Protamin-硫酸鹽

を得べし。

Protamin 中に含有せらるる Monoamino-酸は Alanin, Valin, Serin, Prolin の四種にして或特種の Protamin には Tyrosin を含むものあり。Diamino-酸は多くの Protamin にありては Arginin に限るも或種の Protamin 中には Lysin 及び Histidin を多量に含有するものあり。

Kossel に從へば Protamin の組成は鹽基二分子に對し一分子の Monoamino-酸を含有するものの如く Protamin を Trypsin にて消化したる時發生する Proton は Diarginylserin, Diarginylprolin, Diarginylalanin, Diarginylvalin 等よりなるといふ、尙若し Arginin, Histidin, Lysin, Monoamino-酸を夫々 a, h, l, m にて表はせば通常の Protamin は  $a_2m$ ; Sturin は  $(a, h, l)_2m$  の如き組成を有すべしといふ。(Kossel<sup>1</sup>)

Kossel<sup>2</sup> は Clupein なる Protamin に氷冷下に發煙硫酸及硝酸を作用せしめて白色不溶解性の Nitroclupein を得たり。此者は水解に當り Nitro-簇を Guanidin 分の Amino-N に附着したる Arginin-誘導體



を發生す故に Clupein 分子内に於て Guanidin 分の Amino-簇は遊離して存在し Peptid-結合には與からざるものの如し。

その一般性状は左の如し。

1 Kossel: Z. physiol. Chem. 88. 2. Kossel: Z. physiol. Chem. 72, 75, 1911; 76, 81, 1912.

1. Protamin は水に溶解し強滴性を呈す, Alcohol 及び Ether には溶解せず. 溶液は熱するも凝固することなく又變性することなし種々の酸と鹽を生成す, その硝酸鹽及び鹽酸鹽は水に容易く溶解するも硫酸鹽は溶解度小なり.

2. Protamin は安門より強き鹽基なるを以て其溶液に安門を加ふるも沈澱せず(これHiston と異なる處なり).

3. 類滴體試薬には中性, 酸性, 滴性等凡ての反應に於て沈澱す(普通の蛋白質は酸性反應, Histon は中性反應に於て沈澱し得るのみ).

4. 食鹽, 硫酸安門等の中性鹽にて多少沈澱を發生す.

5. 滴を加へざるもよく Biuret 反應を呈す. 新たに沈澱したる水酸化銅は Protamin 溶液に溶解して紫色を呈し, これを蒸發して濃厚となし酒精を加ふれば紫色の沈澱を生ず.

6. 多くの Protamin は Millon の反應及び Hopkins-Cole の反應を缺く(これ芳香簇を缺如せる爲なり).

7. 遊離 Protamin 溶液若くは弱安門性硫酸 Protamin に普通の蛋白質溶液を加ふれば不溶解性の沈澱を發生す. 之れ弱滴性反應に於て普通の蛋白質は Anion として存在するに反し Protamin は Cation として止まるが爲めなり. Protamin が Casein, 血清-Albumin 等と形成したる鹽は Globulin の如き性状を有し水に溶解せざるも稀薄なる鹽溶液並びに稀薄なる苛性曹達液に溶解す.

8. 酵素の作用. Pepsin は Protamin に作用せず, Trypsin は Protamin に作用してこれを Proton に變ず, 後者はその溶液より

中性鹽類によりて沈澱することなく, 酸性反應に於て類滴體試薬により沈澱せらる, 恐らく Proteose 若くは Pepton に類似せるものならむ. Trypsin によりて更に Amino-酸に分解せらる. 純粹なる Erepsin は之を分解せず.

#### 1. Salmin

鮭より得らる,  $[\alpha]_D = 80.8^\circ$ , Arginin 10 分子, Serin 2 分子, Prolin 2 分子, Valin 1 分子よりなるものの如し. 水解するに Arginin 87.4 %, Prolin 11 %, Serin 7.8 %, Valin 4.3 %を生ず.

#### 2. Clupein

鯡より得らる,  $[\alpha]_D = 83.5^\circ$ , 水解すれば Arginin 16 分子, Prolin 4 分子, Valin 2 分子, Serin 1 分子, Alanin 1 分子なる Arginin の含量は 82.2 %.

#### 3. Scombrin

鯖(サバ)より得らる,  $[\alpha]_D = -72^\circ$ , 水解すれば Arginin 87 %, その他 Alanin 及び Prolin を得べし.

#### 4. Cyprinin

鯉より得らる,  $\alpha$ -Cyprinin 及び  $\beta$ -Cyprinin の二種あるものの如し, 然れども共にその研究未だ充分ならず.  $\beta$ -Cyprinin は Tyrosin を含有するを以て明かに Millon の反應を呈するも  $\alpha$ -Cyprinin は Tyrosin を含有せざるを以て殆んどこれを缺く. その外  $\alpha$ -Cyprinin は Lysin に富み Arginin に乏しきに反し  $\beta$ -Cyprinin は Arginin を含むこと多く Lysin を有する事少なきを以て兩者の別ます. これを水解するに  $\alpha$ -Cyprinin に於ては 4.9 %の Arginin, 28.8 %の Lysin を生ずるの外, 少量の Valin を得べく,  $\beta$ -Cyprinin に於ては總窒素の 28 %に相當する Arginin-窒素, 6.6 %に相當する Lysin-窒素, 1.5 %に相當する Tyrosin-窒素の含有せらるるを知るべし.

#### 5. Sturin

鱒魚(テウザメ)より得らる,  $[\alpha]_D = -59.4^\circ$ , Histidin を多量に含有し従て

Diazo-反應を呈す。水解すれば Arginin 58.2%, Lysin 12%, Histidin 12.9% その他 Alanin 及び Leucin の二種の Monoamino-酸を得べし。

#### 6. Cyclopterin

Cyclopterus (雨虎 Seehase) より得らる、Tyrosin を多量に含有し Millon の反應著明なり。水解すれば Arginin 62.5%, Tyrosin 8% を得べし。

#### 7. Limandin

マコカレイ より得らる。Millon の反應なく又硝酸銀によりて沈澱せず。

### 第七節 硬蛋白質 Skleroprotein

硬蛋白質とは動物組織の基質に限りて存在し、身體及び臓器の支柱材及び被包質の主成分をなせる蛋白質なり。その性状稍普通蛋白質と異なり一般に堅固性若くは弾力性に富み、溶解性少なく、化學試薬に對する抵抗力大なり。

硬蛋白質は炭素、酸素、水素、窒素及び硫素を含有し殆んど全く Monoamino-酸より構成せらるる一種の蛋白質にしてその多くのものは多量の Glycocoll を含有す、その他一般蛋白質に對する色彩反應を呈す。

#### 1. 角素 Keratin

角素は上皮、毛髮、爪等の角質組織に含有せらるる一種の硬蛋白質にして鳥の羽、獸の角等も亦角素より成る。

角素は水に溶解せざるのみならず化學的試薬に對し一般に抵抗力甚だ強し、苛性曹達液も稀薄なる時はこれを溶解せしむること能はず、10%の濃度に於て煮沸する時初めてこれを分解す。硫化鹵又は硫化土鹵の溶液に容易く溶解す。角素は又消化

酵素及細菌酵素の爲めに變化せらるる事なし。かく酵素に對し抵抗力大なるは特殊失水環を分子中に有するが爲なるべく Sary<sup>1</sup> は之を臭素及氷醋酸にて處理する時は溶解性及消化性を帶ぶるに至り同時に Carbonyl の反應を失ふは失水環が開放せられたる爲なりとせり。角素は Cystin を含むこと甚だ大にしてその量人髮中には約 14% に達す、他の角素も 2—8% の Cystin を含有す。人體内に合成し得ざる生機的主要なる Cystin が毛髮及皮膚等より廢棄せらるるは奇なりといふべし。その他角素中に多量の Leucin 及び Glutamin-酸存在し、Tyrosin の含量も亦比較的多し。

同じく角素と稱するも各種角素はその本質に於て異なるものの如く、これを構成する Amino-酸の量に各差あり、即ち同一動物の毛髮は角爪よりも Cystin を含有すること多く、Phenylalanin を缺き、3—4% の Glycocoll を含む、これに反し、角爪は Glycocoll を含むこと極めて少なく、且つ 2—3% の Phenylalanin を含有す。

角素は Molisch の反應を除くの外、凡ての蛋白質色彩反應を現はし、殊に Xanthoprotein-反應、Millon の反應及び硫化鉛反應を呈すること著明なり。

Keratin を製するには細碎したる角質を先づ熱湯にて處理したる後稀酸、Pepsin-鹽酸、鹵性 Trypsin 液等を順次之に作用せしめ、終りに水、Alcohol, Ether にて處理するにあり。

角素は皮膚等に於て動物體を細菌の侵害に對し防禦す。

#### 2. 弾力素 Elastin

弾力素は腱、血管壁等弾力性組織の特殊成分を成せる一

<sup>1</sup> Sary: Z. physiol. Chem. 136, 160, 1924; 144, 147, 1925.

種の硬蛋白質なり。化學的試薬に對し比較的大なる抵抗力を有する點に於て角素に類似するも、これと異なり硫黄を含有すること甚だ微量なり。

彈力素は水, Alcohol, Ether に溶解せず酸若くは鹼溶液に膨脹せず, 化學的試薬に對する抵抗力甚だ大にして1%の苛性加里液と加熱せらるるも若くは室溫に於て5%鹽酸を以て處理せらるるも何等の變化を受くることなし, 又常溫に於ては濃厚なる苛性加里及び濃硫酸に對して大なる抵抗力を有す。然れどもこれを硝酸及び鹽酸と共に加熱すれば容易に溶解せらるべく又 Pepsin-鹽酸及び Trypsin によりて消化せられて Elastose 及 Elastin-pepton を形成し溶解す。

彈力素は Xanthoprotein-反應及び Millon の反應を呈す。水解産物中主として存在するは Glycin (25%以上) 及び Leucin (20%以上) にして Glutamin-酸, Diamino-酸及び Tyrosin を含有すること極めて少なく又全く Tryptophan 及 Asparagin-酸を缺如す。膠原と異なり Arginin 及 Lysin 少なし。

### 3. 膠原 Kollagen

膠原は結締組織纖維の主成分をなせる一種の硬蛋白質にして腱, 靱帶, 骨, 軟骨, 皮膚, 筋膜中にその有機主成分として存在す。脊椎動物以外には之を缺如するものの如し。

膠原は水, 鹽溶液, 稀薄なる酸及び鹼に溶解せず, 稀薄なる酸及び鹼によりて膨大し, 鞣酸, 鹽化鐵又は昇汞の溶液に遇ひて收縮す。收縮したる膠原は腐敗を受け難きを以て革匠は鞣酸を用ゐて革類を收縮せしめたる後これを使用す。

膠原は Pepsin-鹽酸によりて容易に消化せらるるも Trypsin によりては殆んど變化を蒙ることなし, 故に組織學上この性狀を利用して結組織原纖維と彈力纖維とを鑑別することを得べし, 然れども豫め酸を以て膨脹せしむる時は膠原も能く Trypsin によりて消化せらるるに至る。

膠原を高壓下に水と共に加熱するか又は酸と共に煮沸する時は漸次溶解して膠に變ず, これ恐らく水解の第一歩なるべし。

### 膠 Glutin

膠は一般蛋白質に比し硫黄を含むこと少なく僅に 0.25—0.5% に過ぎず, 而かもこの硫黄は鹼を以て煮沸するも分離せられざるものなり。

膠は無色粉末若くは薄片として製出するを得。冷水には單に膨脹するのみにして溶解すること少なしと雖も, これを加熱すれば溶解して透明なる液に變ず, 溶液は放冷して 20° に達すれば凝固して塊となり, これを温めて 25° に至らしむれば再び溶解す, 尤もこれらの溶解及び凝固點は鹽類の存在に影響を蒙ること大なり(例へば硫酸鹽, 枸橼酸鹽, 醋酸鹽及 Glycerin 等は凝固點を高め鹽化物, 臭化物, Alcohol 及び尿素等は之を低下せしむ)。膠の水溶液を長時間煮沸する時は溶解性の Semiglucin 及び Hemicollin に變化するを以てこれを放冷するも最早凝固せざるに至る。又膠を重-Chrom-酸鹽と混合して日光に曝露せしむれば水を以て煮沸するも再び溶解せざるものに變化す。

膠の純粹のものは結晶性にして (Bradford<sup>1)</sup> 水にとけ難く沸湯に

<sup>1</sup> Bradford: Nature 111, 20, 1923.

も溶解することすくなしと雖も其等電點なる pH=4.6 の兩側にては水に對する溶解度急に増加す。稀薄鹽酸に溶解す。

膠の溶液は偏光面を左旋す。煮沸、酸、醋酸鉛、硝酸銀、硫酸銅、明礬等によりて沈澱せず、鹽化白金、鹽化金、第一鹽化錫によりて沈澱す、この沈澱は加熱に際し溶解し、冷却すれば析出す、その他酸性液より昇汞によりて沈澱し、又類滴體試薬によりて沈澱す、鹽類の存在に於ては酒精も亦これを沈澱せしむるを得。色彩反應中 Biuret-反應は著明なるも Molisch の反應及び Xanthoprotein-反應は微弱にして Hopkins-Cole の反應及び Millon の反應は全然缺如せり。

Pepsin-鹽酸或は Trypsin を以て消化する時は Proteose 及び Pepton に變ずるも、これより Trypsin によりて更に結晶性分解物に變化することは甚だ困難にして Erepsin を俟つて初めて完全に分解す。膠より生ずる Proteose を Gelatose と稱す。

水解産物中全く Tyrosin, Cystin, 及び Tryptophan を缺如し、彈力素に亞ぎ多量の Glycocoll (16% に達す) を含む、その他 Prolin 及び Oxyprolin を多量に抱有す。Elastin と異なり Arginin 及 Lysin 等鹽基性-N を含むこと大にして約總窒素の  $\frac{1}{3}$  に達す。

#### 4. Reticulin

淋巴腺、腸粘膜、肝、腎、肺等の支柱質に含有せらるる硬蛋白質にして水、炭酸曹達、稀薄なる鑛酸と共に熱せらるるも溶解せず、稀き滴には週日の後に至りて漸く溶解するに過ぎず。Pepsin-鹽酸により消化せらるるも胰 Trypsin により作用を蒙らず。Biuret-反應、Xanthoprotein-反應、Hopkins-Cole の反應は呈すれど

も Millon の反應を缺如す。

腸粘膜を Trypsin にて消化したる後之を水と共に煮沸して Collagen を除くときは殘渣として Reticulin を得べし。

#### 5. Fibroin 及び Serizin

粗絹を熱湯にて處理する時溶解する蛋白質を Serizin と稱し、此際溶解せずして殘存するものを Fibroin と稱す。

Serizin の濃厚溶液は冷却に際し凝固し、鑛酸、重金屬鹽、醋酸加 Ferrocyan-加里等により沈澱を生ず、Fibroin に比し Glycocoll, Alanin 及び Tyrosin の量遙かに少なり。

Fibroin は濃厚なる酸若くは滴に溶解し中和せらるるに際し再び沈澱す、Glycocoll, Alanin 及び Tyrosin を含有すること多く、Monoamino-二炭素酸を全く缺如し六炭鹽基及び Tryptophan を含むこと少なり。

## 第二章 複合蛋白質

### 第一節 核蛋白質體

核蛋白質體は核酸<sup>1</sup>なる配合簇を有する一種の蛋白質體にして主として細胞核中に存し Chromatin の主成分を成す、細胞の發育及び蕃殖に向つて主要なり。核酸と結合せる蛋白質は主として Protamin 又は Histon の如く簡單なるものに屬す。例へば胸腺の核蛋白質體は Histon と核酸の化合物にして、魚類精蟲内の核蛋白質體は Protamin と核酸との化合物なるが如し。臓器を冷

<sup>1</sup> Nucleinsäure

水若くは稀薄なる食鹽水にて浸出し注意してこれに醋酸を加ふる時は核蛋白質を沈澱す(沈澱は過剰の鑛酸に溶解す), この沈澱を稀薄なる滴に溶解したる後再び酸を加へて沈澱せしむれば稍純粹なる。

純粹なる状態に於ては白色の粉末にして弱酸の性状を帯び滴に良く溶解す, 水及び鹽液には溶解すること少し, 水溶液は酸性反應を呈し酸の添加によりて沈澱するも再びその過剰に溶解す, 硫酸安門に對する沈澱域は約6.4—8.2なり, Alcohol及びEtherには溶解せず。

核蛋白質の溶液は煮沸すれば凝固し, 一般蛋白質の色彩反應を呈し又普通の蛋白質沈澱劑によりて沈澱せらる。然れども他の蛋白質と異なり偏光面を右旋する性を有す。核蛋白質は核の主成分なるを以て白血球, 有核赤血球その他諸種の腺器及び臓器より析出せらる。その内比較的よく研究せられたるは白血球に存するものにして, 他は未だ研究不十分なり。白血球より得たるものを核-Histon<sup>1</sup> と呼び白血球固形成分の約80%を占む, その原素的組成は次の如し。

炭素	水素	窒素	硫黄	磷	酸素	鐵
43.8	4.03	18.37	0.51	3.7	21.59	0.13—0.16%

尤も鐵は挾雜物として含有せらるるものなるべしと云ふ。

核蛋白質を水にて煮るか, 酸又は Pepsin-鹽酸にて處理すれば蛋白質の一部を分離して核素を沈降す,

**核素** は非晶性無色の粉末にして化學的純一なる物質なら

<sup>1</sup> Nucleohiston

す, 水, 稀薄なる酸, Alcohol, Ether 等に溶解せず, 滴には溶解す, 核蛋白質よりも酸性度強く且つ磷の含量大なり, 磷は約4—8%を算す。

Millonの反應及びBiuret-反應を呈し種々の色素殊に鹽基性色素に染色する性を有す。核素は核酸と蛋白質との結合物にして Pepsin-鹽酸又は Trypsin を久しく核素に作用せしむるか酸或は滴を以て處分する時は核素は更に蛋白質を分離して核酸に變ず。

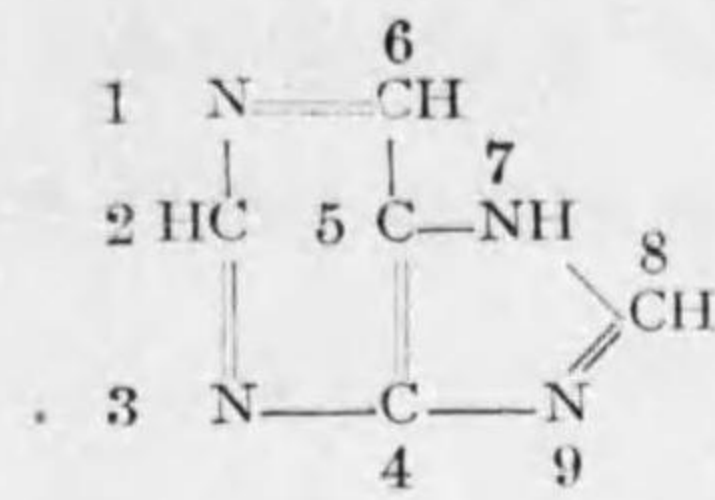
### 第一項 核酸 Nucleinsäure

核酸は核蛋白質の配合簇として動植物に汎く存在する酸にして之を鑛酸を以て完全に水解する時は一般に磷酸, 一種の糖質, Purin-鹽基及び Pyrimidin-鹽基を發生す。其簡單のものは磷酸, 糖質の外に一種の Purin-鹽基若くは一種の Pyrimidin-鹽基を含有するものにして之を Mononucleotid と稱す。之に反し其複雑のものは一般に磷酸, 糖質の外に二種の Purin-鹽基及び二種の Pyrimidin-鹽基を含有するを常とし之を Polynucleotid と稱す。

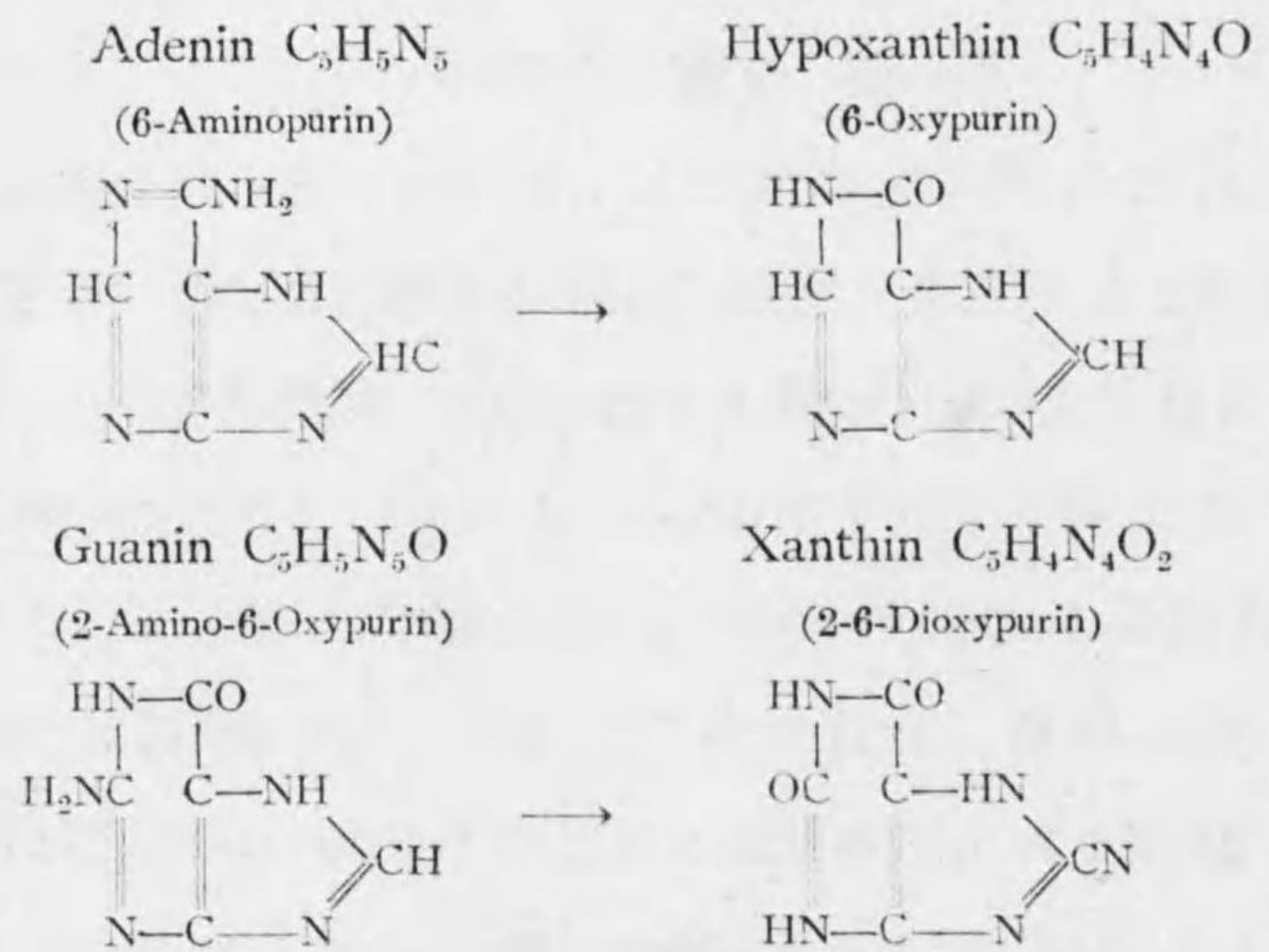
#### A Purin-體

核酸の分解に際し發生する Purin-誘導體は主として Adenin 及 Guanin なり。然れども簡單の核酸なる Inosin-酸は Hypoxanthin を含有す。

Purin-體の構造は Emil Fischer によりて明かにせられたる所多し, Purin-誘導體の置換簇の位置を明示する爲めに Fischer は次の如き數號を附するこゝを唱導したり。



Adenin は 6-Aminopurin, Guanin は 2-Amino-6-Oxypurin にして此等は体内若くは体外にて Amino-基を離解して夫々 Hypoxanthin (6-Oxypurin) 及び Xanthin (2-6-Dioxypurin) に變ず。



Purin-體の有する一般性狀は下の如し。

1. Purin-體は凡て水, Alcohol, Ether に溶解すること困難なるか或は全く之に溶解せず。
2. Purin-體は弱鹼の性狀を有し鑛酸と結合す。之と同時に又弱酸の性狀を具へ鹼と結合す。此等の鹽類は一般に水に溶解す。但し Guanin は安門に溶解すること難し。
3. Purin-體は硫酸銅加酸性亞硫酸鹽溶液, 安門性銀液, 鑛酸性磷-Wolfram-酸によりて沈澱す。此等は Purin-體の析出

並びに精製に用ゐらる。

4. Xanthin 以外の Purin-體は Picrin-酸にて沈澱す。
5. Diazo-benzolsufon-酸と強度の色彩反應を呈す。(但し尿酸には此反應なし)。

6. Purin-體の或ものは尙次の如き色彩反應を呈す。

**Kossel の反應** 溶液に鹽酸及び亞鉛を作用せしめたる後之に過剰の滴を加ふる時は初め赤色次に褐赤色に變ず。

**Xanthin 反應** 被檢質を硝酸と共に蒸發する時は黄色の殘渣を得。之れに苛性曹達を加ふる時は赤變し、之を熱すれば紫赤色となる。此反應は Xanthin に特異なり Guanin は滴添加に際し青紫色を呈す。Hypoxanthin には此反應なし。

**Weidel の反應** 被檢質を小皿内にて鹽素水及び少量の硝酸と共に水浴上に加熱し、乾固せしめたる後硝子鐘下に之に安門蒸氣を作用せしむる時は赤色若くは紫赤色を發生す。

**Adenin** は三分子の結晶水を有する無色の針狀晶にして  $110^\circ$  に於て結晶水を失ひ、 $220^\circ$  に於て昇華す、急劇に加熱する時は  $360-365^\circ$  にて熔融すると同時に分解す。約 1000 倍の冷水に溶解す。Ether には溶けざれども熱酒精には少しく溶け、酸類及び鹼類に溶解す。Adenin の結晶を少量の水と共に加熱して  $53^\circ$  に至れば直ちに溷濁す (Adenin に特異の反應あり)。亞硝酸及び腐敗によりて Hypoxanthin に變化す。Adenin は Kossel の反應を呈す。Picrin-酸鹽は甚だ不溶解なるを以て溶液より Adenin を析出せしめ或はこれを Hypoxanthin より分離せしむる爲に用ゐらる。鹽化金との複鹽は Adenin を他の Purin と識別するに重要なり。Xanthin-反應及び Weidel の反應は陰性なり。茶葉より製するを



よしとす。

**Guanin** は無色非晶性粉末なれども又結晶水を含有せざる結晶として析出することあり、水、酒精、Ether に溶けず、鹼には容易に溶解す。但し Xanthin, Hypoxanthin, Adenin と異なり安門には溶解すること難し。Weidel の反應を示し Kossel の反應を呈せず。酵素又は亞硝酸によりて Xanthin に變化す。其溶液より硫酸銅及び酸性亞硫酸曹達の添加により亞酸化銅化合物として完全に沈澱す。酸と鹽を作るも水の爲めに分解せらる。Guanin の Meta-燐酸鹽は特異にして極めて稀薄なる溶液より沈澱す。これによりて Guanin を他の Purin-鹽基より分つ事を得べし。その外硝酸銀の複鹽 ( $C_5H_5N_5O \cdot AgNO_2$ ) 及び Picrin-酸鹽 ( $C_5H_5N_5O \cdot C_6H_3N_3O_7 + H_2O$ ) も亦甚だ不溶解なり。Ferrocyan-加里は Guanin をその稀薄溶液より黄褐柱狀品として析出せしむ。

**Hypoxanthin** は無色の非晶性粉末若くは結晶水を含まざる微細なる針狀結晶をなし水には少しく溶け ( $19^\circ$  に於て 1:1400, 沸湯には 1:70) 酒精, Ether には殆んど溶解せざれども鹼, 安門及び鹽酸には容易に溶解す。溶液に安門性硝酸銀を加ふる時は Hypoxanthin 銀を沈澱す。これに硝酸を加へ熱したる後放冷せしむる時は硝酸-Hypoxanthin-銀の針狀結晶を生ず。Hypoxanthin は Picrin-酸と特異の鹽を作る。Meta-燐酸にては沈澱せず Hypoxanthin は Xanthin-反應を呈せず Kossel の Adenin-反應を呈す。鹼の過剰を避くる時は Diazobenzolsulfon-酸の反應を呈す。

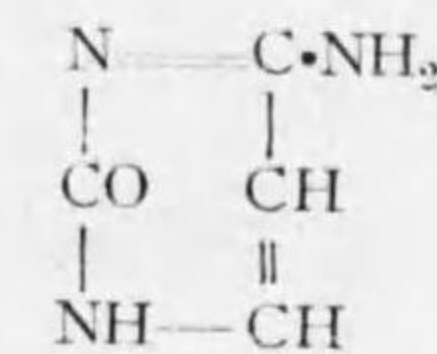
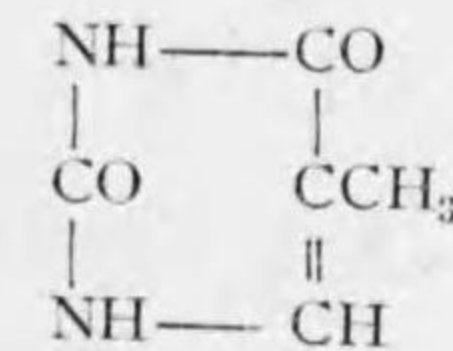
**Xanthin** 一分子の結晶水を得て小板狀に結晶す。結晶水は  $125^\circ$  に於て發散す。水に溶け難く ( $16^\circ$  に於て 1:1451,  $100^\circ$  に於て

1:1300—1500) Alcohol, Ether に殆んど溶解せざるも鹼及び 2% 安門には容易に溶解す。安門性溶液を蒸發せしむる時は Xanthin の結晶を析出す。Hypoxanthin と同様の處置によりて硝酸 Xanthin-銀を得るも、これは硝酸-Hypoxanthin-銀と異なり、水に溶解すること大なり。Xanthin は Xanthin-反應及び Weidel の反應を呈す。硝酸鹽は特異の結晶形を有す。

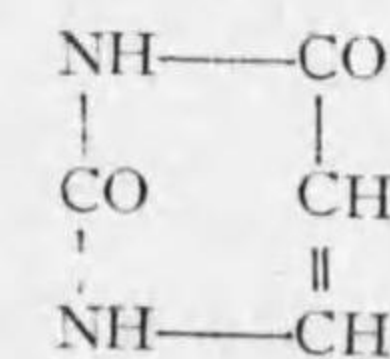
### B Pyrimidin-鹽基

核酸の構成成分として存する Pyrimidin-鹽基は Thymin, Cytosin 及び Uracil の三種にして動物性核酸には Thymin 及び Cytosin; 植物性核酸には Uracil 及び Cytosin の二種が含有せらる。

Thymin (5-Methyl-2,6-Dioxypyrimidin)    Cytosin (2-Oxy-6-Amino-Pyrimidin)



Uracil (2,6-Dioxypyrimidin)



Pyrimidin は冷水には溶け難く熱湯には容易に溶解す。安門性若くは Baryt-性硝酸銀によりて沈澱す。此際安門の過剰は沈澱を再び溶解せしむるも Baryt の過剰には此作用なし(之れ Histidin に似たる性狀なり)。Uracil は燐-Wolfram-酸にて沈澱せざるも Cytosin 及び Thymin は此試薬によりて沈澱す。

**Thymin** は胸腺核酸の分解物中に初めて發見せられ動物性核酸中に存する Pyrimidin-鹽基なり。集合せる小板又は針狀

晶をなし、結晶を注意して熱する時は昇華するも、強く熱すれば 320° 附近にて熔融して昇華す。熱湯には容易に溶解するも、冷水及び Alcohol には溶解することなし。溶液は苦味を呈しその反應は中性なり。硝酸銀、鹽酸、硝酸等にては沈澱せざれども安門性硝酸銀により沈澱し、その沈澱は安門の過剰によりて再び溶解す。滴の存在に於て昇汞及び硝酸水銀により沈澱し又磷 Wolfram-酸にて沈澱す。Thymin-溶液は又炭酸曹達の存在に於て Diazobenzolsulfon-酸によりて赤色を呈す。臭素液は Thymin に作用して Bromthymin を作り脱色す。

**Cytosin** これも亦初めて胸腺核酸の分解物として析出せられ、後凡ての含核臓器中に見出されし Pyrimidin-鹽基なり。白色透明の板状晶にして一分子の結晶水を有しこれは 100° に於て發散す、結晶は熔融點、溶解度の關係に於て Thymin に類似せり。Picrin-酸及び鹽化白金水素酸と水に不溶解性の鹽を作る。磷-Wolfram-酸にて沈澱し沃度蒼鉛加里にては酸性液より煉瓦色の沈澱を生ず。Weidel の反應あり。又 Wheeler 及び Johnson の反應を呈す。亞硝酸を作用せしむる時は Uracil に變ず。

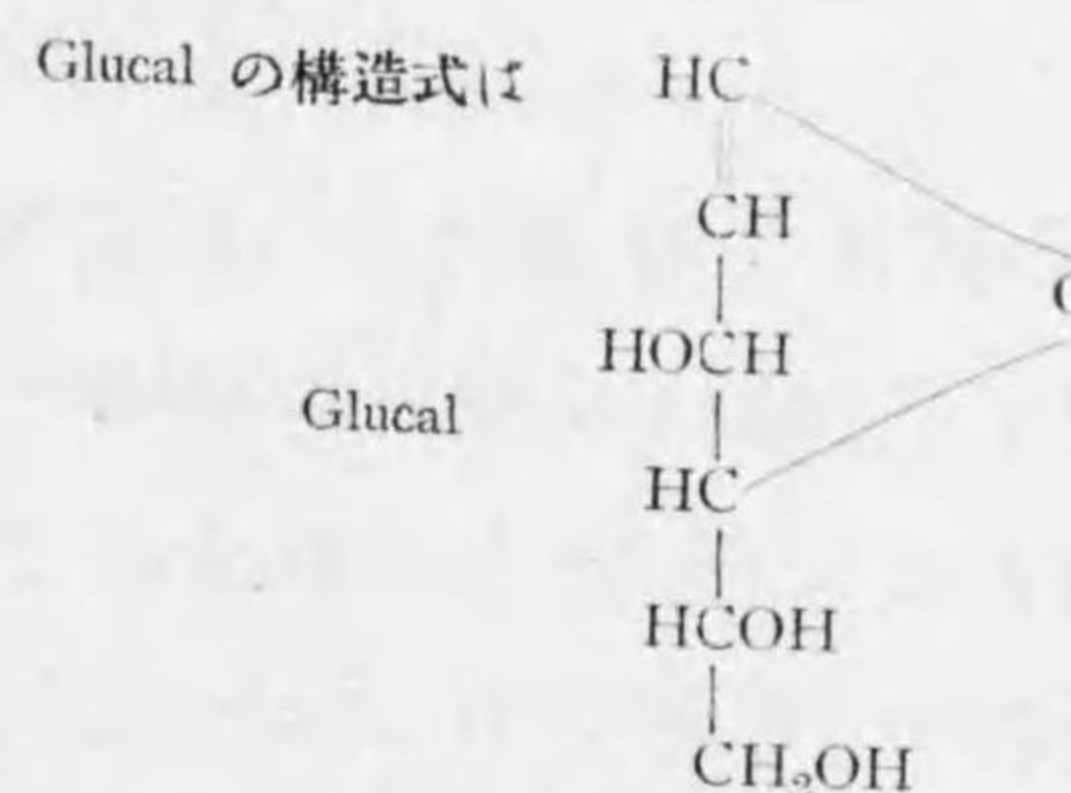
**Wheeler & Johnson の反應** 溶液に臭素水を滴下し永久的の微濁生ずるに至らば臭素の添加を止め(過剰は害あり)、之に Baryt を加ふれば紫赤色又は紫色の沈澱を發生す。

**Uracil** は Thymin 若くは Cytosin より更に分解して生じたる Pyrimidin-鹽基なり。球状に集合せる小針晶をなし、熱湯には溶解すれども、冷水に溶け難く、酒精及び Ether に溶解せず。

これに反し安門には容易く溶解す。約 335° 附近に於て熔融すると同時に分解す。硝酸銀に對しては Thymin に均しく、色彩反應は Cytosin に似たり。磷-Wolfram-酸によりて沈澱せず。

### C. 糖質簇

植物核酸及び動物性 Mononucleotid 中に含有せらるる糖質簇は d-Ribose なり。動物性 Polynucleotid 中に存する糖質簇の性質は未だ之を確定すること能はずと雖も Feulgen は Glucal に近似のものなるべしと唱ふ。



### Nucleosid.

Purin-鹽基若くは Pyrimidin-鹽基が糖と Glykosid-様に結合して發生したるものにして核酸を中性若く安門滴性反應にて高壓下に加熱する時に得らる。其 Purin-鹽基を含有するものを Purin-nucleosid と稱し Inosin, Adenosin, Guanosin 及び Xanthosin 等あり; 又 Pyrimidin を含有するものを Pyrimidinnucleosid と云ひ Cytidin, Uridin 等あり。

核酸 100 g を 80 cc の安門(比重 0.90)と 420 cc の水との混合液中に溶解し Autoklav 中に於て 175—180° に 3½ 時間加熱したる後放冷する時は Guanosin は寒天様に析出す。其の濾液を濃縮し安門を加へて滴性をなし 95% Alcohol 添加によりて發生したる沈澱を濾去し低壓に於て蒸縮して汁

巴状となしたる後硫酸を加へて弱酸性となし飽和 Pikrin-酸を加ふる時は Adenosin-picrin-酸鹽を沈澱せしむ。其濾液を2%の硫酸と共に加熱するこゝに2時間にして Purinnucleosid を全く分解し Ether にて Picrin-酸を去り 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に硫酸水銀を溶解したものを加へて遊離の Purin を沈澱せしめ一晝夜の後之を濾去し、濾液より硫酸及水銀を除去したる後汁巴状に至る迄濃縮し飽和 Picrin-酸溶液を加へて微濁を生ずるに至らば -1° に一晝夜放冷する時は Cytidin-picrin 酸鹽を析出す。(低壓に蒸縮して結晶を助成せしむるを要するこゝあり)。濾液に硫酸を加へ Ether と共に振盪して Picrin-酸を去り、硫酸を Baryt にて除き、濾液に鉛醋を加へて Uridin を沈澱せしむ。

**Purinnucleosid** は結晶性化合物にして其或物は動植物体内に遊離の状態にて存するも他は核酸の構成成分として含有せらる。之を酸にて分解すれば Purin-鹽基と Pentose とに分解し、亞硝酸鹽と醋酸にて處理せらるれば Guanosin は Xanthosin に、Adenosin は Inosin に變ず。Purin は7の位置にて糖と結合するものの如し。

**Pyrimidinnucleotid** は Pyrimidin と糖との化合物にして酵素にも、鹽酸にも水解を蒙ること難く、之を鹽酸と共に蒸餾する際にも Furfurol の發生極めて徐々なり。Orcin 反應も極めて微弱なり。Pyrimidin は3の位置にて糖と結合するものの如し (Levene Bass and Simons<sup>1)</sup>)

**Guanosin** C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub> + 2H<sub>2</sub>O 脾臓中に見出されたり。又植物中にも汎く存在す (Vernin と稱す)。動物性並びに植物性核酸の成分としても存す。針晶にして水にさけ難く滴及び鹽酸に溶解し Alcohol にさけず左旋性を有

<sup>1</sup> Levene, Bass and Simons: J. Biol. Chem. 70, 229, 1926.

す。(10% NaOH 液にて  $[\alpha]_D^{20} = -60.4^\circ$ ) Diazobenzolsulfon-酸と滴性反應にて著色せず。燐-Wolfram-酸、硝酸水銀にて沈澱し、鉛醋には沈澱せざるも安門の添加にて沈澱す。硝酸銀にて寒天様の沈澱を發生し此ものは稀酸、稀滴及び安門に溶解す。水解すれば Guanin 及び d-Ribose となる。

Guanosinpicrin-酸鹽は 180—185° にて熔融し Alcohol 及水に溶解す。

**Adenosin** C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub> + 1½H<sub>2</sub>O 醱母核酸の分解物として得らる。Tyrosin に似たる針晶にして水には Guanosin よりも溶解し易し左旋性を有す (滴性溶液にて  $[\alpha]_D^{20} = -65.1^\circ$ )。Alcohol にさけ難し水解に際し Adenin 及び d-Ribose を發生す。

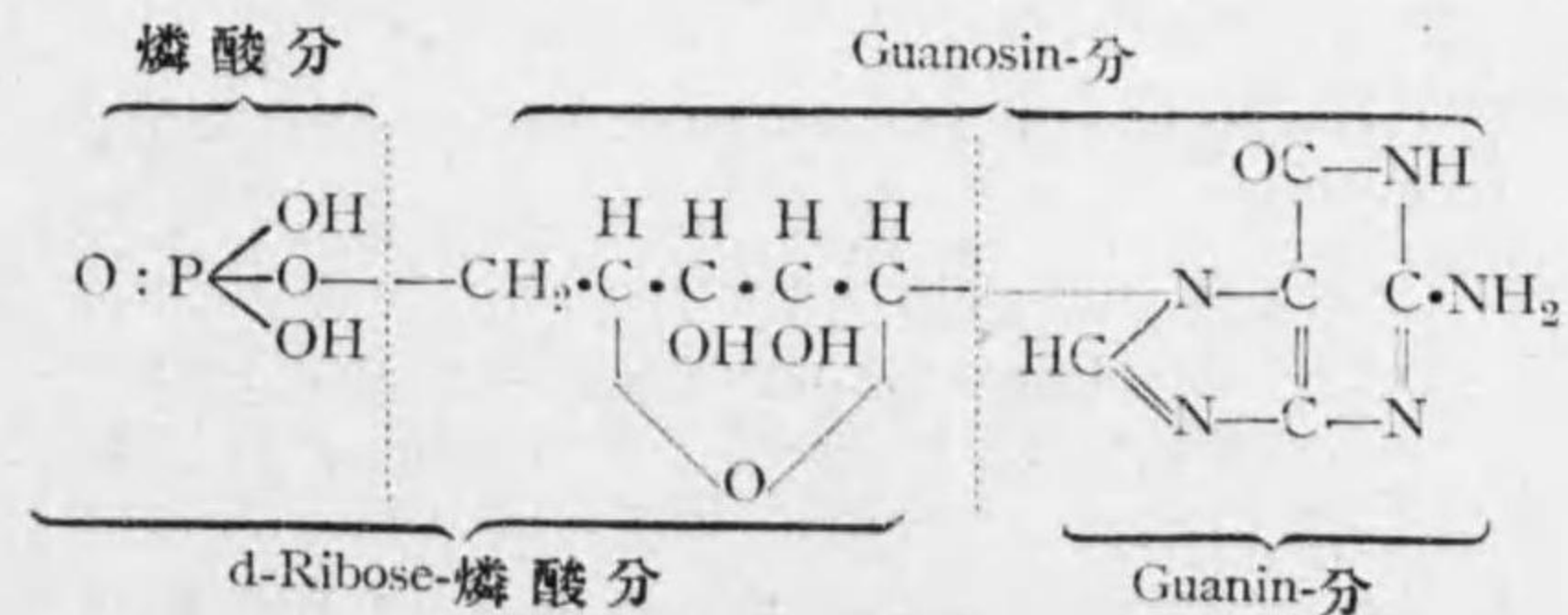
**Inosin** C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> 及び **Xanthosin**, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Hypoxanthin 及 Xanthin の Ribosid たり。Adenosin 及び Guanosin より動物体内に存する Nucleosid-脱-Amid-酵素の作用により發生す。Inosin は  $[\alpha]_D^{20} = -72.5^\circ$ , Xanthosid は  $-51.21^\circ$ 。

**Cytidin** C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Cytosin と d-Ribose の化合物なり。針晶にして熔融點は 230°C 右旋性を有す。  $[\alpha]_D = 29.63^\circ$ 。水に溶解す。

**Uridin** C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Uracil と d-Ribose との化合物なり。熔融點 165°C を有する結晶なり。  $[\alpha]_D = +6.4$ 。變旋性を有す。

### 核酸の構造

Nucleosid が磷酸と結合したるものは上に述べたる **Mono-nucleotid** なり。此の時磷酸は糖質簇と結合す。之れ Guanosin





に Purin-鹽基及び糖質簇に分離せしむるものを Nucleosidase と呼び胃液、脾液、腸液、血液、脾臓以外の臓器に発見せられたり。

動物体内には尙 Nucleosid に作用して Amid-基を離解せしむる Nucleosid-脱-Amid-酵素あり。例へば豚肝にある Guanosin-脱-Amid-酵素は Guanosin を變じて Xanthosin となすが如し。

**Mononucleotid** は二分子の Brucin と結晶性の鹽を作成するを以て之が精製及び識別に用ゐらる。

**Polynucleotid** は非晶性白色の粉末をなし、冷水に遇ひて膨脹するも之に溶解せず有機溶媒にも亦不溶解性を示す。滴(安門を含む)に容易く溶解し、右旋性を呈す其比旋は約  $154^\circ$  なり。滴溶液は酸によりて殊に Alcohol の存在に於て再び沈澱す。酸の性状を有し重金屬鹽類にて沈澱す。土滴鹽も亦多くの場合に於て沈澱を發生す。其他類滴體(Alcaloid)及び蛋白質に遇ひても沈澱す。核素(Nuclein)及び核蛋白質體は恐らく蛋白質と核酸との沈澱物に外ならざるべしといふ。

胸腺核酸を製成するに Kossel 及 Neumann は胸腺を醋酸を含有する水と共に煮沸して蛋白質を凝固せしめたる後之を細挫し醋酸 Natrium を含む苛性曹達液を熱して浸出して核酸を滴蛋白と共に溶解せしめ、醋酸にて中和して滴蛋白を沈澱せしめ、濾液に Alcohol を加へて核酸滴性の沈澱を得之を數回水に溶解し Alcohol に沈澱せしめ精製したる後鹽酸含有の Alcohol にて遊離の核酸を得たり。

Schmiedeberg は粗核酸を醋酸加里含有の鹽化銅液にて處理し、稀薄苛性加里液と共に攪拌したる後 Alcohol を加ふる時は核酸のみ沈澱す。溶解

沈澱を反復し液に Biuret-反應を認めざるに至らば蛋白質分を全く除去せられたる證なるを以て核酸銅鹽を鹽酸にて分解し遊離の核酸を得べし。

Levene は組織を稀薄食鹽水と共に煮沸し、醋酸曹達及び滴(苛性曹達)液にて處理し、醋酸にて中和し、Pikrin-酸にて蛋白質を除去したり。核酸を鹽化銅にて沈澱し鹽酸にて分解し遊離核酸を稀薄滴液に溶解し鹽酸含有の Alcohol にて沈澱せしめたり。

真正核酸の磷含有量は約 9—10% なり、其中に含まるる磷と窒素との比は  $P:N = 4:15$  なり。

### 核酸各論

**Guanyl-酸**  $C_{10}H_{14}N_5O_8P + 2H_2O$  長針晶をなし其熔融點は  $180^\circ$  なり。左旋性を呈す ( $-8^\circ$ )。醋酸に溶けざれども鹽酸に溶解す。脾、肝等諸處に見出されたり。

**Inosin-酸**  $C_{10}H_{13}N_4PO_8$  非晶性にして水によく溶解し Alcohol によりて沈澱す。左旋性を呈す ( $-18^\circ$ )。Barium-鹽は水に溶解すること小なり。Liebig の肉エキス中に存在す。之を水解すれば磷酸、d-Ribose 及び Hypoxanthin となる。Orcin 及 Phloroglucin と強き五炭糖反應を呈す。

**Adenosin-磷酸**  $C_{10}H_{14}N_5PO_7 + H_2O$  長針晶をなし  $195^\circ C$  にて熔融す。左旋性を呈す ( $\alpha_D = -41.8^\circ$ )。水に溶解すること少なし。

**Cytidin-磷酸**  $C_9H_{11}N_3O_8P$  板晶をなし  $230^\circ C$  にて熔融す。熱湯にはよく溶解す。右旋性を呈す。

**Urdin-磷酸**  $C_9H_{13}NO_8P_9$  長柱晶をなし  $199^\circ$  にて熔融す。右旋性を呈す。

**釀母核酸**  $C_{38}H_{49}N_{15}O_{20}P_4$  釀母中に含有せらるる核酸にして

醸母中に存する酵素又は強酸の爲めに完全に分解せらるるれば Guanin, Adenin, Cytosin, Uracil, d-Ribose, 燐酸となる。

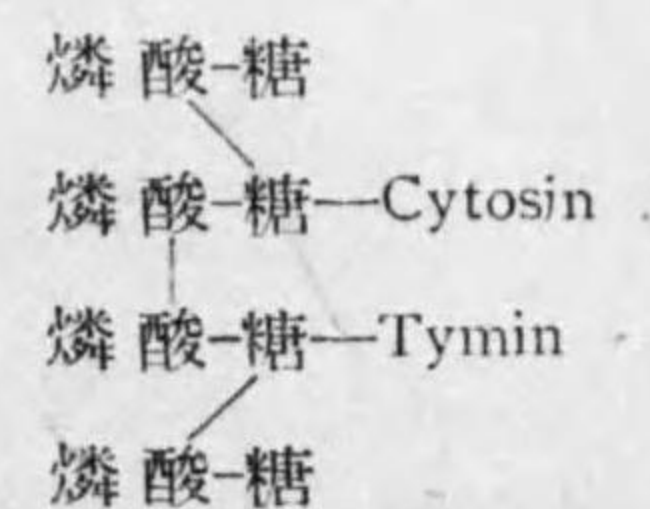
**Triconuclein-酸** 小麦胚子より得られたる核酸にして醸母核酸と全く同一のものなるべしといふ。

**Thymusnuclein-酸** Thymus 其他の臓器より製出せられたる核酸にして Guanin, Adenin, Cytosin, Thymin, 燐酸及び一種の糖質簇よりなる、糖質簇の性質に就ては論争あり、Feulgen は Glucal 類似のものなるべしと稱す。非晶性にして水に溶解すること少なし、右旋性を有す。

新たに製出したる核酸は醋酸滴鹽に溶解せず、その熱湯に溶解したる滴鹽は4%以上の濃度に於て冷却するに際し凝固して寒天様となる、かくの如き核酸( $\alpha$ -核酸)は鹵性溶液に於て久しく熱せらるる時又は乾燥粉末の状態に於て久しく110°に加熱せらるる時凝固性を有せざるもの( $\beta$ -核酸)に變ず。 $\alpha$ -及 $\beta$ -核酸共に重金属鹽を析出し鞣酸、Pikrin-酸、燐-Wolfram-酸に沈澱せず。

核酸は酸に對し抵抗弱くして容易に分解するも滴に對しては抵抗強し。殊に醋酸曹達存在に於て然り。故に核酸に挾雜する蛋白質を除去せんと欲せば2%の滴にて煮沸して蛋白質を Proteose 及び Pepton に導き核酸を精製することを得。

**Thymin-酸**  $C_{33}H_{51}O_{31}N_5P_4$  Thymonuclein-酸を弱酸性にて水解する時に發生す。Feulgen は其構造を次の如く想定せり。



水によくとけ、50%醋酸にもよく溶解するも他の溶媒に溶解せず。Thymin-酸の Natrium-鹽は有力なる保護膠質として作用す。

## 第二節 糖蛋白質體 Glykoproteide

糖蛋白質體は分子中に比較的少量の糖質又はその誘導體を含有する一種の蛋白質にして、核蛋白質體が核酸と蛋白質との結合より成ると等しく糖質簇と蛋白質とが結合して生成したる複合體なりとの推定よりこの名あり。

然れども蛋白質と糖質簇との結合は核蛋白質體に異なり頗る堅固にして之を酸を以て煮沸するか若くは之に滴を強く作用せしめて蛋白質を全く Proteose 以下に分解したるとき始めて糖質の存在を證明し得るに過ぎざるのみならず、他方には單純の蛋白質も亦多少の糖質を含有するを以て、糖蛋白質體は單に糖質の含量多き蛋白質の一種に過ぎざるか、或は果して名稱に添ふ如き複合體なるか尙未だ判明するに至らず。

