

管に貯えた。

次に白色滴色板上に pH 既知の緩衝液をとり、この上に指示薬吸着樹脂 3 乃至 5 粒を入れ、1 乃至 10 分後の色の变化を観察した。

IRA-410 及び XE-98 においては Cl 型にのみ吸着させたが、IPC-50 では H 型と Na 型に夫々吸着させて検討した。

## 横山復次，松原仙吉：ペーパークロマトグラフィーを応用した色素分析法（第一報）

### Matatsugu Yokoyama and Senkichi Matsubara : Microanalysis of Dyestuffs by Application of Paper Chromatography.

#### 第一編 ペーパークロマトグラフィー

##### § 1. 緒言

色素分析の簡易化，微量化を図るために著者の一人横山は色素の毛管分析法<sup>1)</sup>を發表