糖蛋白質體は糖質の含量多き結果として普通の蛋白質に比し炭素及び窒素の量少なく、これに反し酸素の量著しく大なり、又同一の理由に基き水解後の還元力も亦大なり。糖蛋白質體の内に含まるる糖質は Chitosamin 若くは Chondrosamin にして其量約25%に達し此等は Mukoitin-硫酸若くは Chondroitin-硫酸の状態にて含有せらる。燐を含有せず、一般に多量の硫黄を含む。

糖蛋白質體の特異なる性狀はその溶液粘稠にして縷を牽き、煮沸するも凝固することなく、醋酸によりて沈澱するにあり。而してこの沈澱は普通の蛋白質と異なり過剰の醋酸に溶解せず但し鹽酸にて沈澱せしむる時は酸の過剰に再び溶解す。その他の沈澱及び色彩反應は一般蛋白質と異なることなし。

## 第一項 粘素 Muzin

粘素は粘膜より分泌せらるる粘液の主成分にしてこれに粘稠の性を與ふ。又唾液中にも存在し殊に顎下腺は稍多量の粘素の分泌す。

粘素は細胞中に主として粘素原<sup>1</sup>として存在し、水又は炭酸曹達、石灰水の如き弱鹼にて細胞を浸出すれば粘素に變ずると同時にその鹽となりて溶解す。故にこれに醋酸若くは稀薄なる鹽酸を加ふれば沈澱す、新たに沈澱したる粘素は鹽酸の過剰に溶解し水にて稀釋すれば再び沈澱す。

粘素は凡ての蛋白質反應を呈す。

粘素は酸の性狀を有し水及び中性鹽溶液に溶解し難きも、鹼及び土鹼には粘稠なる液となり溶解す。この溶液は次の如き性狀を有す。一、熱するも凝固することなし。二、醋酸を加ふれば纖維又は寒天様の狀態に粘素を沈澱す、然れども中性鹽が溶存するとき(例へば5—10% NaCl)は沈澱を妨ぐるこゝあり、この沈澱は過剰の醋酸に溶解せざれども0.2%の鹽酸には溶解す。三、鹽類の含量充分なる時は中性の反應に於て Alcohol により粘素を沈澱す。四、中性鹽の飽和、銅、鐵、水銀、鉛等の重金屬鹽の添加及び硝酸によりて沈澱す。五、鞣酸は粘素を酸性反應に於て沈澱す、Ferrocyan-水素酸は粘素の溶液を濃稠になすのみにて粘素を沈澱せしめず。

粘素は Pepsin-消化により Proteose 及び Pepton に類似する物質に變ず。Trypsin の消化によりて Leucin, Tyrosin, Tryptophan 等

1 Muzinogen

に分解せらるるも Chitosamin を發生せず。酸を以て煮沸すれば始めて Chitosamin を分離し同時に蛋白質の分解物を生ず。唾粘素は3% HCl にて3時間加熱せらるる時約20%の Chitosamin を發生す。

酸に對しては抵抗力比較的強きも、鹼には抵抗弱く弱鹼によりても忽ち變化を受け鹼蛋白となり粘稠の度を減じ終に誘導體を析出す。強き鹼には分解せられて動物性-Gom となる。

後者は Ehrlich の Aminobenzaldehyd-反應を呈し、酸を以てこれを煮沸すれば Chitosamin となり同時に蟻酸及醋酸を生ず。Pentacetylglucosamin を鹼にて熱すれば Ehrlich の反應を呈するを以て見れば、粘素の Chitosamin-族にも Acetyl-基の加入があるを推知せしむ。

## 第二項 類粘體 Mukoide

類粘體は水、稀酸、稀鹼に溶解す。故に粘素に異なりその溶液に醋酸を加ふるも沈澱せず。粘稠の度少なし、卵類粘體及び卵巢類粘體等これに屬す。

## 1. 卵類粘體 Ovomukoid

卵白を數倍の水にて稀釋しこれに適量の醋酸を加へたる後熱して凝固せしめ、これを濾過すれば濾液中に一種の類粘體あり、これを卵類粘體と稱す。卵白有機質の約1.5%を占む。卵類粘體は冷水には膨大するのみにして溶解せず、熱湯には溶け冷却後も尙ほ溶存す、溶液は偏光面を左旋し、その比旋は61.2°なり。卵類粘體の中性鹼鹽は粘稠にして縷を牽き、これを酸を加ふるも沈澱せず、酸性液に於て硫酸曹達又は硫酸-Magnesium を以て飽和せしむれば沈澱するも中性液に於ては沈澱することなし。

し、燐-Wolfram-酸、鞣酸、醋酸鉛加安門等により沈澱するもその他の類滴試薬及び重金属鹽には沈澱せず、Alcohol には沈澱す。

卵類粘體は 12.65 % の窒素及び 2.2 % の硫黄を含有し Liebermann の反應及び Hopkins-Cole の反應を除くの外、凡ての蛋白質色彩反應を呈す。酸類と煮沸する時は約 35 % の Chitosamin を發生す。鹽酸-Pepsin にて分解せられて Chitosamin を遊離するも Trypsin によりては還元性物質を分離せず。

### 2. 卵巢類粘體 Ovarialmukoid

卵巢囊腫の内容中に存し之に粘稠の性を與ふ。煮沸するも凝固せず、酸を加ふるも沈澱することなし。

卵巢囊腫中にはその外少量の粘素に似たる准粘素<sup>1)</sup>を含有す。このものは眞正の粘素に類似し醋酸により沈澱す。

### 3. 爾他の所謂類粘體

その他角膜、血清、腹水、尿、關節液中に一般に類粘體と稱せらるるもの存するものその性状は或は粘素に類するものあり、或は卵類粘體に似たるものありて一樣ならず。これが記載は省略す。

### 第三項 軟骨糖蛋白質體 Chondroglykoproteid

軟骨糖蛋白質體とは酸によりて分解せられて Chondroitin-硫酸と稱する複雑なる Ether-硫酸を分離する一種の糖蛋白質體なり。硬蛋白質と共に動物體支柱組織に存在し、軟骨類粘體、骨類粘體、腱類粘體、類澱粉體 (Amyloid) 等これに屬す。皆硫黄に

<sup>1)</sup> Paramuzin

富める蛋白質なり。

### 1. 軟骨類粘體 Chondromukoid

軟骨細胞の周圍にある粘素様物質にして、軟骨を細截し 1—2 週間 0.1—0.2 % の鹽酸を以て 40° に於て浸漬し膠原及び遊離の Chondroitin-硫酸を去りたる後 0.05—0.1 % の苛性加里にて處理する時は軟骨類粘體は溶解するを以て、これに酸を加へ析出せしむることを得。

軟骨類粘體は白色の粉末にして酸の性状を有す。水には溶解せざるも滴には溶解して中性鹽を作り粘稠の液となる、これに多量の醋酸若くは少量の鑛酸を加ふる時は沈澱す、然れども中性鹽、黄色血滴鹽、Chondroitin-硫酸の存在はこの沈澱を妨害す。軟骨類粘體は凡ての蛋白質色彩反應を表はし、その中性溶液に硫酸銅、鹽化鐵、醋酸鉛、明礬等を加ふれば沈澱す。粘素及び類粘體と異なり類滴試薬例へば鞣酸、Pikrin-酸等、又は中性鹽に沈澱せず。

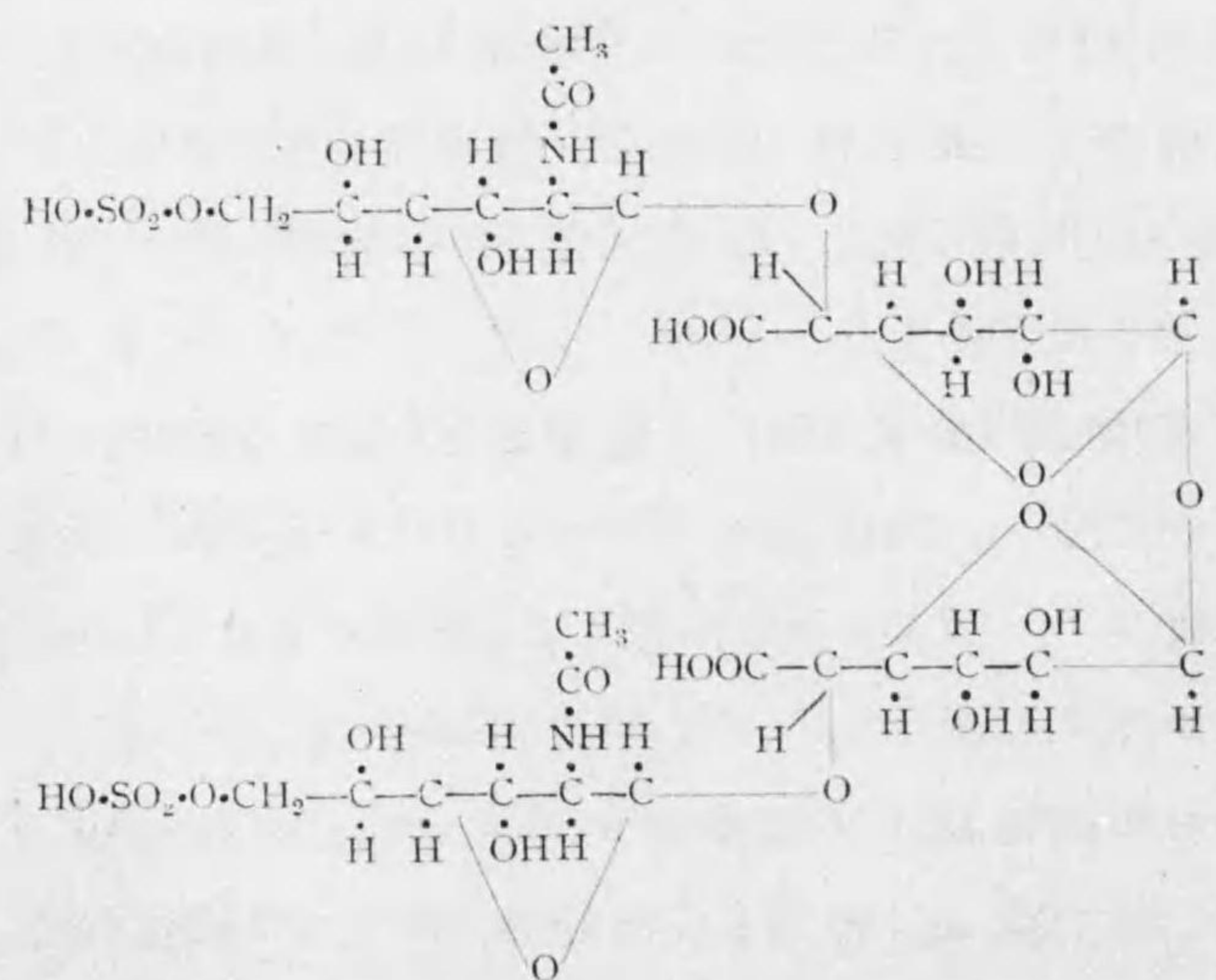
軟骨類粘體は酸又は滴にて處理せらるる時先づ酸蛋白若くは滴蛋白に變じ、これに亞ぎ Proteose, Pepton と共に Chondroitin-硫酸を發生す。又 Pepsin の作用により分解せられて Chondroitin-硫酸を發生す。

**Chondroitin-硫酸** Chondroitinschwefelsäure  $C_{25}H_{44}O_{20}N_{20}N_2S_2$  Chondroitin-硫酸は水によく溶解して強酸性を呈す、溶液は偏光面を左旋し、還元性を有せず。滴にも容易に溶解して溶解性の鹽を作る。Chondroitin-硫酸は蛋白素或は膠の溶液に遇へば不溶性の鹽を作り沈澱す、然れどもこの蛋白質化合物は核酸と蛋白



質この化合物に於けるが如く水解し易きを以て酸性ならざれば沈澱せず、又過剰の鹽酸には再び溶解す。Chondroitin-硫酸の滴鹽溶液は鹽類の存在に於て Alcohol によりて沈澱し又第一鹽化錫、鉛醋、鹽化鐵等により沈澱す。水溶液に數倍の水醋酸を加ふる時は析出すれども水を加ふれば忽ち溶解す。鹽酸、硝酸、硫酸、磷酸、鞣酸、Pikrin-酸、稀薄なる醋酸にては沈澱することなし。

Chondroitin-硫酸は2個の Chondrosamin 及び2個の Glucuron-酸とより構成せらるる一種の四糖類にして Chondrosamin の Amino-簇は Acetyl-化を蒙り且つ第一 Alcohol-簇は硫酸と Ester を形成せり。



Chondroitin-硫酸を鹽酸にて水解する時は硫酸及び醋酸分離すると同時に Glucuron-酸分子間に於て分解行はれ Chondrosin を生ず。

**Chondrosin** ( $C_{12}H_{21}O_{11}N$ ) は Chondrosamin と Glucuron-酸とよりなる一種の配糖體なり。Gom-様の可溶性一鹽基酸にして右旋性を呈し強き還元性を有す。

## 2. 骨類粘體 Osseomuroid

その性状よく軟骨類粘體に似たり。稀薄なる滴及び食鹽水に溶解すれども2%鹽酸には溶解せず。鹽酸と共に煮沸する時は硫酸及び還元物質を分離す。

## 3. 腱類粘體 Tendomuroid

その溶解度の關係は類粘體に近けれども酸の過剰(1—2% HCl)に溶解することなし。硫黄を含むこと多く、水解に際し Chondroitin-硫酸に類似せる物質を生ず、このものは右旋性を有し還元力なきも水解進むに従ひ還元性の糖質屬を遊離せしむ、その化學的構造は未だ不明なり。

## 4. 類澱粉體 Amyloid

病的状態(長期性化膿、結核、微毒等)に於て腦、神經組織、肝臟、脾臟、腎臟内に現はるる顆粒様物質にして沃度により赤褐色乃至紫色を呈し、沃度及び硫酸によりて紫若くは青變し、Methyl-紫にて處理したる後醋酸を作用せしむる時は赤色に染む。

水、酒精、稀薄なる酸に不溶性なるも稀薄なる滴、Baryt、安門に溶解す。強き滴を以て處理する時は直ちに分解せられて蛋白質及び Chondroitin-硫酸に變ず。強き酸にて水解すれば Mono-amino-酸及び Diamino-酸以外に尙硫酸及び還元性糖質を分解す。Amyloid は凡ての蛋白色彩反應を呈す。

### 第三節 色素蛋白質 Chromoproteide

色素蛋白質は色素を配合簇として有する一種の蛋白質にして動物血液中に存在する血色素は即ちこれに屬す。

Hemoglobin は赤血球中に含まれ配合簇として Hemochromogen なる色素を有する一種の複合蛋白質にして約 15000—17000 の分子量を有し、Hemochromogen は約その 5% に當る、鐵を含有しその量 Hemoglobin の約 0.34% なり。

Hemoglobin は極めて結晶し易き蛋白質にして斜方系に屬する柱狀若くは板狀の結晶を作る。結晶は二色性を有し落下光線には暗紫赤色、透過光線には綠色を呈す。水に解け易く、溶液は右旋性を有す。Alcohol, Ether, Chloroform, 脂肪には溶解せず。

Hemoglobin は硫酸安門の飽和によりて完全に沈澱せらるるも硫酸-Magnesium を以てこれを全く鹽析すること能はず。

醋酸鉛、昇汞、硝酸銀によりて沈澱することなく鹽化亞鉛、硫酸銅に遇ひて沈澱を發生するも更に變化を受く、燐-Wolfram-酸、鞣酸及び水銀沃度加里には沈澱す。

その稀薄水溶液は分光像中 D と E との間に少しく D の方に偏し一本の幅廣き吸收帶を表はす ( $\lambda=559$ )。その他董外光線の部にも特有なる吸收帶あり ( $\lambda=429$ )、これは勿論肉眼にては認むること能はざるも寫眞によりて明かにその存在を證明することを得べし。而かもこの吸收帶は綠色の部に於ける吸收帶が既に消失したる如き稀薄度に於ても尙よく認識することを得べしと云ふ。

Hemoglobin は酸素、酸化炭素、酸化窒素、青化水素等と解離性の化合物を作る。これらの化合物に就ては血液の條下に於て詳説すべし。

強き酸及び強き鹼を以て Hemoglobin を分解する時は Globin なる蛋白質及び鐵を含める色素を生ず。Globin は約 95% を占め、色素は約 5% を占む。

#### 第一項 Globin

Globin は Histon の一種にして水解に際し多量の Leucin 並びに多量の六炭鹽基を生ず。但し普通の Histon に比し Arginin 少なく、Histidin 多し。

Globin は水に溶解せず、酸及び鹼には非常に能く溶解すれども鹽化安門の存在に於ては安門に溶解せず。

偏光面を左旋す。

#### 第二項 色素分

Hemoglobin を酸又は鹼を用ひて溶解したる時に生ずる色素は分解時の状態によりて異なり、還元-Hemoglobin の分離が酸素の存在せざる處にて起れば Hemochromogen なる色素となり、分解が酸素存在せる處に於て行はるれば Hematin なる色素となる。

Hemochromogen は酸素の存在せる處にては酸化せられて Hematin となり、反對に又 Hematin を還元すれば Hemochromogen となる。故に Hemochromogen を又還元-Hematin と稱することあり。

#### 1. Hemochromogen

鹼性-Hematin-液に硫化安門、次亞硫酸曹達又は Stokes の試

薬(安門滴性酒石酸第一鐵液にして 10 g の結晶性硫酸鐵, 6.6 g の酒石酸安門を 90 cc の蒸餾水に溶解し之に比重 0.96 の安門を加へて全量を 100 cc としたるもの)を加ふる時は Hematin はこれが爲めに還元せられ櫻實赤色なる Hemochromogen に變ず, 滴性-Hemochromogen 溶液は分光像中に二條の吸収帶を呈す, その一は幅狭くして濃く D と E との間にある ( $\lambda=556.4$ ), 一は幅廣くして淡く E と b との間を充たせり ( $\lambda=528$ ), この吸収帶は甚だ特異にして酸化-Hemoglobin 及び Hematin の吸収帶最早明瞭ならざる濃度に於てもよくこれを認むることを得.

Hemochromogen は非晶性物質にして水, Alcohol, Ether に溶けず滴には容易く溶解しこれに酸を加へて酸性となすときは再び沈澱す. 安門性-Hemochromogen-溶液に Alcohol, Ether を加ふる時は Hemochromogen-安門なる赤色の沈澱を得べし.

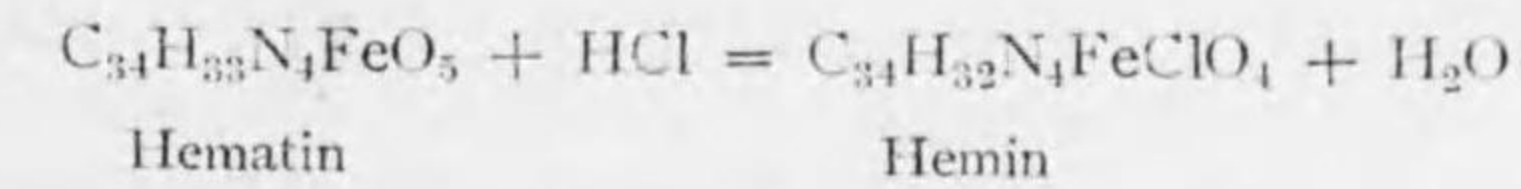
## 2. Hematin $C_{34}H_{32}O_4N_4FeOH$

酸化-Hemoglobin を Pepsin にて消化する時得らるる黒褐色の粉末にして水, 稀薄なる酸, Alcohol, Ether, Chloroform には解けざるも滴, 酸及び鹽酸にて酸性としたる Alcohol には容易く溶解す. 滴性水溶液は二色性を有し層厚ければ赤く, 層薄ければ緑なり. 滴性溶液に石灰水, Baryt-水, 土滴鹽液等を加ふれば沈澱を發生す. 酸性液は褐色を呈し Methemoglobin に酷似したる(稀薄なる時は 1 本, 濃度大なる時は 4 本の)吸収帶を表はし, 滴性液は C と D との間に互り少しく D より超越する廣き吸収帶を有す ( $\lambda=616$ ), 然れどもこれらの吸収帶は概して固有ならず, 溶液の状態によりて變化を蒙ること大なり. これを Stokes の試

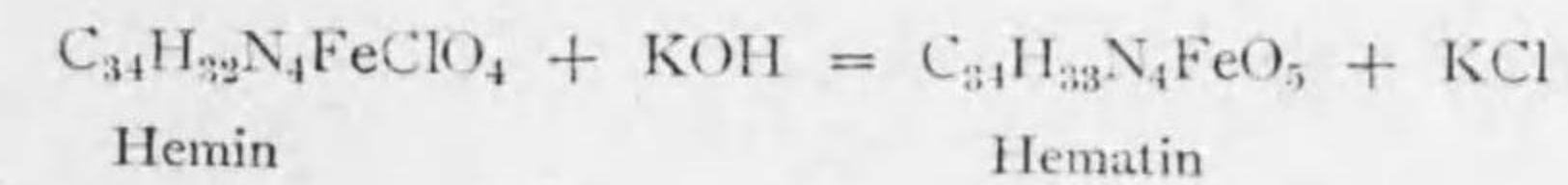
薬又は Hydrazin 水化物にて還元して Hemochromogen となし檢する時は美なる櫻實赤色に變じ固有の吸収線を表はす.

## 3. Hemin $C_{34}H_{32}N_4FeClO_4$

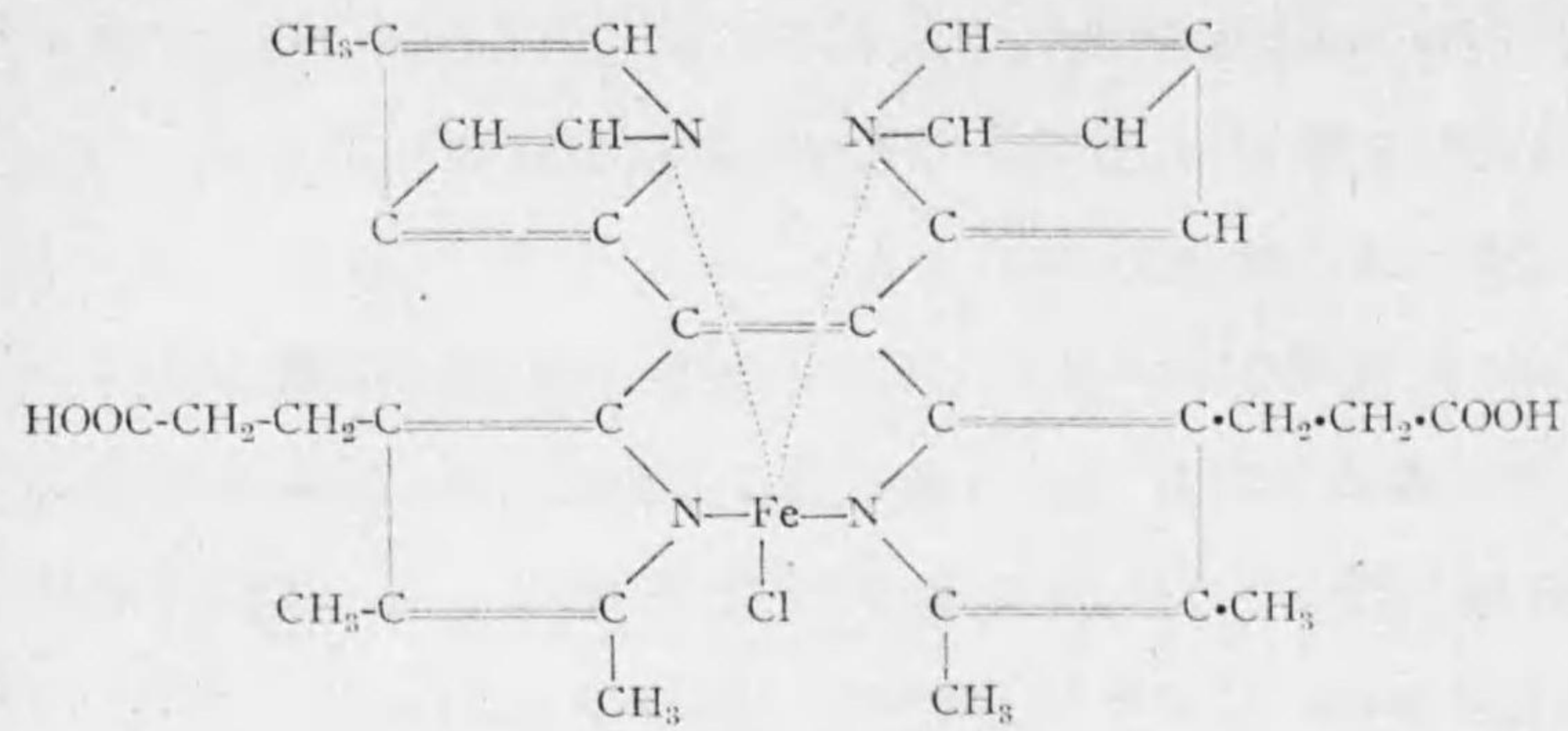
Hemin は鹽化-Hematin にして Hematin を少量の食鹽を有する水醋酸と共に  $105^\circ$  に熱する時に生ずる細微の褐色斜方形晶なり, 食鹽に代ふるに沃度加里又は臭素加里を以てすれば同様に沃化-Hematin 又は臭化-Hematin を生ず. これらを Teichmann の結晶と稱す.



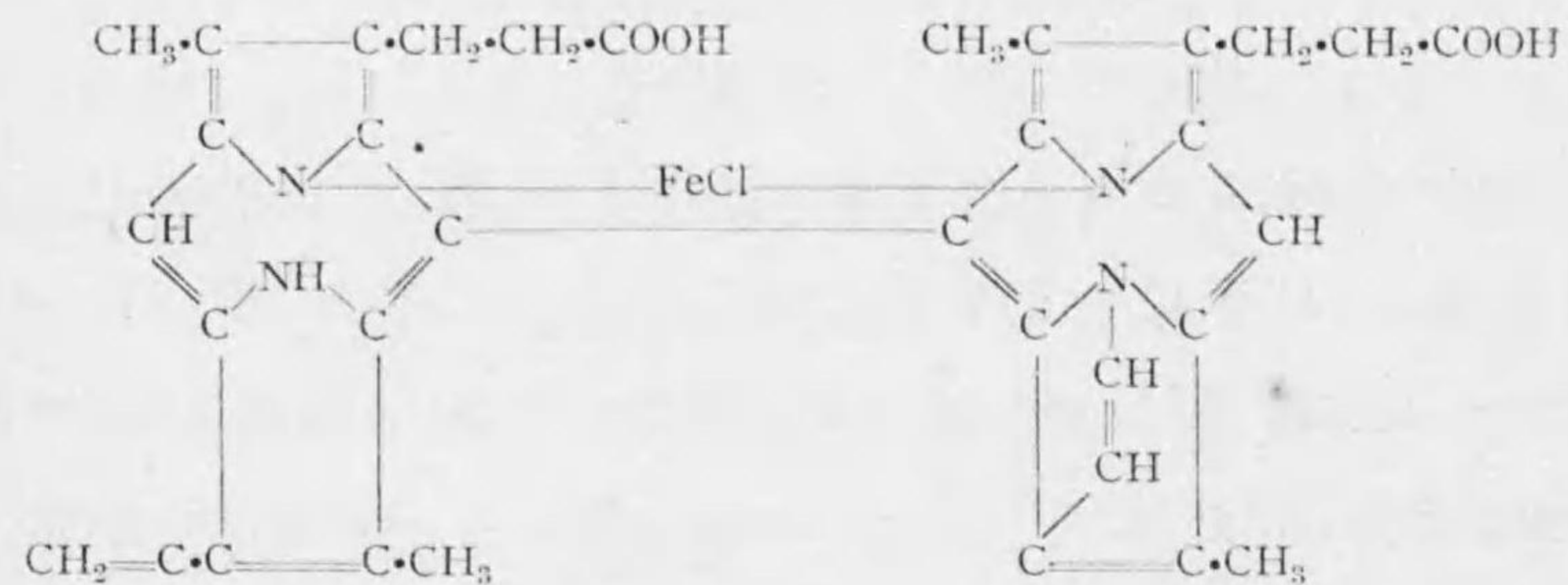
Hemin の結晶は二色性を有し, 落下光線にては黒褐色, 透過光線にては黄褐色を呈す. 水, Alcohol, Ether, Chloroform, Aceton 及び稀薄なる酸に溶けず, 酸性の Alcohol に溶け稀薄なる滴には直ちに溶解す, Hemin は Hematin の一水酸基を鹽素にて置換したる化合物にしてこれを滴の水溶液に溶解し之に酸を加ふる時はその鹽素は水酸基に置換せられ Hemin は再び Hematin に復し沈澱す.



Hemin は容易に精製し得るにより凡ての研究の基となれり. Hemin は次に掲ぐる Willstätter (分子内の炭素数を 33 とせり) 及 Hans Fischer の與へたる式にて明なる如く 4 個の Pyrrol-核を有する複雑の二鹽基性酸にして其一方の炭素酸基は Ester-化せられ易く (Monoalkylester), 他は之れよりも稍困難なり (Dialkylester).



(Willstätter)

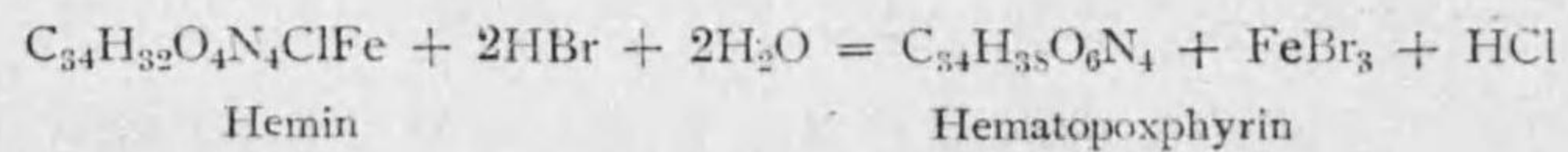


(Hans Fischer)

不飽和の性を有し Brom と結合す。金属 Palladium の存在にて水素にて還元せらるる時は水素4原子を攝取して Mesohemin  $C_{34}H_{36}O_4N_4FeCl$  に變ず。

**4. Hematoporphyrin**  $C_{34}H_{38}N_4O_6$

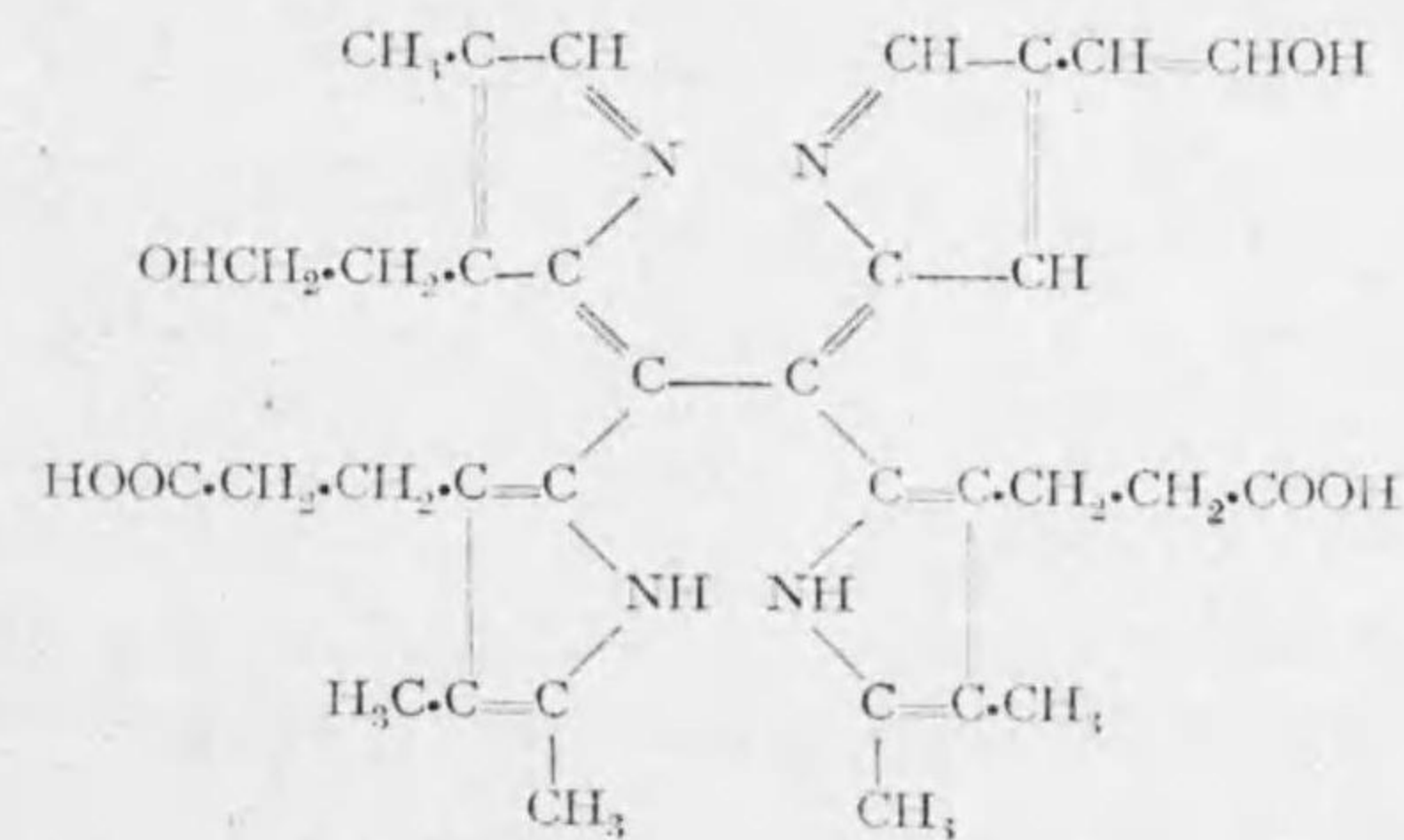
Hemin 又は Hematin に臭化水素飽和水醋酸溶液或は濃硫酸を働かす時は鐵を含まざる色素に分解す、これを Hematoporphyrin と稱す。



その酸性液は櫻實赤色を呈し二條の吸収帯を有す、一は幅狭くして C と D との間にあり ( $\lambda=593$ )、一は幅廣くして D と E との間に存し ( $\lambda=575$ ) その D に接する半部は淡く E に接する半部は濃し、尙莖外光線の部にも特有なる二條の吸収帯あり ( $\lambda=403$  及び  $\lambda=380$ )。

Hematoporphyrin は褐色の粉末にして水、醋酸には溶けず、酸及び Alcohol に容易く溶解す。Ether, Amyl alcohol, Chloroform に殆んど溶解せず。その鹽酸性溶液に硫酸安門、食鹽、又は硫酸-Magnesium を加ふる時はこれを鹽析せしむることを得。其錫鹽の分光像は明瞭にして血液の檢出に適せりといふ (Milroy<sup>1</sup>) Hematoporphyrin は其分子中に二個の炭素酸基及二個の Alcohol 基を有するものの如く、爲めに種々の Ester 及 Ether を作成す。 $C_{32}H_{34}N_4(COOH)_2(OCH_3)_2$ ,  $C_{32}H_{34}N_4(COOCH_3)_2(OCH_3)_2$  等之なり。

Willstätter が與へたる Hematoporphyrin の構造式は下の如し。



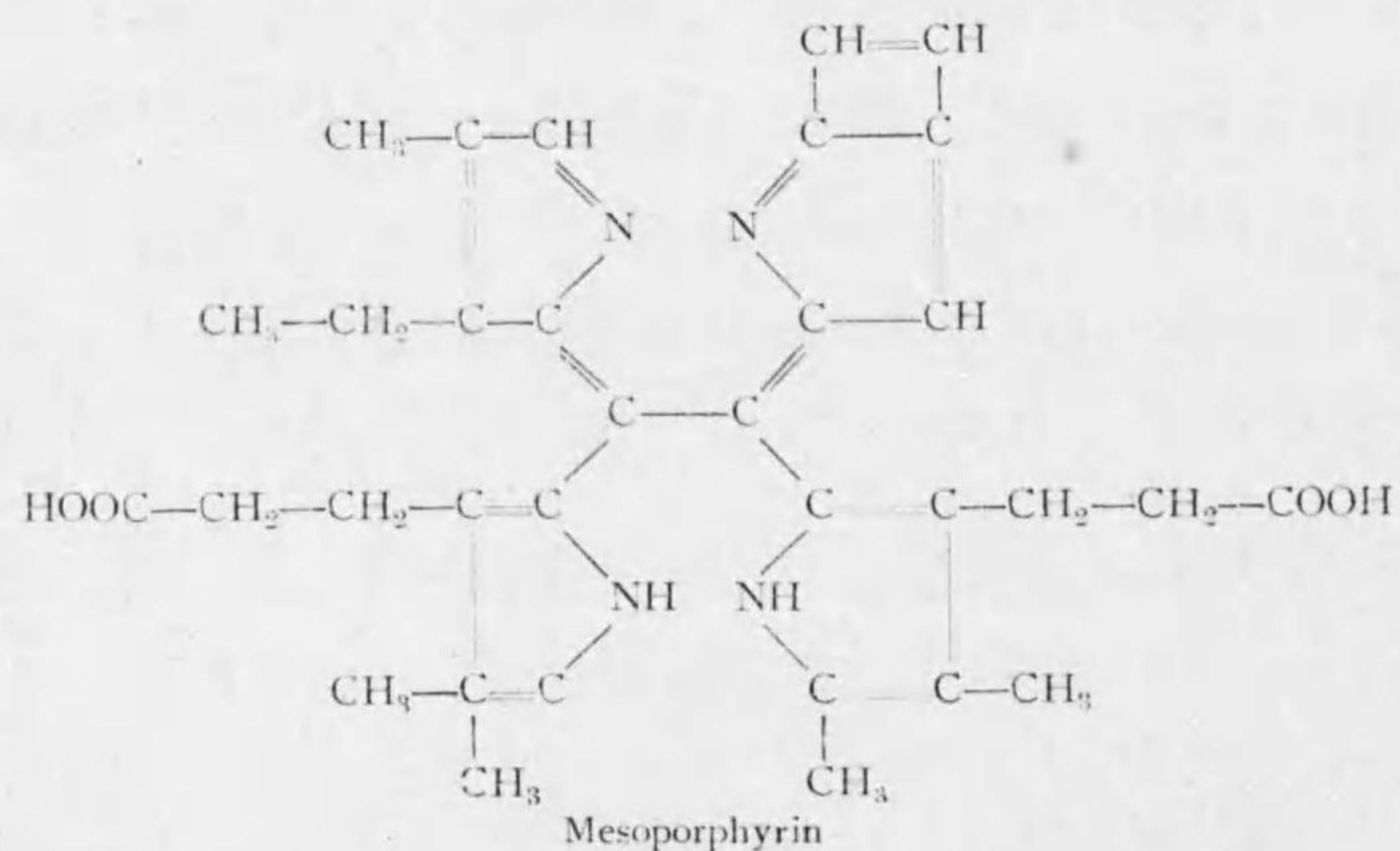
Hematoporphyrin は下等及び高等の動物に有害なる作用を及ぼす。豫め之を以て注射せられたる動物は暗所に於ては何等異常を呈することなしと雖も光線に遇ふ時は其量及び照射度に從

<sup>1</sup> Milroy: Bioch. J. 12

ひて急性, 亞急性若くは慢性の症候を呈し皮膚及び結膜に刺戟現象起り速かに死するか然らざれば皮下水腫を來たす (Hausmann<sup>1</sup>) 此時血液は赤血球を減じ, 血漿中に脂質及び Fibrinogen の量を著しく増加し (Ohta<sup>2</sup>), Globulin の量著しく増大す (Komatsu<sup>3</sup>)

5. Mesoporphyrin C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>

Hematoporphyrin を錫及鹽酸にて軽度に還元する時は Desoxy-hematoporphyrin C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> に變じ Jodphosphonium の存在に於て水醋酸性沃化水素にて還元するか, 又は Methylalcohol-性苛性曹達及び Pyridin にて高温下 (200°C) に還元する時は更に進みて Mesoporphyrin に變ず, 此ものは最早水酸基を含有せず.



Mesoporphyrin は Hematoporphyrin に比し毒性少なし.

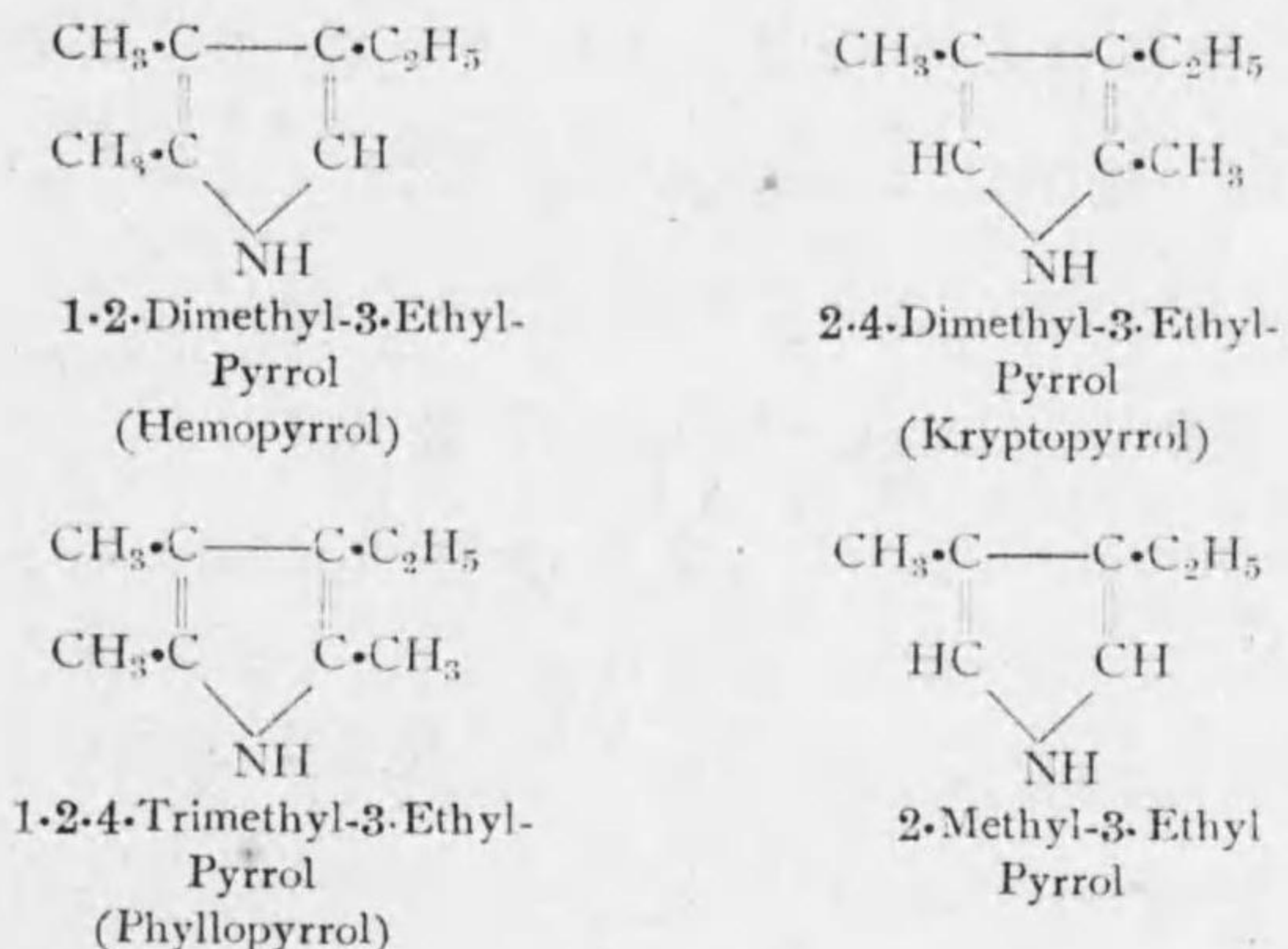
此 Mesoporphyrin は之を曹達石灰と共に熱すれば炭素酸基を失ひて Actioporphyrin C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub> に變ず. 此 Actioporphyrin は Chlorophyll の分解によりても亦發生するを以て Chlorophyll と

1 Hausmann: Bioch. Z. **30**, **67**, 309 [1914] **77**, 268 [1916]  
2 Ohta: J. of Biochem. **4**, 1[924] 3 Komatsu: J. of Bioch. **7**, 1[1927]

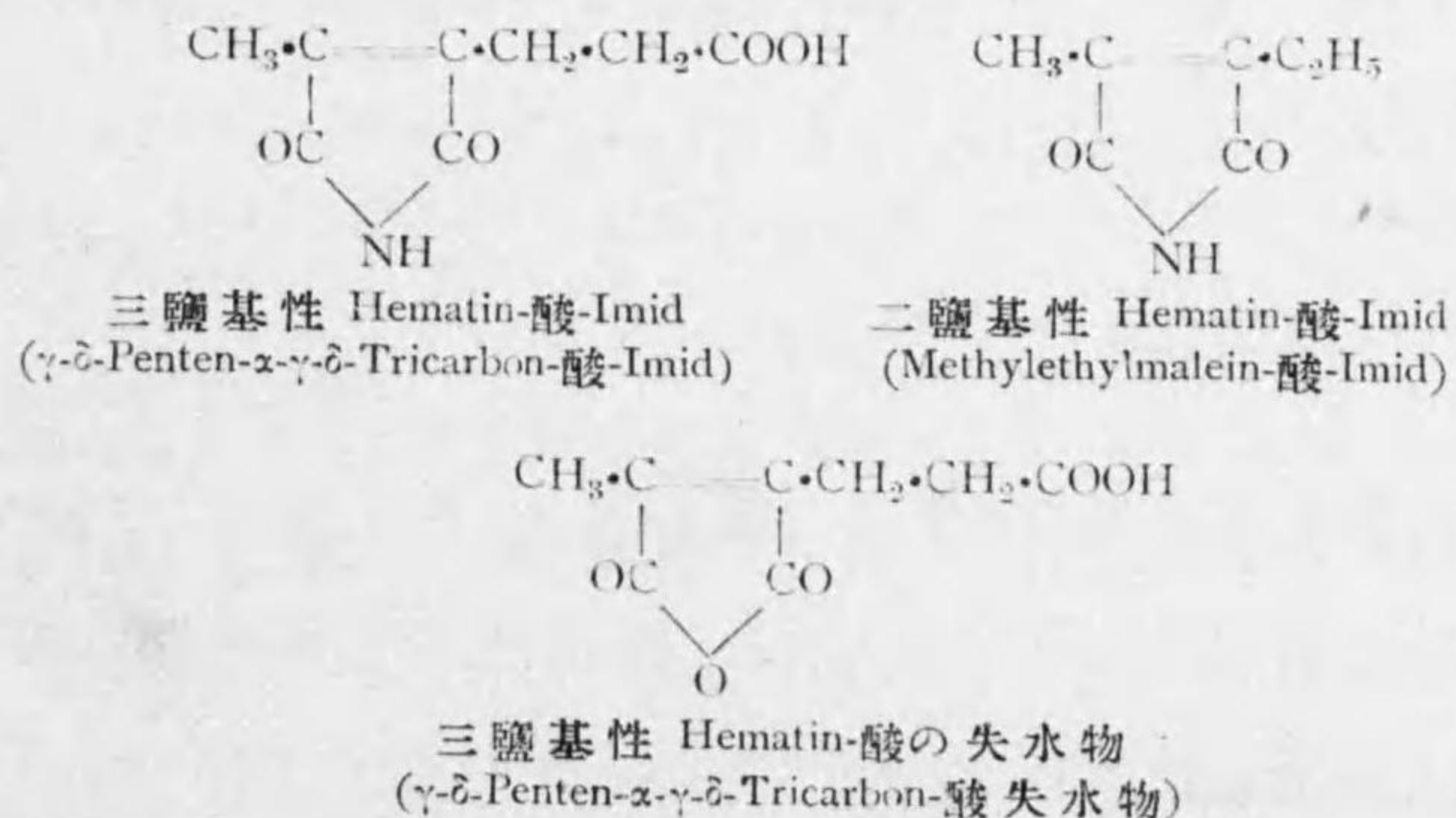
Hemochromogen が構造上近似なることを知る.

6. Hemopyrrol 及び Hematin-酸-Imid.

Hematin, Hemin, Hematoporphyrin 等を沃化水素及び沃度-Phosphonium にて強く還元する際發生し鹵性反應にて蒸餾する強鹵性の Pyrrol-誘導體にして左の如き四種あり.

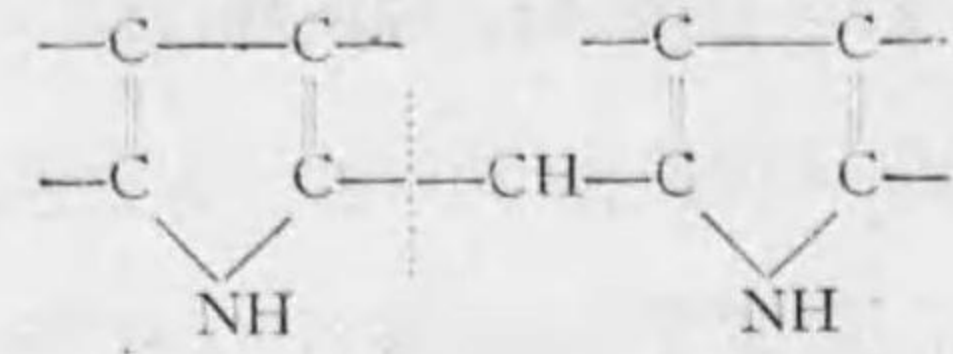


Hemin 其他を Chrom-酸, 過酸化鉛と硫酸等にて酸化する時は三鹽基性及二鹽基性 Hematin-酸の Imid 並びに三鹽基性 Hematin-酸の失水物を發生す.



以上の如き酸化物及還元物の發生は Pyrrol-核が互に α 位置

に於て炭素原子を以て



の如く結合することを示すものにして此の如き Dipyrromethan は還元劑にて分解せらるれば一方には遊離 Methin-簇を有する Pyrrol-誘導體, 他方には Methyl-化せられたる Pyrrol-誘導體を發生すべく; 又酸化劑によりて分解せらるる時は結合に與かりたる炭素は分離せられ二個の Keton-簇を發生すべし。

#### 7. Koproporphyrin $C_{36}H_{36}N_4O_8$ 及び Uroporphyrin $C_{40}H_{36}N_4O_{10}$

Koproporphyrin は常尿中に存し醋酸性溶液より Ether に移行す。Uroporphyrin は異常時に尿中に出現し Ether に移行せず。兩者とも共に等しく糞及び尿に見出さるる Porphyrin にして前者は3個の炭素酸基を有し、後者は7個の炭素酸基を有す。恐らく体内にて炭素酸化を蒙りて發生したるものなるべし。共に結晶として分離せらるることを得、Methylester は Koproporphyrin にありては  $250^{\circ}C$ , Uroporphyrin にては  $293^{\circ}C$  にて熔融し; Koproporphyrin は銅鹽は  $284^{\circ}$  の熔融點を有し、Uroporphyrin のものは  $305^{\circ}C$  に至るも熔融せず。

Koproporphyrin の Methylester の鐵の錯鹽は Hemin の如き分光像を呈す。Koproporphyrin は糞中に Leuko-鹽基として存在す。

Koproporphyrin 及 Uroporphyrin が炭素酸化を受けて發生するは腎臓に於て行はるるものの如く Sulfonal, 鉛の中毒の際に多く發生し動物に對光過敏性を附與す。

#### 8. Hematoidin

古るき出血竈に存する橙色斜方板にして Hemoglobin の一分

解物たり、恐らく胆汁色素と相似たるものならむ。吸収帶を有せず。唯紫色より綠青に互り大なる吸収を示す。

#### 9. Kämmerer の Porphyrin

Hemoglobin より細菌性還元によりて發生するものの如く糞中に存すれども尿中には見出されず。Paramecia に對光過敏症を附す。

#### 10. Ooporphyrin

鳥卵の殻皮に存する色素にして其 Methylester は  $C_{35}H_{42}N_4O_4$  の分子式を有し恐らく Mesoporphyrinester と異性體をなすものならむといふ。

#### 附 Hemocyanin

甲殻類及び棘皮動物の青色血液中に存在する血色素を Hemocyanin と云ふ。その酸素と結合せざるものは無色にして1gに對し約0.4 ccの酸素を攝取すれば結晶性の酸化 Hemocyanin に變ず、Hemocyanin はその分子中に鐵を含まず、これに反し約0.35%の銅を含有す。水に溶解せざるも稀薄鹽類にとけ、 $MgSO_4$ の飽和若くは硫酸安門の%飽和により沈澱し、又普通の蛋白質沈澱劑によりて沈澱す。硫化鉛, Xanthoprotein, Millon の反應, Hopkins-Cole の反應を呈し、銅を添加することなくして Biuret-反應を呈す。Oxyhemocyanin は鹵性溶液に於て  $571-581 \mu\mu$  の間に吸収帶を示す。

#### Phycocerythrin

赤藻中に存する色素蛋白質にして水に溶解せず稀薄なる鹽液及び鹵に溶解す、有機溶媒には溶解せざるを以て Chlorophyll 及び Carotin 等より區別することを得、溶液は加熱に際し凝固す、蛋白酵素にて蛋白質分を分解除去する時は色素のみを殘留す。

此色素溶液は Carmin-赤を呈し強き橙黄螢光を放つ, Phycoerythrin は赤色 hexagonal の柱晶なり。

### Phycocyan

主として青藻に存し Phycoerythrin に類似したる色素蛋白質なり。

## 第四節 燐蛋白質 Phosphoproteide

燐蛋白質は多量の燐(0.5—1.5%)を含む一種の蛋白質にしてこの點に於ては一見核蛋白質に似たりと雖もこれを水解するに際し Purin-鹽基, Pyrimidin-鹽基及び糖類等を發生することなく單に普通の蛋白質分解物及び燐酸を残すに過ぎざるを以て明かに之を核蛋白質より區別することを得べし。

燐蛋白質は乳汁, 卵等に含有せられ發育時の生體に重要な食料たり。其機能に相應し滴性-Amino-酸を多く含有し又 Tryptophan 等生機的重要な Amino-酸を含む。之に反し水解物中には Glycin を缺如す, 一般蛋白質に對する反應を呈す。

燐蛋白質は Glutamin-酸の含量大なる爲め酸の性狀を有し水に溶解せず, 滴及び安門には鹽を作りて溶解し該鹽は熱するも凝固せず。Globulin の如く硫酸安門にて溶液より容易に析出せらる。

燐蛋白質は酸に對し抵抗強きも滴には抵抗弱し。

### 1. 乾酪素 Casein

乾酪素は乳汁の主成分をなし乳汁に稀薄なる醋酸を添加する時に沈澱す(其沈澱至適酸度は pH 4.6), Glycocoll 及び糖質簇

を缺き Tyrosin 及び Tryptophan に富む, 故に容易に消化分解せらるる性あり。

乾酪素は酸の性狀を有する蛋白質にして水及び中性鹽液には溶解せざるも弗化-Natrium, 蔞酸-Ammonium, 蔞酸-Kalium, Cyan-kalium, 酪酸及び Valerian-酸の滴鹽等には稍よく溶解す。分子量約 8888 を有する 8 鹽基性酸にして滴及び土滴と化合して鹽を作るを以て水に溶解す。中性溶液は左旋性を有し其比旋は約  $80^\circ$  なり。その Kalium, Natrium, Ammonium-鹽等の滴鹽は水に全く溶解して清澄なる溶液を作るも, 石灰鹽, Strontium-鹽, Magnesium-鹽等の土滴鹽溶液は清澄ならずして蛋白石濁乃至乳様濁濁を呈す。乳汁中には Calcium と化合して溶存するを以て乳汁を稀薄しこれに酸を滴下して酸性反應に至らしむる時は酸の爲に Calcium より遊離せられたる乾酪素は沈澱す。然れどもこれに過剰の酸を追加する時は乾酪素は更に酸と化合して鹽を作るを以て一旦沈澱したる乾酪素は再び溶解す。乾酪素鹽はその溶液を硫酸曹達, 硫酸-Magnesium, 食鹽等にて飽和せしむれば沈澱す。硫酸安門に對する沈澱域は 2.2—4 なり。鹽化亞鉛, 昇汞, 硫酸銅, 明礬等の鹽は中性溶液より乾酪素を定量的に沈澱せしむ。類滴體試薬中 Tannin-加醋酸には沈澱せず。乾酪素は一の特徴として石灰鹽の存在に於て凝乳酵素の爲めに凝固する性を有す。石灰鹽を含有せざる乾酪素の溶液は凝乳酵素の爲めに凝固することなしと雖もこの時乾酪素は酵素の爲めに既に變化を受け, 石灰鹽に遇へば凝固する性に變ず。これら凝乳作用の化學的經過は未だ不明に屬すと雖も恐らく乾

酪素が凝乳酵素の爲めに分離して准乾酪素<sup>1</sup>及び乳清-Albumose<sup>2</sup>となり、准乾酪素が石灰鹽として沈澱するものなるべし。この沈澱物を乾酪<sup>3</sup>と稱す。

**Paracasein** その性状並びに乾酪素との差異は未だ充分に探究せられず、主として乾酪素と異なるはその土滴鹽が不溶解性なる點にあり。滴鹽は乾酪素に於けると同様、水によく溶解するも該溶液の呈する内抵抗は乾酪素に比し遙かに輕少なり、之れ准乾酪素が乾酪素の水解によりて發生すと稱する説に一致する事實なり。

**乳清-Albumose** Molkenalbumose 乳汁より乾酪を沈澱せしめたる後に於て乳清中に存する Proteose にして其量は乾酪素原量の數%に過ぎず。磷を含まず、弱酸と共に煮沸するも沈澱せず、昇汞、黄色血滴鹽、鉛糖等の沈澱反應を呈せず。但し食鹽を以て飽和したる溶液より Alcohol 及び醋酸によりて析出す。冷温に於て硝酸により沈澱し之を温むれば再び溶解す。硫酸安門に對する沈澱域は乾酪素よりも高し。Tannin 加醋酸により沈澱す。

## 2. Vitellin

Vitellin は卵黄中の主成分をなせる一種の磷蛋白質なり。卵黄の食鹽溶解を Ether と共に振盪して脂質を除去したる後これを透析すれば析出す。然れども未だ Lecithin の挾雜より全然遊離せる純體にこれを製出すること能はず。故に或は Vitellin は磷蛋白質と Lecithin が種々なる割合に於て緩易に結合せるものなら

1 Parakasein 2 Molkenalbumose 3 Käse

んと云ふ説あり、又其中に Glucosamin の存在することも證明せられたりと雖もこれは卵黄の他の成分より混入したるものなるや否や未定にして従て Vitellin を糖蛋白質體なりと速断するは誤れり。

Vitellin は水に溶解せず、稀薄なる中性鹽、稀薄なる酸及び滴に容易く溶解す。溶液を食鹽にて飽和するも唯その一小部分を沈澱するに過ぎず、これに反し溶液を水を以て稀釋する時は沈澱し、ここに生じたる沈澱は變性して中性鹽類に溶解すること困難となる、10% 食鹽を含む溶液は 70—80 度の凝固點を有す、その度は一に加熱の速度によりて異なるものなり。

## 3. Ichthulin

魚卵の中に存する磷蛋白質體なり。鯉の Ichthulin は他の磷蛋白質體と異なり五炭糖類を含む。然れども核蛋白質體と異なり、Purin-鹽基及び Pyrimidin-鹽基を含むことなし。

## 4. 細胞原形質の磷蛋白質體

細胞原形質内にも亦少量の磷蛋白質體あり。この者は微量の鐵を含み、水に溶解せず、稀薄なる鹽溶液に溶解す。その滴鹽は水によく溶解す、球素と同じく硫酸安門の半飽和にて沈澱す、然れどもこのものに關する研究は未だ充分ならず。

## 5. 粘素に類似する磷蛋白質體

關節液又は牛の膽汁中に存す、膽汁の粘稠牽縷性を有するは磷蛋白質體の存在するが爲なり、尿中にも微量に含有せらる。その安門鹽及び滴鹽は粘稠にして煮沸するも凝固せず、久しく滴を作用せしむれば粘液性を失ふ。然れども眞の粘素と異なり全く糖質簇を缺く。



各種蛋白質

	Albumin			Globulin			Prolamin	
	乳-Albu- min 牛	血清-Al- bumin 馬	Leucosin 小 麥	血清-Gl- obulin 馬	筋 牛	Edestin 大 麻	Gliadin 小 麥	Zein 玉蜀黍
Glycocoll	0.37	0	0.9	3.25	2.1	3.8	0.0	0.0
Alanin	2.41	2.7	4.5	2.22	3.7	3.6	2.0	9.8
Valin	3.30	—	0.2	—	0.8	+	3.4	1.9
Leucin	14.03	20.48	11.3	18.70	11.7	20.9	6.6	19.6
Isoleucin	—	—	—	—	—	—	—	—
Phenylalanin	1.25	3.1	3.8	3.84	3.2	2.4	2.4	6.6
Tyrosin	1.95	2.1	3.3	2.5	2.2	2.1	1.2	3.6
Serin	1.76	0.6	?	—	?	0.3	0.2	1.0
Cystin	1.73	4.23	—	0.7(1.5)	—	0.3	0.5	—
Prolin	3.76	1.04	3.2	—	5.8	1.7	13.2	9.0
Oxyprolin	—	—	—	—	—	2.0	—	—
Asparagin-酸	9.30	3.12	3.4	2.54	4.5	4.5	0.6	1.7
Glutamin-酸	12.89	7.7	6.7	8.5	15.5	6.3	43.7	26.2
Oxyglutamin-酸	10.00	—	—	—	—	—	—	—
Tryptophan	+	+	+	+	+	+	1.0	0.0
Arginin	3.47	4.9	5.9	3.95	7.5	11.7	3.2	1.6
Lysin	9.87	13.2	2.8	2.2(8.9)	7.6	1.0	0.2	0.0
Histidin	2.61	3.4	2.8	2.8	1.8	1.1	0.6	0.8
安 門	1.31	1.2	1.4	1.75	1.1	—	5.2	3.6
	79.93	67.8	50.2	—	67.5	61.7	84.0	85.4
	比 色 法 に よ る 定 量							
Tryptophan	2.69	1.3	4.76	4.4	—	2.48	0.70-1.09	0.0
Cystin	3.91-4.25	—	3.29	—	—	0.97	1.42-1.76	0.85
總 硫 黃		1.930	—	1.110	—	0.88	1.027	0.600
-Cystin-硫 黃		1.280	—	0.630	—	0.347	0.619	0.212

質の組成

Glutelin 小 麥	Histon		Protamin Salmin	硬 蛋 白 質				磷 蛋 白 體 乾 酪 素
	Thymus- histon	Globin		Gelatin	Elastin	Keratin 馬	Fibroin 絹	
0.9	0.5	—	—	25.5	25.8	4.7	40.5	0.45
4.7	3.5	4.2	+	8.7	6.6	1.5	25.0	1.85
0.2	—	—	4.3	0.0	1.0	0.9	—	7.93
6.0	11.8	29.0	+	7.1	21.4	7.1	2.5	9.7
—	—	—	—	0.0	—	—	—	—
2.0	2.2	4.2	—	1.4	3.9	+	1.5	3.88
4.3	5.2	1.3	—	0.0	0.4	3.2	11.0	4.5
0.7	—	0.6	7.8	0.4	—	0.6	1.8	0.5
0.02	—	0.3	—	0.0	—	8.0	—	—
4.2	1.5	2.3	11.0	9.5	1.7	3.4	1.0	7.63
—	—	1.0	—	14.1	—	—	—	+
0.9	—	4.4	—	3.4	+	0.3	—	1.77
23.4	0.5	1.7	—	5.8	0.8	3.7	0.0	21.77
—	—	—	—	0.0	—	—	—	—
+	—	+	—	0.0	—	—	—	1.5
4.7	15.5	5.4	87.4	8.2	0.3	4.5	1.5	3.81
1.9	6.9	4.3	0	5.9	+	1.1	0.85	7.62
1.8	1.5	11.0	0	0.9	—	0.6	0.75	2.5
4.0	—	—	—	0.4	—	—	—	1.6
59.72	49.1	69.7	110.5	91.3	61.9	39.6	86.4	(P=0.85) 75.0
1.72	1.1	0.0	—	0.0	0.0	—	0.0	2.20
1.46	—	—	—	0.15-0.31	—	—	—	0.26
—	—	0.420	—	—	—	4.5	—	0.800
—	—	0.200	—	—	—	—	—	0.101

## 第五編 溶液論<sup>1</sup>

### 第一章 滲透壓<sup>2</sup>

水に溶解すべき物質を静かに水と觸接せしめ自然に放置する時は、該物質は次第に溶解し漸次水中に移行し、遂に液の全體が同一の組成を有するに至る、これ全くその物質と水との間に一種の引力存在するが爲めなり、二個の異なりたる物質の溶液若くは異なりたる濃度の溶液を觸接せしむる時にも亦溶質と水とは互に推移して遂に溶液全體が均一の相<sup>3</sup>に化す、この現象を稱して彌散作用と云ふ、これ一は溶質分子が水中に移行すること一は水が溶質の濃厚溶液中に進入することの二作用によりて營まるるものにして二液を直接に觸接せしむればこの二個の作用は同時に並び行はる、これに反し水を通過せしむるも溶質を通過せしめざる膜(半可透の膜)を以て二液を隔離すれば溶質の進路は遮らるるも、水は膜を通じて溶質溶液中に入り以て可及的均一相を作らんことを勤む、かくの如き水の運動を稱して滲透作用と云ふ、人工的に半可透の膜を作るには Pfeffer の法によるを可とす即素焼陶筒(豫め其壁内の空氣を驅除し水にて代ふるを要

1 Theorie der Lösung 2 Osmotischer Druck 3 Phase

す)に硫酸銅溶液を充たし之を Ferrocyan-加里溶液中に入るときは各鹽類は漸次筒壁中に彌散し壁の内部に於て相遇ひて Ferrocyan-銅の沈澱を形成す。此の如くに得られたる膜は硫酸銅, Ferrocyan-加里等を透過せしめざるのみならず糖其他の物質の溶液に對し半可透の性状を有し, 且つ陶壁によりて支持せらるるが故に, 比較的堅固にしてよく高壓に堪ゆるを以て, 能く之を洗滌して諸種溶液の滲透作用を検することを得。Pfeffer は斯の如き半可透の筒に蔗糖溶液を入れ之を水中に沈め同時に檢壓計を用ゐて筒中の壓を検せしに水は漸次筒中に進入し筒中の壓を増加せしも一定度に達したる後, 壓はその高さに停止し水の進入すること杜絶したり。これここに生じたる水壓と, 水が膜を通じて溶液中に入らんとする壓とが平均せし爲めにしてこの壓を名づけて溶液の滲透壓と稱す。

Pfeffer はこの方法を用ゐて種々の濃度及び種々の溫度に於ける蔗糖液の滲透壓を調査して左の結果を得たり。

諸種濃度の蔗糖溶液の滲透壓(溫度 13.2—16.1°)

蔗糖濃度 %	壓 cm. Hg	壓濃度
1	53.8	53.8
2	101.6	50.8
4	208.2	52.1
6	307.5	51.3

これに由りて觀れば滲透壓は濃度に正比例することを知る。又滲透壓は溫度の昇騰に従ひ増加するを認む例へば 1% の蔗糖溶液に於て, 溫度に對する壓の増減は左の如し。

溫度	滲透壓
14.2	51.0 cm. Hg
15.5	52.1
32.0	54.4
36.6	56.7

## 第二章 Van't Hoff の 溶液論

Van't Hoff は主として上記 Pfeffer の實驗を根據として溶液論を立てたり。曰く稀薄溶液に於て溶質は溶液と同容積を占むる瓦斯に等しき性状を呈し, 瓦斯に於けるご同一の法則に従ふと。即ち

1. 瓦斯に於ける Boyle の法則は又溶液に於ても保持せられ一定量の溶質の表はす滲透壓は溶液の容積に反比す換言すれば溶質の表はす滲透壓は溶液の濃度に正比す。

Pfeffer の實驗に於て種々の濃度の蔗糖液が有する滲透壓と, 1% 蔗糖溶液が有する滲透壓を標準として Boyle の法則により理論上各濃度の蔗糖液が有すべき滲透壓とを比較するに左の如し。

濃度	測定したる壓	1%を標準として計算したる壓
1 %	53.5 cmHg	53.5 cmHg
2	101.6	107.0
3	208.6	214.0
4	307.5	321.0

右の表は一見一致を缺けるが如き觀あるも一方には Pfeffer の施行したる方法によりては正確なる滲透壓の値を得ること頗る困

難なるを、他方には彼の實驗に於て溫度が一定し居らざりし等より見れば良く一致せざる點は主として實驗測定上に罪を歸すべく、従つて瓦斯に對する Boyle の法則は溶液にも亦適合するものなりと考ふることを得べし。

2. 瓦斯體の溫度に對する Gay-Lussac の法則も亦溶液に於て成立し一定濃度の溶液の呈する滲透壓は絶対溫度に比例す。

實驗に於てこの法則の正しきことも亦判明せられたり。即ち前に述べたる 1% の蔗糖溶液の滲透壓は 14.2° に於て 51 cm なるを以て若しこの法則を正しとして計算すれば 32° に於ける該溶液の滲透壓は下式に示すが如く 54.1 cm となる。(式中 A は絶対溫度を示す記號なり)。

$$14.2^{\circ}\text{C} = 14.2 + 273 = 287.2^{\circ}\text{A} \quad 32^{\circ}\text{C} = 23 + 273 = 305^{\circ}\text{A}$$

$$\frac{51 \times 305}{287.2} = 54.1 \text{ cm}$$

然るに實驗上の成績によれば 32° に於ける滲透壓は 54.4 cm にして兩者稍よく符合するを見る。

3. 瓦斯に對する Avogadro の假定說によれば、零度に於て 1g 分子量が 22.4 liter の容積を占むる時は、その壓は 76 cmHg なりと。この假定說も亦溶液に適合す。即ち零度に於て溶質の 1g 分子量が 22.4 liter の溶液中に存在する際その滲透壓は 76 cmHg なり。Pfeffer の實驗によれば 1% の蔗糖溶液の滲透壓は 0°C に於て 49.3 cmHg にしてこれより蔗糖の 1g 分子量即ち 342g が 22.4 l の中に溶解したる溶液の滲透壓を算出すれば 75.6 cmHg となり理論的の價 76 cmHg に良く一致せり。

この原理は單に蔗糖液のみに限らず爾他の物質に於ても同様

の結果を得たり。故に一定溫度に於ては同容積中に同分子數の溶質を含有する凡ての溶液即ち等分子溶液は常に同一の滲透壓を呈するものとす。これ頗る重要な原則なり。

以上述ぶるが如く稀薄溶液に於て溶質の 1g 分子には次の關係あり。

$$(PV) = RT$$

此處に P は滲透壓、V は溶質 1g 分子を含有する溶液の容積 T は絶対溫度 R は瓦斯恒數を示す。

故に此關係により分子量既知の溶質を用ゐて任意の滲透壓を有する溶液を作成することを得べし。

此の van't Hoff の溶液論は單に稀薄溶液にのみ通用し得るものにして濃厚なる溶液にては滲透壓は理論上よりも大なる測定値を有す。例へば溶液 1 liter 中に 0.825 g-分子の蔗糖を有する溶液は 30°C に於て 23.90 氣壓を有し van't Hoff 說の理論値 19.70 氣壓よりも遙かに大に、又 1 liter 中に 2.2 g-分子を含有する溶液は 0°C に於て 134.84 氣壓を有し理論値 52.8 の倍値よりも大なる滲透壓を示すが如し。然れども動物並びに植物の體液は濃度稀薄なるを以て優に之に此法則を應用するを得。

### 第三章 滲透壓の間接測定

Pfeffer の法の如く直接に滲透壓を測定するは甚だ不便にして普通の應用に適せず。且つ眞に半可透の膜を得ること甚だ困難なり。故に生機學に於て一般に滲透壓を測定するには現今普

く結氷點測定法を用ふ。溶液が結氷する温度は純粹の水が結氷する温度よりも低温にして、結氷點降下の度は溶解したる物質の分量に比例し (Blagden の法則) 同容積中に各溶質の同等分子を含む溶液即ち等分子溶液は同一の結氷點を有す (Raoult の法則)。然るに他方に於ては前章に述ぶるが如く等分子溶液は同一の滲透壓を有するを以て、同一結氷點を有する溶液は同一滲透壓を有することを知る。

この事實より溶液の結氷點を測定して溶液の滲透壓を計算することを得。即ち 1 l 中に溶質の 1 g 分子量を有する水溶液は攝氏 1.85° の結氷點降下を來し、又同時に 22.4 氣壓の滲透壓を呈するを以て、比例法により或る溶液の結氷點降下よりその溶液の滲透壓を算出することを得べし。例へば人の血漿の結氷點が平均零下 0.56° なるときその滲透壓は

$$\frac{22.4 \times 0.56}{1.85} = 6.77$$

氣壓なることを知る。

この結氷法を用ゐる時は生物體內に存する諸種の體液の滲透壓を測定するを得べし。然れども細胞内滲透壓及び少量なる液の滲透壓を測定するにはこの法と同時に漿質剝離法若くは Hematokrit 法を併用するを可とす。

**漿質剝離法**<sup>1</sup> 植物の細胞を顯微鏡下に檢するに多くの場合に於てその原形質は植物纖維素よりなれる細胞壁に密接して存在す、今かくの如き細胞を稍大なる滲透壓を有する溶液中に入ると時は原形質は漸次細胞壁より剝離す、この現象を漿質剝

<sup>1</sup> Plasmolytische Methode

離といふ。これ原形質は水を通過せしむるも鹽類及び糖等の溶質を通過せしめざる半可透の膜にて包圍せらるるを以て細胞をその原形質より大なる滲透壓を有する溶液に入れば水は原形質内より外に滲出せらるる爲なりとす、故に細胞を濃き濃度よりはじめ、種々なる濃度を有する溶液中に入れ如何なる濃度に至りて漿質剝離が停止するかを檢すれば細胞内容と同じ滲透壓を有する溶液を得るを以て、この溶液の滲透壓を結氷法にて測定し、以て細胞液の滲透壓を知ることが得べし。

**Hematokrit 法** 赤血球を濃厚なる食鹽溶液に入ると時は收縮してその表面凹凸を呈し恰かも金米糖の如き形に變ず、これに反し赤血球を純水に入れば膨脹破裂して Hemoglobin は周圍の水に滲出す。これまた血球は半可透の膜あるによりて起る現象なり。即ち血球を入れたる溶液の滲透壓が血球より小なるときは水は膜を通じて血球内に入りこれを膨脹せしめ尋で破綻せしむ、これに反し周圍の滲透壓が赤血球より高き時は水は血球内より外部に出づるが故に血球は爲めに收縮するなり、然れども血球を圍繞する膜は多少の抵抗力を有するを以て内外の滲透壓に微少の差異あるも膜が直に破綻せらるるものにあらず、外液滲透壓の減度が或る程度を超え水が血球内に進入せし爲めに生じたる内壓が遂に膜の抵抗力に打勝つに至りて始めて之を破裂せしむるものなり。故にこの方法によりては血球と全然等滲透壓即ち等張<sup>2</sup>の液を得る能はず。されば血球内容と全く等張の液を見出さんと欲せばその溶液がこれと接觸せる血球の容積を増減

<sup>1</sup> Semipermeable Membran <sup>2</sup> Isotonisch

せしめざる濃度を定めざる可からず。この目的に向つて創意せられたる器械を Hematokrit とす。該装置の要部は目盛を施したる一毛細管にしてその上部は漏斗状をなし、これに小唧筒を接続せしむる事を得。實施に臨み先づ一定容積の血液を毛細管力にて管内に吸入せしめたる後、兩端を閉ぢ廻轉沈澱器に懸け、一定時間廻轉する時は血球は管底に集まり一定の高さを占むるが故に目盛によりその層を知り、次に Hematokrit を洗淨乾燥したる後前と同容量の血液をとりこれに可檢溶液を吸入し二液を細き針にて攪拌したる後廻轉沈澱器にて處理すべし。溶液の滲透壓が血液より小即ち低張<sup>1</sup>なれば血球層の高さは増しこれに反し溶液の滲透壓が血液より大即ち高張<sup>2</sup>なれば血球層の高さは減す。若し溶液の滲透壓が血球と同等即ち等張なれば血球層の高さは前と全く同様なるべし、故にこの溶液の滲透壓を結氷法によりて測定する時は血球及び血漿の滲透壓を推知することを得べし。

#### 第四章 Ion-説

同等のg分子量を含有する溶液の滲透壓及び結氷點降下の度が凡て同一なることは既に上章に於て説述したる處なりと雖もこの原則は酸、鹽基、鹽類等には適合せず。例へば蔗糖の1g分子量即ち342gを水に溶解して1lとしたる溶液の結氷點の降下は1.85°なるも、食鹽の1g分子量即ち58.5gを溶解して1l

1 Hypotonisch 2 Hypertonisch

となしたる溶液の結氷點降下は1.85°にあらずして3.35°なり。即ち該食鹽水の結氷點降下は1g分子量より遙かに大なる溶質量に對する數を示し食鹽の分子は溶液中に於て更に多數の細分子に分離して存在するが如き觀を呈す。かくの如き現象は獨り食鹽のみに止まらず、鹽酸又は苛性加里等に於ても亦等しく見る處なり。翻て考ふればかくの如き現象は獨り前記の溶液のみならず瓦斯體に於ても亦見る處あり、例へば鹽化安門を熱して蒸氣となす時はその蒸氣中には常に鹽化安門のみならず、それより分解して生じたる安門瓦斯及び鹽化水素瓦斯も亦存在し、鹽化安門1g分子量に對する蒸氣の壓は同溫度に於ける水素瓦斯1g分子量の壓よりも遙かに大なり。

かくの如く瓦斯の種類により分子が解離する結果としてその氣壓増進すること明なるより見れば酸、鹽基、鹽類等の溶液の滲透壓が大なることも亦溶液中に於て溶質が解離して存する爲めならむとは何人も第一著に考へ及ぼす所なるべし。

然れども食鹽は溶液中に於て解離して Natrium と鹽素の状態に存在すること能はざるは明かなり。何となれば Natrium は金屬にして水に遇へば直ちにこれを分解して水素を發生し、鹽素は瓦斯にして水に溶解特異の臭及び漂白作用を有するものなるに反し、食鹽を水に溶解する際水素の發生も又鹽素の特臭及び漂白作用も之を認め得ざればなり。

今蒸餾水を一つの器に盛りこれに二條の白金線を入れ銅線を以てその兩端を電池に導き且つ中間に電流計を連結するも電流は銅線中を通することなく、又水中に砂糖或は Alcohol を入る

るも電流は起らず、然れども若しこれに少許の鹽酸又は食鹽を加ふれば電流計の針尖は忽ち轉位して電流の通過しつつあるを示す。食鹽に代ふるに種々なる他の物質を以てし、これを蒸餾水に加へて檢するに凡て電流を導くものは常規以上の滲透壓を有するものにして常規の滲透壓を有する物質の溶液は電氣を導くことなし、故にこの二現象は互に關係あるや明なり。又溶液に電流を通ずる時は常に溶質の分解を伴ふ。例へば硫酸銅溶液に電氣を通ずれば硫酸銅は分解せられ、ここに生じたる銅は一方の電極に沈着す、食鹽溶液にありては電流の爲めに食鹽は Natrium と鹽素に分解せられ、その Natrium は一方の電極に集合し、ここに直ちに水を分解して水素瓦斯を發し、Natrium は苛性曹達となるが故に溶液は鹼性を呈す。而して鹽素は他の電極に於て發生して溶液に漂白作用を附與す。即ち電流により分解せられたる原子の一は電極の一方に向つて動き一は他の電極に向つて進むを見るなり。

この現象は既に Faraday が見出したる事實にして彼は溶液中に流れて電氣を導くものを Ion と命名したり、其後に至り電解作用に就て最も完全なる説明を與へたるは Arrhenius にして彼は凡て溶液に電導性を附與する物質を電解物<sup>1</sup>と稱せり。かかる電解物を水に溶解すれば、その分子は多少解離して各々反對の電氣を帶ぶる陰陽二種の Ion に分離す。而してこれらの Ion は獨立して溶液中に存在し各々特有の性狀及び反應を呈す。今或る電解物の溶液中に二條の電極を入れこれを電池に繋げば陽

<sup>1</sup> Elektrolyte

電極は陰-Ion (Anion) を引き陰電極は陽-Ion (Kation) を引くが故にこれらの Ion は溶液中を反對の方向に流れ電極に達してその保持せる電氣を放つものとす、而してこの電氣分解は如何に小なる電流にても起るにより電流は電解物を分解するに非ず電流が溶液を通過するの理は全く既に解離して存在せる Ion がその電氣を荷ふて溶液中を流るるに基くものなるを知るなり。

鹽類の溶液にありてはその金屬根は陽-Ion となり、酸根は陰-Ion となる、例へば食鹽 NaCl は陽電氣を有する陽-Ion  $\text{Na}^+$  と、陰電氣を有する陰-Ion  $\text{Cl}^-$  に分る。酸の溶液に於ては  $\text{H}^+$  は陽-Ion となり、鹼にありては  $\text{OH}^-$  は陰-Ion となる。かくの如く電解物は溶液中に於て解離し、その一分子は二個若くはそれ以上の Ion となり各々獨立して存在するを以て、これら溶液の滲透壓は等分子の非電解物溶液に比して遙に大なり。溶液中に存在する陰陽兩種の電荷量は常に相等しく溶液は常に電氣的中和性を有す。故に鹽化-Barium の如き鹽類が解離する時は二個の鹽素-Ion に對し一個の Barium-Ion 發生し而かも兩種の Ion の有する電荷は反對にして且同等なるを以て、Barium-Ion は鹽素-Ion の二倍の電氣量を保有す。従て各-Ion の有する電荷の量はその Ion-價に比例することを知る。生活體中にはこれら種々の大小荷電量を有する Ion 存在し、各 Ion はその荷電量の差に従ひて諸種生化學反應に重要な意義を有することあり。

Faraday は電極に於て放電する Ion の重量と此時溶液内を通過する電氣量の割合は常に一定し(第一則)、且同一量の電氣にて放電せらるる各 Ion の重量は其化學當量(Ion の重量を Ion-價にて除したるもの)に比例す

るを発見したり。任意の Ion の 1g-當量に伴ふ電氣量を 1 Faraday と稱し 96540 Coulomb に相當す。1 Coulomb の電氣により放電せらるる Ion の重量を Ion の電氣化學當量と稱す。

### 第五章 電離度

電解物の水溶液に於て溶質の分子は必しも常に全部解離して存在するものに非ずして又一定量の解離せざる分子を混有す。而して此解離の度即ち電離度は溶質の種類によりて異なるのみならず、溶液の濃度にも亦大なる關係を有し、濃度愈薄ければ電離度愈大なり。故に非常に稀薄なる溶液にありては、溶質の分子は全部解離して存在するものと看做すことを得べし。電離度を測定するに二種の方法あり。

1. 結氷法 上章に於て既に述べたる如く、電解物 1g 分子量を 1l の水に解きたる溶液の結氷點降下の度は、若し電解物が毫も解離せざる場合には 1.85° なるべきに、實際にはこれより遙かに大なる價を示すものとす、而してこの實際の結氷點降下の度と 1.85° との比を van't Hoff の係数を稱し  $i$  を以て標示す。結氷點降下は溶存する分子及び Ion の數に比例するものなるにより、van't Hoff の係數  $i$  は溶液の中に獨立して溶存する分子及び Ion の總數と溶質の普通の分子量より計算したる分子の數との比を表はすものなり。

今電解物を水に溶解したる時その  $n$  分子が電解し、又その一分子は  $n$  Ion に解離するものと假定すれば、電離せざる分子數

は  $1-a$  にして、電離して生じたる Ion-數は  $na$  なり、故に全體に於ける分子及び Ion の總數は  $1-a+na=1+(n-1)a$  にして従て  $i = \frac{1+(n-1)a}{1}$  即  $a = \frac{i-1}{n-1}$  なり故に  $i$  を知れば、この式より電離度を算出することを得べし。例へば食鹽溶液にありては  $i = \frac{3.35}{1.85} = 1.81$ ,  $n=2$  なるを以て  $a=i-1=0.81$  なり。即ち食鹽 1g 分子溶液に於ける電離度は 0.81 なり。

この方法により種々なる濃度に於ける溶液の結氷點を計り  $i$  の價を求むるに溶液が稀薄となるに従ひ  $i$  の價増加すること下の表の如し。

食鹽の分子濃度	實驗上の結氷點降下	計算上の結氷點降下	$i$	$a$
0.200	0.690°	0.370°	1.865	0.865
0.171	0.592°	0.316°	1.871	0.871
0.169	0.590°	0.313°	1.887	0.887
0.150	0.539°	0.278°	1.942	0.942
0.127	0.464°	0.235°	1.974	0.974

反對に若し或溶質が或濃度の溶液に於て有する電解度  $a$  を知る時は其溶液の滲透壓の値を算出することを得べし。例へば食鹽の 0.5g-分子溶液の電解度は 0.73 なるにより  $i = 1+(n-1)a = 1+0.73 = 1.73$  にして此の如き溶解の滲透壓は電離なき時の 1.73 に相當し  $22.4 \times 0.5 \times 1.73 = 19.4$  Atm. となるが如し。

2. 電導度法 電導度<sup>1</sup>とは電流が溶液中を流るる際溶液の呈する抵抗の反數を云ふ、而して溶液 1cm 立方體の有する電導度を比電導度<sup>2</sup> ( $\kappa$ ) と稱し、二電極の間に溶存する溶質量が等量なる如き溶液の電導度を當量電導度<sup>3</sup> ( $A$ ) と稱す。故に當量電

1 Leitfähigkeit 2 spezifische Leitfähigkeit 3 Aequivalentleitfähigkeit



導度は比電導度に電解物 1g 當量を溶存する液の容積 (1 cc を單位とす) を乗じたるものに相當す。従てその溶液の比電導度を測定すればその當量電導度を算出することを得べし。今 1 cc 中にある電解質の g 量の数  $n$  とすれば  $A = \frac{k}{n}$  なり。

かくの如き方法によりて當量電導度を計るに溶液稀薄なるに従ひ當量電導度愈大なるを認む。

18°C に於ける當量電導度

1g 當量を含む 溶液の容積 (Liter)	KCl	NaNO <sub>3</sub>
1	98.27	65.86
10	112.03	87.24
100	122.43	98.16
1000	127.84	102.85
2000	128.77	104.19
5000	129.07	104.55
10,000	130.10	105.33

解離せざる分子は電導に與ることなく、溶液の電導度は全く Ion の濃度に比例するものなるにより、或る溶液の標示せる電導度とその溶液中に於ける溶質が悉く解離したる時の電導度との比は該溶液の電離度を表はす。然るに甚だ稀薄なる溶液に於ては溶質全部が解離して Ion に變ずと考ふることを得るにより、この時の當量電導度を  $A_{\infty}$  にて表はし、同量の溶質が  $V$  l に溶解したる時の溶液の當量電導度を  $A_v$  にて表はせば、電解物解離の度  $\alpha$  は  $\alpha = \frac{A_v}{A_{\infty}}$  により求むることを得べし。即ち或る濃度に於ける溶液の電離度はその溶液の當量電導度を該質の無限稀釋の状態に於ける當量電導度を以て割りたるものなり。

$A_{\infty}$  の價は解離し易き諸種の鹽類の場合に於ては之を實驗的に

測定すること容易なるも若し大なる稀釋度に至りて初めて完全に解離する如き鹽類に於ては當該溶液の電導度少となり正確なる測定を得ること難きに至るを以て此の如き場合には  $A_{\infty}$  の價は之を間接に各 Ion の電導度より求めざるべからず。

$$A_{\infty} = l_k + l_a \text{ (Kohlrausch の法則)}$$

$l_k$  は Kation の電導度

但

$l_a$  は Anion の電導度

18° に於ける諸種 Ion の當電導度は下の如し。

H <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$\frac{1}{2}$ Ca <sup>++</sup>	$\frac{1}{2}$ Mg <sup>++</sup>	
$l_k = 318$	33.4	64.7	43.6	64.4	53.0	49.0	
Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	Ac <sup>-</sup>	$\frac{1}{2}$ Ox <sup>''</sup>	$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub> <sup>''</sup>
$l_a = 65.5$	67.2	66.4	61.7	174	35.	63	68

今諸種の濃度の醋酸溶液の當量電導度を 18° に於て測定するに次の如き値を得。

醋酸當量電導度 (18°C)

稀釋濃度	$\Lambda$
1	1.32
10	4.60
100	14.3
1000	14.
5000	80.
10000	107.

然るに無限稀釋度に於ける醋酸當量電導度は  $l_H + l_{AC} = 318 + 35 = 353$  なるを以て 100 Liter に醋酸の 1g-等量を含有する溶液に於ける醋酸の電離度は  $\alpha = \frac{A_v}{A_{\infty}} = \frac{14.3}{353} = 0.041$  なり。

諸種電解質の電離度 諸種電解質の電離度を  $\alpha = \frac{A_v}{A_{\infty}}$  の關係より算出するに一般に鹽類は中等濃度に於て大部分電離す

るも、酸及び鹽基の溶液は一様ならず、例へば鹽酸、苛性曹達の如き強き酸及び強き鹼は濃度大なる時に於て既に大部分電離するも醋酸、安門等は電離すること甚だ僅少なり。

電解質の電離度 (括弧内は當量)

濃 度 (g-當量)	KCl (74.56)	NaCl (58.46)	NaAc (82.03)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (71.03)	MgSO <sub>4</sub> (60.19)
1.0	0.76	0.68	0.53	0.46	0.26
0.1	0.86	0.84	0.79	0.70	0.44
0.01	0.94	0.94	0.87	0.87	0.67
	HCl (36.47)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (49.04)	HAc (60.04)	KOH (56.11)	NH <sub>4</sub> OH (34.04)
1.0	0.78	0.51	0.0037	0.77	0.0037
0.1	0.91	0.58	0.013	0.89	0.014
0.01	0.96	0.80	0.041	0.95	0.040

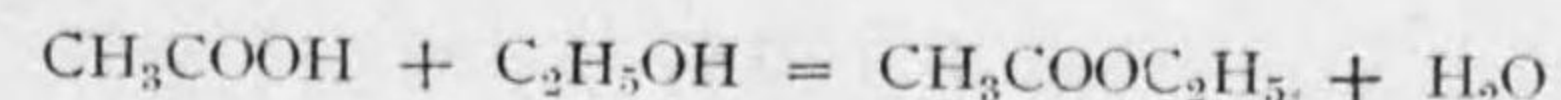
## 第六章 可逆反應

分析化學に於て用ゐらるる化學反應は



に於けるが如く一分子量の硝酸銀に一分子量の食鹽を作用せしむるに際し一分子量の鹽化銀及び一分子量の硝酸曹達發生し、反應は完全に左より右に向つて進み銀は殆んど全く鹽化銀に變化す。然れども凡ての化學反應がかくの如く完全に行はるるものにあらずして、或る程度に於て中止するものあり。即ちその溶液中には反應の結果として生ぜし産物と未だ反應に與らざる原質とが混在す、かくの如き状態を化學的に平衡状態と稱す。例へば1g分子量の Ethylalcohol と 1g分子量の醋酸とを混

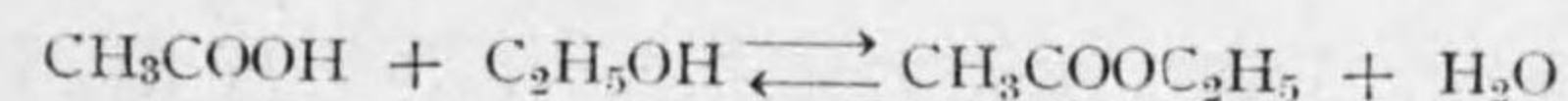
する時は次の如き方程式により



反應は左より右に向て進み醋酸-Ester 及び水を新生するも、その反應は不完全にして一定度に至り平衡状態に達し、反應混合物中には1/3g分子量の Alcohol, 1/3g分子量の醋酸, 2/3g分子量の醋酸-Ester 及び 2/3g分子量の水が混在するを認むべし。

これに反し醋酸-Ester 及び水の各1g分子量を合する時は反應は右より左に向て進み Ethylalcohol と醋酸とを生成し、この時も前と全く同じ平衡状態に達したる後反應は停止するものとす。

かくの如く左より右に、又反對に右より左に行はれ得る反應を可逆反應と稱し、これを表はすに次の式を以てす。



**質量作用の法則** 可逆反應に於ける平衡の條件は質量作用の法則を應用して、之を定むる事を得べし。此法則は Norway の研究者 Guldberg 及び Waage によりて初めて提唱せられたる所にして之によれば恒温に於て反應の速度は反應物質の濃度の積に比例す。此法則を理解するには瓦斯體間の反應を考ふるに如くものなし。即ち瓦斯態に於ては物質の分子が大なる速度にて凡ての方向に運動すと假定し、且つA及Bなる二物質間の反應は二物質の分子が互に衝突するか又は相互の勢力圏内に來りたる時初めて行はるるものと假定すれば單位時間内にAの或分子がBの分子と衝突する回数はBの濃度に伴ひて増減し、又Bの或分子がAの分子と衝突する回数も亦Aの濃度に従ひて増減す。

るを以て反應の速度は兩反應物質の濃度の乗積に比例すべし、Guldberg 及び Waage は濃度を活質量と呼びしを以て此法則は質量の法則なる名を得たり。

此法則は單に瓦斯態に於て行はるる反應に適用し得るのみならず溶液に於て起る反應にも亦之を應用することを得。

今  $A + B \rightleftharpoons C + D$  なる可逆反應を起す四種の物質 A, B, C, D を  $a_0, b_0, c_0, d_0$  の濃度に於て混合する時は、若しこれらが平衡の状態に於ける割合に存するにあらざればここに反應を惹起し、各質互に作用して平衡の状態に至りて止まむ。この時の反應速度は明かに互に相反せる二速度の結果として見るべきものなり。即ち A 及び B は  $V_1$  なる速度を以て C 及び D に變せんとし、これに反して C 及び D は  $V_2$  なる速度を以て A 及び B に化せんとする、而してこの二速度の差  $V_1 \sim V_2$  が全反應系の反應速度として表はるるなり。然るに質量作用の法則によれば化學反應の速度は反應に與かる各物質の分子濃度に比例するを以て A, B, C, D を混合したる瞬間に於ては

A と B との間に反應の速度  $V_1$  は

$$V_1 = k_1 a_0 b_0$$

此處に  $k_1$  は恒數を示す、又 C と D との間の反應速度  $V_2$  は

$$V_2 = k_2 c_0 d_0$$

にして全系の反應は

$V = V_1 \sim V_2 = k_1 a_0 b_0 \sim k_2 c_0 d_0$  なる速度を以て進みそれより反應速度漸々減退して各成分の濃度が  $a_e, b_e, c_e, d_e$  となり平衡の状態に達する時は初めて反應速度零となるべし。

$$k_1 a_e b_e - k_2 c_e d_e = 0$$

然る時は

$$k_1 a_e b_e = k_2 c_e d_e$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_e d_e}{a_e b_e} = K$$

この K は一種の恒數にしてこれを平衡恒數と稱し、その値は反應に與かる物質の濃度に關することなく反應の性質及び溫度によりて定まる。即ち一定溫度に於て可逆反應行はるる場合には反應式の右側に於ける物質平衡濃度の積は左側に於ける物質平衡濃度の積に對し一定の比を保持す。

醋酸と Ethylalcohol の場合に於ては前述したる如く 1g 分子量の Alcohol 及び 1g 分子量の酸を混合するに際し、平衡状態に於て 1/3g 分子量の Alcohol, 1/3g 分子量の酸, 2/3g 分子量の Ester 及び 2/3g 分子量の水を生ずるを以て、溶液の容積を  $v$  とすれば四物質の分子濃度は  $\frac{1}{3v}, \frac{1}{3v}, \frac{2}{3v}, \frac{2}{3v}$  となる従て平衡恒數は

$$K = \frac{c_e d_e}{a_e b_e} = \frac{\frac{2}{3v} \cdot \frac{2}{3v}}{\frac{1}{3v} \cdot \frac{1}{3v}} = 4$$

なり、若し Alcohol と醋酸とを各 1g 分子量の割合に混することなく、任意の量に於て互に作用せしむる時も、平衡恒數には變化を來さざるを以て、一度びこの價を知る時はこれより反應に平衡状態に於ける各分子の分子濃度を忖度することを得べし、例

へば醋酸 1g 分子量と Alcohol  $m$  g-分子量とを混じたる場合に發生する Ester の量は次の方程式より求むることを得るが如し、

$$4 = \frac{\frac{x}{v} \cdot \frac{x}{v}}{\frac{1-x}{v} \cdot \frac{m-x}{v}} = \frac{x^2}{(1-x)(m-x)}$$

この式に於て  $\frac{x}{v}$  は反應の結果生じたる Ester 若くは水の分子濃度、 $\frac{1-x}{v}$  は平衡状態に於ける醋酸の分子濃度、 $\frac{m-x}{v}$  は平衡状態に於ける Alcohol の分子濃度を示すものなり、

今 1g-分子量の醋酸と  $m$  g-分子量の Alcohol とを混じたる場合に發生する Ester の量  $x$  の實測値及び計算値を比較する表に示すが如く良く一致したる數値を得、

當初 Alcohol 量 (g-分子)	計 算 量	實 測 値
0.05	0.049	0.05
0.18	0.171	0.171
0.33	0.311	0.293
0.50	0.423	0.414
1.00	0.667	0.667
2.00	0.845	0.858
8.00	0.945	0.966

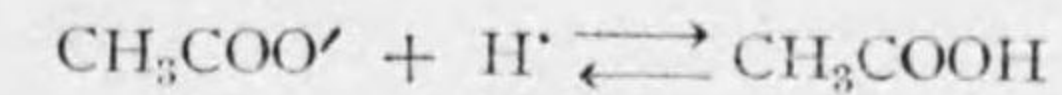
## 第七章 電解質の平衡状態

### 第一節 Ostwald の稀釋法則

既に上章に於て電解質は其の溶液中に於て陽-Ion 及び陰-Ion に解離せらるることを論じたり、此際各電解質電離の度は溶液

の溫度及び濃度に關係し一定溫度に於ては不解離分子と Ion との間の平衡は單に濃度によりて定まる、故に之に質量作用の法を適用することを得、

例へば醋酸の稀薄溶液にては



の平衡成立し、質量作用の法則により次の如き平衡條件を具備す、

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K$$

若し溶液の容積  $v$  中に電解質の 1g-當量存在し且つ電離度が  $\alpha$  なりとせば平衡状態に於て解離せずして存する量は  $(1-\alpha)$ g-當量にして Ion の量は各々  $\alpha$ g-當量なるべし、故に不解離分子の濃度は  $\frac{1-\alpha}{v}$ 、各種 Ion の濃度は  $\frac{\alpha}{v}$  なり、此値を平衡式に挿入すれば

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K$$

而して  $\alpha = \sqrt{\frac{\Lambda_v}{\Lambda_x}}$  なるを以て

$$\frac{\Lambda_v^2}{\Lambda_x(\Lambda_x - \Lambda_v)v} = K$$

なり、此等より見るに恒温にては電離度及び當量電導度は溶液の稀釋度と共に變ずるも  $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$  及び  $\frac{\Lambda_v^2}{\Lambda_x(\Lambda_x - \Lambda_v)v}$  等の値は同一電解質にては常に不易なることを知る、此恒數  $K$  を解離恒數と稱す、

質量作用の法則を電離平衡に初めて適用したるは Wilhelm Ostwald にして平衡式  $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K$  は Ostwald の稀釋法則を數式にて表示したるものに當る、醋酸及び安門等に就て種々の濃度

に對する當量電導度を測定し上述の式によりてKの値を算出するに常に恒數を得、故に Ostwald の法則は之を此等の物質溶液に適用し得るを認むべし。

## 醋 酸

v	$\Lambda$	$\alpha$	$K \times 10^5$
8	4.63	0.0119	1.80
16	6.50	0.0167	1.79
32	9.2	0.0238	1.82
64	12.9	0.0333	1.82
128	18.1	0.0468	1.79
256	25.4	0.0656	1.80
512	35.3	0.0914	1.80
1024	49.0	0.1266	1.77
$\infty$	387.	平均	1.80

## 安 門

v	$\Lambda$	$\alpha$	$K \times 10^5$
8	3.4	0.0135	2.3
16	4.8	0.0188	2.3
32	6.7	0.0265	2.3
64	9.5	0.0376	2.3
128	13.5	0.0533	2.3
256	19.0	0.0754	2.4
$\infty$	252	平均	2.3

此等の表により醋酸の解離恒數は 0.000018, 安門の解離恒數は 0.000023 なるを知るべし。

## 第二節 酸及び鹵の強さ

一定濃度の酸に於ける  $H^+$  濃度は電離度  $\alpha$  によりて定まるが故に酸の強さは一定稀釋度に於ける電離の程度によりて決定せらるべし従て此稀釋度と電離度との關係を示す親和恒數(酸又は

鹵の解離恒數を特に親和恒數 Affinitätskonstant (といふ)の値は各酸に特殊なるものなり。鹵の場合も亦然り。

今弱酸及び弱鹵の親和恒數を掲れば下の如し。

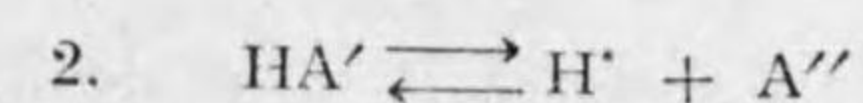
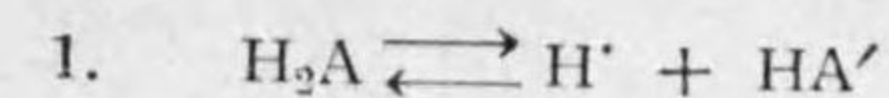
弱一鹽基鹽酸	K	弱 鹵	K
Salicyl-酸	$1.05 \times 10^{-3}$	Dimethylamin	$7.4 \times 10^{-4}$
亞 硝 酸	$6 \times 10^{-4}$	Methylamin	$5.0 \times 10^{-4}$
蟻 酸	$2.1 \times 10^{-4}$	Trimethylamin	$7.5 \times 10^{-5}$
乳 酸	$1.38 \times 10^{-4}$	安 門	$1.87 \times 10^{-5}$
醋 酸	$1.80 \times 10^{-5}$	Anilin	$4.6 \times 10^{-10}$
青 化 水 素	$4.7 \times 10^{-10}$	尿 素	$1.5 \times 10^{-10}$
石 炭 酸	$1 \times 10^{-10}$		

弱き電解物にて一定稀釋度に於ける  $\alpha$  の値甚だ小なる時は  $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = K \cdot v$  に於て 1 に比し  $\alpha$  を度外視することを得るを以て  $\alpha = \sqrt{K \cdot v}$  の關係あり。故に二種の弱酸又は弱鹵の同等濃度の溶液に於ては其電離度は解離恒數の平方根に比例す。

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\sqrt{K_1}}{\sqrt{K_2}}$$

## 第三節 多鹽基性酸の電離

多鹽基性の酸を水に溶解するとき各酸水素原子は電離するに難易の度を異にす。例へば二鹽基性酸  $H_2A$  を水に溶解するに電離は二段に行はれ各段は次の如き平衡式によりて表示せらる。



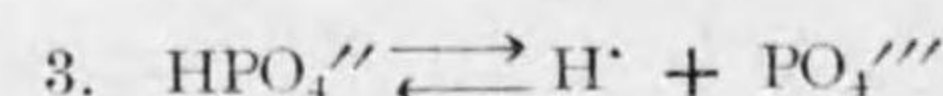
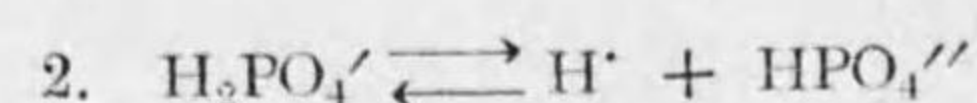
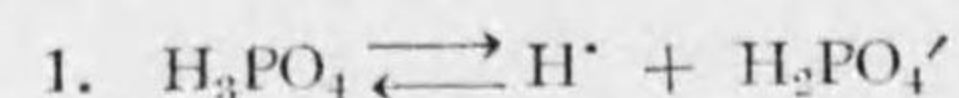
若し之が弱酸なるときは此等平衡に對し質量作用の法則を適用し得るが故に

$$1. \quad \frac{[H^+][HA']}{[H_2A]} = K_1$$

$$2. \frac{[H^+][A']}{[HA']} = K_2$$

一般に  $K_2$  の値は  $K_1$  の値に比し小にして、時として第二段の電離は稀釋度著しく大なるに非ざれば認知せられざることあり。

同様に磷酸の如き三鹽基性酸は三段の電離を示す。



此内  $H_2PO_4'$  及び  $HPO_4''$  等の Ion は弱酸として考ふべきものなり。

次に數種の二鹽基性酸及び三鹽基性酸の電離恒數を示す。

二鹽基酸		$K_1$	$K_2$
蓆	酸	$3.8 \times 10^{-2}$	$4.9 \times 10^{-5}$
酒石	酸	$9.7 \times 10^{-4}$	$4.5 \times 10^{-5}$
尿酸	酸	$2.0 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-9}$
炭酸	酸	$3.3 \times 10^{-7}$	$6.0 \times 10^{-11}$
硫化水素		$9.1 \times 10^{-8}$	$1.0 \times 10^{-15}$

三鹽基性酸		$K_1$	$K_2$	$K_3$
磷酸		$1.1 \times 10^{-2}$	$2.0 \times 10^{-7}$	$3.6 \times 10^{-13}$
硼酸		$7 \times 10^{-10}$	—	—

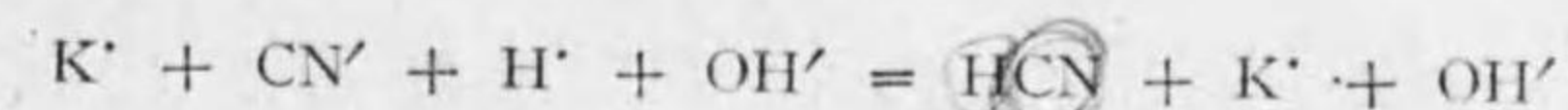
#### 第四節 鹽類の水解

Cyan-加里を水に溶解する時は其大部分電離を蒙り  $K^+$  及び  $CN^-$  となる。然るに  $HCN$  は甚だ弱き酸なるを以て  $CN^-$  は水の電離によりて存在する  $H^+$  と結合して不解離の  $HCN$  に變じ、此變化は  $H^+$  の濃度と  $CN^-$  の濃度との乗積が平衡

$$\frac{[H^+] \times [CN^-]}{[HCN]} = 4.7 \times 10^{-10}$$

に相當するに至る迄繼續す。此の如く鹽類の Ion と水の Ion との相互作用により遊離の酸及び遊離の鹼の發生する順程を水解作用といふ。

KCN を水に溶解したる場合には



の式にて表はるる如き順程行はれ  $H^+$  は不解離の  $HCN$  を發生する爲めに溶液より除去せられ溶液は遊離  $OH^-$  の存在によりて鹼性反應を占むるに至る。

以上 KCN に就て見たる現象は強鹼と弱酸より形成せられたる他の凡ての鹽類に等しく見る處にして此等鹽類の水溶液は皆鹼性反應を呈す。之と反對に弱鹼と強酸とより形成せられたる凡ての鹽類の水溶液は皆酸性反應を呈す。

水解作用の行はるる程度は一に鹽を形成する弱酸若くは弱鹼の強さに關係す。一般に之を論ずることは稍複雑に互るを以て此處に於ては水解の程度大ならずして KCN に於けるが如く約 1% に過ぎざるものに就て考察せんと欲す。

水解の平衡は



なる式にて表はさるべく、又水の濃度は一定と考ふを得るを以て次の關係を得べし。

$$\frac{[\text{鹼}] \times [\text{酸}]}{[\text{非水解鹽}]} = K_h \text{ (水解恒數)}$$

若し X を水解度(即鹽の總量に對する水解したる鹽の量比)と

し、Cを鹽の全濃度とする時は水解平衡時に於ける遊離酸及び遊離鹼の濃度は共にXC、非水解鹽の濃度は(1-X)Cなるにより是等の値を上式に挿入する時は

$$\frac{X^2C}{1-X} = K_b$$

然るに水解によりて發生したる鹼は強鹼なりとすれば先づ悉く電離し居れりと考ふることを得るを以て水解度Xは $X = \frac{[OH']}{[全鹽]}$ にて之を表はすことを得べく、從て若し溶液内のOH'の濃度を測定すれば水解度及び水解恒数は之によりて算出することを得べし。

水解度は又水のIon-乗積( $K_w$ )及び弱酸の親和恒數( $K_a$ )より之を測定することを得、今弱酸溶液にては

$$K_a = \frac{[H'] \times [A']}{[HA]}$$

の関係あり、此式中[H']は $K_w = [H'] \times [OH']$ の関係より $[H'] = \frac{K_w}{[OH']} = \frac{K_w}{XC}$ として得べく；[A']は非水解鹽の濃度と見て大差なかるべく、即ち[A'] = (1-X)C；非解離の酸HAの濃度[HA]は電離の度小なるにより遊離酸の濃度と見て可なるべし、即[HA] = XC 故に是等の値を式の中に入ると時は

$$K_a = \frac{[H'] \times [A']}{[HA]} = \frac{\frac{K_w}{XC} \times (1-X)C}{XC} = K_w \cdot \frac{1-X}{X^2C}$$

從て

$$\frac{X^2C}{1-X} = K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

若し強鹼と鹽を形成する酸の $K_a$ の値が水のIon-乗積に比し大なる時は水解度Xは

$$X = \sqrt{\frac{1}{C} \cdot \frac{K_w}{K_a}}$$

と看做すことを得べく又 $X = \frac{[OH']}{C}$ なるにより

$$[OH'] = \sqrt{C \cdot \frac{K_w}{K_a}}$$

の關係を得、此處にCは鹽の濃度を示す。

此式にて明なるが如く水解度は $\sqrt{K_a}$ に反比し、 $K_a$ の値小なれば小なる程(即ち酸が弱き程)水解度大なり。

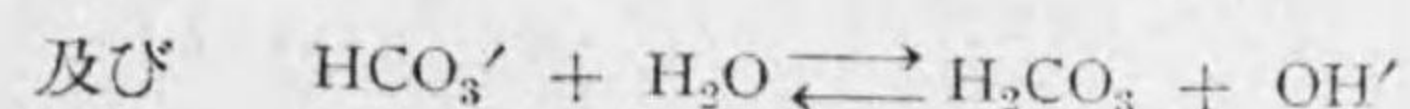
又 $K_w$ の値は可なり急劇に溫度に伴ひて増加するも $K_a$ の値は殆んど一定し居るが故に水解度は溫度の上昇と共に急劇に増加すべし。

弱鹼は強酸より形成せらるる酸の水解に關しても亦同様の式成立す、但し上式の $K_a$ の代りに $K_b$ を入るるを要す。

鹽が若し弱酸弱鹼より形成せらるる時は

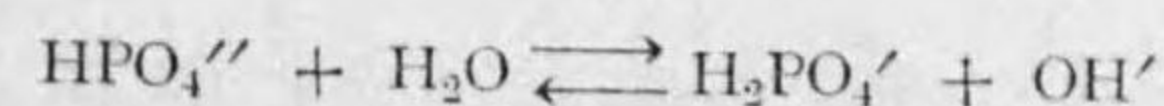
$$K_b = \frac{K_w}{K_a \times K_b} = \frac{X^2}{(1-X)^2} \text{の關係あり。}$$

炭酸曹達の溶液には二段の水解作用行はる、即



之なり、然るに $H_2CO_3 \rightleftharpoons H_2O + CO_2$ なるにより溶液より炭酸瓦斯を除去する時は $H_2CO_3$ の濃度減じ水解作用の程度増進す。

磷酸鹽の場合には水解平衡は次の二式にて之を表はすことを得、



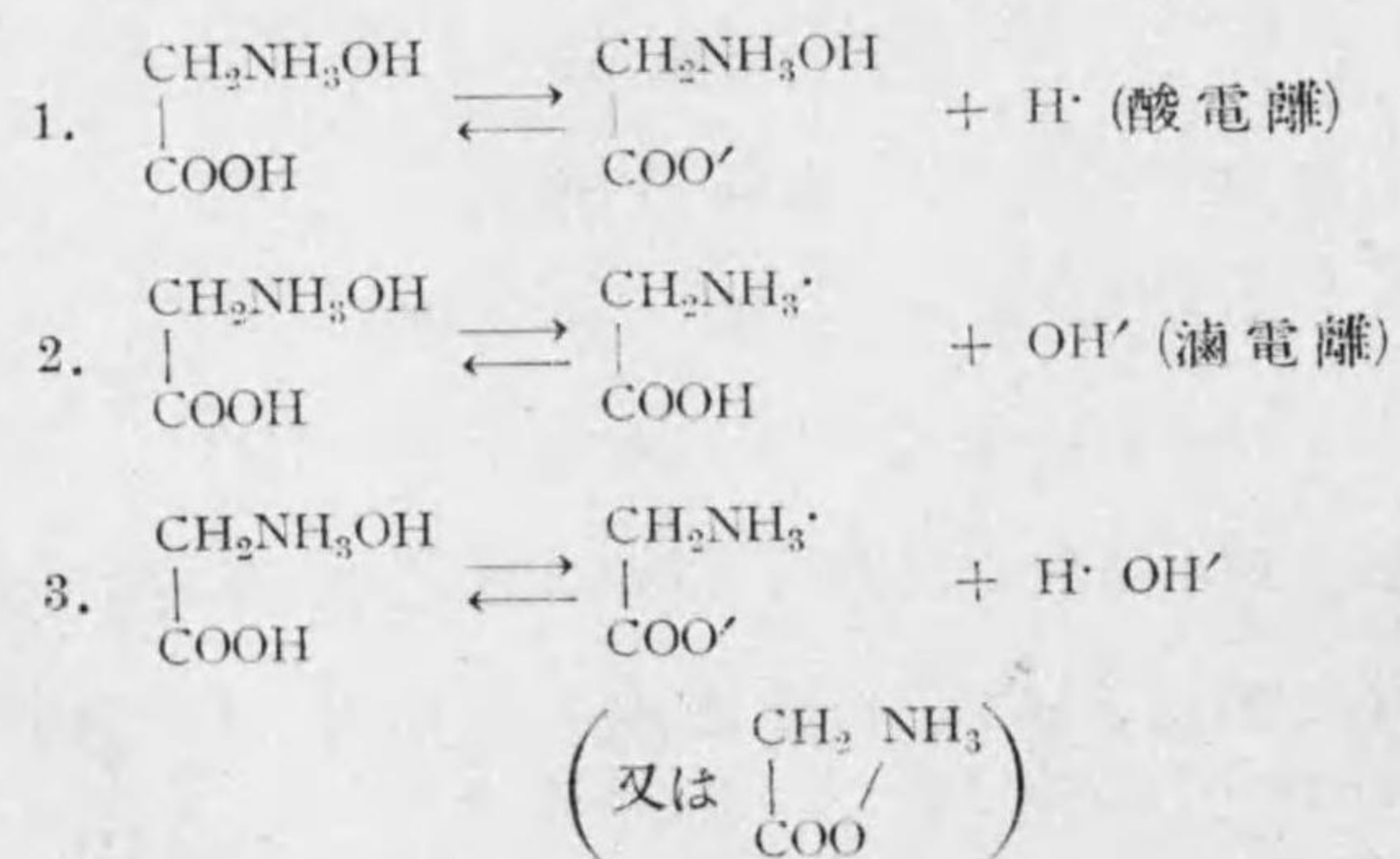
HCO<sub>3</sub>' 及び HPO<sub>4</sub>'' 等の Ion は酸として弱きものなるにより CO<sub>3</sub>''  
及び PO<sub>4</sub>''' の Ion は溶液中に存すること極めて少なし。

25°C に於て  $\frac{N}{10}$  の各種溶液が水解する程度は下の如し。

鹽の種類	水解度
炭酸曹達	3.17%
Cyan-加里	1.12
硼砂	0.5
醋酸鹽	0.008
Anilin-鹽酸鹽	1.6

### 第五節 兩性電解質

Amino-酸の NH<sub>2</sub>-屬は水と反應して -NH<sub>3</sub>OH 屬を形成するによ  
り Glycin の如きは溶液にて少なくとも或一部分は  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{NH}_3\text{OH} \\ | \\ \text{COOH} \end{matrix}$  とし  
て存在し此者は次の如き水解式に従ひ電離すべし。



是等の平衡式にて明かなる如く兩性電解質は酸電離恒数  
(K<sub>a</sub>) 及び鹼電離恒数 (K<sub>b</sub>) を有す。而して Amino-酸の場合に於  
て K<sub>a</sub> は K<sub>b</sub> よりも大なるを常とす。第三の電離順程の行はる  
る度合は一に K<sub>a</sub> 及び K<sub>b</sub> の相互の値に關係するものにして

K<sub>a</sub> = K<sub>b</sub> なる時極大なり。此時は反應は中性なれども溶存物  
質は雙性-Ion 又は内部鹽の爲めに強酸及び強鹼と鹽を形成する  
ことを得。

兩性電解質の電離恒数 K<sub>a</sub> 及 K<sub>b</sub> を求めんと欲せば先づ次の考  
察に従ふべし。弱酸の電離恒数と酸及其鹽の濃度との間には  
次の關係あり。

$$K_a = \frac{[\text{H}'] \gamma [\text{B}_a]}{[\text{H}_a]}$$

此處に [H<sub>a</sub>] は非解離酸の濃度, [B<sub>a</sub>] は鹽の全濃度,  $\gamma$  は鹽  
の解離度即 Ion の活能係数の反値なり。Hasselbalch に従ひ  
K<sub>a}' =  $\frac{K_a}{\gamma}$  を假定解離恒数とし上式の對數式を求むれば</sub>

$$-pK_a' = -pH + \log \frac{[\text{B}_a]}{[\text{H}_a]}$$

故に [B<sub>a</sub>] = [H<sub>a</sub>] なる時即鹽と酸との濃度等しき時の pH を求  
むれば解離恒数を得べし。<sup>1</sup>

精密に pK<sub>a}' の價を測定せんと欲せば酸に逐次一定量の滴を加  
へつつ檢電滴定法により pH の變化を追究するを要す。C を酸  
の全分子濃度, B を添加したる強鹼の g 當量とすれば [H<sub>a</sub>] = [C]  
- [B] なるにより</sub>

$$pK_a' = pH - \log \frac{[\text{B}]}{[\text{C}] - [\text{B}]}$$

により K<sub>a}' の價を算出するを得む。</sub>

酸の性狀強くして解離行はるる場合には非解離分の酸濃度は  
酸の全濃度より添加強鹼の量を減じたるものならず尙酸の解離  
分 = [H'] を控除するを要すべく; 又酸陰-Ion の濃度は添加滴の

<sup>1</sup> pH に就ては 276 頁を参照すべし



濃度と酸の解離分 =  $[H^+]$  の和なるべし。故に

$$pK_a' = pH - \log \frac{[B] + [H^+]}{[C] - [B] - [H^+]}$$

により  $K_a'$  の値を測定するを得べし。

同様に両性電解質に逐次一定量の強酸を加へ検電滴定法を行ふ時は

$$pK' = pOH - \log \frac{[A]}{[C] - [B]}$$

$$pK_b' = pOH - \log \frac{[A] + [OH']}{[C] - [A] - [OH']}$$

により  $K_b$  即 滴としての両性電解質の電離恒数を算出することを得べし。但し此處に C を滴の全分子濃度、A を添加したる強酸の g 當量とす。

25°C に於ける諸種両性電解質の酸性及び鹽基性恒数を擧ぐれば次の如し。

電 解 質	$K_a$	$K_b$
Theobromin	$1.1 \times 10^{-10}$	$4.8 \times 10^{-14}$ (40°にて)
Xanthin	$1.2 \times 10^{-10}$ (40°にて)	$4.8 \times 10^{-14}$ (40°にて)
Leucin	$1.8 \times 10^{-10}$	$2.3 \times 10^{-12}$
Glycin	$1.8 \times 10^{-10}$	$2.7 \times 10^{-12}$
Alanin	$1.9 \times 10^{-10}$	$5.1 \times 10^{-12}$
Theophylin	$1.7 \times 10^{-9}$	$1.9 \times 10^{-14}$
Phenylalanin	$2.5 \times 10^{-9}$	$1.3 \times 10^{-13}$
Tyrosin	$4.0 \times 10^{-9}$	$2.6 \times 10^{-12}$
Glycylglycin	$1.8 \times 10^{-8}$	$2.0 \times 10^{-11}$
Asparagin-酸	$1.5 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-12}$
Arginin	$1.4 \times 10^{-13}$	$1.0 \times 10^{-5}$

両性電解質は強酸及び強滴と鹽を形成する爲めに其の酸若くは滴に溶解する度は水に於けるよりも遙かに大なり。而して酸及び滴の何れに良く溶解するやといふに概して  $K_a$  が  $K_b$  よりも大

なるものは滴によく溶解し、 $K_b$  が  $K_a$  よりも大なるものは酸の方によく溶解するを常とす。

## 第六節 等電點

弱酸溶液に強酸を加ふる時は弱酸の電離は之が爲めに抑制せらるるものなるが故に両性電解質の溶液に強酸を加ふる時は酸電離は抑制を受け非解離分子の濃度は増大すべし。然れども酸の添加は両性電解質の滴電離を促進す。之に反し両性電解質の溶液に強滴を加ふる時は滴電離は抑制を受け之と同時に酸電離は促進せらる。従て溶液の一定酸度に於ては両性電解質が陽-Ion として存する量と陰-Ion として存する量と同等なる點あるべし。此酸性度は次の如くして之を推知することを得む、即両性電解質の酸電離は

$$K_a = \frac{[ROH'] [H^+]}{[HROH]}$$

にて表はされ又滴電離は

$$K_b = \frac{[HR'] [OH']}{[HROH]}$$

にて表はさるるを以て両性電解質の陽-Ion と 陰-Ion の濃度等しき場合即

$$[HR'] = [ROH']$$

にては

$$\frac{K_b}{[OH']} = \frac{K}{[H^+]}$$

従つて水の解離恒数  $K_w = [H^+] [OH']$  より

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} K_w}$$

の関係あり、此の如き溶液の酸性度を等電点と稱し此点に於ては両性電解質の溶解度極小なり。

蛋白質は其の分子内に Amino-基及炭素酸基を有するを以て両性電解質の性状を有し、酸若くは鹼と結合して鹽類を形成す。其酸及び鹼と結合する度は主として Amino-基及び炭素酸基の量によりて定まる。

蛋白質中に存する遊離 Amino-基は Lysin 及 Arginin に基因するが如し、其内 Lysin に屬する Amino-基は亞硝酸の作用によりて除去せらるるも Arginin に屬するものは容易に變化を蒙ることなし、従つて亞硝酸處理によりて蛋白質が酸と結合する度に變化を生ずるは Lysin 性 Amino-基の量に従ひて異なる。

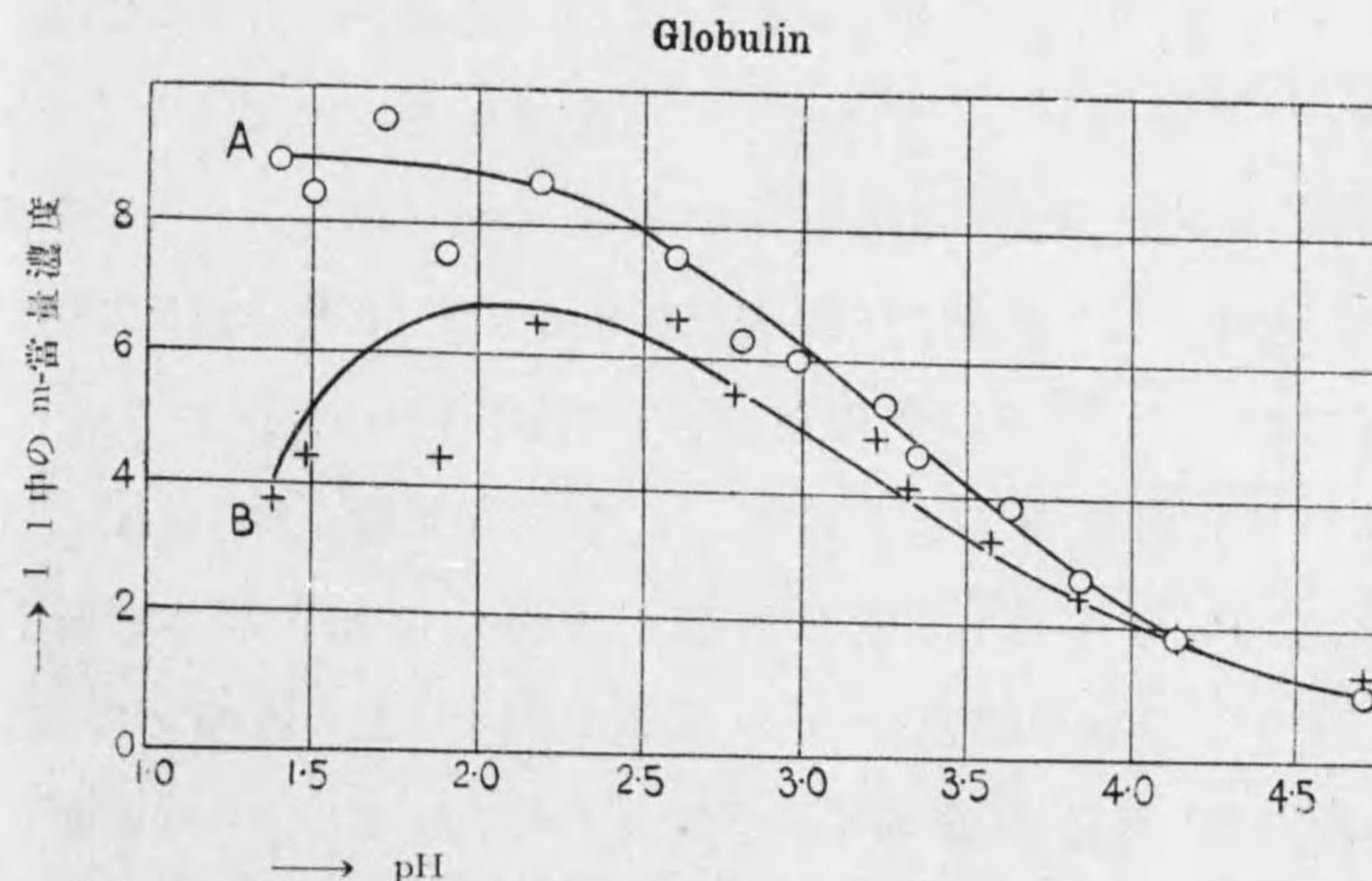
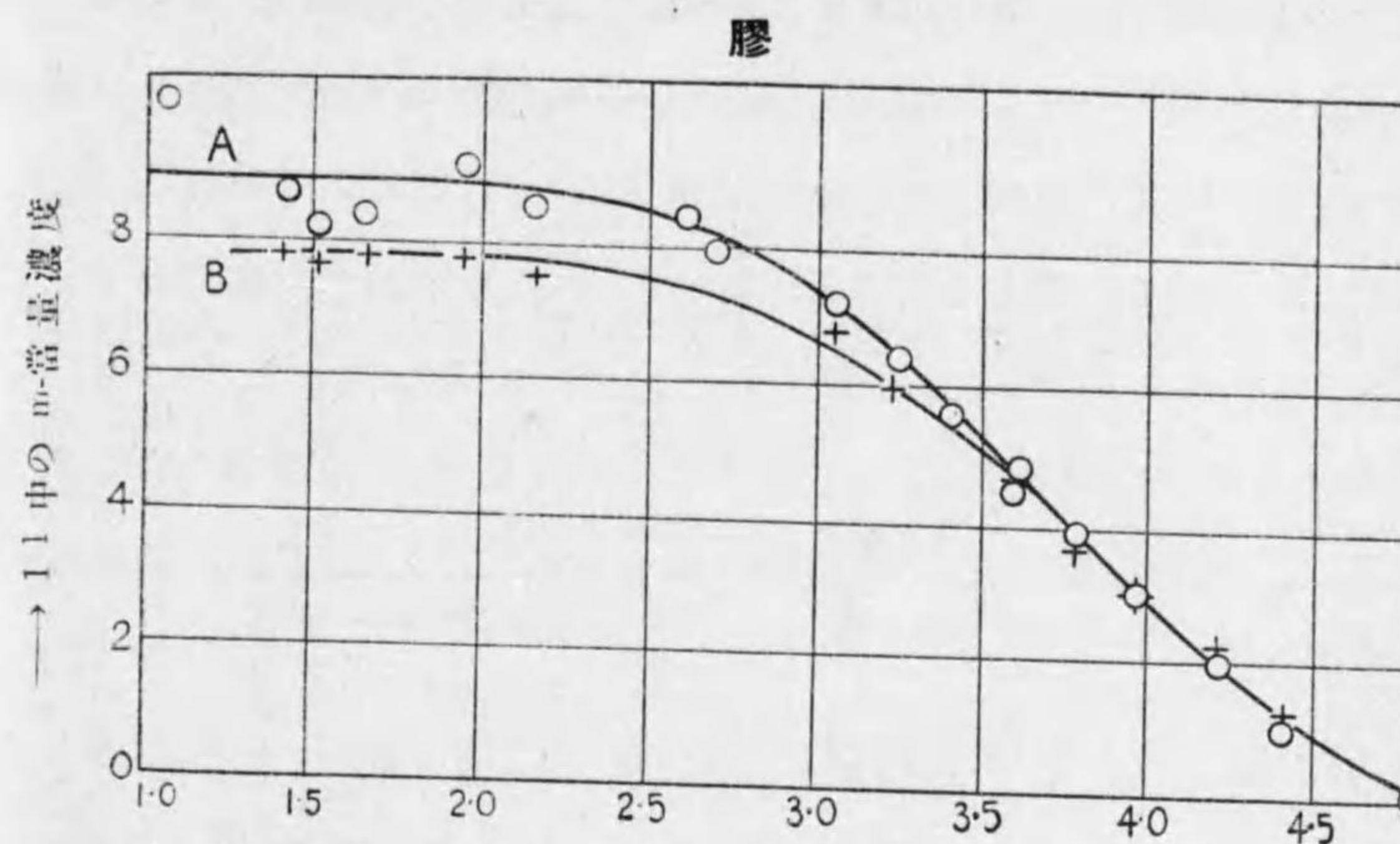
今假りに膠の分子量を 10300 とする時は膠 1 分子は 4 分子の Lysin 及 4 分子の Arginin を含有するを以て 1 g の膠は 0.00085 當量の酸と結合すべし、然るに Hitchcock (J. Gen. Physiol. 6, 95, 457, 1923/4) の測定によれば膠は 0.00089 當量、脱-Amino-膠は 0.00044 當量の鹽酸と結合し、而かも脱-Amino-膠の酸結合能力損失は亞硝酸による脱-Amino-化の際分離する窒素より計算したる Amino-基の損失量と全く一致したり。

蛋白質中に存する遊離炭素酸基は Asparagin-酸、Glutamin-酸及  $\beta$ -Oxyglutamin-酸によりて生ずるものの如し、尤も植物性蛋白質の如く此等の酸が酸-Amid となりて存在する時は其部分は遊離炭素酸分に與からざるは勿論なり。

Cohn 及 Berggren (J. Gen. Physiol. 7, 45, 1924/5) は乾酪素の分子量を 12800 (Tryptophan 1 分子を含むとして計算したる量) とすれば其内に 19 分子

1 Isoelektrischer Punkt

膠若くは Globulin と鹽酸との結合に対する水素-Ion 濃度の影響



曲線Aは1%膠又はGlobulin 添加後同 pH を維持せしむる爲めに加ふるを要する全酸濃度の増加量を示し、曲線Bは溶液中に於ける鹽素-Ion が水素-Ion に比し超過する量を示す。温度は 25°。

の Glutamin-酸, 8 分子の  $\beta$ -Oxyglutamin-酸, 4 分子の Asparagin-酸を有し, 且 12 分子の安門を發生するにより乾酪素内遊離炭素酸基の数を 19 に想定せり. 然るに彼等が強滴に接するこなく製出したる乾酪素 1g は 0.0014 當量の苛性曹達と結合し恰かも 18 個の炭素酸基が中和せられたる結果を得たり. 製出の際, 強滴と接したる乾酪素は 1g に對し 0.0018 當量の滴と結合し恰かも 24 個の酸價を有するの觀を呈したるも此過剰の酸價は分子内の磷酸に基因するものなりと説明せり. 又 Cohn, Berggren 及 Hendry (J. Gen. Physiol. 7, 81, 1924/5) は Zein 分子は 6 個の遊離炭素酸基を有し該蛋白質 1g は 0.0030 當量の苛性曹達と結合するこを計算上並びに實測上に證明したり.

上項に述ぶるが如く蛋白質はよく酸又は滴と結合するのみならず其檢電滴定曲線は Amino-酸, Dipeptid, 尿素其他の弱滴に類似す. 故に是等曲線より蛋白質が酸及滴と結合する當量を算出し, 且其滴として又酸としての電離恒數を決定することを得べし. 尤も注意すべきは此等恒數は Amino-酸にありては各個の簇に適用し從て確然たる意義を有するも蛋白質の如き多價の分子にありては數簇の平均値を示すに過ぎず.

蛋白質の滴定曲線より其  $K_a$  及  $K_b$  の値を得ん爲には先づ半量滴定時に發生したる蛋白質鹽が充分に電解し居るを要す. Hitchcock<sup>1</sup> が 1% の膠及 Globulin 溶液に種々の量の鹽酸を添加したる際の pH 及遊離鹽素-Ion を測定したる結果によれば前頁の圖に示すが如く膠鹽酸鹽は半量滴定時に於て全く電離し Globulin 鹽化物も亦約 85% は電離し居れり. 故に  $K_b$  の値は此酸滴定

<sup>1</sup> Hitchcock: J. Gen. Physiol. 5, 35, 383, 597, 1922/3

曲線より求むることを得べし. 之に反し蛋白質を滴にて滴定する際の曲線は未だ精確なるもの少なく之によりて  $K_a$  の位を算出して可なるやは甚だ疑はし. 然れども蛋白質の等電點 I の pH 値既知なる時は次の關係より  $K_a$  の値を求むることを得べし.

$$I = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} K_w}$$

各種蛋白質の有する等電點及電離恒數を一括して表示すれば次の如し.

蛋白質の等電點及電離恒數

蛋白質	等電點 pH	極大結合能の等量		測の定温時度	電離恒數		極小分子量	觀測者
		酸に對し	滴に對し		$K_a$	$K_b$		
結晶性卵 Albumin	4.8	1150	1250	25°	$2.6 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{-11}$	33,800	
血清-Albumin	4.7	590	—	18°	$4 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-11}$	45,000	
血清-Globulin	5.52	1700	3000	25°	$1 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-10}$	12,000	Adolph <sup>1)</sup>
Oxy-haemoglobin	6.7	—	—	25°	$1.6 \times 10^{-8}$	$5.0 \times 10^{-9}$	60,000	Michaelis 及 Airila <sup>2)</sup>
膠	4.7	1180	第一階 3290	25°	$K_{a1} = 2 \times 10^{-6}$ $K_{a2} = 5 \times 10^{-11}$	$5.0 \times 10^{-11}$	10,300	Atkin 及 Douglas <sup>3)</sup>
			第二階 2060					
		1100	1790	25°	$2 \times 10^{-6}$	$6 \times 10^{-11}$	—	Hitchcock <sup>4)</sup>
脫-Amino-膠	4.0	2270	—	25°	$2.2 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-11}$	—	Hitchcock <sup>5)</sup>
乾酪素	4.6	1510	第一階 2100	25°	$2.7 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-11}$	12,800	
			第二階 546					

蛋白質は酸若くは滴と結合して鹽類を形成し此酸は解離して蛋白質-Ion を發生するを以て等電點よりも酸性側の反應を有する溶液にては蛋白質は陽-Ion として存在し, 滴性側の反應を呈する溶液にては陰-Ion として含有せらる. 故に等電點よりも酸

1. Adolph: Koll. chem. Beihefte 17, 1; 18, 223 [1923]
2. Michaelis 及 Airila: Bioch. Z. 118, 144 [1921]
3. Atkin 及 Douglas: T. Soc. Leather Trades chem. 8, 359 [1924]
4. Hitchcock: T. Gen. Physiol. 4, 733 [1922]
5. Hitchcock: T. Gen. Physiol. 6, 95, 457 [1923/4]

性側の反応を有する溶液に於ては蛋白質は他の陰-Ion と化合することを得るも他の陽-Ion と化合物を作ることなく又反対に等電点よりも滴性側の反応を有する溶液に於ては蛋白質は陽-Ion と結合するも陰-Ion と作用することなし。例へば Loeb は各試験管内に於て膠粉末を硝酸銀溶液に加へ之に硝酸を添加して pH 6 乃至 3 の間の各種反応度を有する一列の混合物を作り之を一定時放置したる後上清を傾瀉し、膠粉末を氷冷の蒸留水にて數回洗滌し次に之を加熱溶解せしめ水を加へて一定容となし放置したるに pH 4.7 よりも滴性なる試験管にては何れも膠は日光の爲に漸次黒變したるも、酸性なる試験管には何等の變化を認めざりき。之れ pH 4.7 より滴性なる體系には陰性に荷電せられたる膠と硝酸銀とが存在する爲め銀-Ion と膠-Ion とが化合し、pH 4.7 より酸性なる體系にては陽性に荷電せられたる膠と銀-Ion との間に何等反応なきによりて起りたる現象なり。

### 第七節 電解質の溶解積

固體電解質を水に溶解するに際し溶液は一定の温度に於ては一定の濃度に到達し其後は最早溶解する事なし、此の如き状態にある溶液を飽和溶液と稱す。飽和溶液に於ては固體電解質と非解離分子との間に平衡成立す、若し此時溶質分子の濃度を飽和濃度以下に減ずれば固體は尙溶解すべく、又反対に溶質分子の濃度を増加せしむる時は溶質の一部は結晶として析出し飽和濃度は常に維持せらるべし。

然れども電解質の飽和溶液に於て溶質分子は又解離して發

生したる Ion とも平衡の状態に存在す。例へば二-Ion-電解質にては次の如き平衡条件あり。

$$[\text{陽-Ion}] \times [\text{陰-Ion}] = K \cdot [\text{非解離鹽}]$$

定温にて飽和溶液中に於ける非解離鹽分子の濃度は一定せるを以て陽-Ion 及び陰-Ion の積は又一定す。之を溶解積<sup>1</sup>と稱す。或電解質の溶液中に於ける該電解質を構成する Ion の濃度の積が溶解積を超過する時は溶質は溶液より析出すべく、又反対に其等 Ion の濃度の積が溶解積よりも小なれば溶質は更に溶解すべし。

## 第八章 濃淡電池

**溶液間の電位差** 濃度異なる同一種類の溶液が互に接觸するときには一般に兩層間に電位の差を生ず。これ瀰散に際し陽-Ion 及び陰-Ion の運動速度の差異あるによりて起るものにしてその大きさは次の如くしてこれを知ることを得。

既に述べたるが如く溶液は恰かも溶質が溶液の容積中に瓦斯の状態に於て介在すると同一の性状を呈するものなるを以て、これを濃縮する際には一定の行作をこれに加ふるを要し又反対に溶液が稀釋せらるる際には一定の行作を營ましむることを得。例へば或種稀薄溶液を圓筒内に容れ、これを半可透の膜にて作られたる Piston にて純水と隔て置きたる場合を考ふるに若し Piston に壓を加へて溶液を壓縮する時は水は膜を透して純水の側に移行

<sup>1</sup> Löslichkeitsprodukt

し、溶液は濃厚となる、今元の溶液の容積を  $V_1$ 、壓縮せられたる後の容積を  $V_2$  とし、これらの溶液の滲透壓を  $P_1$  及び  $P_2$  とするに 1g 分子の容質に對し加ふべき行作 (A) は

$$A = \int_{V_2}^{V_1} PdV = RT \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

而して Boyle の法則により  $\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$  なるを以て

$$A = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

なり。

これに對し溶液は同じ狀況に於てその容積を  $V_2$  より  $V_1$  に擴大する時には 1g 分子に對しこれと同量の行作を營むことを得。

今滲透壓の代りに分子濃度を用ひ且つ自然對數の代りに十進對數を用ふる時は上述の行作の式は

$$A = \frac{RT}{0.4343} \log \frac{C_2}{C_1}$$

となる。即ち濃度  $C_2$  のものが濃度  $C_1$  に變ずる際にはかくの如き量の行作を營むことを得るなり。

他方に於てかくの如き互に接觸する濃度異なる二液間に g-當量に結合する電氣量 96540 Coulomb (即ち 1F) が相通じ、且つその陽電流が濃度大なる液 ( $C_2$ ) より小なる液 ( $C_1$ ) に向へりと假定する時は陽-Ion の g-當量  $\frac{u}{u+v}$  は陽電流の方向 (即ち  $C_2$  より  $C_1$  の方向) に流れ、陰-Ion の部分  $\frac{v}{u+v}$  は反對の方向 (即ち  $C_1$  より  $C_2$  の方向) に働く。この時陽-Ion の部分  $\frac{u}{u+v}$  はこれを低濃度  $C_1$  より高濃度  $C_2$  に運ぶに要せらるる行作と同量の行作を營むことを得べく、又陰-Ion が動く爲に反對に  $\frac{v}{u+v}$  分子を低濃度  $C_1$  より高濃

度  $C_2$  に運ぶに要する行作を加へざるべからず、故に全體に於ては

$$A = \frac{U-V}{U+V} \frac{RT}{0.4343} \log \frac{C_2}{C_1}$$

の行作を營むことを得。この行作が Galva-電池にて電氣 Energi として現はる。然るに電氣 Energi は Volt 及び Coulomb の乗積なるを以て

$$A = 96540 \pi = \frac{U-V}{U+V} \frac{RT}{0.4343} \log \frac{C_2}{C_1}$$

この  $\pi$  を電動力 (Volt にて表はしたるもの) といふ、即ちかくの如き兩層の境界には

$$\pi = \frac{U-V}{U+V} \frac{RT}{96540 \times 0.4343} \log \frac{C_2}{C_1}$$

なる電位差あり。今 R を Calori にて表はす時は 1.99 にして、1 Calori は又 4.18 Volt-Coulomb なり、又溫度を假りに  $17^\circ$  とする時は T は 290 なるを以て前記の式は

$$\pi = \frac{U-V}{U+V} \frac{1.99 \times 290 \times 4.18}{96540 \times 0.4343} \log \frac{C_2}{C_1} = \frac{U-V}{U+V} 0.0577 \log \frac{C_2}{C_1}$$

となる。

**電極電位の存在** 上述の  $\pi$  の値を算出し、又これを實地に測定するに溶液二層間の電動力 (E. M. K.) は甚だ小なり。例へば 1-Normal 及 0.1-Normal の鹽酸溶液間に於ては僅かに 0.0375 Volt に過ぎず、この  $\pi$  値は陽-Ion 及び陰-Ion の速度の差小なるもの (鹽化加里の如きもの) にありては殊に小なり。故に Daniell の電池の如く硫酸亞鉛及び硫酸銅が互に接觸してなれる Galva-電池に於て大なる電動力を見るは二液の接觸面に於ける電位差に基づくものに非ずして主として電極に存するものなるを知るべし。か

くの如き電極電位の差は可逆電極(硫酸亜鉛液中に於ける亜鉛電極, 又は硝酸銀液中に於ける銀電極の如きもの)の場合に簡単にこれを求めることを得.

**電離溶解壓** 液體を瓦斯圈に接觸せしむる時は液の一部は蒸發してその蒸氣にて瓦斯圈を飽和せしめ, それ以後は蒸發停止す. この時一定の溫度にては一定の極大蒸氣壓を呈す. これと同様に固體を液體に接觸せしむる時は固體の一部は溶解し溶液の濃度が一定の飽和濃度に達するに至りて溶解止みこの際一定の滲透壓を呈す. 然るに金屬は溶解するに際し Ion-化して溶液中に移行せんとすこれを電離溶解壓と稱す. 然れどもこの Ion-化する特異性の爲めにこの電離溶解壓は分析法若くは滲透法にては測定せらるること能はず. これ例へば亜鉛を水中に入れたる時僅少の亜鉛-Ion  $Zn^{++}$  が遊離して水中に移ればこの Ion の爲めに陽性に荷電せられたる溶媒と Ion を失ひて陰性に荷電せられたる金屬との間に大なる靜電氣的牽引發生し溶解壓に相當する遊離を障碍するに因るなり故に金屬と液體との間には Helmholtz の稱したる如く一定の厚さを有する電氣的複層<sup>1</sup>生ず.

然れども亜鉛の飽和壓は他の方法によりてこれを測定することを得. 即ち亜鉛を水に浸す代りに亜鉛鹽の溶液に入るるに溶液内亜鉛鹽の濃度が金屬亜鉛の溶解壓に相當するに至れば亜鉛は溶解せんとする傾向を失ひこのとき亜鉛は電荷を有することなし. 之に反し亜鉛鹽の濃度これより小なる間は亜鉛は陰性に荷電せられ又亜鉛鹽の濃度これより大なるに至れば亜鉛は陽性の

<sup>1</sup> Elektrische Doppelschicht

電荷を帶ぶ, 而してこの際は上述したるものと反對の方向に電氣的複層發生す.

亜鉛をその電離溶解壓  $C$  を有する亜鉛鹽溶液に接觸せしむる時は何等電氣的行作を營むことなきも, 溶液内亜鉛-Ion の濃度が  $C$  より小にして  $c$  に過ぎざる時は亜鉛-Ion 1-Mol に對し次の如き行作を營むことを得.

$$A = \pi_2 F = \frac{RT}{0.4343} \log \frac{C}{c}$$

亜鉛の如く二價ならずして一價の Ion が發生する際にはその金屬電極とその Ion を有する溶液との間の電位差は一般に

$$\begin{aligned} \pi &= \frac{1}{0.4343} \cdot \frac{RT}{F} \log \frac{C}{c} \\ &= 0.0577 \log \frac{C}{c} \quad (18^\circ C \text{ にて}) \end{aligned}$$

にて表さる.

$\frac{1}{0.4343} \cdot \frac{RT}{F}$  の數値は溫度によりて異なり次の如き値を有す.

T	$\frac{1}{0.4343} \cdot \frac{RT}{F}$	T	$\frac{1}{0.4343} \cdot \frac{RT}{F}$
273°	0.0542	273 + 25°	0.0591
273 + 10°	0.0561	273 + 30°	0.0601
273 + 15°	0.0571	273 + 35°	0.0611
273 + 18°	0.0577	273 + 37°	0.0615

種々の電極が電極-Ion を濃度 1 なる割合に含有する溶質溶液に對し有する  $\pi$  の價は次の如し, 但し一定規水素-Ion に對する水素電極の電位を零と定む.

$$K = -3.1$$

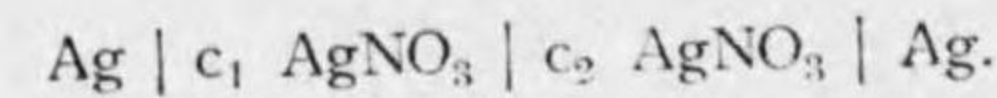
$$Ba = -2.7$$

$$Na = -2.7$$

$$Ca = -2.55$$

Mg = - 1.482	Ag = + 0.771
Mn = - 1.075	Pt = + 0.863
Zn = - 0.770	—
Co = - 0.232	J = + 0.520
Ni = - 1.228	Br = + 0.993
Pb = - 0.151	Cl = + 1.353
Cu = + 0.329	SO <sub>4</sub> = + 1.9
Hg = + 0.753	HSO <sub>4</sub> = + 2.0

**濃淡電池の電動力** 濃淡電池とは濃度異なる同種溶液を互に接触せしめその各々に同一種の電極を挿入したるものにして例へば



の如し、而して今  $c_2 > c_1$  なる時この全電気張力を計算すれば

$$\begin{aligned} \pi &= 0.0577 \log \frac{C}{c_1} - 0.0577 \log \frac{C}{c_2} - \frac{U-V}{U+V} \cdot 0.0577 \log \frac{c_2}{c_1} \\ &= 0.0577 \log \frac{c_2}{c_1} - \frac{U-V}{U+V} \cdot 0.0577 \log \frac{c_2}{c_1} \\ &= \frac{2V}{U+V} \cdot 0.0577 \log \frac{c_2}{c_1} \end{aligned}$$

これは實測の結果とよく相一致す。

## 第九章 酸性度及び鹼性度

### 第一節 活躍性反応及び持満性反応<sup>2)</sup>

前章に於て述べたるが如く酸及び鹼はその種類により水溶液に

1 Actuelle Reaktion 2 Potentielle Reaktion

於て解離すること一様ならざるを以て同一分子数を有する溶液に於てもその内に存在する水素-Ion 若しくは水酸基-Ion の量は各異なるを常とす。然るにこれら溶液に滴若しくは酸を加へて遊離の水素-Ion 若しくは水酸基-Ion を中和せしむる時は解離せずして存在したる酸分子若しくは滴分子は更に解離するを以て尙酸性若しくは鹼性反応を呈すべく、酸若しくは滴の全部が中和せらるるに要する滴若しくは酸の量は何れも同一なるべし。故に反應には活躍性及び持満性の兩種を區別するを要す。

**活躍性反応** は溶液中に存在する水素-Ion 濃度を以て表はさる。水は 18°C に於て約  $0.85 \times 10^{-7}$ , 22° に於て約  $10^{-7}$  の水素-Ion 濃度及び同等の水酸基-Ion 濃度を含有す。溶液内の水素-Ion 濃度がこれらと同等なる時はこれを中性と稱し、これらより大なる時は酸性、又これらより小なる時はこれを鹼性と稱す。

水溶液内に存在する水素-Ion, 水酸基-Ion 及び水の濃度を  $[H^*]$ ,  $[OH^*]$  及び  $[H_2O]$  にて表はす時は質量作用の法則により

$$\frac{[H^*] \times [OH^*]}{[H_2O]} = \text{Konst.}$$

而して水の濃度は一定と看做すことを得るが故に

$$[H^*] \times [OH^*] = \text{Konst}$$

この水素-Ion 濃度及び水酸基-Ion 濃度の積を水の解離恒数と稱し、その價は 18° に於て約  $0.72 \times 10^{-14}$  即  $10^{-14.14}$  なり。而して任意の水溶液内に於ける水素-Ion 濃度及び水酸基-Ion 濃度の相乗積は常にこの解離恒数に等しきを以て該溶液の有する水素-Ion 濃度を知る時は直ちにその水酸基-Ion 濃度を知ることを得べし。例へば 18° に於て水素-Ion 濃度が  $10^{-2}$  なる溶液の有する水

酸基-Ion 濃度は  $10^{-12.11}$  にして反對に水酸基-Ion 濃度が  $10^{-2}$  なる溶液の有する水素-Ion 濃度は  $10^{-12.11}$  なり。従て酸性度も又鹼性度も共に之を水素-Ion 濃度にて表はすことを得。

かく水素-Ion 濃度の大きさを表はすに水素-Ion の Normal 係数を以てし、この係数を 10 の負冪の形にて記すを便とす、これを水素-Ion-指數と稱し、その指數の數値を示すに pH を以てす。例へば  $18^\circ$  の水が有する pH は 7.07 なるが如し。

**持満性反應** は溶液の有する酸結合力若くは鹼結合力を以て表はさる、これは一定の標指薬を用ゐて反應が中性に達するに至るまで滴定するに要する酸若くは鹼の量を測定して得らる。

## 第二節 緩衝劑

既に述べたるが如く弱酸若くは強鹼にありては稀薄溶液に於ても解離すること小なるを以て、その活躍性反應と持満性反應との價に著しき差違あるのみならず、その濃度の差に對する活躍性反應の差は比較的小なり。例へば強酸若くは強鹼の場合には一定濃度より以下にては完全に解離し居るを以て或濃度の強鹼にその 1/10 當量の強酸を加ふる時はその水酸基-Ion の濃度は 1/10 丈減少するも、弱酸若くは弱鹼の場合には質量作用の法則により、其水素-Ion 若くは水酸基-Ion と酸若くは鹼の全量 ((s) 若くは (b)) との間には次の關係あり。

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{k[\text{b}]} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{k[\text{s}]}$$

而してこの表にて容易に明かなるが如く [b] 若くは [s] が 1/10 丈減

少するも水酸基-Ion 若くは水素-Ion の濃度の減少の度はこれよりも甚だ小なり。而かもこれら弱鹼若くは弱酸溶液がこれと共にその鹽類を含有する時はその解離度更に著しく減少するを以て、上の關係は益顯著となる。例へば醋酸(濃度  $C_1$ )と醋酸曹達(濃度  $C_2$ )混合液に於て溫度  $18^\circ$  の醋酸の電離恒式を考ふるに

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = k = 1.8 \times 10^{-5}$$

に於て弱き醋酸の解離はその鹽の存在に於ては實際上全く妨げらるること見得るにより  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_1$ 、又醋酸曹達は一定度まで稀釋せられたる溶液に於ては實際上に全く解離し居るものと看做し得るを以て  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_2$  なり。故に

$$[\text{H}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{C_1}{C_2}$$

即ち醋酸曹達の量大ならば大なる程絶対酸度の値及びその變化小となる。かくの如き混合液に少量の鹽酸を加ふるに鹽酸より解離せられたる水素-Ion の大部分は醋酸曹達より解離存在する醋酸-Ion と結合して醋酸を形成して殆んど解離せざるものに變ずるが爲め溶液内の水素-Ion 濃度は増加すること極めて少なり。同様に混合液内に少量の苛性曹達を添加するに此物は過剰の醋酸と結合して水素-Ion の濃度は殆んど變化することなし。

第一磷酸鹽、第二磷酸鹽が溶液中に存在する時も亦之に多量の酸若くは鹼を加へざれば反應の變化少なく溶液の活躍性反應値安定となる。以上諸種溶液の如く凡て活躍性反應を保持する能力を有するものを反應調節劑又は緩衝劑と稱す。



醋酸及び醋酸曹達混合液

pH	醋酸 (1%中のg分子数)	醋酸曹達 (1%中のg分子数)
3.6	0.185cc	0.015cc
4.0	0.164	0.036
4.4	0.126	0.074
4.8	0.080	0.120
5.2	0.042	0.158
5.6	0.019	0.181

第一磷酸加里及び第二磷酸曹達混合液

pH	$\frac{M}{15}$ $\text{KH}_2\text{PO}_4$	$\frac{M}{15}$ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$
5.29	9.75cc	0.25cc
5.91	9.0	1.0
6.47	7.0	3.0
6.81	5.0	5.0
7.17	3.0	7.0
7.73	1.0	9.0

### 第三節 活躍性酸度の測定

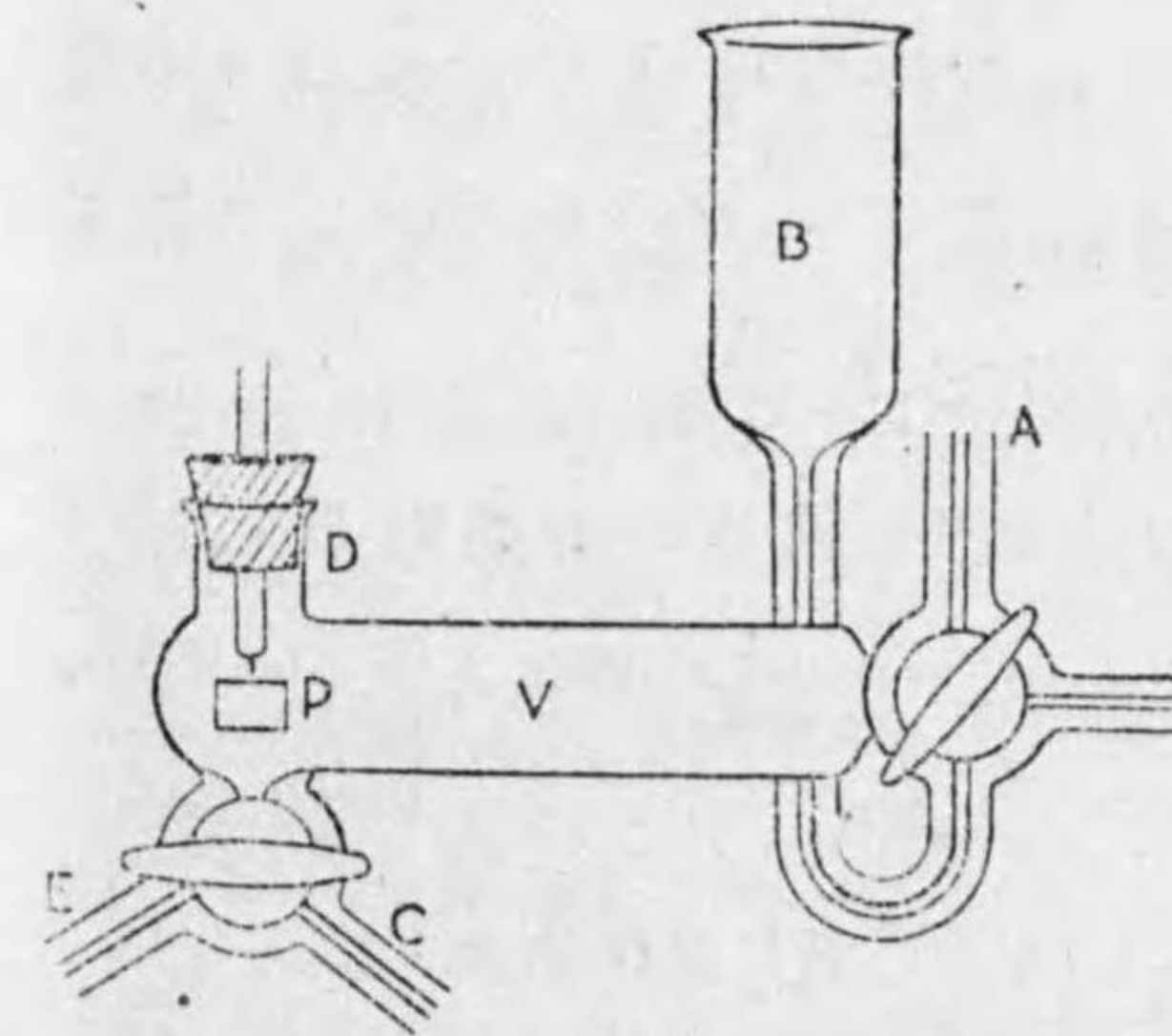
溶液中に現在する水素-Ion濃度を測定するに現今用ゐらるる方法に二あり、一は瓦斯電池の理論により該溶液と水素極との間に存在する電動力を測定して之より溶液中の水素-Ion量を推定する法にしてこれを検電測定法と稱し、他は或種の色素が異なる酸性度に於て呈する色調の差異を利用し該溶液と同じ色彩を呈する規準試験液の酸度より推定する法にしてこれを比色測定法といふこの兩法共にその特長及び缺點を有するを以てこれらの方法により溶液の酸度を測定せんとする際には宜しく慎重の考慮を要す。

### 第一項 検電測定法<sup>1)</sup>

普通に用ゐらるる方法は水素にて飽和せられたる白金電極(水素の吸着を容易ならしむる爲め白金鍍金を行ひてその表面を廣くしたるもの)を被験液に浸しこの液と Calomel-電池とを鹽化加里液(彌散電位の小さな電解質溶液)にて連結したる後兩電極間の電位差を測定し、これより Calomel-電池の有する電位を控除して被験液と水素電極間の電位を知るにあり。

**水素電極** 白金はよく水素を溶解するの性を有し、此金屬を一部分水素瓦斯に接觸せしめ、一部分水素-Ionを含有する溶液の中に入る時は水素電極として作用し其の電壓は溶液内水素-Ionの濃度並に水素瓦斯壓に關係して變ず。

生化學上液體の水素-Ion測定に用ゐらるる電極中便利なる



は Clark の推奨したるものにして圖にて示すが如く、先づ V に水を充したる後 A より水素瓦斯を通じて V 中の水を驅逐して水素を以て之に代へ、次で B より被験液を入る、被験液は必要に應じ C より流出せしめ、更に新しき液と交換せしむる

ことを得。器を小電力機にて動止せらるる搖籃式運動装置の枠に掛け、白金電極が交互に液に入り、又水素瓦斯圈に出づる如くし常に電極平衡を得しむ。E 管には鹽化加里の飽和液を

<sup>1)</sup> Electrometrische Methode

充たし、之を Calomel 電極又は他の電極に接続せしむ。

**Calomel-電極** Calomel-電極は水銀を Calomel を以て飽和せられたる飽和鹽化加里液と接觸せしめたるものなり。此の如き電極は 0°C の定規水素電極の電壓を零とするに對し 18°C には + 0.2506 Volt, 20° には + 0.2492 Volt を有す。

上の如き被験液に接する水素電極を飽和鹽化加里液によりて Calomel-電極と接觸する時測定せらるる電動力を  $\pi$  とすれば

$$\pi - 0.2506 = 0.0577 \log \frac{1}{[H^+]}$$

の関係あるにより

$$\log \frac{1}{[H^+]} = \frac{\pi - 0.2506}{0.0577} = \text{pH}$$

として pH の値を定むることを得。

此 pH は Sørensen の初めて使用したる符號にして水素-Ion-濃度を定規度 ( $1 \times 10^{-7}$ ) にて表示するに代ふるに 10 の負冪の數値を以てしたるものなり。例へば 22° に於ける純水中の水素-Ion-濃度は 1 Liter 中に 0.0000001 g 當量にして  $1 \times 10^{-7}$  normal なるを以て此の指數の數値をとり水の pH = 7 とす。

水素-Ion-濃度を pH に換算するには水素-Ion-濃度の普通對數をとり其負號にて表はすべし。例へば  $[H^+] = 2 \times 10^{-6}$  normal の時は先づ 2 の Logari は 0.301 なるにより  $\log(2 \times 10^{-6}) = \bar{6}.301 = 0.301 - 6 = -5.699$  (Logari の小數部は常に正數なることを注意すべし) なり、故に此の如き溶液の pH = 5.699 なり。又反對に一定 pH 値を有する溶液の水素-Ion-濃度を算出するには pH 値に負號を冠し、之を Logari と看做して負の徵數と正の Mantissa (小數部) に分ち、Mantissa に相當する逆 Logari を求め、之に負の徵數に相當する數を乗すべし、例へば pH = 6.495 なる溶液の水素-Ion-濃度を求むるには、 $6.495 = -\log[H^+]$  即  $\log[H^+] = -6.495$  なるを以て之を書き換へて

$\log[H^+] = 7.505$  となし、0.505 の逆 Logari 3.2 を得るが故に  $[H^+] = 3.2 \times 10^{-7}$  normal となるが如し。

今 pH と之に相當する水素-Ion-濃度値とを並記すれば下の如し。

水素-Ion-濃度及び pH 値

pH n は整数	1 Liter 中の g 當量	pH n は整数	1 Liter 中の g 當量
n.00	$1.00 \times 10^{-n}$	n.50	$3.16 \times 10^{-(n+1)}$
n.05	$8.91 \times 10^{-(n+1)}$	n.55	2.82 ..
n.10	7.94 ..	n.60	2.51 ..
n.15	7.08 ..	n.65	2.24 ..
n.20	6.31 ..	n.70	2.00 ..
n.25	5.63 ..	n.75	1.78 ..
n.30	5.02 ..	n.80	1.59 ..
n.35	4.47 ..	n.85	1.41 ..
n.40	3.98 ..	n.90	1.26 ..
n.45	3.55 ..	n.95	1.12 ..

次の如き場合に於ては檢電測定法を用ゐて完全に溶液の水素-Ion-濃度を測定すること困難なり。

1. 溶液が炭酸若くは炭酸鹽を含有する場合には水素を通ずる時炭酸瓦斯驅除せられて水素-Ion-濃度に變化を生ずるを以て不可なり。
2. 溶液の水素-Ion-濃度が常に變化するものにては電氣的に測定すること難し。
3. Toluol, Chloroform 等の防腐劑ある時殊に新たに鍍金せられたる電極にては電動力は長時間に亙るにあらざれば恒定とならず。
4. 溶液が水素及び白金黒にて變化を蒙るものなる時は溶液中の水素の濃度變じ檢電測定法不確となるべし。又一般に電

極を害する物質を含有する溶液は検電測定法により正確なる水素-Ion-濃度を知ること能はず。

### 第二項 比色測定法<sup>1</sup>

凡て水素-Ion 若くは水酸基-Ion-濃度の或僅少の變化に伴ひてその色彩を變ずる物質を標示薬と稱す。即ちこれら物質は一定濃度の水素-Ion を有する溶液に於ては尙或色彩を呈し、それより稍、異なりたる濃度の水素-Ion を有する溶液にて他の色彩を呈するものなり。而してこの色彩の變化は標示薬の異なるに従ひ異なる水素-Ion-濃度にて惹起せらるることあるが故に豫め如何なる標示薬が如何なる水素-Ion-濃度にて變色するかを精細に調査し置く時はこの標尺<sup>2</sup>に比色して被檢液の水素-Ion-濃度を推知することを得べし。

この標示規準尺を求むるには先づ種々の濃度の水素-Ion を有する溶液を作るを要す。この目的には單に強酸又は強鹵の稀釋溶液を用ふること能はず。これ極めて稀薄なる溶液例へば百萬分の一定規の如き鹵若くは酸の溶液に於ては少量の挾雜物例へば空氣中の炭酸、又は硝子の鹵の爲にも甚しくその價を變ずることあればなり。故に一定濃度の水素-Ion 又は水酸基-Ion を得るには弱酸又は弱鹵とその鹽類とを種々の割合に混合して作りたる緩衝劑を用ふ。尤も水素-Ion 若くは水酸基-Ion の濃度大なる處に於ては強酸若くは強鹵とその鹽類とよりなる混合液を使用することを得。標示薬の度盛に使用せらるる水素-Ion 若くは水酸基-Ion の規準尺は醋酸加醋酸曹達、鹽化安門加安門、第

<sup>1</sup> Kolorimetrische Methode <sup>2</sup> Skala

一 磷酸加里加第二磷酸曹達にて作ることを得。Clark 及び Lubs は標準緩衝液を鹽化加里+鹽酸、酸性-Phtal-酸鹽+鹽酸、酸性-Phtal-酸鹽+苛性曹達、二酸性磷酸加里+苛性曹達、硼酸+鹽化加里+苛性曹達等にて作り、

標示薬は種々の物質を用ゆることを得れども可成的後に掲ぐる誤源を呈することなきものを選びべし。Clark 及び Lubs は下に掲る如き Sulfon-酸色素に屬するものを稱用せり。

普通名	化學名	濃度	色變	pH の範圍
Thymol-青	Thymolsulfophtalein	0.04%	赤—黄	1.2—2.8
Bromphenol-青	Tetrabromophenol-sulfophtalein	0.04	黄—青	3.0—4.6
Methyl-赤	o-Carboxy-benzolazo-dimethylanilin	0.02	赤—黄	4.4—6.6
Propyl-赤	o-Carboxy-benzolazo-dipropylanilin	0.02	赤—黄	4.8—6.4
Bromcresol-紫	Dibromo-o-cresolsulfophtalein	0.04	黄—紫	5.2—6.8
Bromthymol-青	Dibromothymolsulfophtalein	0.04	黄—青	6.0—7.6
Phenol-赤	Phenolsulfophtalein	0.02	黄—赤	6.8—8.4
Cresol-赤	o-Cresolsulfophtalein	0.02	黄—赤	7.2—8.8
Thymol-青	Thymolsulfophtalein	0.04	黄—赤	8.0—9.6
Cresolphtalein	o-Cresolphtalein	0.02	無色—赤	8.2—9.8

Clark 及び Lubs の標準緩衝液を舉れば次の如し。

鹽化加里-鹽酸混合液

pH	$\frac{M}{5}$ KCl	$\frac{M}{5}$ HCl	H <sub>2</sub> O
1.2	50 <sup>cc</sup>	64.5 <sup>cc</sup>	全量を200ccとす
1.4	50	41.5	”
1.6	50	26.3	”
1.8	50	16.6	”
2.0	50	10.6	”
2.2	50	6.7	”

## Phthal-酸鹽-HCl-混合液

pH	$\frac{M}{5}$ 酸性-Phthal- 酸加里	$\frac{M}{5}$ HCl	H <sub>2</sub> O
2.2	50 <sup>cc</sup>	46.70 <sup>cc</sup>	全量を200ccとす
2.4	50	39.60	"
2.6	50	32.95	"
2.8	50	26.42	"
3.0	50	20.32	"
3.2	50	14.70	"
3.4	50	9.90	"
3.6	50	5.97	"
3.8	50	2.63	"

## Phthal-酸鹽-NaOH-混合液

pH	$\frac{M}{5}$ 酸性-Phthal- 酸加里	$\frac{M}{5}$ NaOH	H <sub>2</sub> O
4.0	50 <sup>cc</sup>	0.40 <sup>cc</sup>	全量を200ccとす
4.2	50	3.70	"
4.4	50	7.50	"
4.6	50	12.15	"
4.8	50	17.70	"
5.0	50	23.85	"
5.2	50	29.95	"
5.4	50	35.45	"
5.6	50	39.85	"
5.8	50	43.00	"
6.0	50	45.45	"
6.2	50	47.00	"

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-NaOH-混合液

pH	$\frac{M}{5}$ KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	$\frac{M}{5}$ NaOH	H <sub>2</sub> O
5.8	50 <sup>cc</sup>	3.72 <sup>cc</sup>	全量を200ccとす
6.0	50	5.70	"
6.2	50	8.60	"
6.4	50	12.60	"
6.6	50	17.80	"
6.8	50	23.65	"

7.0	50	29.63	"
7.2	50	35.00	"
7.4	50	39.50	"
7.6	50	42.80	"
7.8	50	45.20	"
8.0	50	46.80	"

## 硼酸-KCl-NaOH-混合液

pH	$\frac{M}{5}$ H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	$\frac{M}{5}$ NaOH	全量を200ccとす
7.8	50 <sup>cc</sup>	2.61 <sup>cc</sup>	全量を200ccとす
8.0	50	3.97	"
8.2	50	5.90	"
8.4	50	8.50	"
8.6	50	12.00	"
8.8	50	16.30	"
9.0	50	21.30	"
9.2	50	26.70	"
9.4	50	32.00	"
9.6	50	36.85	"
9.8	50	40.80	"
10.0	50	43.90	"

比色測定法の主なる誤源に二あり。その一は溶液中に蛋白質若くは Pepton 等存在する時或種類の標示薬は異なる水素-Ion濃度にて變色することなり、これ恐らくこれら色素の膠質性により膠質性なる蛋白質と吸着反應を呈するに由るものなるべし。

第二の誤源は中性鹽の存在にあり。即ち多くの標示薬は鹽類存在する時は異なる水素-Ion濃度にて變色す、この場合も亦標示薬の膠質性に關するものならむ。然れどもこの誤源は著しきものに非ず、且つ大抵の場合に於ては一定の補正を加ふれば可なり。

## 第六編 膠 質

既に上章に於て述べたる如く種々の物質の溶液に於て一般に溶質は瀰散性を有し又動物膜を透過すと雖も膠、蛋白質等に於けるが如く瀰散すること難きものも亦少からず、これ等を總て膠質性溶液<sup>2</sup>と稱し、これに對して普通の溶液を晶質性溶液<sup>3</sup>と云ふ、これ後者に屬するものは皆よく結晶する性を有すればなり。

膠質性溶液に屬するものは膠、澱粉、糊精、Gom、蛋白質、Karamel、樹脂等の有機物、その他無機質にて或種の酸、金屬並びにその酸化物及び硫化物等の溶液なりとす。これらの膠質性溶液は後章に於て詳説するが如く液體中に固體若くば液體が細微なる小體として分散し存在するものにして二種の異なる相より形成せらるる分散性異相系に屬す、而してこれら溶液全體を分散體<sup>4</sup>と名づけ、分散して存在せる相を稱して分散相<sup>5</sup>と云ひ、これらを浮遊せしむる液相を稱して、分散媒<sup>6</sup>又は連續相<sup>7</sup>と名づく。

膠質性溶液中分散相が固體なるものと、液體なるものとの間にはその性狀に於て大なる差異あり、即ち前者は少量の電解物に對し甚だ鋭敏にしてこれがために容易に沈澱するに反し、後者は比較的少量の電解質に遇ふに非ざれば沈澱せず、膠質性

1 Kolloide 2 Kolloidale Lösung 3 Kristalloide Lösung 4 Dispersoid  
5 Disperse Phase 6 Dispersionsmittel 7 Kontinuierliche Phase

溶液中分散相が液體なるものを乳化體<sup>1</sup>と稱し分散相が固體なるものを浮游體<sup>2</sup>と稱す。

膠質性溶液は左の如き特異なる二個の性狀を有す。

1. 膠質性溶液に於て分散相及び分散媒の二相が互に觸接する全表面はその容積に比し甚だ大なり。
2. 二相は互によく混交し全系をして一見悉く同相の如き觀を呈せしむ。

表面の容積に對する比を比表面と稱す。此比表面は分散度進むに従ひて増大するものにして今假りに 1 cm の長さを有する立方體が其縁の長さを順次 10 等分する時に有する表面積の大きさを記すれば下の如し。

縁の長さ	散子の數	全表面
1 cm	1	6 cm <sup>2</sup>
10 <sup>-1</sup> cm(1mm)	10 <sup>3</sup>	60 „
10 <sup>-2</sup>	10 <sup>6</sup>	600 „
10 <sup>-3</sup>	10 <sup>9</sup>	6000 „
10 <sup>-4</sup> (1μ)	10 <sup>12</sup>	6 m <sup>2</sup>
10 <sup>-5</sup>	10 <sup>15</sup>	60 m <sup>2</sup>
10 <sup>-6</sup>	10 <sup>18</sup>	600 m <sup>2</sup>
10 <sup>-7</sup> (1μμ)	10 <sup>21</sup>	6000 m <sup>2</sup>
10 <sup>-8</sup>	10 <sup>24</sup>	60000 m <sup>2</sup>

膠質微子の内 250 μμ 以上の直徑を有するものを Micron といひ、6—250 μμ の間の直徑を有するもの (Ultra-顯微鏡にて認識し得るもの) を Submicron、6 μμ 以下のものを Amicron と呼ぶ。

1 Emulsoid 2 Suspensoid

## 第一章 膠質性溶液の性狀

### 1. 比重

膠質性溶液の比重は分散相及び分散媒の比重より直にこれを算出すること能はず。これ一般に分散體の容積は分散相及び分散媒の容積のに相當せざるが爲めにして、多くは容積の收縮を伴ふ。尤もその縮小の度は二相の可縮性<sup>1</sup>にも關係し、可縮性大なるものは縮小の度も亦從て大なり。その外分散相の比重は分散度の大小によりて異なる。

通常分散相と分散媒とはその比重互に異なるを以て、分散度小なるものにおいて時は経過と共に自然に分離することを得べく、又廻轉沈澱器を使用すればこの作用を早むることを得べし。而して分離の速度は二相の比重の差、分散媒の内抵抗の外、尙大に分散相の比表面の大きさに關係し、比表面増大する時は分離の速度遅緩す、然れども硫酸-Magnesium の溶液の如き晶質性液にても廻轉沈澱法により終には結晶の沈澱を分離せしむることを得べしと云ふ。

### 2. 分子濃度

晶質性溶液に於て種々の性狀例へば沸點上昇、結氷點降下、蒸氣壓減少、瀰散作用、滲透壓等は全くその中に含有せらるる溶質の濃度に比例すること恰かも瓦斯の壓が瓦斯の濃度に比例するが如し。故に瓦斯に於ける Avogadro の法則を應用し、

1 Kompressibilität

これら性状が濃度より受くる影響を測定して溶質の分子量を推定することを得、然れども分散度減少する時はこれらの性状より分子量を測定すること困難なり、蓋し 1. これら性状の呈する数値極めて僅少にして測定に誤差を生じ易きことその困難なる原因の一、 2. 分子性分散体の如くこれら性状に於て比較的大なる数値を有する物質が少量にても混入する時はこれが爲大なる誤差を蒙るこれその二なりと雖も殊にその主なる原因は 3. 溶液の化学的組成全く同一にして而かも種々なる分散度の溶液を作り得るにあり、故に分散度を異にする溶液より推定する分子量は種々の異なりたる値を有するを以て一定の分子量を定むること能はず。

### 3. 彌散作用

Graham は一般に彌散作用は晶質性溶液に特有の現象にして膠質溶液はこれを有せざるものと考へしも實際には膠質性溶液にも亦彌散作用を認む、唯その速度が晶質性溶液に比し甚だ遅々たるに過ぎず、膠質性溶液に於ては彌散作用遅緩なるに伴ひ動物膜を通じて透析する機能も亦晶質性溶液に比すれば遙かに困難なりとす。この性状により膠質性物質と晶質性物質とを區別することを得、これを透析と云ふ。

### 4. 滲透壓

膠質性溶液の滲透壓は晶質性溶液に比すれば些少なり、例へば膠性鐵水酸化物溶液の滲透壓は左表に示すが如く 8.86% の濃度に於ても尙僅かに 1% 蔗糖溶液の有する滲透壓の 30 分の 1 に過ぎざるが如し。

水酸化鐵%	滲透壓(水の高 cm)
1.08	0.8
2.04	2.8
3.05	5.6
5.35	12.5
8.86	22.6

この表によりて明なるが如く溶液の濃度増加すると共にその滲透壓は上昇するも晶質性溶液の場合と異なり、兩者の間に比例の成立を見ず、又 Moore 及び Roaf 等が膠の溶液に就て實驗したる結果によれば滲透壓は温度と共に増減すと雖もその増減の度は絶対温度に比例するよりも遙かに大なる變化を呈す。

これら濃度及び温度に對する關係以外に膠質性溶液の滲透壓はその溶液の歴史によりて甚しく變化す、膠溶液を一旦 70—80° に加熱したる後 25° に冷却せしめしものは豫め高温に接せしめざりしものに比しその滲透壓の値甚だ高く、數日の後始めて平常の價に復歸するを見るべし、これ蓋し膠質性溶液中に存する大なる分子團は高温に遇ひて分解し多數の分子となり、かくの如き分子は又温度の降下するに従ひ漸次集合して原の如き分子團に變ずるもその速度迅速ならざるを以て直に該温度に對する平衡値に達する能はざるに基づくものならむ、Lillie の實驗によれば膠溶液若くは蛋白質溶液の呈する滲透壓は蔗糖その他非電解物の添加によりて影響を受くることなきも、酸及び鹼の存在はこれを増加せしめ、鹽類の存在は甚しくこれを降下せしむ。

## 鹽類の影響

1.25% 卵白素		1.25% 膠	
鹽	滲透壓 mmHg	鹽	滲透壓 mmHg
—	0.18	—	5.9
$\frac{N}{96}$ NaCl	6.8	$\frac{N}{96}$ NaCl	2.8
$\frac{N}{96}$ KNO <sub>3</sub>	7.3	$\frac{N}{96}$ NaBr	3.1
$\frac{N}{12}$ NaCl	3.25	$\frac{N}{96}$ NaJ	3.4
$\frac{N}{12}$ KNO <sub>3</sub>	3.0	$\frac{N}{96}$ NaNO <sub>3</sub>	3.0

これ蓋し分散度に變化を及ぼしたる爲めなり、かの蛋白質溶液に多量の鹽類を加へたる時蛋白質が粗大なる沈澱となりて析出するは分子集合の著しく増大したる爲めなり、又 Reid は幾回も濃厚なる鹽液を用ゐて蛋白質を反復沈澱せしめ精製したるにその滲透壓減少するを認めたり、これ鹽類の爲めに集合したる蛋白質の状態が溶解後尙暫時繼續せしものならむか。

**膠性電解質の滲透壓及び膜平衡** 膠質の性状を有する Ion を解離する電解質を膠性電解質と稱し其性状は生化學上極めて緊要なり、動植物細胞内にある蛋白質は即ち此の如き膠性電解質に屬す。

膠性電解質の性状は Congo-赤なる色素の溶液を用ゐて主として研究せられたり、該色素は Diphenyl-bisazo-naphtylamin-sulfon-酸の Natrium-鹽にして之を水に溶解する時はよく解離して Natrium-Ion 及び複雑なる膠性-Anion を發生す、此の溶液と純水とを半可透の膜を以て隔つるに Natrium-Ion は容易に膜を通じて純水中

に移行するも、陰性の色素-Ion は膜に隔てられて純水中に瀰散するを得ざるにより陽性の Natrium-Ion は陰性の色素-Ion の爲めに牽引せられて多く純水中に赴くことなく、膜の處には靜電的電位<sup>1</sup>を發生す。

此の如き膠性電解質を Osmometer の内部に入れ Osmometer の外部の水中に食鹽等容易に瀰散する電解質を入れるに食鹽は膜の内外に均一に瀰散するこゝ能はず膠性電解質を包有する Osmometer 内の食鹽量は外部よりも小なり、今 Osmometer 内に種々の濃度の Congo-赤 (NaR) 溶液を入れ、Osmometer の外部に種々の濃度の食鹽を置きたる場合に平衡時に於ける Osmometer 内外の食鹽濃度を掲ぐれば下の如し。

NaR の濃度	外液中の NaCl の元濃度	平衡時内液中の濃度 [NaR]	平衡時内液中の濃度 [NaCl]	平衡時外液中の NaCl の濃度	外内兩液中の [NaCl] の比
0.01	1.0	0.01	0.497	0.503	1.01
0.1	1.0	0.1	0.476	0.524	1.0
1.0	1.0	1.0	0.33	0.66	2.0
1.0	0.1	1.0	0.0083	0.0917	11.0
1.0	0.01	1.0	0.0001	0.0099	99.0

此表にて明なるが如く Donnan の膜平衡の定理に相當し膠性電解質は食鹽を外液中に驅逐し膠性電解質の濃度大なれば Osmometer 外内兩液内の食鹽の濃度の差著しく大となる、上表にて知らるる如く若し NaR の濃度が食鹽濃度に 100 倍する時は外液内食鹽濃度は内液濃度の 99 倍となる、之は食鹽が初め Osmometer の内側にある時にても同じ結果となるを以て食鹽は常に内部より外部に出され、外部より内部に入るを禁せらるる

<sup>1</sup> Elektrostatishes Potential



ごとき観を呈す。

### 5. Brown の運動

直径 3—5 $\mu$  以下の大きさを有する分散體微子は液体内に於て絶えず或一點を中心として特異の顫動を呈す。その状轉するが如く、顫るが如く、踊るが如く、飛ぶが如く、跳るが如し、これを Brown の運動と名づく。この運動は分散媒の分子が多数に分散相微子に衝突することに基因し、その衝突の度数が或る瞬間には一方に多く、又次の瞬間には他の方面に多きが爲めに種々なる方向に翻轉するものと想定せらる。その速度は一に分散相微子の容積に關係を有し、その化學的性状には何等の交渉なし。膠質溶液の安定性は此 Brown の運動による所大なり。

1. 振幅は微子の容積小なるもの程大にして且つ略分散媒の内抵抗に反比す。

2. 振動週期は振幅に正比して變化す。従て一定大の微子の有する速度は常に不易にして分散媒の性状によりて變化せらるることなし。

3. 速度は微子の容積小なる程大なり。微子の直径 0.4—1.3 $\mu$  を有するものは約 3.8—2.7 $\mu$  の速度を示し、微子の直径 3 $\mu$  に達するものは纔に運動を認むるに過ぎず、その直径 4 $\mu$  なるものに至りては全く運動せず。一般に 10—50 $\mu\mu$  の直径を有する金屬溶液は 100 $\mu\mu$  以上の速度を有するを常とす。

4. 温度上昇する時は運動も亦活潑となる。尤もこの時分散媒の内抵抗が輕減することも亦主なる一因なるべし。

5. 分散體の化學的及び物理的性状は一般に運動に影響す

ることなく又光線、熱等によりても變化せらるることなし。

### 6. 濾過性

液體中に浮游する物質は一般に濾紙を用ゐて液體より分離することを得れども、膠質性溶液の如く分散相の大小小なる時は濾紙によりてこれを抑留すること能はず。然れども Colloidium, 膠等より成れる緻密なる膜を使用する時はその網目細小にして完全に分散相を分散媒より濾別することを得るのみならず網目の大小異なる膜を使用する時は種々の膠質を濾別することを得。

Bechhold<sup>1</sup> は濾紙を浸すに氷醋酸に溶解したる Colloidium を以てし、Colloidium の濃度を變化して種々の孔径を有する濾紙を作り、又は濃度異なる膠を浸したる濾紙を Formaldehyd にてかためかくの如き濾紙を用ゐて種々なる大きさの微分子よりなれる膠質を互に分離することを得たり (Ultra-濾過法)。かくの如き方法によりて各膠質微子の大きさを檢したる結果によれば、一般に無機膠質は有機膠質より大なる微小體よりなることを知り、又蛋白質溶液はその微分子大なるもの程硫酸安門にて容易に沈澱することを認め得たりといふ。

Bechhold の擧げたる各膠質分散度の序列は次の如し。但し初めに掲げたるものは分散度小にして微子の容積大に、後に至るに従ひ分散度大となり晶質性溶液に近づくものなり。

伯林青	膠性水酸化鐵
膠性白金 (Bredig)	乾酪素 (乳汁内)
膠性硫化砒素	Diphtheri-毒素

<sup>1</sup> Bechhold: Z. physik. Chem. 60, 257 [1907]

膠性金(約40 $\mu\mu$ )	Protalbumose
膠性酸化砒鉛(Paal)	膠性硅酸
膠性銀(Collargol)	Lysalbin-酸
膠(1%)	Deuteroalbumose
Hemoglobin(1%)	Lackmus
血清-Albumin	Dextrin

### 7. 光學的性状

一般に異なる物質は異なる光學的性状を有するを以て異相系は色彩、屈折度等より直ちにこれを鑑別することを得。膠質性溶液にて微濁及び螢光を認むるものあるは蓋しこれが爲なり、然れども分散度増すに従ひこれを識別すること漸次困難となり直径20 $\mu\mu$ 以下となる時は、終に肉眼上全く透明なるものあり。かくの如き分散體に強度の光線を射入せしめて、傍よりこれを眺むる時は光線は各小體の爲めに分散せらるるを以てその通路は輝きて見ゆ、この現象を Tyndall の現象といふ。これ恰かも暗き室内に於ては塵埃比較的多きに拘らずその體積非常に微細なる爲め吾人はこれを認むること得ざるも、ここに直射光線が斜めに射入する時は光線は塵の表面にて放散せられ、各塵埃の微分子は輝きたる斑點として現はるるに相似たり。Tyndall の現象は Zsigmondy 及び Siedentopf により案出せられたる Ultra-顯微鏡にて尙明に認むること得べく、Tyndall の現象は唯その溶液中に浮游小體の存在を示すに過ぎざれども、Ultra-顯微鏡を以てすれば個々の微分子の所在を追究し且つその數を枚擧することを得べし。普通顯微鏡にては僅々直径0.1 $\mu$ 以上のものならざれば認むること得ざるも、この Ultra-顯微鏡を用ゆれば6 $\mu\mu$ のもの

も優に之を認識するを得べし、

膠質性溶液の色彩は、分散相が液體なる時は一般に青白色を呈し、金屬性なる時は種々の美麗なる色彩を放つ。この時色彩の差異は分散度及び分散相濃度によりて生ずと雖も微子の形状も亦その一因たるべしといふ。

### 8. 電氣的性状

化學的に異なる相が互に觸接する時はその間に電位の差を生ず、殊にこの現象は膠質性溶液の如く比表面を有すること大なるものに於て明かにして分散相は陽電氣若くは陰電氣を帶ぶ、例へば水溶液に於て、

a. 水酸化鐵、水酸化-Aluminium 及び Methyl-紫、Methylen-青、Magdala-赤等は陽電氣を帶び、

b. 金、銀、白金、總ての金屬硫化物、及び Anilin-青、Indigo、Methylanilin-綠、Eosin、Fuchsin 等の色素、Mastix、Kaolin、炭、Gom、澱粉、Tannin、Karamel 等は陰電氣を帶ぶるが如し。

膠質性溶液に大なる電位差を有する陽陰兩電極を入るる時は分散相はその帶ぶる電氣の性質に従ひて運動し、陽電氣を帶びたる微子は陰極に移行し、陰電氣を有する微子は陽極に集まる。かくの如き現象を電氣的移動と稱す、其進行の速度(U)は分散相及び分散媒間の電位の差 $\tau$ 、電氣場の電差度(H)、及び液の誘電率(D)に正比し、液の粘稠度( $\eta$ )に反比す。

$$U = \frac{\tau HD}{4\pi\eta}$$

今諸種膠質微子が1cm毎に1 Voltの電位の差ある電氣場に

於て有するUの價を舉れば次の如し。

水溶液の種類	微子の大きさ	進行速度 $u$ cm/sec	$\epsilon$ Volt
硫化砒素	50 $\mu$	$2.2 \times 10^{-1}$	-0.032
硅酸	1 $\mu$	$3.0 \times 10^{-1}$	-0.044
金	100 $\mu$ 以下	$4.0 \times 10^{-1}$	-0.058
白金	„	$3.0 \times 10^{-1}$	-0.044
銀	„	$2.4 \times 10^{-1}$	-0.034
鉛	„	$1.2 \times 10^{-1}$	-0.028
水酸化鐵	„	$3.0 \times 10^{-10}$	+0.044
油	2 $\mu$	$3.2 \times 10^{-1}$	-0.046

これらの價よりこの價を算出するに 0.028—0.058 Volt の間にあり、微子の有する速度は微子の容積及び形状に殆んど何等の關係を有することなし。ここに注目すべきはこれら微子の平均速度は Natrium-ion の速度 ( $4.5 \times 10^{-1}$ ) 及び Lithium-ion の速度 ( $3.6 \times 10^{-1}$ ) と相等しきことにして、これより分散體竄入の速度はその Micron なるか、Submicron たるか、將た Ion なるかを問はず大體に於て同一なることを推知するを得べし。

何故に微子が電荷を有するやといふにこれには種々の由來を求むる事を得べし。即ち

第1、一般に誘電率<sup>1</sup>大なるものが小なるものに接觸する時は陽性に荷電せらる (Cöhn の規則)。例へば硝子(誘電率5—6)の毛細管中にて水(誘電率80)は陽性の荷電を有し、電氣滲透作用<sup>2</sup>にて陰極に向つて赴くべく、これに反し Terpentin 油(誘電率

<sup>1</sup> Dielektrizitätskonstant <sup>2</sup> Elektroendosmose

2.2) は陰性の電荷を有し、陽極側に移行するが如し。

第2、Ion の吸著。膠質微子の表面に電解質-Ion が吸著せらるる時はその Ion に相當する電荷を有す。例へば膠質性鐵液を普通の如く一定度まで苛性曹達を加へたる鹽化鐵液の透析にて作る時はこの膠質微子は過剰に存在したる鐵-Ion を吸著するが爲め陽性の荷電を有するに反し、Powis が行ひたるが如く鹽化鐵稀薄溶液を徐々に少しく過剰の稀薄滴液に加へて作りたる膠質微子は水酸基-Ion を吸著するが爲め陰性の荷電を有するが如し、又 Beans 及び Eastlack の研究によれば金、白金の膠質性溶液が Bredig 電閃法により作らるる時は閃光發生の際酸化作用行はれ電解質生じ、これが金屬微子に吸著せられてこれに電荷を有せしむるに至るものなりといふ。

第3、電解質の解離。蛋白質の如き分子量大なる電解質が解離したる時發生する Ion は大なる爲め一般に膠質微子を作成し勿論電荷を有す。諸種色素も亦膠質性電解物と看做し得るものなり。即ち酸性溶液にては陽性蛋白質-Ion 發生するが爲め膠質微子は陽性を呈し、鹼性溶液にては陰性蛋白質-Ion の發生と共に膠質微子は陰性に荷電せらる。

### 9. 内抵抗

膠質性溶液の内抵抗は膠質の種類によりて著しき差あり。多くの浮游體の濃度は小なるが故にそれらの粘稠度は分散媒の粘稠度と概して異なることなく、又濃度も大なる影響を與へず。大體に於て A. Einstein 及び Hatschek の式

<sup>1</sup> Powis: Trans. chem. Soc. **107**, 818 [1915]

$$\eta' = \eta(1 + k \frac{v}{V})$$

にて表はさるることを得。この式にて  $\eta'$  は浮游體の内抵抗,  $\eta$  は分散媒の内抵抗,  $v$  は分散相の容積,  $V$  は總容積,  $K$  は Einstein<sup>1</sup> の式にては 2.5, Hatschek<sup>2</sup> の式にては 4.5 なり。甚だ稀薄なる溶液にては Einstein の式にて足るも, 稍濃厚なる溶液にては Hatschek の式を可とす。

Einstein 及 Hatschek の式が全く適用せらるるは分散相と分散媒との間に何等協合なき場合に限る。之に反し分散相と分散媒との間に協合行はるる時は濃度の増加よりも内抵抗の増加著しく大なる。例へば Chick<sup>3</sup> が血清-Albumin, 卵-Albumin, 眞性-Globulin, 偽性-Globulin, 乾酪素曹達等の溶液に就て其濃度と粘稠度係数との關係を調査したる處によれば何れも内抵抗が濃度に比し急速に増加するを認む(附圖参照)。

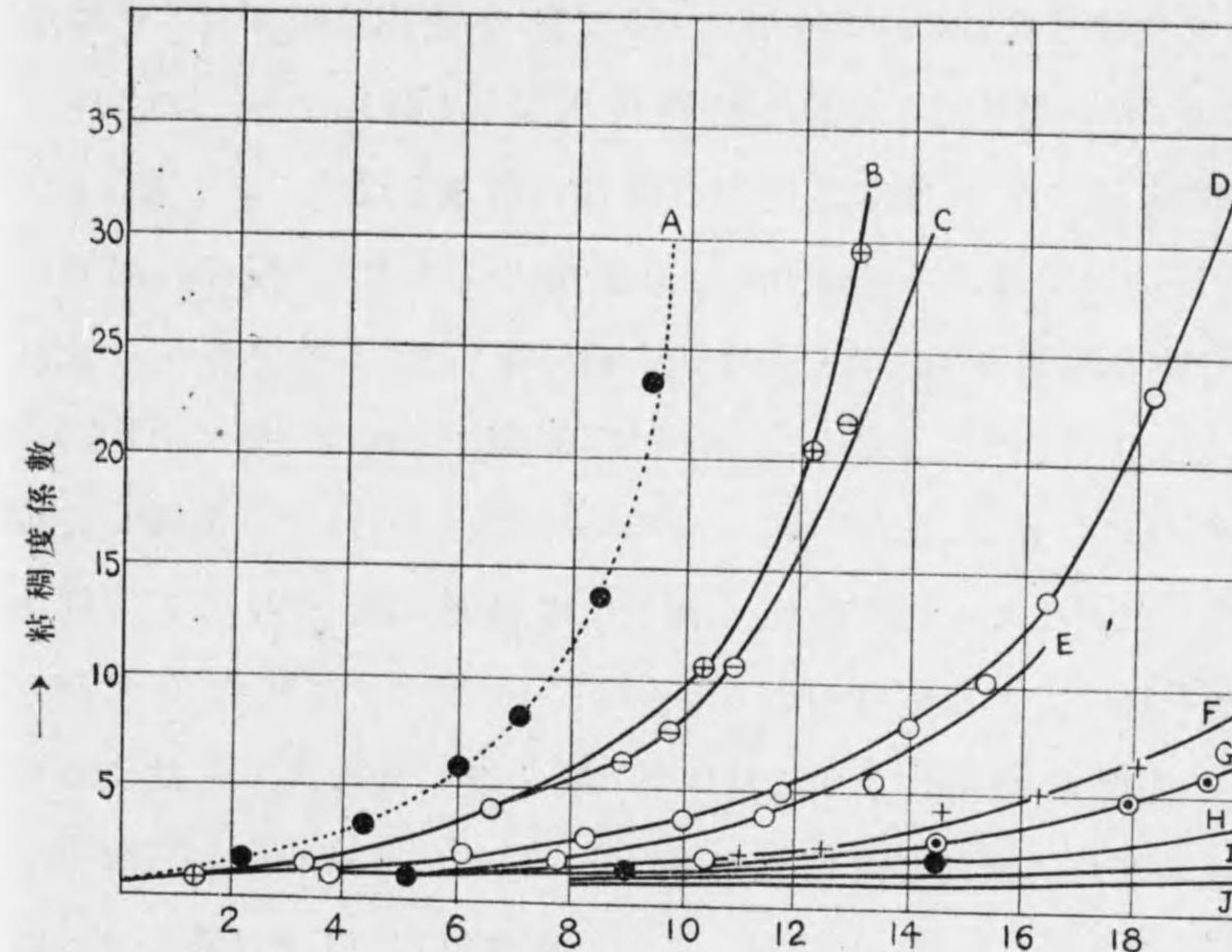
蛋白質を鹽溶液, 稀酸及稀鹼に溶解して作りたる溶液の粘稠度を Hardy<sup>4</sup> が測定したる處によれば

水	7.6% Globulin 溶液			
	0.3 N MgSO <sub>4</sub>	0.3 N MgSO <sub>4</sub>	0.0084 N HCl	0.0084 N NaOH
1	1.25	4.7	15.7	69

上表にて明かなるが如く酸及鹼と結合 Ion-化したる蛋白質の溶液は粘稠度著しく大なるを發見し, Pauli 及 Samec<sup>5</sup> は之を蛋白質-Ion が水とよく協合する爲めなりと説明したりしが Loeb は 2% 膠溶液は pH 4.7 にては粘稠度 2.1 なりしもの, pH 2.6 にては

1 A. Einstein: Ann. d. Physik. 19, 289 [1906]  
 2 Hatschek: Kolloidzt. 7, 301 [1910]; 8, 34 [1912]; 12, 238 [1913]  
 3 Chick: Bioch. J. 8, 261 [1914] 4 Hardy: J. Physiol. 33, 251 [1905]  
 5 Pauli 及 Samec: Bioch. Z. 17, 235 [1909]

濃度に伴ふ粘稠度の變化, 温度 25°



- 蛋白質濃度
- A = 乾酪素曹達
  - B = 5% NaCl (pH = 5.5 - 6.0) 中に於ける眞正-Globulin
  - C = 0.5 - 2.2% NaCl 溶液 (pH = 8.0 - 8.2) 中に於ける偽性-Globulin
  - D = 水 (pH = 6.8) 中に於ける偽性-Globulin
  - E = 10% 硫酸安門溶液 (pH = 6.8) 中に於ける偽性-Globulin
  - F = 馬血清
  - G = 血清-Albumin
  - H = 卵-Albumin
  - I = 蔗糖
  - J = 食鹽

3.1 となり水素-Ion-濃度大なるに従ひ再び減少するに反し 3% の Albumin-溶液は pH 4.3 乃至 1.0 間に於て粘稠度の差を呈すること少なきより Albumin は分子性の溶液として存在し, 中性の蛋白質分子と荷電せる蛋白質-Ion との間に容積の差なく, 膠溶液にては膠分子は分子性聚合體を形成して存在し溶液の反應度が

pH 4.7 の兩側なる時は聚合體と周圍の液との間に Donnan の膜平衡成立する爲め水が滲透壓によりて聚合體内に吸引せられ聚合體の容積を増大するを以て粘稠度大なりと説明せり。(Loeb<sup>1</sup>)

膠溶液の粘稠度は溫度及び時間の影響を受くること大なり、35°以上の溫度にては時間による影響小なるも35°以下の溫度にては時の経過と共に著しく増大し特に等電點に於て然り。之れ膠には2型存する爲にして Smith<sup>2</sup> の研究によればA型は35°以上の溫度にて安定にして  $[\alpha]_D = -313^\circ$ 、B型は15°以下の溫度にて安定にして  $[\alpha]_D = -141^\circ$  なり。而して膠溶液の旋光度は35°以上及15°以下にては變化せざるも、35°—15°間にては漸次旋光度を變じ溫度及時齡によりA及B型の量一定の比に達す。故に加熱によりて作られたる膠溶液は35°以上にては Gelatin A の溶液の粘稠度を示し比較的不變なるも、溫度が35°以下に降下する時は溶液内に於ける Gelatin B の増加と共に粘稠度著しく増加す。不溶解性なる Gelatin B が體系内を通じ微細なる沈澱を作り互に連結するに至らば殆んど固體の觀を呈すべし。(Bogue<sup>3</sup>)

#### 10. 表面張力 Oberflächenspannung

固體分散相を有する膠質性溶液の表面張力は純水と殆んど相等し。

これに反し液體分散相を有する膠質性溶液は屢、その溶媒と異りたる表面張力を示す、而して膠質中には分散媒の表面張力を増加せしむるものと減少せしむるものとあり。一般に減少せしむ

<sup>1</sup> Loeb: J. Gen. Physiol. 3, 557, 667, 691, 827 [1920/1]; 4, 73, 97, 187, 351, 463 [1921/2]. <sup>2</sup> Smith: J. Am. Chem. Soc. 41, 135 [1919]

<sup>3</sup> Bogue: J. Am. Chem. Soc. 44, 1313, 1343, [1922]

るもの多きを占む。例へば Quincke に従へば水の表面張力を100とするに對し、

寒天溶液	95
Arabia-Gom液(20%)	91
膠溶液	88
鞣酸溶液(10%)	79

等の表面張力を有す。又種々の生機的溶液は乳化體を有するにより、その表面張力は水よりも遙かに低く、その數種を舉れば下の如し。

	mg mm
水	7.3
哺乳獸血清	約 6.0
淋巴	6.5
乳汁	5.0
膽汁	4.8
正常尿	約 6.6
黄疸尿	5.5

## 第二章 凝 固<sup>1</sup>

膠質性溶液はその特殊なる性状として種々の影響により容易にその分散相及び分散媒間に於ける比表面を著しく縮小し、且つ二相の分散均一を失ふことあり、この現象を凝固と云ふ、この際溶液は濁濁し、分散相をなせる物質は沈澱若くは小滴と

<sup>1</sup> Koagulation

して現はれ、その比重に従ひ或は器底に沈み又表面に浮む。顯微鏡下にこれを檢する時は始め Amicron なりし微子は漸次増大し、Submicron となり盛んに Brown の運動をなすも更に大となりて Micron となる時は Brown の運動漸く緩徐となり、微子が Macron となるや運動全く止み沈澱を發生すこの際内抵抗、電導度等の性狀も亦一定の變化を蒙ること多し。

凝固して析出したるものを凝體<sup>1</sup>と稱し、これに對し溶液の狀態にあるものを水溶體<sup>2</sup>と云ふ。

### 第一節 可逆性及び不可逆性凝固

凝固したる膠質もその外圍の狀況をして凝固前と等しからしむる時(例へば添加物を除去したる時)には早晚舊の如き分散性狀態に復歸す。然かれどもこの復舊の速度は膠質の種類によりて著しき差異を呈し、或者は添加物を除去したる後單にこれを振盪すれば即時舊態に復するに反し、他の者はその速度極めて緩慢にして到底これを測定すること能はざるものあり、前者を可逆性凝固<sup>3</sup>と云ひ、後者を不可逆性凝固<sup>4</sup>と稱す。尤も復舊の速度は種々なるを以て兩者の間に劃然たる區別を施すは不可能なり。

全く可逆性に凝固したる物體も時日の経過と共にその復舊の機能を失ふことあり、これ第二次の反應これに伴ひその性狀を變化したる爲めなり、例へば蛋白質溶液に Alcohol 若くは中性鹽類を添加したる時起りたる沈澱は Alcohol 若くは中性鹽を除去すれば再び水に溶解するも若し久しく凝固の

1 Gel. 2 Hydrosol 3 Reversible Koagulation 4 Irreversible Koagulation

狀態に放置する時は第二次の反應を蒙り、蛋白質變化して最早水に溶解せざるに至るが加し。

### 第二節 凝固を惹起すべき要因

凝固を惹起する原因は種々なり例へば

#### 1. 濃縮

蒸發、蒸散、濾過等の方法により分散媒の大部分を除去する時は分散相は互に接近して融合するに便なると又一定度以上の濃度の分散體は成立せざることにより分散相はここに析出す。

#### 2. 廻轉沈澱法

分散度比較的小にして且つ分散相と分散媒との比重の差大なるものは廻轉沈澱法を行ふに當り分散相容易に分離して不完全ながら析出す。

#### 3. 吸着

Willard Gibbs は熱<sup>カ</sup>化學上より立論して曰く、分散體が他相と接觸するに當りその表層に於てはその濃度全く系の内部と相違す、而して分散相が分散媒の表面張力を減少せしむる如き性狀を有する時は分散相は分散體の表面に集まり、ここに於ける分散相の濃度は内部よりも遙かに大なりと。故に接觸相に於ける分散相の濃度一定度を超越する時は終に凝固を惹起すべく、接觸面大なる程その作用旺盛なるべし。従て一定度より大なる表面を有する液體若くは固體を膠質性溶液中に入る時は分散相をして殆んど全く分散媒より分離せしむることを得。例へば蛋白質溶液が Chloroform, Benzol 等と振盪せらるる時沈澱若くは

皮膜を生ずるが如し。

#### 4. 電位均等

二相接觸する處殊に比表面大なる處には概ね電位の差を生ずる爲め各小體は互に排斥し且つ分散相及び分散媒間の表面張力も亦減少して、該系は益安定となる。故に若しこれに誘電率小なる液體を加へて電位の差を減少せしめ等電點に達せしむるときは凝固を惹起せしむるを得。尤も凝固は常に等電點なる條件のみにて直ちに起るにあらず、二相の比重の差、その他何等か凝固を起すべき要因ありてこれが電位差の存する爲め妨げられたるものがその状態を失ふ時凝固するなり。故にこれらの電氣作用は凝固を起すにはあらず單に凝固を補助するに止まるなり例へば白金の水溶體が Alcohol の添加によりて凝固するが如し。

#### 5. 電氣性吸著

分散體中に分散相と反對の電氣を有する相を入る時は分散相はその周圍に集るか、又はこれを吸著して一部の荷電を失ひ、分散相及び分散媒間の電位差の 0.03 Volt 以下になる時は凝固起る (Powis<sup>1</sup>)、故にこの時生じたる凝體は必ず添加物の一部を含有す。例へば硫化砒素水溶體に鹽化-Barium を加ふる時は水溶體は Barium と結合し若くは之れを吸著するが爲め其荷電を減じ不安定となりて析出するに際し、その上清は酸性を呈し、沈澱中に Barium の含有せらるるを見るべし、この Barium は洗滌によりて除去せらるることを得ず、他の鹽類にて處理し他の陽-Ion

<sup>1</sup> Powis: Z. f. physik. Chem. 89, 91, 179, 196 [1914]

をして Barium に代らしむる時に於て始めてこれを除去し得るのみ。

浮游體は微量の電解質の添加により容易く凝固するを以て特異とす。

電解物が水溶體より膠質を凝固せしむるには其荷電を或定度まで中和するが爲なるを以て電解質-Ion の價高き程其效力大にして少量にて凝固を惹起せしむることを得るなり今膠質の凝固を起すに足るべき極小分子濃度を電氣性閾値<sup>1</sup>と稱し、その反値を以て各電解物の沈澱機能と稱す。

今硫化砒素水溶體 10 cc. に種々の電解質溶液 1 cc. を加へ振盪し 2 時間放置したる時該膠質を沈澱せしむるに足るべき濃度を各電解質に就て擧れば次の如し(但し濃度は Millimol にて表はせり)

一價陽-Ion	濃度
LiCl	58.0
NaCl	51.0
KNO <sub>3</sub>	50.0
KCl	50.0
HCl	30.8
二價陽-Ion	
BaCl <sub>2</sub>	0.67
MgCl <sub>2</sub>	0.72
MgSO <sub>4</sub>	0.81
CaCl <sub>2</sub>	0.65

<sup>1</sup> Elektrischer Schwellenwert

Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.67
ZnSO <sub>4</sub>	0.81
三價陽-Ion	
AlCl <sub>3</sub>	0.093
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.095
$\frac{Ce_2(SO_4)_3}{2}$	0.092

上の表に於て見るが如く同様なる Ion は一般に略同様なる作用を呈するを見る。又 Ion の沈澱機能は専らその價に關するものにして多價の Ion は益大なる凝固力を示す。即ち硫化砒素水溶液に對しては三價の陽-Ion なる Aluminium-ion 最も力強く、Zn<sup>++</sup>、Ca<sup>++</sup>、Mg<sup>++</sup> 等もこれに亞ぎ效力大なるも、一價の陽-Ion はその力最も小なり。又陽性荷電を有する水酸化鐵膠質溶液の一定量を一定時間に沈澱せしむるに要する電解質の最小量は Freundlich に從へば

NaCl	0.00925	mol per 1 liter
KCl	0.00903	"
$\frac{1}{2}$ BaCl <sub>2</sub>	0.00964	"
KNO <sub>3</sub>	0.0119	"
$\frac{1}{2}$ Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.014	"
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.000204	"
MgSO <sub>4</sub>	0.000217	"
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0005	"

の如く二價の陰-Ion なる SO<sub>4</sub><sup>==</sup> が最も大なる沈澱力を有し、一價の陰-Ion はその價小なり。

以上により明かなるが如く一般に

膠質微子の有する電氣と反對の電荷を有する Ion が有效なる沈澱劑として作用し、この際 Ion-價大なるもの程沈澱作用大なり。

これを Hardy-Schulze の法則といふ。

Whetham は同じ符號を有する Ion の沈澱能は各 Ion 價を冪數とする或常數に比例することを發見せり。即ち P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub>、P<sub>3</sub> を一價、二價、三價 Ion の沈澱能とし、k を常數とする時は

$$P_1 : P_2 : P_3 = k : k^2 : k^3$$

の關係あり、これを Whetham の法則といふ。然れどもこの法則の大體に於て適用し得るは膠質微子と同じ種類の電荷を有する Ion の Ion-價が小なる時のみにして、その Ion-價大なる時はその影響著しく現はれ、この關係成立せず。

硫化砒素の膠質性溶液に二種の電解物を同時に作用せしめその凝固作用の關係を検したる結果によれば、一價の金屬鹽化物を二個混合したる際には個々の作用の和と全く同等の影響を呈するも、一價の金屬鹽化物と二價の金屬鹽化物とを同時に作用せしむる時は二者個々の作用の和よりもその價小なり一部の學者はこれを以て直ちに一價の陽-Ion と二價の陽-Ion との間には互に對闘作用あるものなりとし、又これに相當する事實を生機的に求めたり、即ち Loeb は *Fundulus heteroclitus* の受精したる卵は海水よりそれと同張なる食鹽水に移さるる時は發育せずして死するも食鹽水に少量の二價の金屬鹽化物を加ふればその卵の發育に適するを見、一價の Natrium-ion の毒作用を二價の Calcium-ion にて妨ぐるを得たりと稱せり。然れども著者の見解によればこ



れを陽-Ion及び陰-Ionの間の對闘作用と見るを至當とす(Kakiuchi<sup>1)</sup>)

膠質溶液はそれと反對の電氣を有する Ion により凝固せらるるが如く又反對の電氣を帶ぶる膠質性溶液に遇ひて凝固し、その凝固物中には二者の膠質を含有す、この時には二種膠質性溶液は其荷電の度に應じ一定の割合に存するを要す、然らざる時は凝固完全ならず、例へば陰性に荷電せらるる硫化砒素水溶液と陽性の水酸化鐵水溶液とを種々の割合に混じたる後一定時を経て之を検するに一膠質溶液に對し他の膠質溶液の量が一定なる時兩膠質は完全に沈澱せられ上澄液は全く無色となるも若し兩液の量に過不及ある時は完全に沈澱せられざるが如し。

又同種の電氣を帶びたる膠質溶液例へば硫化砒素と Mastix 溶液とを混合するも沈澱を發生せず。

濾紙は水中に浸さるるに當り陰性に荷電せらる。今濾紙の長き切片を酸性色素液及び鹼性色素液に浸すに陰性の色素-Ionを有する酸性色素は濾紙片を傳はりて上昇し、陽性の色素-Ionを有する鹼性色素は濾紙の爲に沈澱するが爲め上昇すること能はず。

電解質の沈澱機能は又電解質を一時に加ふるか、又は幾回にも分ちて加ふるかに從ひて其値を異にす。即ち一時に加ふれば膠質を沈澱せしめ得べき電解質の量も之を小部分に分ちて加ふる時は沈澱を惹起せしむることを得ず。

又多價の Ion を有する電解質を必要以上の量に於て一時に膠質溶液に加ふる際には反て沈澱は發生せざることあり。之れ膠

<sup>1</sup> Kakiuchi: Jl. of Biochem. 1, 165 [1922]

質微子が多量の添加電解質-Ion の爲めに中和度を超過して反對の荷電を受くることあるが爲なり。

## 6. 偏倚溶解

前項の如く浮游體は少量の電解質にて容易に沈澱せられ且つ一般に不可逆的に凝固せらる。之に反し乳化體は電解質に對し鋭敏ならず、中性滴鹽にては多量に之を加ふる時始めて沈澱を發生し恰かも鹽析と趣を等しうするの觀あるのみならず、沈澱は可逆的にして水にて之を洗滌する時膠質は再び溶解す、之れ分散相及び分散媒が共に液相よりなれる分散體にありてはこれら兩相に對し各溶解度を異にする第三種の物質の添加によりて分散相及び分散媒間に表面 Energi 遊離しその分散度減少し分散相は凝固して析出するなり。この時添加すべき物質の量は可なり多量にして、少量の電解質添加によりて起る電氣性凝固とは全く趣を異にす、多價の Ion にては比較的少量にて沈澱發生するも其必要量は浮游體の場合に比し甚だ大なり。例へば硫化砒素は 0.00005 mol の Lanthan-Ion (三價)にて沈澱せらるるも卵白は 0.0016 mol ならざれば沈澱せず。

鹽類にて乳化體を沈澱せしむる時其 Ion が膠質溶液の内外兩相間に於ける水の分布を變ずる力の大小によりて沈澱の發生に難易あり。例へば卵白、Lecithin 等を沈澱する各種鹽類の效力を順次列挙する時は

枸橼酸鹽 > 酒石酸鹽 > 硫酸鹽 > 醋酸鹽 > 鹽化物  
> 硝酸鹽 > 沃化物 > Thiocyan-酸鹽

にして一價の陽-Ion の場合には

Lithium > Natrium > Kalium

なり。絞上の卵白沈澱に對する各種陰-Ion の序列を觀察したるは Hofmeister にして此序列を Hofmeister の序列といふ。此等の鹽類を乳化體に加ふる時は膠質の水量減少し終に微子は浮游體と同じく沈澱せらるるなり。

Hofmeister<sup>1</sup> は卵白に沈澱を發生せしむるに要する最低濃度を各種鹽類に就て測定し下の數値を得たり。

鹽の種類	1l 中の mol 數
枸 櫞 酸 鹽	0.56
酒 石 酸 鹽	0.78
硫 酸 鹽	0.80
醋 酸 鹽	1.69
鹽 化 物	3.62
硝 酸 鹽	5.42
鹽 素 酸 鹽	5.52
沃 化 物	∞
Rhodan-鹽	∞

### 第三節 蛋白質の變性

蛋白質は其溶液内に一部は中性の分子として存在し、一部は電荷を有する蛋白質 Ion として含有せられ此等は溶液内の電解質量によりて其分散度を變化す。此變化は全く可逆的に行はるることを得。然れども蛋白質は諸種の要因によりて變性し其生成物は全く原蛋白質と異なりたる性狀を呈するに至るこゝあり。此處に見る變化は全く不可逆的なり。變性蛋白質は其等電點に於て水及鹽溶液に對する溶解性を失ひ、水を吸潤せしめて膨

<sup>1</sup> Hofmeister: Arch. exp. Path. 25, 13[1888]; 28, 210, [1891]

脹する能を缺く、酸及鹼には溶解するも此の如き溶液は浮游體の性狀を現はし反對の荷電を有する Ion により直ちに沈澱す。蛋白質を變性せしむる要因は強酸若くは強鹼處理、重金屬鹽處理、加熱、加光、器械的攪拌、加壓、表面吸着、Alcohol 若くは Aceton 處理等なり。

#### 第一項 加熱による變性

Albumin 及 Globulin は水の存在に於て加熱せらるる時變性し凝固す。變性の速度は溫度、酸性度、濃度、電解質の存否によりて異なり一定酸度一定溫度に於ては蛋白質の濃度に比例す。等電點に相當する酸性度に於ては變性の速度最も大なり。鹽類の存在は一般に變性の速度を減少せしむ。變性作用と變性したる蛋白質が凝固する作用とは大に其速度を異にして後者は前者に比し著しく大なり。(Lepeschkin<sup>1</sup>は變性したる卵白が凝固するには僅かに 10 秒にて足り、卵白が變性し凝固するには 2220 秒を要するを實驗せり)。

變性したる蛋白質は原蛋白質と異なりたる等電點を有す。例へば血清-Albumin の等電點は pH 4.7 にして、其變性したるものは pH 5.4 なるが如し。加熱變性は蛋白質分子内に於ける硫黃原子の連鎖の展開を伴ふものの如く卵白は加熱に際し Nitroprussidnatrium の反應(遊離水硫基の反應)を呈するに至り (Harris<sup>2</sup>)、血清蛋白は加熱によりて Nitroprussid-曹達及 Cyan-曹達と色彩反應(二硫基の反應)を帶ぶるに至る。(Walker<sup>3</sup>)

<sup>1</sup> Lepeschkin: Bioch. J. 16, 678 [1922] <sup>2</sup> Harris: Proc. Roy. Soc. B. 94, 426 [1923]. <sup>3</sup> Walker: Bioch. J. 19, 1082, 1085 [1925]

上述したる如く變性蛋白質の溶液は浮游體の性状を有し等電點より遠かれる酸性度及鹼性度に於ては容易に反對の電荷を有する電解質-Ion によりて沈澱せらる。

### 第二項 光照射による變性

蛋白質溶液は紫外線及び顯性光線にて照射せらるる時變性を蒙む。其速度は等電點を隔つる酸鹼兩性度に於て著し、蛋白質は變性に際し旋光度を増加す。例へば卵-Albumin は  $[\alpha]_D = -36.6^\circ$  より  $-40.38^\circ$  に變じ、血清-Albumin は  $-78.6^\circ$  より  $-89.6^\circ$  に變ずるが如し。光照射による變性は Alcohol, Aceton, 食鹽, 硫酸安門, Rhodan-加里の存在に於て促進せらる。

### 第三項 強酸, 強鹼, 重金屬鹽による變性

水素-Ion, 水酸基-Ion 及重金屬-Ion は觸媒として作用し蛋白質の變性を促進せしむ、強酸、及強鹼は常溫に於て速かに蛋白質を變性せしむ。

重金屬鹽は之を是等電點よりも鹼性側の酸性度を有する蛋白質溶液に加ふる時微小なる濃度に於て既に沈澱を發生す。之れ蛋白質の重金屬鹽を成生したる爲なり。重金屬鹽の添加稍大となる時は該鹽の水解に伴ひて溶液の酸性度大となり蛋白質微子の電荷の符號を逆轉せしむるが爲め沈澱再び溶解す。更に重金屬鹽を添加せしめ其濃度大となる時は蛋白質の變性の速度相加はり沈澱再び發生す。此沈澱は沈澱生成時の酸性度を有する水を以て洗滌する時は其中に重金屬を含有することなく不可逆性に沈澱したる變性蛋白質に外ならざるを見るべし。

### 第四項 器械的方法による變性

蛋白質溶液を強く振盪する時、或は固體及び氣胞面に吸着せしむる時變性す。又 Casein は加熱によりては變性せざるも等電點の酸性側に於て壓を加ふる時は變性せらるといふ (Porcher<sup>1)</sup>。

### 第五項 Alcohol 及 Aceton による變性

水溶液より Alcohol 若くは Aceton によりて沈澱せられたる蛋白質は水に再び溶解せざるものに變性するを常とす。尤も  $5^\circ$  より低き溫度にては變性起らざるか又は其速度極めて遅し (Hardy 及 Gardner<sup>2)</sup>。

## 第四節 保護膠質

不可逆性を有する無機水溶體は微量の電解物に遇ふ時は忽ち凝固するも若し之に乳化體を加ふる時は吸着作用によりて浮游體の表面は乳化體を以て蔽はれて安定性を獲得しこれに電解物を加ふるも容易に沈澱作用を呈せざるに至る、この乳化體の如く電解物の凝固作用に對し他の膠質を保護する作用を有するものを保護膠質と稱す。保護機能は黄金數を以て表はすを常とす。即ちその試験液として一方には 0.0053—0.0058 % の黄金を含む金水溶體、他方には 900 cc の水及び 100 g の食鹽より成れる食鹽水を用ふ。この黄金液 10 cc に食鹽 1 cc を加ふる時は凝固作用行はれ赤色の金水溶體は青色液に變ずるもこれに一定量の保護膠質を加ふる時はこれを遏止することを得。此赤色より紫色に移る色變を最早妨ぐるに足らざる膠質の mg 量を以て黄金數と稱す。從て黄金數大なるものは保護機能小なる膠質

1 Porcher: C.R. Acad. Sc. 180, 534 2 Hardy 及 Gardner: J. Physiol. 40, LXVIII [1910]

なり。

膠	0.005—0.01
乾酪素	0.01—0.03
Globulin	0.02—0.05
卵蛋白素	0.06—0.3
Arabia-gom	0.15—0.25
Dextrin	6.0—12.5
馬鈴薯澱粉	25.0

保護膠質は生機學上主要なる作用を營むこと多し、例へば酸性尿酸鹽及び磷酸石灰等が其溶解度に相當するよりも多量に血漿中に溶存し、又 Cholesterin 及び膽汁色素石灰鹽等不溶解性の物質が膽汁中に溶存するは一に其等の液中に存する保護膠質の作用に基くが如し、

### 第三章 膠化及び膨化

#### 第一節 膠化 Gelatinierung

一定度以上の濃度を有する乳化體(膠若くは寒天溶液)は冷却するに際し著しくその粘稠度を變じ全く流動性を失ひ、成形性並びに弾力性を帯ぶること恰かも固體の如しこの現象を膠化と稱す。この時膠質は分散度を變化するも尙同相性を失はず、且つこの變化は全く可逆性にして再び舊温に持すれば良く舊態に復す。溶液餘り稀薄なる時は冷却するも膠化することなく、唯その粘稠度を増加するのみ、

**膠化の状態** 膠若くは寒天の膠化する状態を顯微鏡下に觀察する時は先づ微細なる小滴の現はるるを見る。この小滴は溶液の濃度僅少なる時には濃厚なる膠質相よりなり分散媒中に浮游す。これより少しく濃厚なる溶液にありてはこれが小滴が互に連結し終に開散せる網狀組織をなし分散媒は自由にその間に出入す、尙濃厚なる溶液に於て冷却時に當り現はるる小滴は分散媒若くは甚だ稀薄なる膠質相にして濃厚なる膠質相のうちに包藏せらるること蜂房中の蜜の如し。かくの如く膠質溶液の濃度の差異によりて發生する膠化物はその構造を異にし或は網狀組織をなし或は蜂房組織をなす、從てその性質にも亦異なる處あり、即ち 1. 網狀組織を有するものは壓榨せらるる時容易に水分を出すも蜂房組織を有するものは容易に水分を出さず、この際榨出せらるる液は濃度稀薄なる一種の乳化體なり。2. 網狀組織を有する即ち稀薄なる膠化物は他物質を容易に瀰散せしむるも、蜂房組織を有する即ち濃厚なる膠化物は他物質を瀰散せしむること少なし。

**膠化の温度及び速度** 膠化の温度は膠質の濃度大なる程高し。膠化の速度は濃度大なれば早く又冷却すること強ければ速なり。

**混在物の影響** 混在物は膠化温度並びに速度に大なる影響を與ふ。一般に乳化體の溶解度を増大せしむるものは膠化速度を遅緩ならしめ、反對に乳化體の溶解度を減少せしむるものは膠化速度を催進す。乳化體の沈澱に影響すること大なる電解物は乳化體の膠化速度にも影響すること大にして之は主とし

てその陰-Ion に關係す。Pauli によれば硫酸鹽、枸橼酸鹽、酒石酸鹽、醋酸鹽は膠化溫度を高め膠化速度を催進するに反し Rhodan-鹽、沃化物、臭化物、硝酸鹽、鹽素酸鹽、鹽化物は膠化溫度を降下せしめ膠化の速度を遅緩ならしむ。非電解物中膠化速度を早むるは Glycerin, 糖類等にしてこれを遅くするは尿素, Alcohol, Hydrochinon 等なり恐らくこれ等の物質は兩相間の水の分配を變化せしむるものなるべし。

## 第二節 膨化 Quellung

膠化物より其内に含まれたる液分が蒸發若くは他の原因によりて大部分分離せられて發生したる物質は再び液に接觸する時漸次液體を攝取して再び膨脹する性を有す。此の如き物質を膨化性の物質と稱し、此現象を膨化といふ。

### 第一項 膨化の特殊性

膨化性物體とそれにより攝取せらるる膨化材との間には一定の關係あり、例へば膠は水に接するとき膨化するも硫化炭素には膨化せず。又護膜は硫化炭素に膨化するも水には殆んどこの現象を呈せざるが如し。

### 第二項 膨化能

一定量の膨化性物質の攝取する膨化材の量は恒溫及び恒壓の下に於て一定す、之を膨化能と稱す。電解物の添加は種々の有機質の膨化能に變化を及ぼし、或物はこれを増大せしめ、或物はこれを減少せしむ、殊に膠、纖維素其他の蛋白質に對し酸及び鹼は影響を與ふること大なり。

**膠の膨化に對する酸性度の影響** 膠の水を攝取して膨脹する度は其等電點に於て最も小に、其より酸性側又は鹼性側の反應に於て著しく増大す。酸性側にありては pH 2.7 に於て極大に達し、鹼性側にありては pH 12 に於て極大を有す (Jordan Lloyd<sup>1)</sup>)。Jordan Lloyd の説明によれば此際膠化物の容積は二種勢力の均衡によりて定まるものの如し。即膠化物は鹽の状態にある膠の液相部と等電點にある膠の固形組杵よりなり、膠質性膠-Ion は其滲透壓によりて水を吸引し、等電性膠よりなる組杵は之を制限せんごす。膠が悉く鹽の状態に變すれば全系全く溶解すべく、之に反し毫も鹽を形成せざる時は收縮し終に沈澱を發生するに至るべく、膠化物は實に膠が此二種の状態に共存する時形成せらるるものなり。

**膨化に對する中性鹽類の影響** 特に酸若くは鹼を添加せざる膠板の膨化に際し中性鹽類の呈する影響は大體 Hofmeister の序列に従ふを常とす。例へば膠の膨化能を増大するものは

Rhodan-鹽 > 沃化物 > 臭化物 > 硝酸鹽 > 鹽素酸鹽 > 鹽化物にして之を減少するものは

硫酸鹽 > 酒石酸鹽 > 枸橼酸鹽 > 醋酸鹽 なり。

陽-Ion は陰-Ion に比すれば影響すること小なりと雖も一般に一價の陽-Ion は膨化能を増大ならしめ (Li > Na > K, NH<sub>4</sub>)、多價の陽-Ion (Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup> 等) は之を減少せしむ。

Hofmeister は膠 (其中固形成分に對し 3.45 分の水を含有す) を食鹽、鹽素酸曹達、硫酸曹達、臭素曹達の定規液につけ 24 時間後固形分 1 分

<sup>1</sup> Lloyd: Biochem J. 14, 147, 584, 1920

に對し抱有せらるる水分を測定したるに

溶 液	固形分1分に對する膨化材量
水	7.06
食 鹽	8.99
鹽素酸曹達	14.09
硝酸曹達	16.80
臭素曹達	17.28

又硫酸、酒石酸、枸橼酸、醋酸の曹達鹽、食鹽、鹽化安門等の半定規溶液中にて膠の攝取する液量は

溶 液	固形分1分に對する膨化材量	
	24 時間後	48 時間後
硫酸曹達	6.25	6.59
酒石酸曹達	6.30	6.75
枸橼酸曹達	6.37	6.90
醋酸曹達	7.35	7.87
食 鹽	8.16	8.80
鹽化安門	8.34	9.30

之より Hofmeister は膨化に對する鹽の影響を硫酸鹽、酒石酸鹽、枸橼酸鹽<醋酸鹽<鹽化物<鹽素酸鹽、硝酸鹽、臭素酸鹽とせり。

一價の無機鹽類溶液は濃度ますに従ひ其膨化度をますも多價の鹽類は濃度の増加と共に膨化度を減少す。

食鹽 0.75 g の膠板(固形分 20.94%, 灰分 0.34), 48 時間後

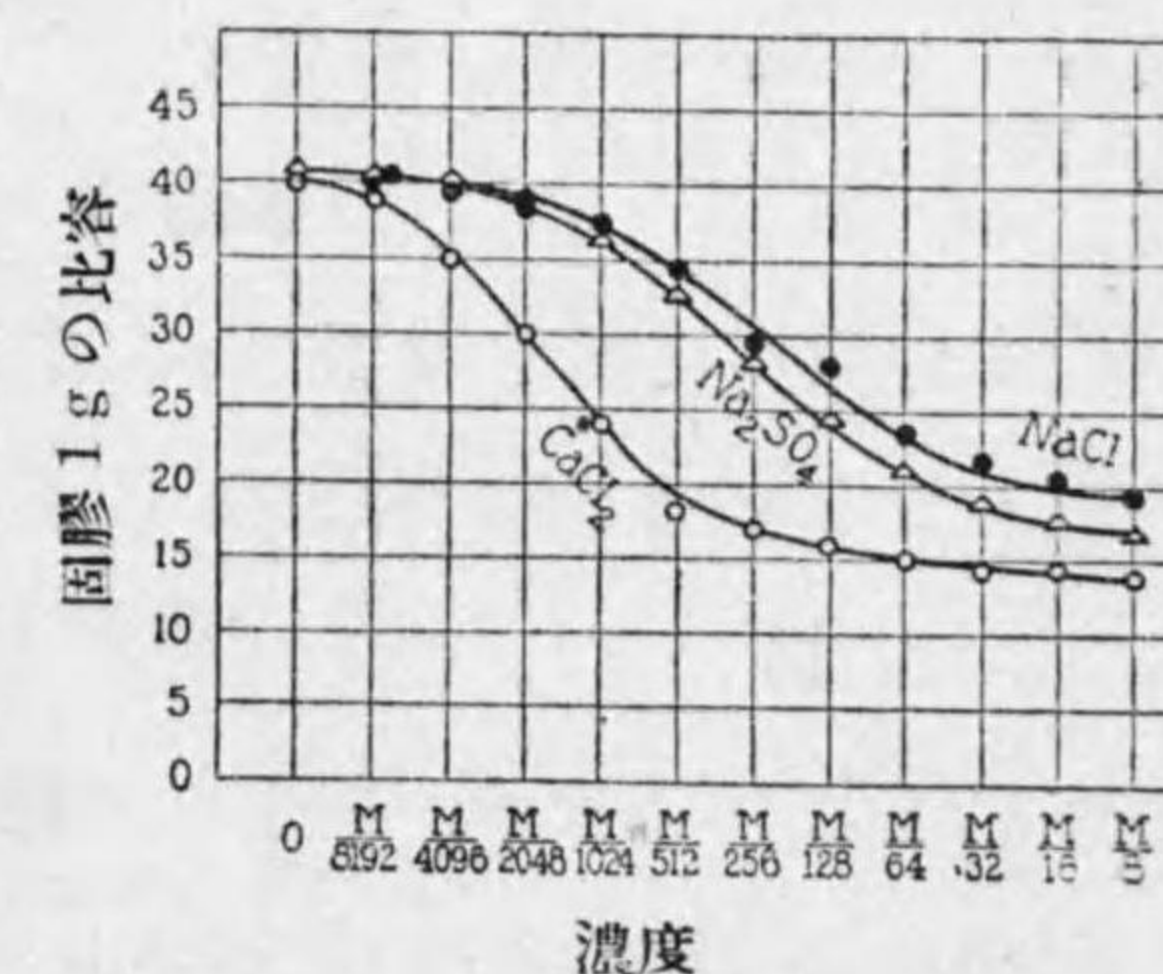
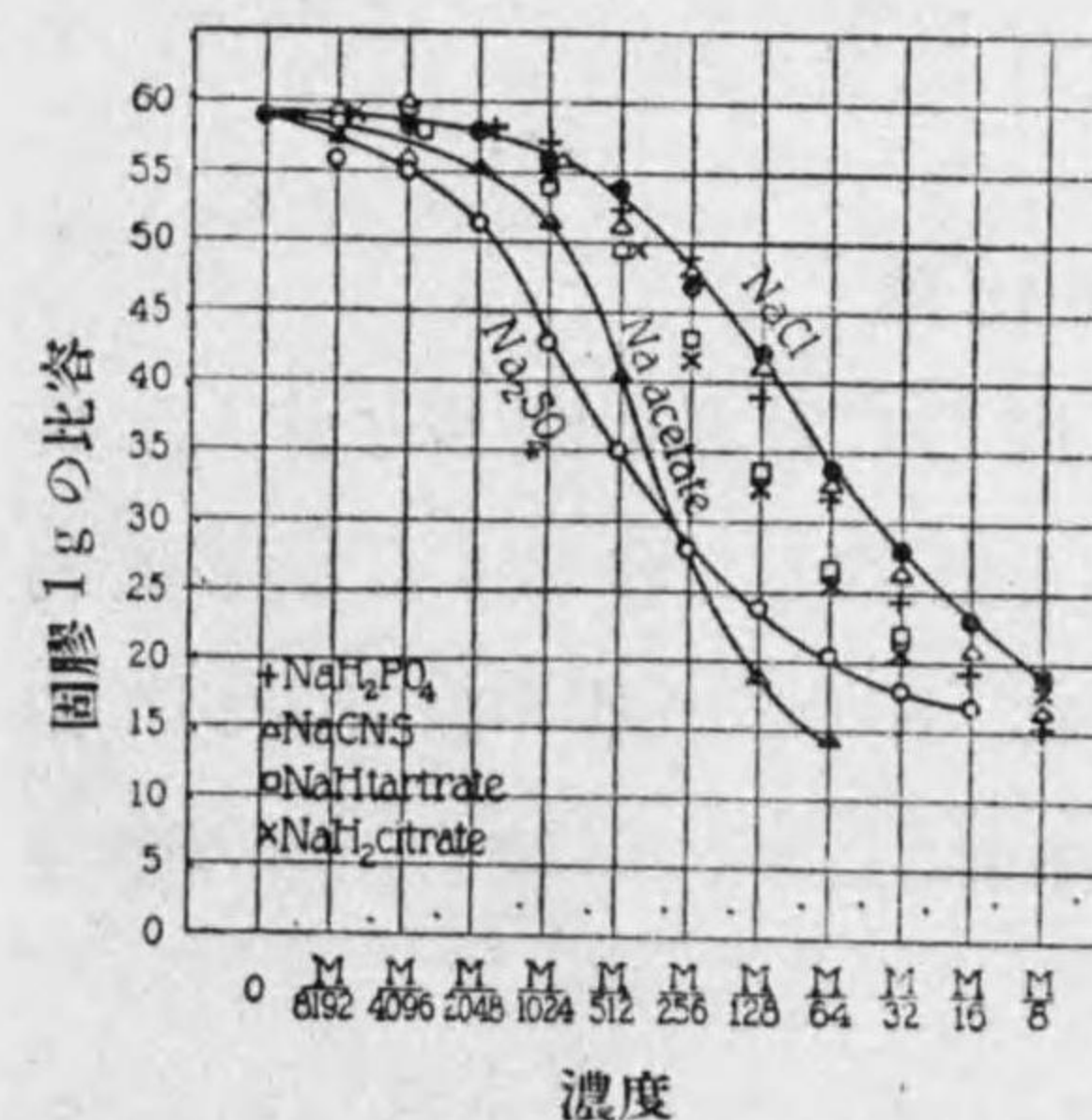
鹽 液 100g H <sub>2</sub> O 中 の g 量	全 抱 液 量 %	其内の水分		鹽 攝 取 量	抱 濃 有 度 液 鹽 %	滲 濃 入 度 液 鹽 %
		在 來 量	新 攝 量			
0	0	6.34	3.84	2.50	—	—
2	1.96	8.34	3.84	4.35	0.15	3.27
4	3.85	9.00	3.84	4.83	0.33	6.37
8	7.41	9.65	3.84	5.10	0.71	12.19
10	9.09	9.98	3.84	5.24	0.90	14.61
14	12.28	10.95	3.84	5.78	1.33	18.69

16	13.79	11.72	3.84	6.29	1.59	13.57	20.23
18	15.25	10.70	3.84	5.22	1.64	15.29	23.84

酒石酸鹽 0.65 g 膠板(固形分 22.50, 灰分 0.25) 24時間後

0	0	7.44	3.48	3.96	—	—	—
3	2.91	8.60	3.48	4.92	0.20	2.29	3.85
6	5.66	8.35	3.48	4.42	0.45	5.43	9.30
9	8.26	7.53	3.48	3.495	0.555	7.36	13.70
12	10.71	6.86	3.48	2.78	0.60	8.74	17.74
15	13.04	5.90	3.48	1.81	0.61	10.33	25.19

等電點を距つること大なる酸性側反應若くは鹼性側反應に於ては鹽類の存在は常に酸若くは鹼による膨化能を抑制す。此際蛋白質-Ion と反對の電荷を有する電解質-Ion が多價なれば其影響益々大なり。即酸性側反應に於ては硫酸鹽は鹽化物よりも膨化を抑制する力大に、鹼性側反應にては石灰鹽が Natrium-鹽よりも膨化を妨ぐるること大なり。Loeb が pH 3.3 及 9.3 に於て各種鹽類が膠の膨化に對する影響を検したる結果を圖解したる處を以て之を知るべし。

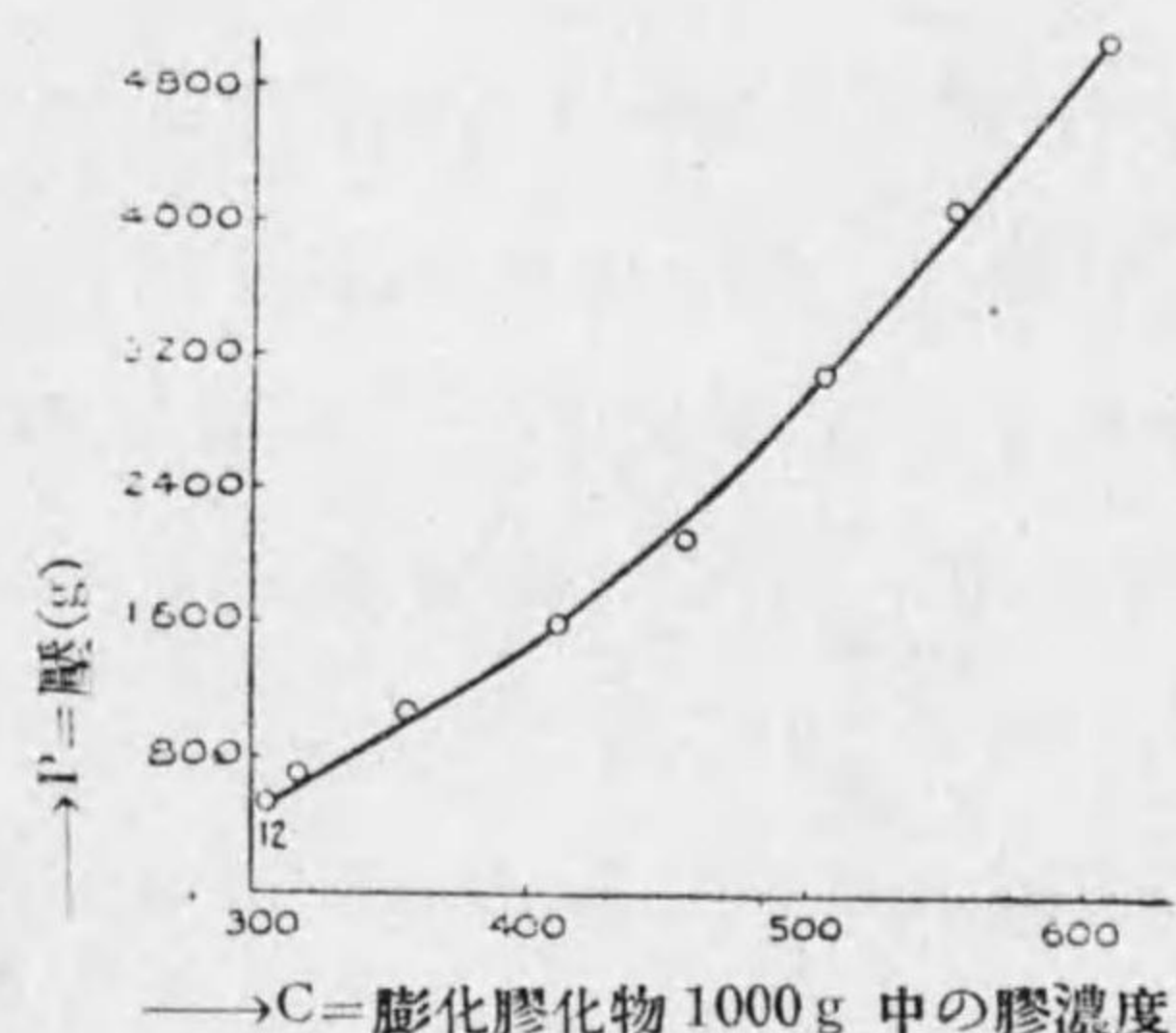


## 第三項 膨化壓

膨化性物質は之を膨化材中に入る時は漸次膨化材を攝取して膨脹し其際強大なる壓を生ず。Posnjak<sup>1)</sup>の研究によれば此壓は膨化の初期に最も大にして、膨化の進むに従ひ減少し、膨化の終期には零となる。壓と膠化物中に存する膨化材との間の關係は次の式にて表はさるることを得。

$$P = P_1 C^k$$

此處に P は膨化壓、C は膨化物中の膨化質の濃度、 $P_1$  及  $k$  は恒數なり。Posnjak<sup>1)</sup> が市販膠(約 15% の水分を含む)を 18° に於て水に投じたる實驗にて測定したる處によれば P



と C とは圖に示すが如き關係を有し  $P_1 = 1.2 \times 10^4$ ,  $k = 3 \times 10^{-5}$  なり。故に 85% 膠にては  $C = 850$  なるにより初期に於ける P は 14,500 g 即  $1.4 \times 10^5$  mm 水壓に相當す。

## 第四項 膨化熱

膨化の際には熱を發生す。之と同時に容積の減少を伴ふ。即容積 a なる乾燥膠が容積 b なる水を吸収して容積 c なる膨化物となりたる時は常に  $c < a + b$  なり。Katz<sup>2)</sup> は膠の膨化を以て濃硫酸若くは Glycerin を水にて稀釋することに比較し、熱の發生及容積の減少することを論せり。

1. Posnjak: Kolloidchem. Beihefte, 3, 417, 1912 2: Katz: 1 Kolloidchem. Beihefte, 9, 1, 1918

## 第四章 膠質性溶液の範圍及び分類

## 第一節 膠質性溶液の範圍

吾人は通常 Tyndall の現象及び Ultra-顯微鏡にてその異相より成れるを證明すること能はざるものを晶質性溶液一名眞正溶液として膠質性溶液より分ち、又微分子が重力の爲めに漸次沈降若くは浮昇するものを分散態として膠質性溶液より區別す、而して各微子體の大きさを以て標準とする時は一般に微子體の直徑  $0.1 \mu$  より大なるものを分散態と稱し、 $1 \mu$  より小なるものを晶質性溶液といふ。然れどもこれらの區別は勿論人爲的にして實際晶質性溶液、膠質性溶液及び分散態の間には較著たる區劃存在するものにあらず。分散態の性狀を帶ぶるものも大小なるに従ひ膠質性溶液の性狀を呈し、又膠質性溶液も分散相が  $5 \mu$  より小なる時は Ultra-顯微鏡を以てするもその異相たることを認むる能はざるに至る、而已ならず、R. P. von Calcar 及び C. A. Lobry de Bruyn は硫酸曹達の飽和溶液を廻轉沈澱器を以て處理したるに溶質の 8 分の 3 は器の周圍に結晶の状態に析出したるを以て見れば晶質性溶液に於ても全くこれを同相なりと斷言すること難し、これに依りて考ふる時は膠質性溶液は透明にして同相に見ゆる晶質性溶液と、粗大なる分散態との中間に位するものにしてこの三者の間に較然たる區域

を劃することは不可能に屬す。故に分散體、膠質性溶液及び晶質性溶液は唯その分散度に相違するに過ぎずして皆一種の分散體なり。

## 第二節 膠質性溶液の分類

膠質性溶液を分ちて浮游體及び乳化體となす。

### 甲 乳游體 Suspensoid

分散相が固體にして連續相が液體なる膠質性溶液を稱して浮游體と云ふ、これが代表者と看做すべきものは金屬水溶液にしてその主なる特徴は

1. 表面張力及び粘稠度は純粹なる分散媒の粘稠度と等し。
2. 光學的に異相なることは肉眼にては溷濁によりて知られ、Ultra-顯微鏡にて眺むれば輝ける小體として認むることを得。
3. Brown の運動 運動の速度は温度の増加及び分散媒の粘稠度減退と共に増大す。温度と粘稠度は互に關聯し温度増加すれば粘稠度減少するを以て Brown の運動に對し常に同様な影響を及ぼす。
4. 浮游體にありては微子の電荷が各微子の集合を妨げ水溶液の状態に存在せしむる大なる原因なるを以てこれに電解物を添加してその電荷を除去すれば微子互に集合して大なる集團を作り凝固を惹起せしむ。Electrophoresis の現象明かなり。

### 乙 乳化體 Emulsoid

分散相が濃厚なる液體にして連續相が稀薄なる液體よりなる膠質性溶液を稱して乳化體と名づく。各微子は概ね水の分子

と結合しその度は著しく大にして濃厚なる蛋白質溶液にては過半の水分は結合水として存在す。例へば膠の水溶液の如きものこれに屬し、その特徴を擧ぐれば

1. 表面張力減少し粘稠度大なること。然かもその影響大にして極めて少量の濃度に於ても分散媒の粘稠度をして甚しく増大せしむ。その粘稠度は大なる温度係數を有し、温度少しく上昇する時は粘稠度著しく下降す。
2. 泡沫生成機能 乳化體を振盪すれば泡沫を生ず。
3. 螢光 射入線と落下光線とは異なる色彩を呈す。
4. Ultra-顯微鏡にて見る時は視野一般に明亮となるも個々の小體を認むること稀なり。
5. 乳化體の分散相と分散媒とが互に強き結合を有し粘稠度も亦大なるにより荷電小となるも容易に集合することなく従て少量の電解物に遇ふも沈澱を起すことなし。Electrophoresis も概して微弱なり。
6. 鹽類を多量に添加すれば始めて凝固す、これ鹽析と同じ現象なり。
7. 膠化及び膨化の性を有す。



## 第七編 酵 素

### 第一章 反應速度

質量作用の法則により明なるが如く或瞬間に於ける一反應の速度は反應に與かる物質の濃度に比例す。然るに反應の速度は單位時間内に變化せられたる物質量を以て表はさるるを以て今  $t_2 - t_1$  時間内に  $x$  丈の物質變化したりとせば  $\frac{x}{t_2 - t_1}$  は其時存在する反應物質の濃度 (C) に比例すべし。故に

$$\frac{x}{t_2 - t_1} = kC$$

然れども反應物質の量は絶えず變化し居るを以て上式にて表はされたる速度は或一定時間内の平均速度を示すに過ぎず。併しながら若し時間を限りなく小にすれば其間には反應物質の量に殆んど變化なしと考ふることを得るを以てかくする時は任意の瞬間に於ける反應速度を定むることを得。故に或一物質が變化して他の物質となる反應に於て該物質の初期濃度を  $a$  (1 Liter 中に存する  $g$  分子數) とし、反應の初より  $t$  なる時間 (普通分にて表はす) の終りに於て  $x$  丈變化したりとすれば其時の濃度は  $(a-x)$  となるべく；又限なく小なる時間  $dt$  の間に限りなく小なる物質質量  $dx$  丈が變化したりとせば反應速度は  $\frac{dx}{dt}$  を以て表はさるべく；又速度は濃度に比例すべきにより次の式を得。

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

此式を積分する時は

$$k = \frac{x}{t} \log_e \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$$

此式に於て  $k$  を反應の速度係數と稱す、此係數は一定溫度に於ては各反應に特殊にして之により各種反應の速度を比較することを得、而已ならず添加物質若くは條件の變化等が反應速度に及ぼす影響を攻究することを得、其存在が或反應の速度を増加若くは減少せしめ而かも自身は變化を蒙らざる如き物質あり、之を觸媒<sup>1</sup>といふ、

### 第一節 Ester の水解と水素-Ion-濃度

Ester と水を混合する時は



の如き反應起り且つ此反應は可逆反應なるを以て上記四物質間に平衡状態成立す、然れども水の分量甚だ大なる時は反應は殆んど完全に左より右の一方向に進み、且つ水の濃度は水解の爲めに殆んど變化することなしと考ふることを得るにより Ester のみが濃度の變化を蒙ることとなり反應は一分子反應と看做すことを得、從て

$$k = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$$

の反應方程式を之に應用することを得、反應に際し遊離の酸發生するを以て此酸を滴定して反應の行程を追究することを得、

Ester 水解作用は酸の添加により著しく之を促進することを得、

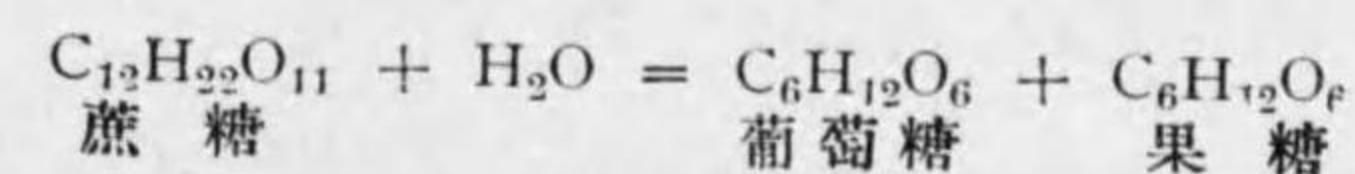
<sup>1</sup> Katalysator

而かも此時酸は消費せられず全く觸媒として作用するものの如し、此時恒溫度にて Ester 水解の反應係數の値を測定するに此値は水素-Ion-濃度に比例して増加するを認む、

故に或溶液の水素-Ion-濃度を定むる一法として該溶液に Ester 例へば Methyl-醋酸鹽を加へ一定溫度(例へば 25°C)にて水解の速度係數を測定し其値を一定濃度の水素-Ion を含有する酸溶液に Ester を加へたる時得たる速度係數と比較すれば可なり、因に Methyl-醋酸鹽が 25°C にて 0.425 Normal の水素-Ion-濃度を有する溶液にて水解せらるる速度係數は 0.0032 なり、

### 第二節 蔗糖の轉化と水素-Ion-濃度

蔗糖の轉化作用は又水素-Ion によりて觸媒的に促進せらる、



此反應に於ても水が多量に存在する時は其濃度は不易と看做し得るにより此反應も亦一分子反應となる、此反應の行程を追究するに旋光度測定を以てすることを得、今  $A_0$  を當初旋光角度、 $A_x$  を完全轉化時の角度とすれば蔗糖の當初量は  $A_0 - A_x$  に比例す、又同様に  $t_n$  時に於ける旋光角度を  $A_n$  とすれば其時存在する蔗糖の濃度は  $A_n - A_x$  なるにより

$$k = \frac{2.303}{t} \left[ \log_{10} (A_0 - A_x) - \log_{10} (A_n - A_x) \right]$$

によりて  $k$  の値を求むることを得、

10% の蔗糖液が 25°C の溫度にて 0.425 Normal の水素-Ion-濃度の溶液中にて轉化せらるる際の速度係數は 0.00472 なり、此法により胃液中の水素-Ion-濃度を測定することを得、

### 第三節 滴に因る Ester の鹼化

Ester は又滴溶液内に於ても水解せらる、之を鹼化作用と稱し其速度は水酸基-Ion の濃度に比例す。Ester-醋酸鹽の鹼化は



にて表はさる。此反應は上記二反應と異なり Ester 及び苛性曹達の二種分子が其濃度を變化するを以て二分子反應に屬す。故に此反應に質量作用の法則を適用する時は反應速度は

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

にて表はさるべし、但し此式に於て  $a$  は Ester の當初濃度、 $b$  は苛性曹達の當初濃度とす。此式を積分すれば

$$k = \frac{2.303}{(a-b)t} \log_{10} \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$$

若し Ester と滴との當初濃度相等しく  $a=b$  とすれば

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

Ester の鹼化速度を測定して溶液の  $\text{OH}'$  の濃度、弱酸強滴よりなる鹽の水解度等を決定するを得べし。

## 第二章 觸媒作用

上に述べたる如く蔗糖の水解は水素-Ion の添加により著しく促進せられ而かも水素-Ion は毫も消費せらるることなし、斯の如き現象を觸媒作用と稱し天然に到る處に見る現象なり。動植物細

胞に於て生成せられ生活機能に關與する諸物質の合成分解作用を促進する酵素(唾液の Ptyalin, 胃液の Pepsin, 膵液の Trypsin 等)も亦觸媒體の一種に過ぎず。

### 第一節 無機觸媒體

觸媒作用の特徴は極めて少量の觸媒體が或反應の速度を著しく變化せしむるに充分なることなり。例へば或種反應に於ける水分の作用の如し、即ち久しく五酸化燐上にて全く乾燥せられたる  $\text{CO}$  と  $\text{O}_2$  の混合瓦斯は其中にて白金線を赤熱するも毫も結合することなしと雖も瓦斯が濃硫酸上にて乾燥せられたる場合の如く未だ微量の濕度を含有する時は其中に於て白金線を赤熱すれば反應忽ちに起る。其他  $\text{H}_2$  と  $\text{O}_2$  との結合も亦同様に痕跡の水分によりて促進せらる。

銅其他金屬は觸媒體として作用すること多し。例へば亞硫酸曹達の溶液が酸素にて酸化せらるる速度は極めて微量の銅 Ion によりて著しく促進せられ、此の關係より  $6.36 \times 10^{-9} \%$  の如き微量なる銅の存在を容易く檢出し得るが如し。

一般に觸媒的促進作用は觸媒の濃度に比例す。而して其自身何等觸媒作用を呈せざる物質の添加が或種觸媒體の能力を促進することあり、此の如き物質を獎進質といふ。

尤も觸媒にも反應の速度を減退せしむるものあり、之を抑止觸媒作用といふ。例へば水分は安門の分解を遅緩ならしめ、錫鹽は酸素による亞硫酸鹽の酸化を著しく阻害し、又種々の類

滴體が亞硫酸鹽の酸化を著しく抑止するが如し、煙草の煙も尙良く酸化を遅緩ならしむといふ。

### 第二節 自家觸媒作用<sup>1</sup>

觸媒體は反應系に外より添加せらるるものに限るに非ず又時として反應物質若くは反應生成物によりて營まるるこゝあり、此の如き場合には之を自家觸媒作用と稱す。例へば Ester が水にて水解せられたる際發生する遊離の酸が更に Ester 水解の反應を促進するが如し、從て此の如き場合に於ては反應は始め徐々に行はるるも夫より水素-Ion 濃度の増加と共に著しく促進せらる。常温にて銅に硝酸を作用せしむる時は直に反應は認められざるも徐々に其速度を増加す。之れ反應の際發生する亞硝酸が觸媒作用を呈するが故なり。

### 第三節 異相系に於ける觸媒作用

諸種の金屬若くは他の固體にして反應系に溶解せざる物質も之を反應系中に置く時は反應の速度を著しく促進するものあり。例へば微細粉末状態にある白金を常温にて水素酸素の混合瓦斯中に入ると時兩瓦斯の反應著しく促進せられ白金はその燃焼熱の爲めに赤灼せられ終に混合瓦斯に點火するに至るが如し。之れ是等金屬若くは他の固體の表面に於て反應が殊に増進せらるる爲にして此の如き現象を接界觸媒作用<sup>2</sup>といふ。

接界觸媒作用に於て觸媒の効力は一に其表面の大きさに關す

<sup>1</sup> Autokatalyse <sup>2</sup> Kontaktkatalyse

る所大なるを以て膠質の状態に於けるものは時に其作用強大なり。例へば膠質性白金が過酸化水素の分解<sup>1</sup>を助長する力は甚だ強く今過酸化水素液に種々の分量の膠質性白金を加へ一定時後に分解せずして残る過酸化水素を過-Mangan-酸加里(cc)にて測定するに次の如き結果を得。

1g-原子のPtを溶 存する液の容量	一定時間後に残存する過酸化水素量 (過-Mangan-酸加里滴定量にて表はす)						
	0	20	150	1210	1300	2700	5640
70,000	20.3 <sup>cc</sup>	14.5 <sup>cc</sup>	2.3 <sup>cc</sup>	0.8 <sup>cc</sup>	0.1 <sup>cc</sup>	— <sup>cc</sup>	— <sup>cc</sup>
700,000	20.8	20.2	17.6	15.0	1.7	0.6	—
7,000,000	20.6	—	20.4	—	15.4	17.3	1.3
70,000,000	20.7	—	20.7	—	19.9	17.7	12.3

即ち7千萬 Liter 中に1g-原子(195.2g)の膠質性白金が存在する時は既に其觸媒作用を認むることを得。

尤も觸媒作用は觸媒の濃度のみならず液の酸性度によりても亦影響を蒙る。上記過酸化水素分解に對する白金の觸媒作用は $\frac{N}{32}$ -NaOH に等しき滴性度の時其力最も大なり。

異相系に於ける觸媒の作用は同相系の時と異なり觸媒の表面に於てのみ行はるるを以て反應の速度は反應物質が觸媒の表面に到達する遅速の度によりて定まる。故に攪拌によりて反應速度増進し、反應系の粘稠度を増加することによりて反應速度減少す、尙水の表面張力を降下せしむる如き物質の存在は吸著作用の關係上反應速度に影響すること大なり。

<sup>1</sup> Bredig u. Müller: Z. Physik. Chem. 31, 258 [1899]

#### 第四節 觸媒の中毒

觸媒は諸種の物質の存在によりて其機能を全ふる能はざることあり、此の如き物質を毒物と稱す。例へば過酸化水素を分解する膠質性白金は Cyan-水素の爲めに著しく其作用を減じ既に二千萬分の一 mol の濃度に於て Cyan-水素は有害なり。血液中に存する酵素 Hemase は膠質性白金の如く過酸化水素を分解するのみならず毒物によりて障礙を蒙ることも亦全く之に似る所極めて多し、今膠質性白金並びに Hemase の過酸化水素分解機能に對する毒量を舉れば下の如し。

毒 物	觸媒作用を障礙し得る毒物の稀釋度	
	白 金	Hemase
H <sub>2</sub> S	300,000	1,000,000
HCN	20,000,000	1,000,000
HgCl <sub>2</sub>	2,000,000	2,000,000
Hg(CN) <sub>2</sub>	200,000	300
Lugol 液 (KIにとかした L <sub>2</sub> )	5,000,000	50,000
HCl	3,000	100,000

### 第三章 酵素總論

酵素は動物性若くは植物性細胞より生成せられ觸媒作用を營爲する一種の物質なり即ち一般の觸媒體に於けるが如く自己の物理的若くは化學的性状を變化することなくして或種の化學的反應の速度を變化せしむ。その化學反應の速度を催進せしむるものを陽性觸媒體と稱し速度を遅緩ならしむるものを陰

性觸媒體と云ふ。酵素の作用は細胞の生死に關係なし。

#### 第一節 酵素の化學的本態

酵素は膠質性混合物にして其内に化學的活性を有する構材を有するものの如く膠質性混合物は一方に於て酵素に安定性を附與すると共に他方には其状態の變化により全く酵素の作用を消失せしむることあり。其或物は酵素と蛋白質とが比較的簡單なる吸著の状態に存し他は互に強固なる結合状態にあるものの如し。

從て酵素は殆んど常に蛋白質及び糖質を隨伴す。今日迄に純粹にせられたる程度に於て蛋白質及び糖質の反應を呈せざる酵素には Emulsin, 過酸化酵素, 脂肪酵素, 蔗糖酵素, 澱粉酵素あり。蛋白質の如き性状を有すと認めらるるものに Katalase, Pepsin, Trypsin, Peptase 等あり。

#### 第二節 酵素の性状

酵素の性状は之に隨伴する物質の性状により影響せらるる處多し。多數の酵素は水, Glycerin, 稀薄なる中性鹽溶液, 酸, 鹼, 稀薄なる Alcohol に溶解し, 硫酸安門及純 Alcohol によりて沈澱す。その主なる性状を摘記すれば下の如し。

酵素は膠質性混合物なるに一致し種々の膠質性性状を有す。即ち 1. 比表面大にして從て著しく吸著の現象を呈す。2. 瀰散性小なり、尤も透析性には種々の程度あり、例へば澱粉酵素は動物性膜を通じて透析すること難きも糊精酵素はよくこれを

透析するが如し。3. 遺韻性<sup>1</sup>の現象あり。酵素は凍結、煮沸、時間等の影響を蒙りその作用に變化あり、故に不安定にして變化を蒙りやすし。4. 電荷<sup>2</sup>を有す。その原因は種々あるべし、即ち或は大なる分子量を有する電解物たるが故にその解離の結果として膠質性-Ion を發生するによることあるべく、或は膠質微子が溶液内水素-Ion 若くは水酸基-Ion を吸着するが爲に惹起せらるることあるべし。5. 熱の影響 酵素は無機觸媒體と異なり熱に對し抵抗力小にして大抵50°乃至70°、高くとも100°以下の溫度にてその作用を失ふ。尤もその鋭敏の度は種々なり、これ主として酵素自身若くはこれと密接の關係ある物質の膠質性に基因するものなるべし。

尤も或條件の下にては100°以上に於ても悉く分解せらるるに至らずして尙その作用を呈するものあり故に熱に對する性狀はその酵素性を確定する良法ならず。

### 第三節 化學的物質の影響

化學的物質が酵素基質作用系に於て影響を呈するは二様の可能性あり。

1. 一は化學的物質は酵素には作用せず、單に基質に作用して基質の酵素に對する受働性を促進し又は之を抑止す。即ち或は基質の膠質化學的性狀を變化せしめて膨化、凝固等を起し或は純粹化學的に基質の解離度を變じ、或は表面張力及び吸着の變化を來す。此の如き影響は殊に Pepsin 及 Trypsin の蛋白質

<sup>1</sup> Hysteresis <sup>2</sup> Elektrische Ladung

水解の際に現はる。

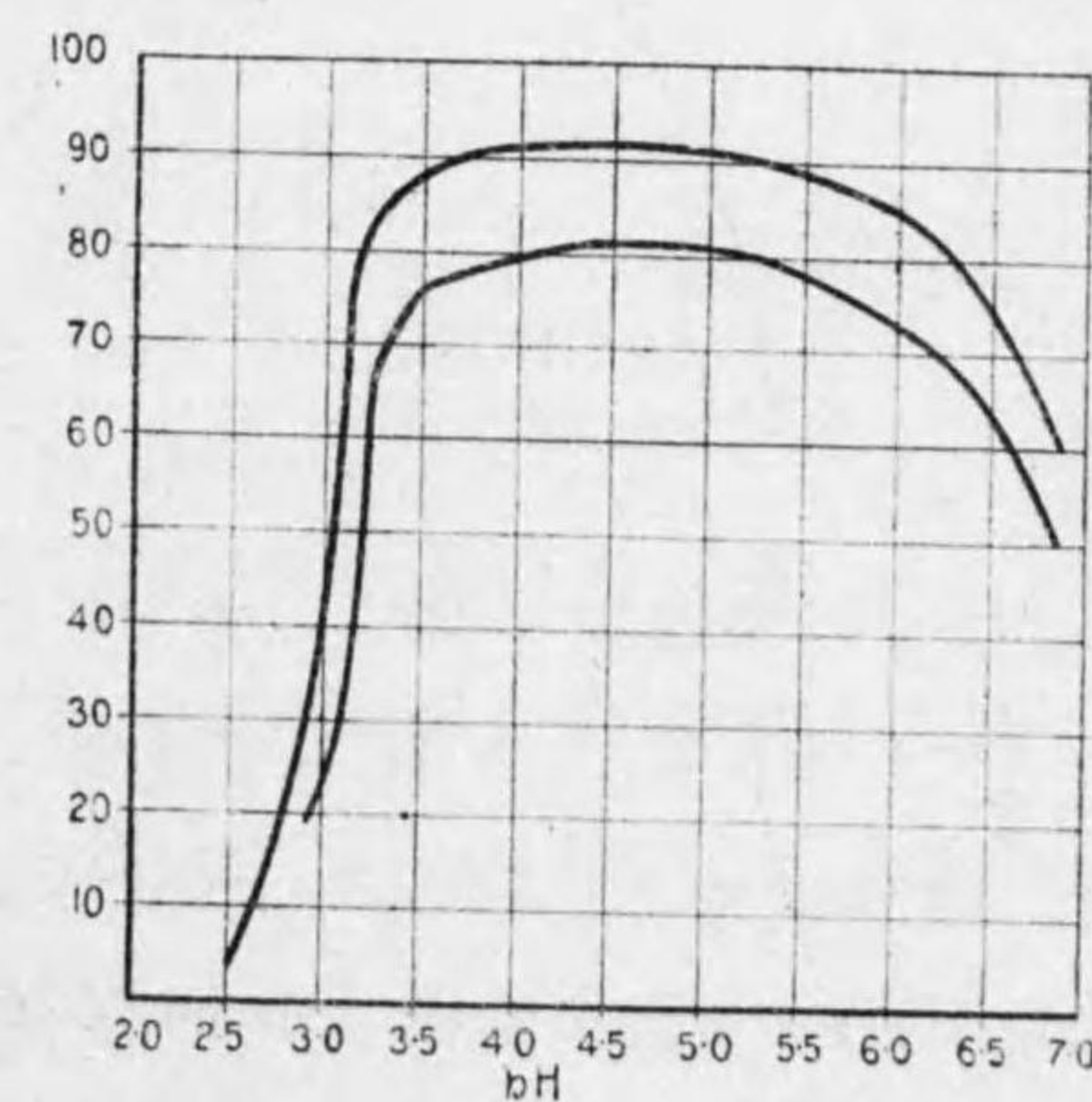
2. 他の影響は酵素に對する變化にして或は酵素原を活性に導き、或は酵素の不可逆性破壊を促進若くは抑止し、或は可逆的に酵素の作用を抑止若くは促進す。例へば或種酵素は中性鹽の存在にて初めて活性を帶るが如く又多くの酵素は鹼性反應にて分解せらるる如く又溶液の水素-Ion-濃度及び鹽類の Ion は酵素の解離度に變化を及ぼし其作用に影響するが如し。

又酵素と基質との中間結合物の生成を阻むが爲めに酵素の作用を障礙するもの(基質分解産物)あり。又酵素基質結合物の分解を困難ならしむるもの(蔗糖酵素に對する Glycerin の如きもの)あり。

#### A). 介劑反應度の影響

介劑の反應度は酵素の解離度、基質の解離度及膨化度に影響を來すにより酵素の作用に對する重要な要因の一なり。各酵

素は各自固有の水素-Ion-濃度に於て最もよく其作用を呈するのみならず其反應速度係數も亦此至適酸度に於てのみ定りたる値を示す、Sørensen<sup>1</sup> が種々の酸性度にて蔗糖に蔗糖酵素を作用せしめたる際一時間内に轉化せられたる糖量を縦軸に



<sup>1</sup> Sørensen: Biochem. Z. 21, 131 [1909]

其 pH にて表はされたる酸性度を横軸に取り酵素作用と水素-Ion との關係を曲線にて表はしたる處によれば圖に示すが如く濃度異なる酵素液を用ゐて行ひたる二様の實驗共に pH=4.4 及び 4.6 の處に於て酵素の能作極大なるを認む。故に酵素の反應を研究せんと欲せば須らく緩衝劑を用る常に反應を調節したる溶液を用ふることを要す。

各種酵素に對する至適酸度は種々なり。即至適酸度が

1. 強酸性反應にあるものは：Pepsin (pH = 1.7), Ricinus-脂肪酵素 (pH = 5), 胃脂肪酵素 (4—5).
  2. 酸性反應にあるものは：蔗糖酵素 (大腸中のもの 6—8), 凝乳酵素 (6—6.4), 組織蛋白酵素 (5.6).
  3. 弱酸性乃至中性反應にあるものは：麥芽糖酵素 (6.6), Amylase (唾及唾液中のもの (6.7), Katalase (7).
  4. 弱鹼性反應にあるものは：Tryptase (8—9), Amidase (7.6—8), Erepsin (7.8), 血清脂肪酵素 (8).
- 等なり。

L. Michaelis 及び H. Davidsohn は先づ至適酸度ならざる時には酵素の一部分のみが活能性の状態にありし、その量を定量的に調査する爲に各任意の水素-Ion濃度に於ける酵素の作用(φ)と至適酸度に於ける作用(Φ)との比  $\frac{\phi}{\Phi}$  を有效酵素量となし、これを縦軸とし、水素-Ion濃度の對數を横軸として曲線を畫きたるに、全く弱酸の不解離部曲線に相當するものを得たり。この事實より Michaelis は酵素は一種の電解物にしてその作用には陽-Ion, 陰-Ion 又は不解離部の何れかの形に於てのみ現はると稱せり。彼に従へば蔗糖酵素は不解離の状態に於て作用し、Trypsin は陰-Ion, Pepsin は陽-Ion として作用す。

### B), 中性鹽

多くの中性鹽は酵素の作用に對し特殊の影響を及ぼし或は之を促進し、或は之を抑制す。尤も其作用に酵素を障碍する爲めに起るものと順程の反應速度に影響を及ぼすに基因するものとを劃然と區別すること能はざるものあり。

或種の酵素は全く鹽類を含有せざる溶液にては作用を呈せざることあり。殊に澱粉酵素は中性鹽と複合化合物を作りたる後初めて活性を呈するものの如く、且つ中性鹽中鹽化物最も有効にして、硝酸鹽之に亞ぎ、硫酸鹽及醋酸鹽等は働弱はし。

鹽類の影響は時として陽-Ion が主なることあり又時として陰-Ion が主なることあり。之れ一には弱酸の鹼鹽は溶液の反應度を變化せしめ、他には陽陰兩-Ion が膠質性基質の性状に對鬪的に影響を與ふるが爲なり。又中性鹽中特殊の Ion を有するが爲影響を與ふるものあり例へば酸酵を促がす磷酸-Ion, Trypsin を進むる Ca, 脂肪酵素を障碍する弗化物の如し。

### C), 重金屬鹽

重金屬鹽は或は基質ごとに蛋白質の膠質性状態を變化せしめ、或は酵素と非解離性化合物を作成する爲め酵素の作用を阻止すること多し。是等の際には該重金屬と更に非解離性强き化合物を作る化合物を添加する時は酵素の機能恢復す。

又反對に重金屬鹽の適量の添加により溶液内酵素障碍物が除去せらるる時は酵素の作用促進せらるることあり。

### D), 爾他無機物質

種々の無機物質の酵素に對する影響は酵素の種類に従ひて一

様ならず。

酸素は殊に同時の光線照射の下に酵素を破壊すること多し。Ozon は更に其破壊力大にして脂肪酵素、酸酵素、Pepsin、蔗糖酵素等其影響を蒙ること大なり。但澱粉酵素には其度著しからず。他の酸化剤ここに過-Mangan-酸加里等は直ちに酵素を破壊す。

硫化水素は Katalase には有害なるも他の酵素には餘り影響する所なし。

砒素化合物は酵素により影響を異にす。例へば豚脂肪酵素は Atoxyl に剛く、血清脂肪酵素は之に柔きが如く；又自家分解は少量の砒素量により作用促進せらるるが如し。

沃度及び臭素は澱粉酵素、蔗糖酵素、Purin-酸化酵素を不能ならしめ、其少量は自家分解を反て促進せしむ。

#### E), 有機物質の影響

**Alcohol** Alcohol は其膠質性状態を變化する性質、表面活性物質としての作用、細菌の作用防止作用、Alcohol 飲料の消化に對する關係等より良く研究せられ居れり。一般に酵素の作用を阻止するも酵素を破壊する作用なし。唯脂肪酵素(及び恐らく麦芽糖酵素)は之が爲めに破壊を蒙るが如し。

**Ether 及 Aceton** 一般に酵素に影響を與ふること少なし。

**Formaldehyd** 蛋白質を Methylene-化するにより蛋白質が蛋白酵素の作用を受くるに困難ならしむ。Pepsin 自身は之により破壊せらるることなし。脂肪酵素、Katalase、凝乳酵素には影響する處少なきも澱粉酵素、蔗糖酵素及尿素酵素の作用を著し

く障碍すといふ。

**Chloroform** 多くの酵素の作用を障碍するも其度は種々にして Trypsin, Ereptase, 蔗糖酵素, 麦芽糖酵素, 酸酵素等は影響を受くること少なし。

**Chloral** 酸化酵素を破壊す。細胞内 Tryptase を障碍するにより間接に酸酵素の作用を助く、Katalase には影響なし。

**青化水素** 細胞内にありて觸媒作用を營む重金属と非解離性化合物を作るにより細胞の酸化作用を障碍す。脂肪酵素、蔗糖酵素、Peptidase には影響する處少なし。Papayotin と同時に存在する重金属性抑止物質を除去するが爲め Papayotin の作用を促進す。尿素酵素にも同様なる關係を見る。恐らく不活性金属化合物として存したるものより金属を奪取して酵素を遊離せしむるが爲ならむといふ。

**Amino-酸** Amino-酸も亦微量の重金属の存在によりて阻止せられたる酵素殊に尿素酵素の作用を恢復せしむ。尤も此作用は Cu に對しては甚だ有效なるも HgCl<sub>2</sub> に對しては其效なし。

**Toluol** 多くの酵素に對し障碍を與ふること少なるにより酵素の研究に際し防腐劑として用ゐらる。但し Kresol 及 Tricresol は脂肪酵素を障碍すること大なり。

**Anilin 及 Phenylhydrazin**等の芳香性-Amin は二三の酵素殊に蔗糖酵素に對し抑止作用を呈すること大なり蓋し酵素の Aldehyd 基と化學的に結合する爲ならむといふ。Pepsin は障碍を蒙ることなし。

**Chinin** 鹽類は作用少なく滲透性度大となるに従ひ作用大と



なる。自家分解は Chinin によりて殊に著しく障碍せらる。釀母は内在 Tryptase の抑止に伴ひて其醱酵素作用に促進を蒙る。Rona の研究によれば Chinin の抑止作用は吸着現象に基くものにして中毒は忽ちにして起り且つ全く可逆性なり。麻醉劑と其作用補助せずして反て相擯斥す。脂肪酵素の内、血清脂肪酵素は障碍を蒙ること大なるに反し肝脂肪酵素は全く影響なく膵脂肪酵素は其中間に位す。脂肪酵素に對する中毒現象は徐々に起り且つ不可逆的なり。麥芽糖酵素は影響を蒙らず。

**膽汁酸鹽** 鹼性反應に於て脂肪酵素の作用を促進す。(但し酸性反應にては反つて之を障碍す)。Trypsin には影響を與ふることなきも、Pepsin の作用を著しく阻止す。膵澱粉酵素は之によりて促進作用を蒙り、唾澱粉酵素は其多量によりて抑止せらるるといふ。

#### 第四節 酵素作用の特殊性

種々の酵素は各自定りたる物質にのみ作用す、常に蛋白酵素は蛋白質に限り、脂肪酵素は脂肪に限り澱粉酵素は澱粉に限り働くのみならず同じく糖質中にありても、或種の糖に作用する酵素は他の種々の糖類に對し働らくことなし、例へば

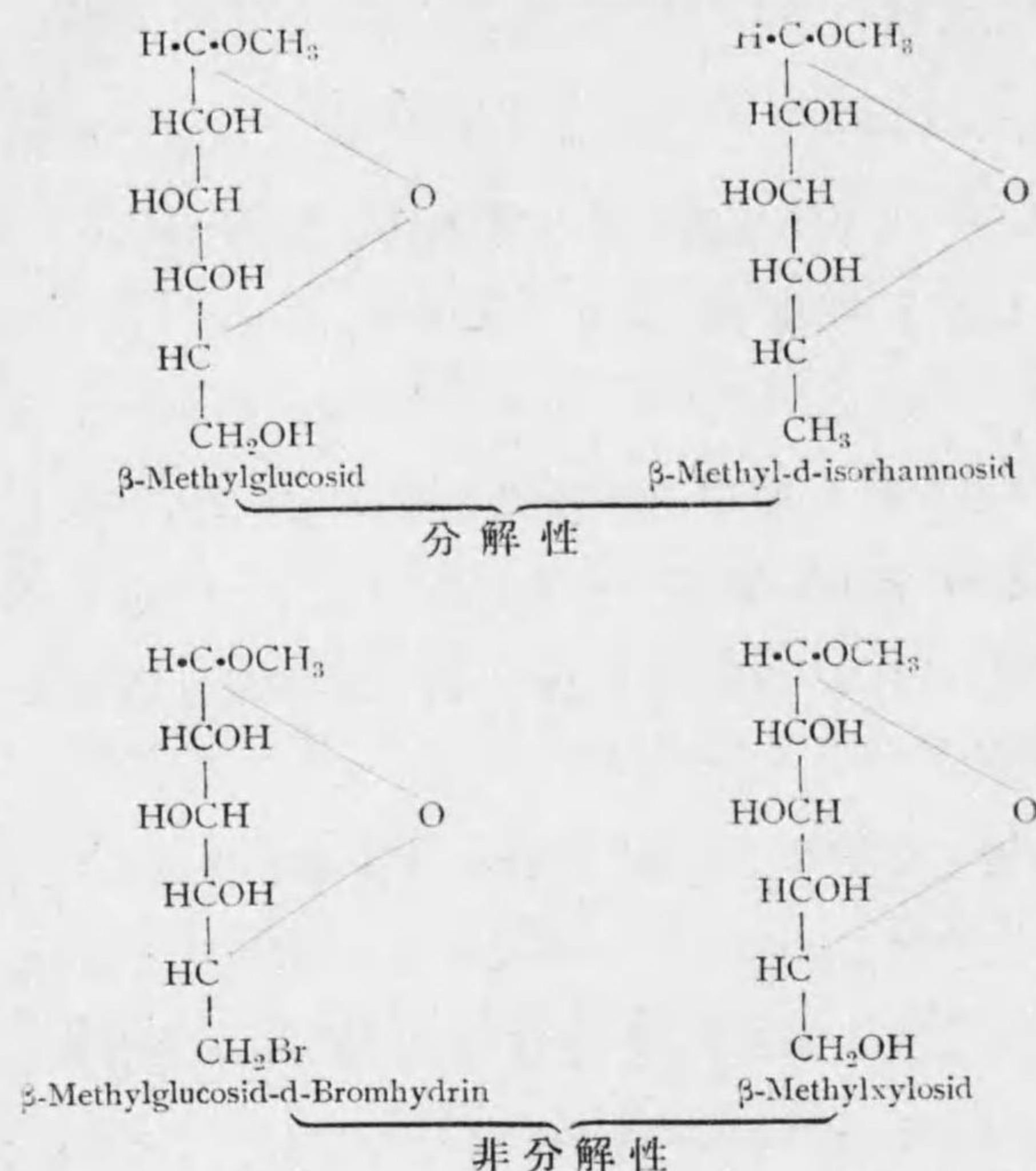
1. 蔗糖酵素は單に蔗糖を分解するのみにして麥芽糖に作用せず、又麥芽糖酵素は蔗糖を分解せず。
2. 六炭糖中 d-葡萄糖, d-嵩蕪糖, d-Galactose 及び d-果糖等互に類似の構造を有する 4 個の d-型六炭糖は釀母の爲めに醱酵せらるれどもその他の六炭糖はこれによりて醱酵作用を蒙ることなし。

ことなし。

3.  $\alpha$ -Methyl-d-Glucosid と  $\beta$ -Methyl-d-Glucosid は單に Methyl-基の位置を異にするに拘らず異りたる酵素より分解せられ  $\alpha$ -Methyl-d-Glucosid は麥芽糖酵素によりて分解せらるれども Emulsin の働きを受けず、これに反し  $\beta$ -Methyl-d-Glucosid は Emulsin によりて分解せらるれども麥芽糖酵素の作用を受けず、かくの如く基質と酵素とは互ひに密接の關係を有するものにして Fischer は酵素と基質との間には恰かも鍵の錠に於けるが如き構造的關係の存在するを説けり

4. 基質の構造と酵素との間には極めて特殊の關係あるは更に次の例を以て之を窺ふを得べし。Fischer<sup>1</sup> は葡萄糖より其内部の構造を變ずることなく Methyl-五炭糖 (d-Isorhamnose) を作り、このものは Xylose の Methyl-誘導體に外ならざるも Xylose の  $\beta$ -Methyl-配糖體は Emulsin によりて水解せらるるに反し d-Isorhamnose の  $\beta$ -Methyl-配糖體は Emulsin により水解せらるることなし。之れ五炭糖に類似なる點は Emulsin の作用を受くるに效なく、葡萄糖成分としての第六炭素の存在が之に必要なるを示すものなり。然るに  $\beta$ -Methylglucosid の端在の水酸基を Br にて置換せられたるものは最早水解を蒙らず。以て特殊性の微細なるを知るべし。

<sup>1</sup> Fischer u. Zach: Ber. Chem. Ges. 45, 3761 [1912]



5. 然れども酵素には上に記したる如く絶対的特殊性を有する外に比較的特殊性も亦之を認むることを得。例へば Kuhn<sup>1</sup>は蔗糖酵素は単に蔗糖に作用するのみならず Raffinose にも亦作用し唯其作用の速度を異にするのみ。恐らく Gentianose, Stachyose, Verbascose 等の  $\alpha$ -Fructosid にも作用するものならむと、又 Emulsin 中に含まるる  $\beta$ -Glucosid-酵素は  $\beta$ -Methylglucosid, Prunasin, Helicin, Salicin, Arbutin 等の何れの  $\beta$ -Glucosid にも作用し唯其水解速度に於て差を認むるのみ (Willstätter, Kuhn, Sobotka<sup>2</sup>)。

6. 同じ基質を水解して同様の構材に變せしむるものに全く異

<sup>1</sup> Kuhn: Z. Physiol. Chem. **125**, 1, 23 [1922]

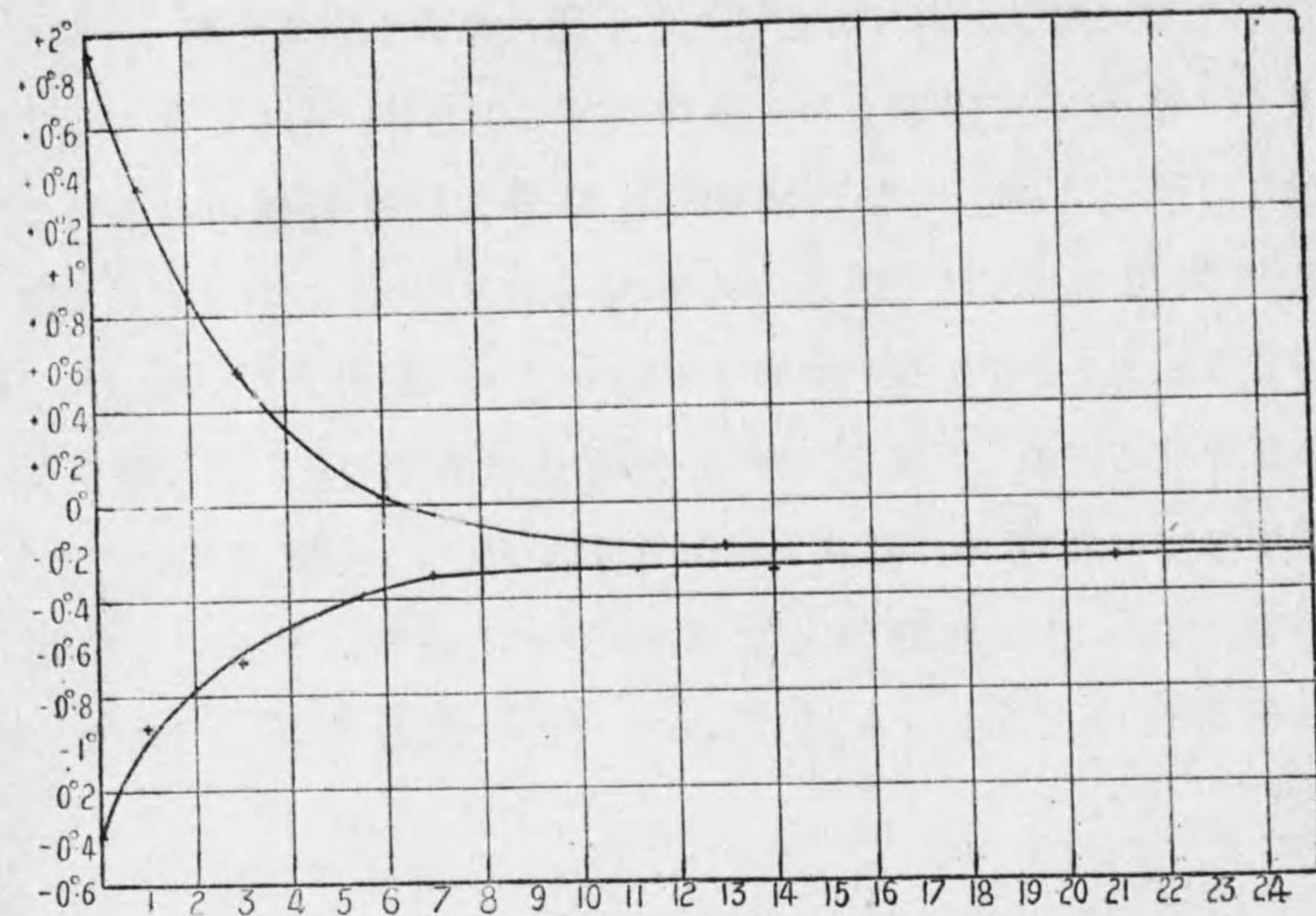
<sup>2</sup> Willstätter, Kuhn, Sobotka: Z. Physiol. Chem. **129**, 33 [1923]

なる二種の酵素の存することあり。之れ恐らく酵素が異なりたる基質の構材分に附著したる後作用するが爲めに起る差異に基く故なるべし。例へば苦扁桃中の乳糖酵素は葡萄糖の存在にて其作用阻止せられ、醸母の乳糖酵素は Galactose の存在にて障碍せらるることによりて前者を Glucolactase, 後者を Galactolactase と區別するが如く；又醸母の蔗糖酵素は果糖の存在にて障碍を蒙り蔗糖の果糖分に倚依して作用する Fructo-蔗糖酵素にして、Takadiastase 中の蔗糖酵素は蔗糖の葡萄糖分に倚依して作用し葡萄糖の存在により妨げらるる Gluco-蔗糖酵素なるが如し (Kuhn<sup>3</sup>)。

### 第五節 酵素作用の可逆性

酵素は他の觸媒體と同じく單に化學反應の速度に影響するのみにして平衡状態に變化を及ぼすものに非ざるを以てその作用は可逆的なり。例へば Bayliss の測定せし處によれば  $\beta$ -Glyceril-glucosid  $C_6H_{11}O_6C_3H_7O_2$  の水解を助長する Emulsin は又 Glucose と Glycerin より  $\beta$ -Glyceril-glucosid の合成を促進し。之を Glucosid に作用せしむる時も、將た之を Glucose と Glycerin に働かしむる時も何れも同一の平衡状態に達す。今 Glucose (右旋性) と Glycerin との合成及び  $\beta$ -Glyceril-glucosid (左旋性) の分解の程度を溶液の旋光度の變化より測定し、混合液の旋光度を縦軸に、其日程を横軸に取りて圖示すれば一定時日の後何れも同一の旋光度を示すを見る。次の圖に於て上方の曲線は Glucose と Glycerin より

<sup>3</sup> Kuhn: Z. f. Physiol. Chem. **129**, 57 [1923]



Glucosid の合成せらるる模様を示し、下方の曲線は Glucosid の水解の度を表はす。

1. 麦芽糖酵素の合成作用 始めて酵素に可逆性あることを認知したるは Croft Hill<sup>1</sup> にして彼は 40% の葡萄糖液に醸母麦芽糖酵素を作用せしめこれを 30° に於て久しく放置する時は漸次その旋光性及び還元性を變じ、麦芽糖の發生するを見たり、尤もここに生ずるは異性麦芽糖にして、眞正の麦芽糖にあらず、従て嚴密なる意味に於てその合成行はれしにあらざる如く見ゆるもこれ使用せられたる麦芽糖酵素液中に同時に多量の Emulsin 存在し、葡萄糖の一部は麦芽糖酵素の作用により麦芽糖 ( $\alpha$ -Glucose-Glucosid) となると同時に大部分は Emulsin の作用により異性麦芽糖 ( $\beta$ -Glucose-Glucosid) に變ずるが爲にして若し Saccharo-

<sup>1</sup> Croft Hill: J. Chem. Soc. Soc. 73, 634 [1898]

myces ellipsoideus I の如く麦芽糖酵素のみを含有する醸母の浸出液を用ふる時は麦芽糖のみを發生すべし。

2. 蛋白質酵素の可逆性 に就ては直接の證明を與ふること甚だ困難なるも、これ分解産物たる多數の Polypeptid が再び結合するに際し多様の合成が惹起せらるる爲なるものの如く、恐らく必要なる條件が闡明するまでは蛋白質分解産物より元の蛋白質と全く同一なるものを合成することは不可能なるべし。然れども Pepton の濃厚溶液に Pepsin を作用せしむる時は漸次 Amino-窒素の量減少し (Henriques und Gjaldback<sup>1</sup>) Plastein と稱する蛋白質様物質を合成するより見れば蛋白質酵素の可逆性に就ては毫も疑ふべき餘地なし。Plastein は pH 2—7 の間にては不溶解性にして 10% NaCl にも溶解することなきも鹽酸及び滴によく溶解す Trichlor-醋酸に沈澱し、Heller の反應を呈し、Biuret 反應を示す等蛋白質に近き性状を有し pH 1.7 に於て Pepsin の爲めに直ちに水解せらる (Wasteneys and Borsook<sup>2</sup>)

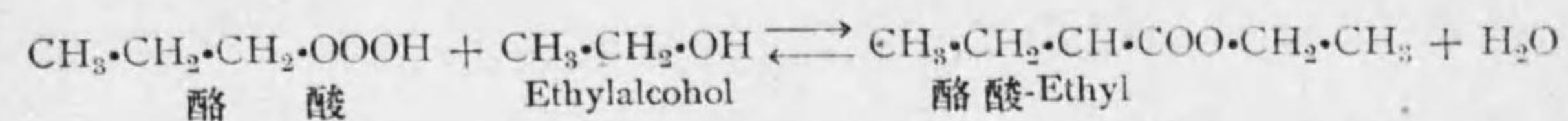
3. 脂肪酵素による脂肪の合成 は夙に一般に承認せらるる處にして Kastle 及び Lövenhart<sup>3</sup> は各組織の水浸出液中に含まるる脂肪酵素は常に脂肪を分解する作用を有するのみならず、同時に脂酸及び Alcohol より脂肪を合成する機能を有することを見出せり。今酪酸-Ethyl の水溶液に脂肪酵素を入れば Ester は忽ち分解せられ酪酸と Ethylalcohol を生ずると雖も、若し分解産物を除去せざる時は分解作用完全に進行すること能は

<sup>1</sup> Henriques und Gjaldbæk: Z. f. physiol. Chem. 71, 485 [1911]

<sup>2</sup> Wasteneys and Borsook: J. of Biol. Chem. 62, 15 [1924]

<sup>3</sup> Kastle and Lövenhart: Amer. Chem. Soc. 24, 491 [1900]

す、又酪酸と Ethylalcohol との混合物に脂肪酵素を作用せしむる時はその一部は酪酸-Ester に變じ特異の匂を發生すこの時にも合成は完全ならず一部の酪酸及び Ethylalcohol を残留す。即ち脂肪酵素に因りて促進せらるる化學反應は次式を以て表はすべきものにして何れの方面よりするも常に同一の平衡状態に達す。



Taylor は體脂肪を分解する酵素に就て實驗しその時用ゐたる脂肪酵素は Olein を分解し又 Olein-酸と Glycerin とより Olein を合成せることを證明せり。

### 第六節 酵素の化學力學

酵素反應を觸媒作用として其間に化學力學的の規律を確認し得ることは纔かに二三の場合に過ぎず。之れ酵素反應系の複雑にして之を構成する諸反應未だ全く明瞭ならざるに酵素に隨伴する物質の影響を避くる能はざるに基因す。

多くの酵素性觸媒反應は一次系反應に屬す、これ水解の場合に於て水が多量に存在すればその濃度を一定と看做したるにより水解せらるる基質の濃度の變化のみが反應の速度に關係するを以てなり。故に多くの酵素反應には

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

なる一次の反應式成立すべし。血液-Katalase, 蔗糖酵素, Emulsin, 澱粉酵素等は全體に於てこれに一致す。

例へば W. Issajew<sup>1</sup> は釀母-Katalase が過酸化水素を分解する

<sup>1</sup> Issajew: Z. f. Physiol. Chem. **42**, 102, [1904], **44**, 546 [1905]

時次表の如く一定せる反應速度係數を得たり。

時 間 分	分 解 %	$10^4 \cdot k = \frac{1}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$
5	24.6	245.7
10	43.3	246.4
15	57.2	245.5
20	67.7	245.4
25	75.6	245.0
30	81.9	246.9

觸媒濃度と反應速度とが比例することも亦酵素の場合に見出されたり例へば Hudson<sup>1</sup> は次の表に掲ぐる如く蔗糖酵素の量8倍する時も常に分解量は酸素量と作用時間に比例することを見たり。

蔗糖酵素量と反應速度との關係

相 對 的 蔗糖酵素濃度	時 間 分	蔗 糖 の 分 解 度 %		
		初期濃度4.55%	初期濃度9.09%	初期濃度27.3%
2.00	15	73.2	45.3	11.2
1.50	20	73.2	44.8	11.2
1.00	30	72.9	45.3	11.5
0.50	60	72.9	45.2	11.4
0.25	120	73.1	45.2	10.9

然れども上の表に見るが如く酵素の場合には水素-Ionの觸媒作用に見るに異なり反應速度係數は基質の濃度によりて變ず。かく反應速度が基質の濃度によりて變ずるは一方には酵素と基質とが結合したる後水解行はるるに、他方には酵素と分解産物との間に結合行はるる爲なること知られたり。Michaelis 及 Menten<sup>2</sup> は蔗糖酵素により蔗糖が分解せらるる際反應速度と蔗糖濃度

<sup>1</sup> Hudson: Am. Soc. **30**, 1564 [1908].

<sup>2</sup> Michaelis u. Menten: Bioch. Z. **49**, 323, [1913].

を檢し圖に示すが如く反應速度は蔗糖濃度と共に増大し、一定濃度にて極大値に達するを認めたり。Michaelis 及 Menten は蔗糖酵素と蔗糖とは先づ虧恒性の化合物を形成し此ものが遊離の酵素と水解産物(即葡萄糖と果糖)とに分解すと考へ、且蔗糖の分解が此酵素-蔗糖化合物の現存濃度に比例すとこの假定を設けたり。然る時は一分子の酵素と一分子の蔗糖とが化合物を成生する際には次の關係あり。

$$\frac{[R] \cdot (\phi - \varphi)}{\varphi} = K_M$$

此處に[R]は蔗糖の全濃度、 $\varphi$ は酵素-蔗糖化合物の濃度、 $K_M$ は恒數にして酵素-蔗糖化合物の解離恒數を示す。然る時は分解の初期速度Vは

$$\begin{aligned} v &= k \cdot \varphi \\ &= k \cdot \phi \frac{[R]}{[R] + K_M} \end{aligned}$$

一試験列にて $\phi$ を一定にすれば

$$\begin{aligned} V &= \frac{v}{k \cdot \phi} \\ &= \frac{[R]}{[R] + K_M} \end{aligned}$$

Vの表式は全く酸の解離殘餘の表式

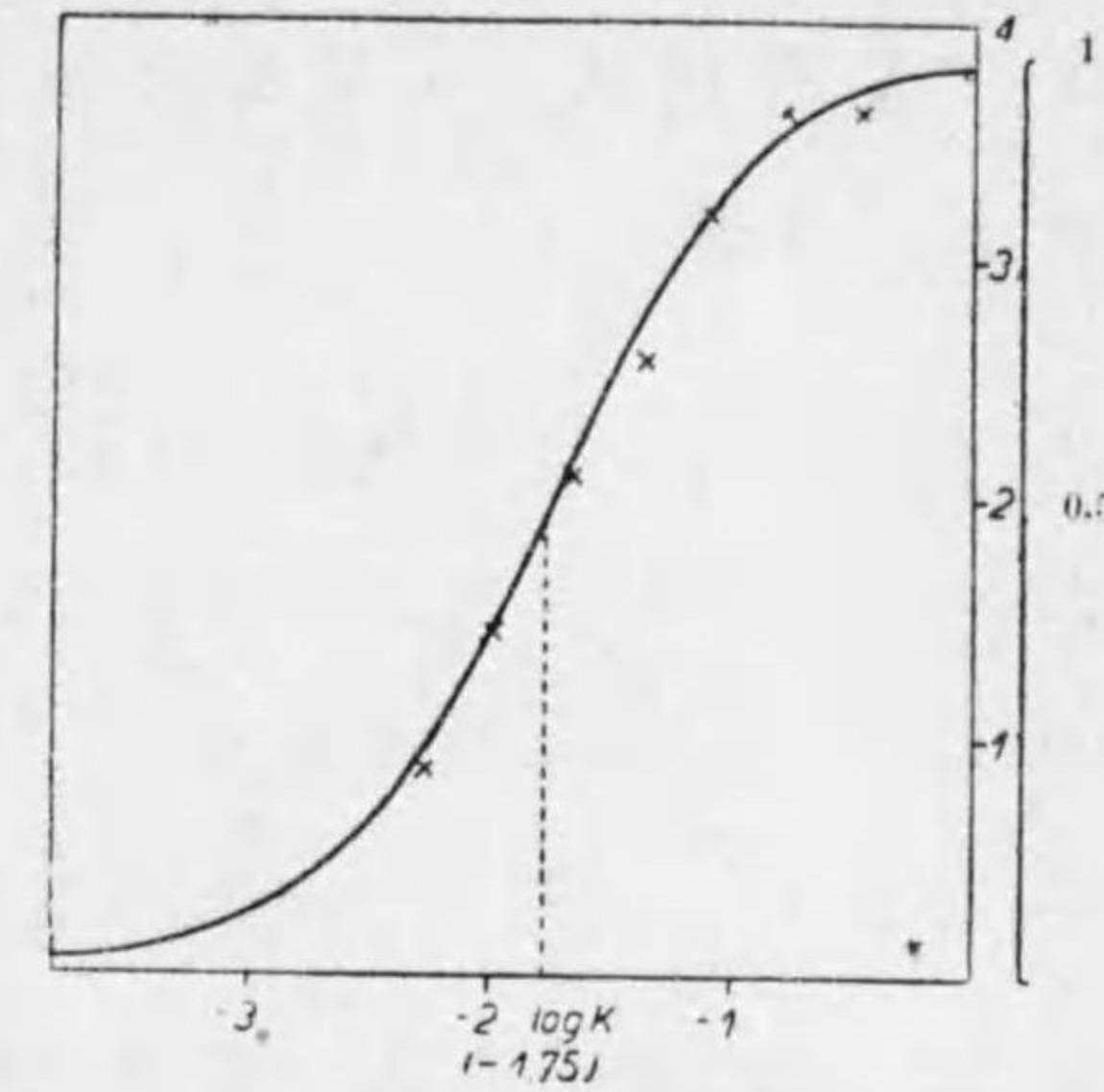
$$\rho = \frac{[H^+]}{[H^+] + K}$$

と相似たり。故に初期速度と蔗糖濃度の負-Logariとの關係を曲線にて示す時は解離殘餘曲線と相似たるものを得。之を活性度-pS-曲線と稱することを得。

$$V = \frac{[R]}{[R] + K_M}$$

より  $K_M = [R]$ たる時  $V = 1/2$ なり。故に解離恒數  $K_M$  は極大初期速度が半減する如き基質濃度に相當す。

Michaelis は此圖式法に基き種種の酵素量に於ける蔗糖酵素-蔗糖化合物の解離恒數を測定したるに下に掲ぐる如く常に一致したる値を表はせり。



活性度-pS-曲線

相 對 的 酵 素 量	$-\log K_M$	$K_M$
0.5	1.80	0.0160
1	1.78	0.0167
1	1.78	0.0167
2	1.78	0.0167

**酵素基質化合物の生成**は他に酵素と結合する物質の存在により障碍を蒙るべし。Michaelis 及 Menten は蔗糖の分解産物なる葡萄糖及果糖が蔗糖酵素により蔗糖の分解に障碍を與ふるは是等物質が酵素と化合物を發生し一定量の酵素を奪取する爲め酵素基質化合物の量に影響を及ぼすものと假定せり。今  $v_0$  及  $\varphi_0$  を蔗糖のみの時、 $v$  及  $\varphi$  を蔗糖と分解産物と存する時の分解速度及酵素基質化合物の濃度とすれば

$$v : v_0 = \varphi : \varphi_0$$

酵素が蔗糖及分解産物例へば果糖とに分配せらるる關係は

$$\begin{aligned} [R](\phi - \varphi - \psi) &= K_M \cdot \varphi \\ [R](\phi - \varphi - \psi) &= K_{M1} \cdot \psi \end{aligned}$$

此處に  $\phi$  は酵素の全濃度,  $\psi$  は酵素-果糖化合物の濃度を示す。是等兩式より  $\psi$  を除去すれば酵素-果糖化合物の解離恒數  $K_{M_1}$  を得。

$$K_{M_1} = \frac{[F] \cdot K_M}{[R] \left( \frac{\phi}{\psi} - 1 \right) - K_M}$$

$\psi = \frac{v'}{v_0} \phi_0$  の關係及  $\frac{\psi}{\phi} = \frac{[R]}{[R] + K_M}$  の關係より

$$\frac{\phi}{\psi} = \frac{v_0}{v'} \cdot \frac{[R] + K_M}{[R]}$$

を得。從て之を上式に挿入すれば

$$K_{M_1} = \frac{[F] \cdot K_M}{([R] + K_M) \left( \frac{v_0}{v'} - 1 \right)}$$

此式により且  $K_M$  を上述の如く 0.0167 として, 蔗糖酵素と果糖若くは葡萄糖化合物の解離恒數を計算し 0.058 及 0.089 を得たり。尤も此値は算法に大なる誤源あり得るにより單なる指示數にすぎず。

酵素の作用は酵素基質化合物の生成能によりて支配せらるるのみならず他方には酵素基質化合物分解速度に影響を與ふる要因によりて反應の速度を變ず。

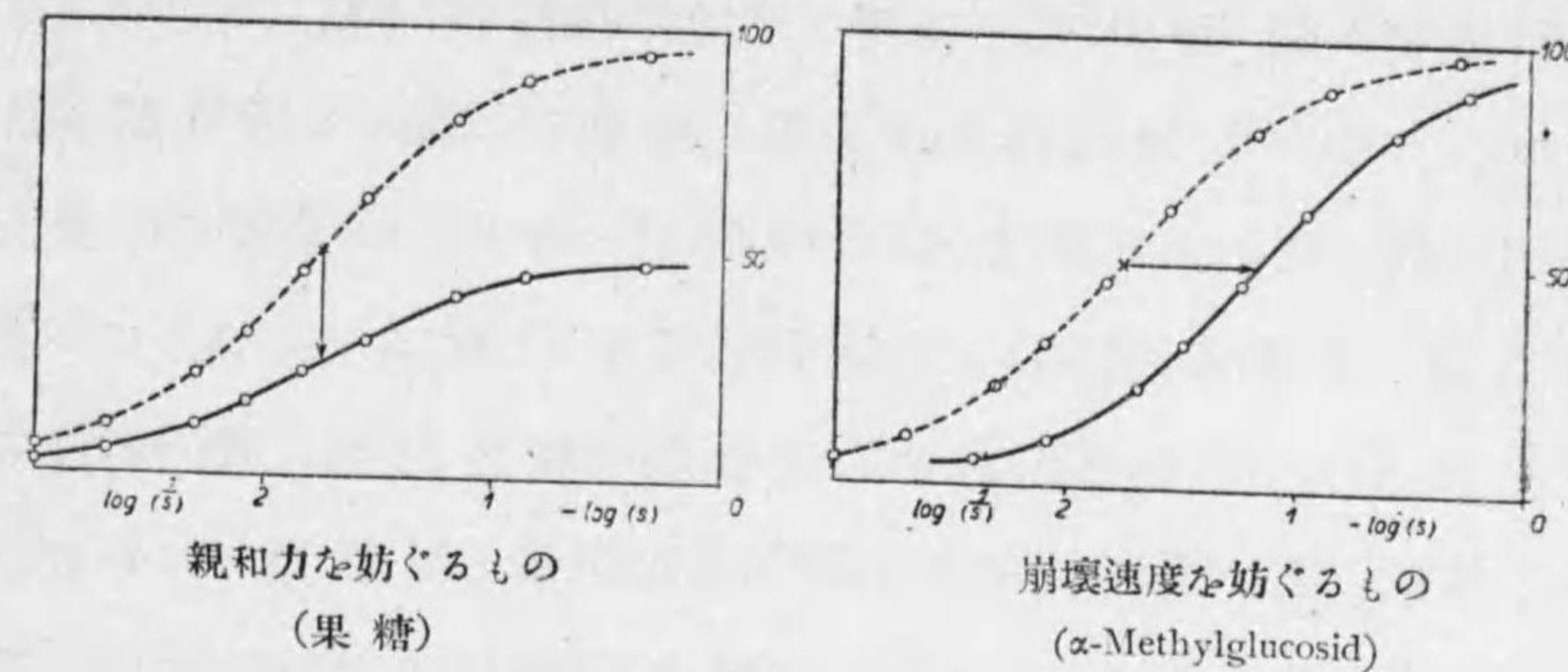
$$v = k \cdot \phi$$

に於て反應速度は  $\phi$  の値並びに  $K$  の値の變化によりて變ず。

抑制係數  $h = \frac{v - v_1}{v}$  は前者にありては基質の量によりて變じ後者にありては基質の量に無關係なり。活性度-pS-曲線も前者にありては曲線の Parameter に變化を及ぼし、後者は然らず。

Kuhn<sup>1</sup> は水素-Ion-濃度は酵素-基質化合物の崩壊速度に影響

<sup>1</sup> Kuhn: Naturw. 11, 732 [1923]



を及ぼすべしと考へたり。

温度も亦酵素作用に影響を及ぼす之は一般化學反應に對すると同じく反應速度は温度の上昇 10° なる時約倍加す。然れども酵素の場合には温度の上昇と共に酵素の破壊速度も亦増大するを以て破壊速度の大小により温度係數の値を異にすべし。

## 第七節 賦活體及招瘳體

多くの酵素は細胞内に於て生成せらるるに際し未だ特殊の作用を呈する能はざる形態に於て存在することあり、これを酵素原と稱し一定の物質の作用に遇ひ初めて酵素に變ず、例へば臍液中に存する Trypsinogen は腸活素に遭ひ Trypsin に變ずるが如し。かく酵素原に活性を賦せしむる作用を有するものを賦活體<sup>1</sup>と云ふ其内細胞の特殊生成物に屬するものを活素<sup>2</sup>と云ふ。

活性を有する酵素は又種々の物質の添加により其作用を抑止せらる。是等の働を呈するものを一般に招瘳體<sup>3</sup>といふ。

### 第一項 賦活體

<sup>1</sup> Aktirator <sup>2</sup> Kinase <sup>3</sup> Paralyator

賦活體が酵素の作用を促進する際の機序は一様ならざるものの如し。即ち1.其或物は酵素原に添加して始めて活性酵素を完成す故に之を又共同酵素とも稱す。例へば不活性の脛蛋白酵素原に腸活素が結合して活性の脛蛋白酵素を完成するが如し。此 Tryptase-Co-Tryptase の結合物を酸性反應に於て礬土を以て處理し之に腸活素を吸着せしめ腸活素と酵素原とに分離する時は再び不活性となる。尙過酸化酵素に Oxygenase が添加して初めて完全の酸化酵素になるも亦此の例なり。2.或物は抑止質と結合し不活性の状態にある酵素より抑止質を除去する爲めに活性酵素を遊離せしむ。例へば重金属と結合し居る爲め不活性となれる尿素酵素に HCN を作用せしむる時は金屬性抑止質の除去により活性の酵素を得るが如し。3.又或物は酵素の作用を誘起するに必要にして酵素作用の生産物の發生と共に不問に附せらるるものあり、此種に屬するものは Neuberger に従へば恐らく醗酵素の作用時に水素受容質として働く醸母煮沸液及組織中に存する活素にして其存在は醗酵を誘起せしむ。然れども醗酵行はるるに従ひ Acetaldehyd 發生するに至らば Acetaldehyd は水素受容質として作用し更に醗酵の速度を助成すべし。

## 第二項 招瘵體

酵素に招瘵作用を及ぼすものも亦其種類多く且つ其機序一様ならず。

### I 基質の分解産物

酵素の作用によりて發生したる分解産物が酵素の作用を障碍することあり。之には 1. 分解産物が酵素の破壊を起すによ

ることあり。例へば醸母醗酵にて發生したる Alcohol が一定濃度以上に達する時は醸母の作用を麻痺せしむ。

2. 分解産物が酵素と結合する爲め基體との結合障碍せられ従て分解阻止せらるることあり。例へば麥芽糖酵素は葡萄糖、蔗糖酵素は轉化糖、澱粉酵素は麥芽糖の存在にて其作用障碍せらるるが如し。尙乳糖酵素の内葡萄糖分に倚依して作用する Gluco-乳糖酵素は葡萄糖の存在により、又 Galactose 分に倚依して作用する Galacto-乳糖酵素は Galactose の存在により障碍を蒙る。又 Peptase は其働によりて發生したる分解産物によりて阻止せらる。

3. 分解産物と基質との間に平衡成立するが爲め分解作用停止するものあり。Ester の水解時に見るが如し。

## II 抗酵素

酵素と結合し而かも之によりて容易に分解せられざるものは酵素を誘致して基質に作用するを得ざらしむる爲め障碍を來たす。此の如きものを一般に抗酵素と稱す其種類雜多なり、即ち

1. 酵素を吸着せしむるもの：Cholesterin の脂肪酵素を抑止し、血炭の各種酵素作用を抑止するの類、此場合には表面活性物質によりて抑止を解除することを得。

2. 特殊結合を酵素と作爲するもの例へば血清-Albumin の Trypsin に對するが如し。

3. 眞性の抗體に屬するもの、免疫性抗酵素之に屬す。即種々の酵素液を動物體に注射する時は該動物の血液中に其酵素に特殊なる抗酵素を發生す。

4. 非免疫性抗酵素 Weinland は胃及腸の粘膜及び腸内に存在する寄生蟲 *Ascaris* より蛋白酵素の作用を著しく阻害するものを発見しこれを抗蛋白酵素と名付けたりこのものは Hamill の研究によれば中性若くは酸性溶液に於て煮沸により破壊せらるることなく、鹵性反應にては容易に分解せらる、85%以下の Alcohol に溶解し又膜を透過する性を有す。故にかくの如き抗酵素は Ehrlich の所謂抗體とはその趣を異にするものの如し。

5. 酵素體 酵素が其作用を失ひて而かも未だ基質と結合する能力ある時は基質と結合し之に他の酵素の作用することを阻止するが爲め酵素作用を抑制することあり。Bearn & Cramer は Pepsin 凝乳酵素、澱粉酵素、Emulsin 等を約 60° に熱するに常に斯の如き物質の存在を認め此物は既に加熱前に存在すと説けり、然れども此物は或は酵素と結合して存在したる抑止物質が酵素の破壊に伴ひて遊離し新たに酵素を添加したる場合に之に再び結合して酵素誘致を惹起するものなるやも保せず。

#### 第八節 酵素の製出及精製

酵素を動物性若くは植物性組織より製出するには器械的に組織を細挫し其壓榨液を作るか、自家分解を惹起せしめて細胞外に溶解せしむるか(但し自家分解の際に當り酵素の破壊を招くが如きは愚なり釀母麥芽糖酵素は自家分解時に發生する酸を中和するに非ざれば大部分破壊せらるるが如し)、又は一旦乾燥せしめて組織蛋白質を變性せしめたる後水、Glycerin 又は弱酸、弱鹵を以て浸出す(乾燥劑ことに Alcohol 處理により脂肪酵

素の如く破壊せらるるものあり)

酵素浸出液より酵素を精製するには種々の方法講せらるるも未だ完全に之を遂行すること難し。1). 透析により電解質及低級分子性隨伴質を除去し得るも其純化の度は寧ろ小にして、他の方法にて精製せられたるものより電解質等を除去するに適するのみ。2). Alcohol, Aceton, 中性鹽(殊に硫酸安門), 重金屬鹽(水銀鹽, 鉛鹽, Uran-鹽)及鞣酸等にて分割沈澱を行ひ精製することあり此等の沈澱は主として隨伴質の性状に基因し酵素は單に之に吸着せらるるに過ぎざること多し、又此方法により破壊を蒙るものあり。3). 適宜なる吸着劑を用ひて吸着性の差により或は酵素より非酵素性隨伴質を放ち、或は各種酵素を分離し、或は酵素を酵素原若くは酵素分解物より抽出することを得。Willstätter 及 Waldschmidt-Leitz<sup>1</sup> は膵臓中に含有せらるる脂肪酵素、澱粉酵素及 Trypsin を鹵性吸着劑なる礬土及酸性吸着劑なる Kaolin を用ひて分離を試みたり、膵脂脂酵素は吸着性著しく、鹵性並びに酸性の吸着劑の何れにも等しく吸着せらる。而して酸性の性状は鹵性の性状よりも大なるが故に礬土にて吸着せしむる時は他の酵素より分離することを得。(尤も隨伴質の存在により幾分の澱粉酵素及蛋白酵素が共に吸着せらるることあるも此等は再吸着により全く除去せらるることを得べし)。此方法により礬土吸着の母液には Trypsin 及澱粉酵素残留するに反し、脂肪酵素は礬土に吸着せらるるを以て之より誘出することを得。

<sup>1</sup> Willstätter u. Waldschmidt-Leitz: Z. f. Physiol. Chem. 125, 132, [1922/23.]



胨澱粉酵素は純粹の状態に於ては鹼性並びに酸性吸着劑により吸着せらるることなきに反し, Trypsin は酸性反應に於て Kaolin に吸着せらるるにより兩者を分離することを得。Kaolin に吸着せられたる Trypsin は稀鹼により誘出せらる。

Waldschmidt-Leitz 及 Harteneck<sup>1</sup> は胨浸出液中に存する Erepsin を Trypsin より分離するに礬土を用ひたり。之れ Erepsin は酸性の性狀大にして容易に礬土にて吸着せらるるが爲にして其母液には Trypsin を殘存せしむ。

礬土は製法に従ひ其化學的性狀を異にするものの如く其吸着能も亦從つて異なる。Willstätter 及 Kraut<sup>2</sup> は種々の方法によりて水酸化-Aluminium A, B, C 及 D を製出したり。

水酸化-Aluminium A: 過剰の濃安門にて沈澱せしめ且長く煮沸したるもの。可塑的。

水酸化-Aluminium B: A と同様に沈澱せしめたるも長く加熱せざるもの。可塑的。

水酸化-Aluminium C: 稀薄なる安門にて沈澱せしめ且長く加熱せざるもの。塊粉狀。

水酸化-Aluminium C: 礬酸鹽に炭酸を通じて作りたるもの。塊粉狀。

此内鹼性の吸着劑として可良なるは C なり。Willstätter 及 Kraut<sup>2</sup> の研究によれば稀安門を注意して添加する時初め發生する礬土 C は Ortho-水酸化-Aluminium  $Al(OH)_3$  の組成を有す ( $C_\alpha$ ) るも此ものは水中に浮遊する時暫時にして第二の化合物  $C_\beta$  に變じ此ものも亦安定ならずして第三型  $C_\gamma$  に變ず。此時の變化は異性體轉變によるか、多姿體轉變によるか不明なる

<sup>1</sup> Waldschmidt-Leitz u. Harteneck: Z. f. Physiol. Chem. **147**, 286; **149**, 203, [1925]

も之と同時に鹼性、酸性の性狀並びに吸着の變化を伴ひ、決して單なる膠質状態の變化に非らず。Ortho-水酸化-Aluminium を久しく安門に接觸せしめ且高温度にて處理する時は Meta-水酸化物  $AlO.OH$  に變ず。此者は酸若くは鹼の性狀を缺く。

吸着劑によりて酵素を他の酵素より分離することを得たりとするも未だ酵素以外の物質を同時に多量に混有することを免れず、然れども若し酵素が陽電性及陰電性吸着劑の何れによりても吸着せらるる時は兩種吸着劑を併用して不純挾雜物の量を減少せしむることを得べし。例へば礬土吸着法により他の酵素より脱離せられたる酵母蔗糖酵素は未だ  $\frac{3}{4}$  量の釀母-Gom を含有するも若し更に之を Kaolin に吸着せしむる時は Gom より全く脱離することを得るが如し。

尙 Willstätter が過酸化酵素を精製したる方法を附記すれば

1. 先づ細胞の儘透析を行ふ。此時多くの隨伴質は除去せられ、酵素は大部分細胞内に殘留す。

2. 稀薄稀酸溶液にて處理し細胞内の非彌散性物質を透析性に導きたる後之を除去す。此時過酸化酵素は沈澱し蛋白質に吸着して存在す。

3. 弱鹼性にして吸着を疎隔せしむ。之には先づ少量の Baryt を用ゐて酸性の隨伴質を去り、更に鹼を添加して酵素を水中に移行せしむ。溶液に炭酸を通じて之を中和せしめたる後少量の Alcohol を加へて粘液質等を除去す。此際酵素は水-Alcohol-溶液中に殘存す。

4. 酵素を水酸化-Aluminium に吸着せしめたる後炭酸を以て飽和したる水にて吸着劑より再び之を誘出せしむ。此際附隨し居りたる配糖體は吸着の儘隔離せらる。

5. 誘出液を濾過し  $30^\circ$  で真空蒸縮し多量の Alcohol を加へて沈澱せしむ。

<sup>1</sup> Willstätter u. Kraut: Ber. **56**, 146, [1923] <sup>2</sup> Willstätter u. Kraut: Ber. **58**, 2448, 2458, [1925]

## 第九節 酵素の命名

諸種の酵素を命名するには概ね二種の方法による、その一は酵素に冠するにその酵素の爲めに分解せらるる物質の名辭を以てす、例へば澱粉酵素<sup>1</sup>、脂肪酵素<sup>2</sup>、蛋白酵素<sup>3</sup>等の如し、澱粉酵素は澱粉を分解して麦芽糖となし、脂肪酵素は脂肪を分解して Glycerin と脂酸とに變じ、蛋白酵素は蛋白質を分解して Proteose, Pepton 若くは Amino-酸となすものなり。第二の方法はその酵素が有する作用を表はす名辭を探りて名稱となすにあり、酸化酵素<sup>1</sup>、脱-Amid-酵素<sup>3</sup>の如し、前者は諸種の有機物の酸化に與かり、後者は Amino-酸, Amino-purin 等に働きて Amino-基を分離せしむ

## 第四章 水解酵素

水解酵素とは複雑なる化合物が水を攝取して簡單なる化合物に分解する作用を促進する機能を有する酵素を云ふ。

## 第一節 糖質を分解する酵素

## 第一項 多糖類酵素

## 1. 澱粉酵素 Amylase (Diastase)

澱粉酵素は澱粉及び糖原を分解して麦芽糖及び糊精に變化せしむる作用を有し、動物體內には主として唾液及び膵液中に

1 Amylase 2 Lipase 3 proteolytisches Ferment

存す(但し犬の唾液中に存することなし)その外小腸、肝臓、血液、淋巴その他種々の臓器及び分泌液中にも少量に含有せらる。植物には主として發芽種子中に多量に存在し又休止種子、根、球莖、葉等種々の部に見出さる。尚絲狀菌、麴菌及び細菌中に含有せらる。

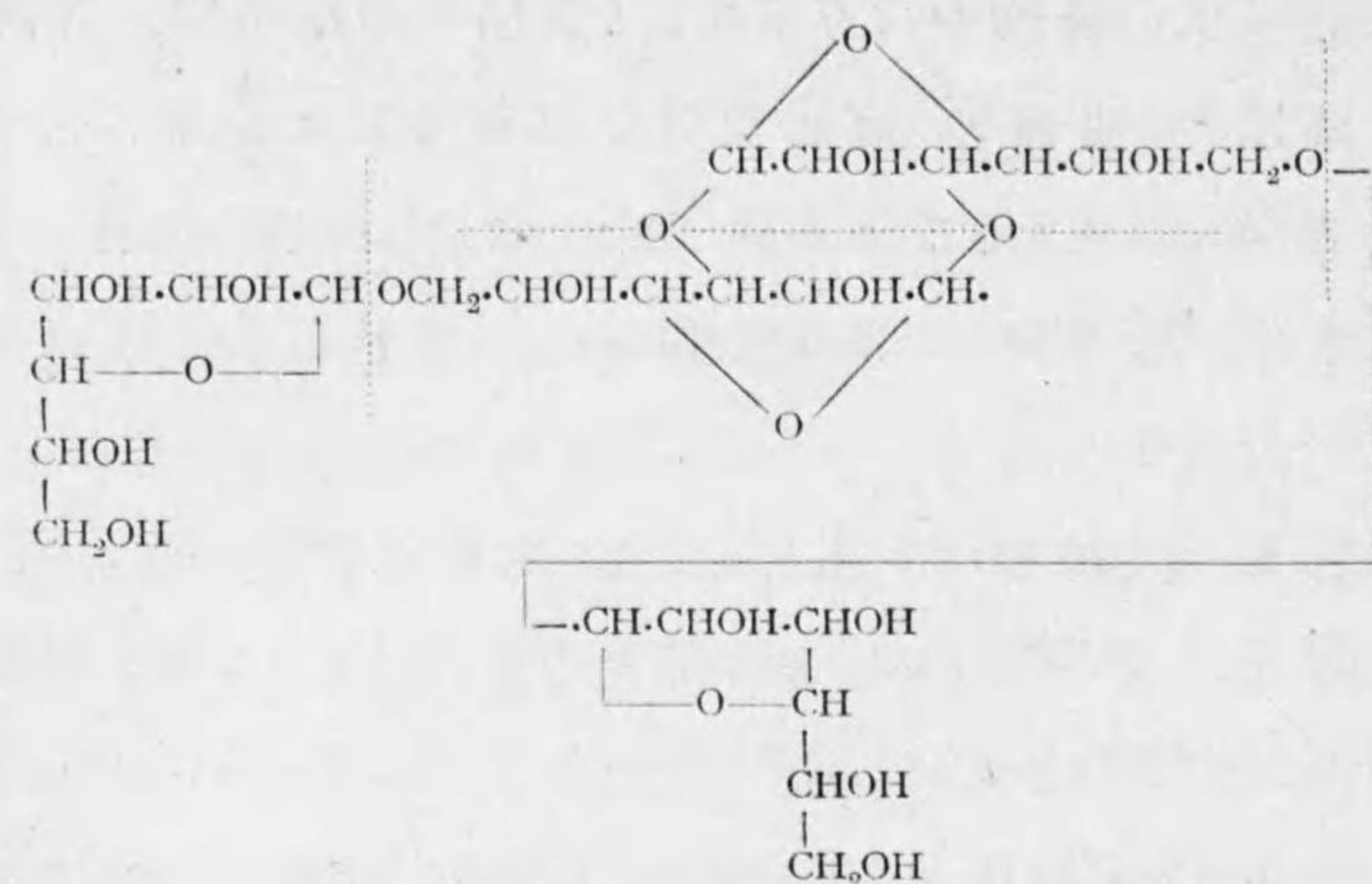
澱粉酵素の澱粉に作用するや先づ之を液化し、次で之を糖化す、此等二様の變化は二種の酵素の存在によりて起る現象なりと認めて其澱粉を液化し之を Dextrin に導くものを Amylase と稱し、Dextrin を再び糖化して Maltose に變せしむるものを Dextrinase と稱する人多し。糖化の作用は 80° に於て5分間加熱によりて消失するも液化の作用は此際未だ残留す。尚肝澱粉酵素にて研究せられたる處によれば沃化物の存在は液化作用を促進するに反し糖化作用を抑止するといふ (Holmbergh<sup>3</sup>)

澱粉酵素が澱粉に作用する模様は近時漸く澱粉の構造窺知せらるるに至りたる結果稍々之を推定するを得べし。澱粉は Schardinger 及び Pringsheim の研究によりて明かなるが如く之に *Bacillus macerans* を作用せしむる時は Diamylose, Tetraamylose, α-Hexaamylose 及 Triamylose, β-Hexaamylose 等の還元性を有せざる糖質に分解せらる、而して此 Diamylose は恐らく



Tetraamylose は

1 Oxydase 2 Desamylase 3 Holmbergh: Z. f. Physiol. Chem. 134, 68[1924]



の如き構造を有し此 Tetraamylose が多数縮合して澱粉を作るものご考へらる、*Bacillus macerans* の作用により縮合解離すれば Tetraamylose となり、此物が一方の點線にて示したる部にて分解を蒙れば Triamylose、同時に他の點線の處にても分解せらるれば Diamylose を發生し、又横の點線の處にて分解せらるれば Maltose を發生するものの如し。今斯の如き澱粉の縮合を解離せしめて非還元性の Hexosan に導く作用を有する酵素を Amylase、此 Hexosan を水解して Maltose に變化せしむるものを Dextrinase と稱するこゝ得む。

澱粉は澱粉酵素の作用に遇ひて先づ可溶性澱粉に變じ、更に變じて順次、赤色糊精、白色糊精等を化生するものの如し。

これら分解物は皆尙その分子量比較的大なる化合物にして、常に澱粉酵素の爲めにその一部を麦芽糖に分解せられつつ逐次簡單なるものに變ず。故に澱粉水解の際には初めよりこれら複雑なる化合物と同時に漸次麦芽糖を發生し、長時の後その大部分は麦芽糖となる。澱粉酵素の作用は零度に於て極めて緩

徐なるもそれより温度上昇するに従ひ頓に増加し麦芽澱粉酵素にては 45°、唾澱粉酵素にては 40° にて至適温度を有す。

麦芽澱粉酵素は 20—30° の温度にては分解を蒙ること殆んど之なきも、30—40° にて既に一部の破壊を免れず、唾澱粉酵素も亦之に似たり。最も至適 pH の附近の酸度にては安定度比較的大なり。死點<sup>1</sup>は麦芽澱粉酵素に對しては 54—56°、唾澱粉酵素に對しては 57.5° (食鹽の存在にて) なり。70° に於ては全く其作用を失ふ。

動物性澱粉酵素は至適酸度小なるに反し(唾澱粉酵素は pH 6.6、脾澱粉酵素は pH 6.8)植物性澱粉酵素の至適酸度は大なり(麦芽澱粉酵素は pH 5)。但し馬鈴薯澱粉酵素の至適酸度は pH 6.7 にして動物性酵素に似たり。

完全に透析せられ鹽類を含有せざるに至れば動物性澱粉酵素液は其作用を失ふ、斯の如き溶液に鹽化物を添加する時は酵素の作用再び出現す、此際陽-Ion は賦活に何等の作用を呈せざるものの如し。植物性澱粉酵素は透析によりて其働を失ふことなし。但し馬鈴薯中に含有せらるる澱粉酵素は動物性澱粉酵素に似て透析により其作用を喪失す。

Kuhn<sup>2</sup> は脾澱粉酵素と麦芽澱粉酵素と作用を異にするは全く酵素の性状の差異あるに基因すと説けり。即脾及 Taka-澱粉酵素は α-Amylase に屬し澱粉を水解する際 α-型の麦芽糖を發生するに反し、麦芽澱粉酵素は β-Amylase に屬し澱粉より β-型の麦芽糖を分離せしむ。之れ恐らく澱粉分子

<sup>1</sup> 一時間内に其作用能力半減する如き温度を死點といふ(Euler)

<sup>2</sup> Kuhn: A. 444, 1[1925]

は交互に $\alpha$ -配葡萄糖體及 $\beta$ -配葡萄糖性結合を有し $\alpha$ -Amylase 及 $\beta$ -Amylaseによりて異なる分解を蒙る爲ならむ。Sherman 及 Thomas が沃度反應の消失及糖生成の速度が澱粉酵素及麥芽澱粉酵素間に異なるを見、又 Kaufmann 及 Lewite<sup>1</sup> 並びに Samec 及 Mayer<sup>2</sup> 等が Jod-澱粉反應は糖質内特殊 Atom-簇に基因するここを見たるも亦此假定によりて理解するを得べし。

弗化物は酵素の作用を障碍し、又極めて少量の銀若くは銅等の重金属鹽も既に著しき抑止作用を呈す。例へば  $2 \times 10^{-7}$  mol の硝酸銀によりて酵素の作用既に半減するが如し<sup>3</sup>。

一旦煮沸せられたる澱粉は澱粉酵素の爲めに分解せらるること容易なり。

その他澱粉酵素に類似したる、多糖類を水解する酵素あり。

**植物纖維酵素<sup>1</sup>** 植物纖維素を水解する酵素なり。これは細菌中に含有せられ腸内に於て植物纖維素を消化せしむ。故に殊に草食動物に必要たる酵素なり。植物纖維素を水解して糊精、Cellobiose、葡萄糖をなす、その他1—2の無脊椎動物(蝸牛類)の消化液中に存在す。

**Inulase** Inulin を含有する植物中に存し、Inulin を d-果糖に分解する酵素なり。この物も亦無脊椎動物中に存在す。又 Inulin 含有の培養基上に生長したる黒カビ及び青カビ等の中に現はる。尙 *Saccharomyces Marxianus* の如き酵母中に存在す。

**Lichenase** Lichenin を Cellobiose に分解する酵素にして麥芽浸出液及無脊椎動物の消化管に存在す。

## 第二項 $\alpha$ -配葡萄糖體酵素

### 2. 麥芽糖酵素 Maltase

<sup>1</sup> Kaufmann 及 Lewite: Ber. 52, 616[1919]

<sup>2</sup> Samec u. Mayer: Kolloidchem. 13, 165 1920; 13, 272, 1921.

<sup>3</sup> Olsson: Z. f. phys. 14, 15 [1921] 4 Cytase

麥芽糖酵素は麥芽糖を分解して二分子の葡萄糖に變化せしむる酵素なり。植物界に凡く存在し、殊に釀母其他の菌類に多く見出さる。穀類種子中に含有せらるるものは不溶解性にして水に浸出せらるること難し。動物には唾液、脾液、腸液に多く、又其他の臓器に存在す。人、猫、家兎の血液中には證明せられざるも豚、犬等の血液は比較的少量に之を含有す。

釀母麥芽糖酵素の至適溫度は  $40^{\circ}$  にして  $55^{\circ}$  に至れば破壊を蒙る。至適酸度は pH 6.6 なり。麥芽糖を分解するの外尙  $\alpha$ -Methyl-glucosid,  $\alpha$ -Ethyl-glucosid,  $\alpha$ -Phenylglucosid 等を水解す。各種釀母の是等配糖體を水解する能力の比は略一定せり。

Taka-麥芽糖酵素の至適酸度は pH 4.0—4.5 なり。

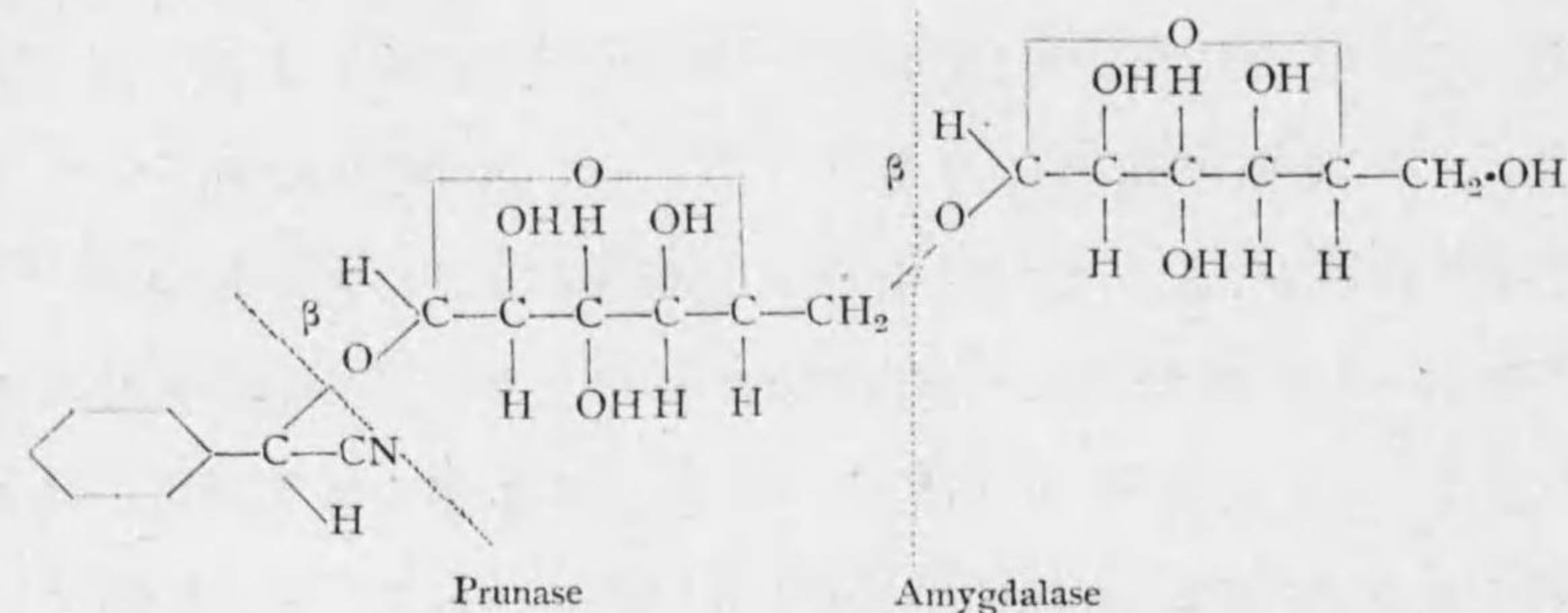
麥芽糖酵素は麥芽糖を分解してこれを一糖類に變化せしむる作用を有すると同時に他方には又葡萄糖を二糖類に合成せしむる働を有す。Hill は 40% の葡萄糖液に麥芽糖酵素を加へ置きしに異性麥芽糖と同時に麥芽糖の發生せることを實驗せり。この時異性麥芽糖の發生したるは用ゐたる麥芽糖中に同時に異性麥芽糖酵素が存在したる爲なりといふ。

## 第三項 $\beta$ -配葡萄糖體酵素

### 3. Emulsin

苦扁桃、菌類其他諸種の植物の浸出液は Amygdalin を分解して之より青化水素を遊離せしむる作用を有し、之を營む酵素を Emulsin と稱す。然れども此の如き反應は單純なる酵素の作用によりて行はるるものに非ずして之に關與する酵素三種あり、Amygdalase, Prunase 及 d-Oxynitrilase 之なり。

天然に存する Amygdalin は Amygdalose (1.6- $\beta$ -Glucosido- $\beta$ -Glucose 即 Gentibiose なり) 及び Benzaldehydcyanhydrin よりなり下の如き構造を有す。



此 Amygdalin は Emulsin にて水解せらるる際先づ Amygdalase によりて Diglucosid の部に水解起り一分子の  $\beta$ -Glucose 分離せられて d-Benzaldehydcyanhydrin と  $\beta$ -Glucose との結合物即ち Prunasin (1-Mandelnitrilglycosid) を残留す。此物は次で Prunase によりて  $\beta$ -Glucose と Benzaldehydcyanhydrin に分解せられ、最後に此物は d-Oxynitralase なる Benzcyanase によりて Benzaldehyd 及び青化水素に水解せらるるなり。

Emulsin の作用は 45—50° に於て至適温度を有し、約 70° に於て分解を蒙る。至適酸度は Amygdalase の作用に對しては pH=6.0, Prunase に對しては pH=4.4, Oxynitralase に對しては約 pH=4.5 なり、各反應は其分解産物の存在によりて抑止を蒙むる。

Emulsin は顯花植物、隱花植物、菌、細菌等汎く植物界に存在するも之を構成する三酵素の量は同じからず其分布も亦一様ならず。従て單に  $\beta$ -Phenolglucosid (Salicin, Arbutin, Aesculin 等) のみを分解する酵素のみ存在することあり。之を要するに Emulsin

は是等諸種酵素の混合物に外ならず。

#### 4. Gentibiase

Gentibiose を分解する酵素なり、蝸牛に存在し又醸母の中に含有せらる。

#### 5. Cellobiase

*Aspergillus, Penicillium, Mucor* 等の菌類並びに諸種の種子中に含有せられ又植物繊維及び半纖維素を分解する無脊椎動物中に存在す、Cellobiose を分解して二分子の葡萄糖に變せしむる酵素なり。其至適温度は約 46° なり 75° にて直ちに破壊せらる。至適酸度は pH=5—6 にあり。

### 第四項 Galactosid-酵素

#### 6 乳糖酵素 Lactase

乳糖酵素は乳糖を水解して葡萄糖と d-Galactose に變化せしむ。乳兒の小腸粘膜より絶えず分泌せらるるも成長したる動物にはこれを認めず。然れども常習として乳汁を攝取するものにはこれを發生す。高加察地方にて醸造に用ゐらるる一種の醸母 S. Kefir, 麴菌及び市販の Emulsin 中にも亦存在す。葡萄糖と Galactose との混合液に乳糖酵素を作用せしむる時は異性乳糖を發生す。

動物の腸粘膜乳糖酵素及び Emulsin-乳糖酵素は Glucose によりて反應抑止を蒙り、Glucolactase と看做さるるに反し、醸母乳糖酵素は Galactolactase なるものの如し。Kefirlactase は中性反應に於て至適酸度を有し、Emulsin-乳糖酵素は pH=4.4 にて至適酸度を示す。

7. *Melibiase* 苦扁桃, 下酵性酵母中に存し *Melibiose* を葡萄糖と *Galactose* に水解し, 又恐らく *Raffinose* を蔗糖と *Galactose* に水解する酵素なり.

### 第五項 配果糖體酵素

#### 8. 蔗糖酵素 *Sucrase* (*Invertin*, *Saccharase*)

蔗糖酵素は蔗糖を分解して葡萄糖及び果糖に変化せしむる酵素なり, 廣く植物界に存在するも動物には腸粘膜中に存在するに過ぎず.

酵母中に存在する蔗糖酵素は pH 4.5 に於て至適酸度を有し, 鹼に對する抵抗甚だ弱し, 50°C にては其作用旺盛なるも温度之より上る時は酵素の作用漸く減じ 65° に至れば忽ち破壊せらる. 其分解作用は *Fructose* の存在によりて著しく障碍せらる. 尙  $\beta$ -*Glucose* も同様に其作用を阻害す. *Aceton* 處理は酵素を害ふこと少なきも *Alcohol* は酵素に有害に作用す. *Kuhn* は之を *Fructo-saccharase* と稱せり. 此酵母蔗糖酵素は蔗糖の外尙 *Raffinose* 其他の配果糖體を分解す.

*Aspergillus oryzae* 及び大腸粘膜中に含有せらるる蔗糖酵素は pH 6--8 に於て至適酸度を有し, 温度に對する抵抗は酵母蔗糖酵素よりも小なり.  $\alpha$ -*Glucose* の存在によりて著しく其作用を減ず,  $\beta$ -*Methylglycosid* も亦之に障碍を與ふ. *Kuhn* は之を *Glucosaccharase* と稱せり.

### 第六項 核酸酵素

核酸を水解する酵素は單一なるものに非ず. 複合核酸は先づ *Polynucleotidase* の作用によりて水解せられて單純なる *Mononucleo-*

*tid* となり此 *Mononucleotid* は次で *Nucleotidase* の作用によりて磷酸と *Nucleosid* に分解せられ, 茲に發生したる *Nucleosid* は更に *Nucleosidase* の作用によりて *Purin* と糖質に水解せらる.

第一の變化は動物の腸内に於て行はれ, 第二の變化は腸及び血液内に於て起り, 第三の變化は組織にて營まるるものの如し. 植物内にも核の存在する處に廣く分布せらる.

酵素の性状に就きては未だ攻究せられたる所少なし, 唯 *Adenosin* を水解する *Adenosinase* は 37° の至適温度, 7.5 の至適 pH を有し, 其作用は其分解産物なる *Ribose* 及 *Adenin* によりて阻止せらる.

### 第二節 Ester を分解する酵素

炭素酸-Ester の分解及合成を司る酵素にして下の如き反應を助成す.



此 *Alcohol* は一價のものあり又多價のものあり. 動物性及植物性根源を有するに従ひ稍々其性状を異にす.

#### 第一項 動物性脂肪酵素 *Zoolipase*

脂肪酵素中高級脂肪酸よりなれる中性脂肪に働きて之を脂酸及 *Glycerin* に分解する酵素は消化液中には主として膵液中に多量に存在し, 胃, 小腸其他の臓器にも含有せらる. 血液及び肝臓中には甚だ微量に, 筋肉には缺如せらるるものの如し. 之に反し血液及び肝臓は簡單なる脂酸-Ester を水解する力強く酪酸-Ester を *Ethylalcohol* と酪酸とに變じ, 又 *Monobutyryn* を鹼化して酪酸と *Glycerin* に分解する機能を有す. 動物性-Ester-水

解酵素は植物性のものと異なり何れもよく水に溶解す。

腓脂肪酵素を鑑識し又之を定量するには或は水解によりて發生する脂酸を滴定し、或は低級脂酸 Ester の分解によりて生ずる脂酸の爲めに起る溶液の表面張力の變化を追究す。

水に不溶解性なる脂肪を水解する酵素量を測定するには之を随伴し又之が爲めに發生する産物の存否に充分の注意を拂ふことを要す。之れ水溶性の酵素が不溶性の脂肪に作用するには酵素と脂肪とが同時に吸着せられて複吸着體を形成するを要するが爲にして石灰鹽、膽汁酸鹽又は蛋白質の存在は鹼性反應に於て該複吸着體の生成を促進し、酸性反應に於ては反つて之を抑制す。故に脂肪酵素の量を測定するには石灰鹽及蛋白質の存在及び鹼性反應を一定の條件にし之を施行するを要す。俗に脂肪酵素單位(L.-E.)と稱するは 2cc の  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  緩衝劑 (pH 8.9), 10mg  $\text{CaCl}_2$  及 15mg 蛋白質を含む酵素液が 2.5 g Oliv-油(鹼化數 185.5) の 24% を 1 時間内に  $30^\circ$  にて水解する如き酵素量を云ふ。(乾燥したる腓臟 1 cg は約 1 單位の脂肪酵素を含有す)。酵素材 1 cg 中に存する L.-E を以て該材の脂肪値(L.-W.)を表はす。

Tributylin 水解能を以て酵素量を檢するには 56 cc の飽和 Tributylin 溶液, 2 cc の  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  緩衝劑 (pH 8.6), 10 mg  $\text{CaCl}_2$ , 10 mg Olein-酸-Natrium 及 30 mg 蛋白質を含む酵素液 60 cc を用ひ  $20^\circ$  にて 50 分後に滴數が純 Tributylin-溶液の滴數と純水の滴數の差の半量まで降下する如き酵素量を B.-E. と云ふ。Tributylin 分解單位と油分解單位とは乾燥豚腓臟にて檢査せられたる處によれば

1 B.-E = 0.001 L.-E. なり。されど此關係は材料の根源によりて其値を異にするを以て各組織及劑材内の酵素量を比較する際には常に同一測定法に由らざるべからず。

### 1. 腓脂肪酵素

腓脂肪酵素は脂肪を分解する力強く之に反し一價の Alcohol の Ester を水解する能少なし。

腓脂肪酵素は古來酵素原の状態に於て分泌せられ種々の物質殊に膽汁酸によりて賦活せらるる考へられたりしも Willstätter<sup>1</sup> の研究によれば Zymogen は存在せざるものの如く膽汁酸鹽は蛋白質と膠質性沈澱を發生し其表面に酵素及び基質を同時に吸着せしむるが故に相互作用を促進せしむるものにして酸性反應にては膽汁酸鹽は反て腓脂肪酵素に對し抑止作用を呈すべく又胃及び植物脂肪酵素の如く酸性反應に於て至適酸度を有するものに對しても賦活の作用なし。

腓脂肪酵素は全く水に溶解し Glycerin にも亦よく溶解す水中に於ては甚だ不安定にして變化し易しと雖も Glycerin 中には數年に亙り之を貯ふことを得。

約  $40^\circ$  を以て至適溫度とし、致死溫度は約  $55^\circ$  にあり。

脂肪の中腓脂肪酵素によりて最も容易に水解せらるるは Laurin 及 Olein なり。飽和脂酸の Triglycerin-ester の中 Triacetin より漸次脂酸の炭素數増加するに従ひて酵素の爲めに分解せらるること容易となり Trilaurin に至りて其極に達す。夫より脂酸分子大となるや急に分解度小となり Tristearin の如きは分解せら

<sup>1</sup> Willstätter, Waldschmidt-Leitz, Memmen: Z. Physiol. Chem. 125, 98 [1923]

るること比較的不良なり。

膵臓より脂肪酵素を抽出し又之を精製するには Willstätter 及 Waldschmidt-Leitz<sup>1</sup> によるを可とす。即ち膵を細碎し之を Aceton 及 Ether と共に振盪して脱水乾燥せしめ (Alcohol 及 Ester を用ひて乾燥する時は大に酵素を障碍す) たる後 Glycerin を用ひて酵素を抽出す (之れ Glycerin 溶液にては酵素安定なるが爲なり)。廻轉沈澱器にて不溶解性のものを除去したる澄明液は澱粉酵素及大部分の蛋白酵素を含有するを以て吸着法により脂肪酵素を純化すべし。即ち先づ弱酸性溶液に於て酵素混合液を滴性吸着剤なる礬土にて處理して脂肪酵素を之に吸着せしめ、次で弱滴又は滴性磷酸鹽を以て誘出を行ひ尙一回吸着及誘出を反復したる後、弱酸性液より Kaolin にて吸着せしめ之に滴性誘出法を施す時は脂肪酵素量は原料の 200 倍に達すべし。

純粹なる脂肪酵素は全く糖及蛋白質の反應を缺く。

## 2. 胃脂肪酵素

胃脂肪酵素は酸性反應に於てよく作用し至過酸度は pH 4 及 5 の間にありと稱せられ (Davidsohn<sup>2</sup>) しも Willstätter<sup>3</sup> 等の研究によれば之れ全く滴性に於て抑制し、酸性に於て賦活する隨伴質の存在する爲に見る現象にして純粹にせられたる酵素は膵脂肪酵素に一致する性状を有すと云ふ。

## 3. 肝-Ester-酵素

肝脂肪酵素は普通の中性脂肪に作用すること難く、之に反し

<sup>1</sup> Willstätter u. Waldschmidt-Leitz: H. 125, 132, 1922-23

<sup>2</sup> Davidsohn Bioch. Z. 45, 284 [1912]; 49, 249 [1913.]

<sup>3</sup> Willstätter et al.: H. 133, 247, [1923-24]; 140, 203, [1924]; 144, 68. [1925]

低級の Ester にはよく作用す。Ethylester の分解度は脂酸の炭素數漸次増加して酪酸に至るまでは増進し、夫より分子量の増大と共に分解速度減少す。之れ此等 Ester が水に溶解する度と一致する現象なり。酪酸-Methyl は酪酸-Ethyl よりも尙よく分解せらるること亦溶解度大なる爲なるべし。

其作用は恒定せる酸性度にては零次の反應式に相當し分解量は時間に比例す。之れ酵素と基質との結合力が強大なる爲め酵素の作用は基質の濃度により影響を蒙らざるに由るなり。

至適酸度は pH 7.8—8.8 の間にあり。

膵脂肪酵素に對する賦活劑なる胆汁酸, Olein-酸-Natrium, Olein-酸-石灰等は肝酵素には效なく反つて之を抑制す。

## 動物性-Ester-酵素の特殊性

各種の Racemi-性 Ester に各種 Ester-酵素を作用せしむるに酵素の諸類により光活性對脚を分解するに遲速あり。

動物性-Ester-酵素にて速かに分解せらるる對脚

Racemi-性 基 質	酵 素		
	膵	胃	肝
Mandel-酸-Ethylester	—	+	+
Phenyl-Chlor-酪酸-Methylester	—	+	—
Phenyl-Methoxy-酪酸-Methylester	—	—	+
Tropa-酸-Methylester	+	+	—

故に各種-Ester-酵素は其性状を異にするものの如し。

尙 Rona<sup>1</sup> は Chinin, Atoxyl 等に對する感受性により各種-Ester-酵素の特殊性を高唱せり。

<sup>1</sup> Rona: Bioch. Z. 111, 116 [1920]; 118, 213; 130, 225 [1921]; 134, 108, 118 [1922]; 146, 28 [1924]



**Lecithase** Lecithin を分解する作用は普通脂肪酵素によりて営まるるか將た特種の酵素に基因するかは未だ斷言すること難し。と雖も胃、腸、膵其他の臓器に至る處存在するものの如し、之を dl-Lecithin に作用せしむる時は不齊分解行はれ l-Lecithin を残留す。

### 第二項 植物性脂肪酵素 Phytolipase

植物性脂肪酵素は動物性脂肪酵素と異なり凡ての溶媒に溶解することなく、酸性反應 (pH = ca. 5) に於て至適酸度を有し、動物性脂肪酵素の作用を影響する賦活體によりて其作用を促進せらるることなし。

植物性脂肪酵素は主として種子中に存在す。休息時の種子には其作用明ならずと雖も之に酸を加ふる時は活性を帯ぶるに至る蓋し反應が至適酸度に近づくが爲ならむ。尙發芽時に際しては酸の添加を待たずして中性反應にて作用する酵素に變ず之れ蓋し發芽時に當り酵素と結合して之に不溶解性を附與する蛋白質が蛋白酵素の爲めに一部分解せられて小なる分子となる爲めに膠質的狀態の變化を受くること小なる故なるべし。

水に不溶解性の酵素にして、水及び中性鹽溶液にて大に障礙を蒙る。40°以上殊に70°にて速かに破壊せらる Aceton は比較的無害なるも Alcohol, Glycerin 等は有害なり。pH = 5 に於て至適酸度を有す。

Ricinus-脂肪酵素は動物性脂肪酵素よりも其力強く中性脂肪に作用して其80—85%を脂酸に變化せしむ之に反し酪酸-Ethyl 及醋酸-Ethyl に作用すること弱く又 Butyrin を分解すること難

し。Ester が水に溶解せざるもの程植物性脂肪酵素の作用を受け易し。

Ricinus 脂肪酵素を定量するには20°, pH = 4.7 に於て2.5gのOliv-油(鹼化數185.5)を20分間に7.5%丈分解する酵素量を植物脂肪酵素單位(Ph. L.-E.)と稱す。調材1cg中に存する Ph. L.-E を植物脂肪酵素値(Ph. L.-W.)と記す。

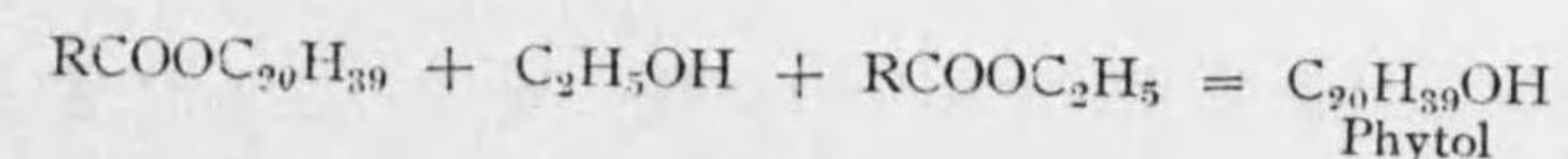
分裂菌及び細菌は又夫々脂肪酵素を含有す。

### 第三項 爾他の Esterase

Ester を水解する酵素は上述の如く脂酸-Ester を分解するものの外尙 Tannin, Chlorophyll 及び天然に存する磷酸-Ester 及び硫酸-Ester を水解するものあり。

**Tannase** Tannin はよく分裂菌の爲めに分解せられ其構成成分たる Glucose 及 Gallus-酸に變ず。Tannin は普通二分子の Gallus-酸が一方の Carboxyl-基と他方の Alcohol-基と結合して生じたる Ester なる Depsid が更に Glucose の Alcohol 基と Ester 様の結合を營めるものなるが是等の結合は分裂菌内に存する Tannin-酵素の爲めに分解せらるるなり。此酵素は Gallus-酸-Methylester に作用して之を水解するを以て該 Ester を之が研究に用ゐることを得、酵素の至適溫度は凡そ33°なり。

**Chlorophyllase.** Chlorophyll を Alcohol-解(即ち Alcohol と複分解)して之より Phytol を遊離せしむる酵素なり。



葉殊に成葉中に存在す。25°に於て至適溫度を有す。其作用には Alcohol 以外に尙ほ少量の水の存在を必要とす。

**Phosphatase** 磷酸の有機性-Ester を水解する酵素にして次の如き數種を算す。

#### 1. Glycerophosphatase

酵母, *Aspergillus Oryzae*, 腸粘膜, 腎臓等に見出さるる酵素にして Glycerin-磷酸を分解して Orthophosphation を分離せしむ。至適温度は約 35° 弱酸性反應を好みます。

#### 2. Hexophosphatase

酵母, 筋肉, 穀類, 細菌等に存在し Hexose-二磷酸-Ester を分解する酵素及び酵母, 腎, 脾, 肝等に含有せられ Hexose-磷酸-Ester を分解する酵素等も亦見出されたり。前者は 30—40° の至適温度 pH = 6.5 の至適酸度を示し, 後者は pH = 8.4—9.4 の至適酸度を有す。

#### 3. Amylosephosphatase

Amylopektin より磷酸を遊離せしむる酵素は麥芽の中に存在し其至適温度は約 58° なり。

#### 4. Phytase

Phytin を水解して Inosit と磷酸とに變ぜしむる酵素なり。植物界に汎く存在す。56° に於て至適温度を示す。

**Sulfatase** Ether-硫酸を水解する酵素にして *Aspergillus Oryzae*, 筋肉, 腎等にあり。

### 第三節 蛋白質を分解する酵素

蛋白質を分解して Polypeptid に變ぜしむる酵素を Proteinase と稱し, Polypeptid を分解して Amino-酸に變ぜしむる酵素を Peptase と稱す, 尙消化酵素中に Protease の作用と Peptase の作用とを共有する酵素あり此の如き酵素を Tryptase と稱す。

諸種の蛋白質に Proteinase を作用せしむるに蛋白質は單に Polypeptid に分解せらるるのみにして Amino-酸に分解せらるる事なく, 又蛋白質に Peptase を作用せしむる際にも何等變化を惹起せざるも, Tryptase は蛋白質を Polypeptid に變化せしむると同時に更に之を分解して Amino-酸となす。然れども此際其分解は通常完全ならずして分解せられざる Amino-酸團を残留せしむるを常とす此の如き集團を古來 Anti-簇と呼べり。從來調査せられたる處によれば Anti-簇の多くは Glycocoll, Prolin, Phenylalanin に富む。之に反し Tyrosin を含有するこゝ大なる蛋白質は Trypsin により極めて速かに分解せらるる Hemi-簇と稱する Amino-酸團を含む。Caseinogen は最も多く Hemi-簇を含有し, 膠は最も Anti-簇に富む蛋白質なるものの如し。

**蛋白質水解の測定** 蛋白酵素の水解能を測定するに或は之を乾酪素又は Edestin に作用せしめたる際残存する蛋白質を沈澱せしめ之を秤量するか比濁法にて測定し, 或は膠等に作用せしむる際に作ふ粘稠度の變化を追究し, 或は電導度又は旋光度の變化より之を検査するも意義の正確なる測定法は以下の三種なりとす。

1. van Slyke の Amino-窒素測定法。亞硝酸を遊離 Amino-基に作用せしめて窒素を發生せしめ其容量を測定す。
2. Sørensen の Formol- 滴定法。兩性化合物なる Amino-酸, Peptid 及蛋白質の遊離 Amino-基を Formaldehyd にて被覆し之に相當する炭素酸基の酸性を發揮せしめ之を滴定す。蛋白質の Peptid 結合が水解せられ同時に Amino-基及炭素酸基が遊離する際其度を此法により測定するこゝを得。但し反應系中に安門鹽存在し, 又磷酸緩衝劑等を用ひたる際には此方法を適用するこゝ難し。

3. Willstätter 及 Waldschmidt-Leitz<sup>1</sup> の滴量法 Alcohol を加ふる時は Amino-酸及 Polypeptid の Amino-基の電離は抑制せらるるに反し炭素酸基は 50% の Alcohol 溶液にても電離し居るを利用し炭素酸基分離の度を追究することを得。此方法は安門鹽又は燐酸鹽の存在に於て之を施行することを得。尤も蛋白質分解の模様を究知せんを欲せず此等の諸法を巧みに應用することを得。

### 第一項 Proteinase — Pepsin

Proteinase は純蛋白質を Proteose 及 Pepton に分解する酵素にして胃液中に存在する Pepsin 之に屬す此種の蛋白酵素の特殊とする處は比較的強度の酸性反應に於て其作用を現はし且つ Polypeptid を分解する作用なきにあり。

Pepsin は胃底部の主細胞に於て分泌せられ酸性反應に於て蛋白質を分解する酵素なり、犬の純粹なる胃瘻管液を透析若くは冷却せしむる時は殆んど純粹の Pepsin を析出し、このものは殆んど全く核蛋白體よりなるものの如し。

Pepsin は胃を有する殆んど總ての脊椎動物に存在し、唯少許の魚類にこれを缺く。

Pekelharing は純粹なる Pepsin を製出しこのものは單に蛋白質を分解するのみならず同時に又牛乳を凝固せしむる性質を有することを得たり。且つ乳汁を凝固せしむる作用は Trypsin 及 Papain にも亦存す。故に Pepsin と凝乳酵素とは同一の物質にして凝乳作用は一定酵素に特有なる作用ならず寧ろ一定蛋白質の初期水解時に見る現象なりを考へらる。

蛋白質は單に鹽酸のみによりても漸次膨脹して表面透明とな

<sup>1</sup> Willstätter u. Waldschmidt-Leitz: Ber. 54, 2988, 1912.

り遂に盡く溶解せらるる雖もその速度は極めて小なり、又單に Pepsin のみを作用せしめし時は毫も溶解せられず。これに反し蛋白質に鹽酸及び Pepsin を同時に作用せしむる時は忽ちに消化せられて先づ酸蛋白を生じ、漸次 Proteose 及び Pepton に變ず。この際 Tyrosin, Tryptophan 等の Amino-酸發生することなし。長時間に亙り Pepsin 鹽酸を蛋白質に作用せしめ種々の Amino-酸の發生を證明したる人あるもこれ全く少量に挾雜する他の酵素の作用に因れる爲めなるべし。Pepsin は粘素及び角素等を除くの外殆んど凡ての蛋白質を分解すれども Protamin には作用することなし、これ Protamin は比較的簡單なる構造を有する爲めべく、Pepsin は一般に Polypeptid の如く簡單なるものには作用せず。

Pepsin は酸性反應に於て能く其作用を現はしその至適酸度は卵-Albumin に對しては pH 1.5, 乾酪素に對しては pH 1.8, Hemoglobin 及膠に對しては pH 2.2 なり。且つ其作用は同酸度の溶液にても鹽酸, 硝酸, 燐酸, 乳酸, 醋酸, 硫酸によりて影響せらる處大なるより見れば蛋白質の化學的並びに物理的の性状も亦重大なる要因なるべし。

久しく煮沸せられて硬縮したる肉片は生肉よりも消化せらるること稍遅く、又 Alcohol, Tannin, 膽汁等蛋白質を收縮する物質の存在は酵素の働を阻害す。Caffein, Theobromin は酵素の作用を促進し Chinin は之に影響を與へず。

Pepsin は一般酵素に於けるが如く温度の影響を蒙ること甚だ鋭敏なり。零度に於てはその作用甚だ遅々として進まず殆んど皆無と稱して可なるも、それより温度の上昇するに伴ひ漸次その

作用の速度を増加し、35—50°を以て至適温度と爲す。而して50°より以上に上る時はその作用頗る減少し、中性の反應に於て數分間55°に加熱せらるれば酵素は全く破壊せらる。然れども鹽酸の存在に於ては熱により破壊作用を受くること緩徐にして65°に至るも尙ほその働を保有すと云ふ。中性鹽の存在は Pepsin の作用を障碍す。

Pepsin を Proteose の濃厚なる溶液に作用せしむる時は Proteose は蛋白酵素の作用によりそれよりも複雑なる Plastein と稱する蛋白質様物質に變化す。(347頁参照)

**凝乳酵素** Labferment, Chymosin 即ち乳汁中の乾酪素を乾酪に變ぜしむる作用を有する酵素は胃液及び膵液中に存在す。然れどもこの凝乳酵素は既に述べたる如く蛋白酵素と同一物質なるべしとの説あり。

凝乳酵素は他の酵素と同じく熱、酸、鹼に對する抵抗甚だ弱し。その作用は中性反應( $2 \times 10^{-7}$ — $1 \times 10^{-6}$ )に於て40°の温度を最良とす。

## 第二項 Tryptase

Tryptase 中重要なるものは膵液中の Trypsin, 白血球蛋白酵素, 組織蛋白酵素なり。

### 1. Trypsin, 膵蛋白酵素

Trypsin は膵液中に存在する蛋白酵素なり。初め酵素原の状態に於て分泌せられ後ち腸活素に遇ひて初めて酵素に變ず。

Trypsin は凡ての溶解性蛋白質及び膠原, Reticulin, 角素以外の多くの不溶解性蛋白質に作用して先づこれを Proteose 及び Pepton に變じ更にこれを分解して Peptid となし, 再轉して Mono-及び Diamino-酸に變化せしむ。然れども其分解は完全ならず常

に一定の Amino-酸團を残留す。純粹なる Trypsin には Dipeptid 及 Tripeptid 等簡單なる Peptid を分解する能なし。

Trypsin を膵臓より製出するには新鮮なる豚膵を直ちに Aceton 及 Ether にて脱水脱脂し(372頁参照)たる後、水若くは Glycerin を以て之を浸出する時は Trypsin-原は脂肪酵素, 澱粉酵素, Pepton-酵素, 腸活素原と共に抽出せらる。Trypsin-原は滿の性状を有するにより之を利用し之を精製す。即先づ礬土吸着を行ひて脂肪酵素, Erepsin 及活素原を除去し母液内に残留する Trypsin-原を澱粉酵素より分離する爲に更に Kaolin にて處理する時は Trypsin 原は之に吸着せられて母液内の澱粉酵素より分離せらる。かくして精製せられ活素を含有せざる酵素液は久しき貯藏に堪ゆることを得。

Trypsin の至適反應は蛋白質の種類によりて差あるも約 pH 8.2—8.7 なり。酸度稍々強きに失すればその作用阻止せらるるも破壊を蒙ること少なし、之に反し稍々鹼性反應に過ぐれば直ちに破壊せらる。pH = 5 の時最も保存に適すと云ふ、Trypsin は又温度に對しても頗る鋭敏にしてその至適温度は40°なり、それよりも温度降下するに従ひその作用は減少すれども零度に於ても猶これを認むることを得。而して温度上りて75°を超ゆる時は Trypsin 全く破壊せらるるを以てその作用も亦消失す。

Trypsin は Amino-酸又は完全酸及び鹼水解物の存在によりて毫も其作用を減することなく、之に反し Trypsin にて水解を蒙らずして殘存する Anti-簇-Pepton によりて著しく障碍を受く。之れ

1 Northrop: Jl. of gen. Phys. 4 227, 245, 266 487 [1924]; 6 239 [1924]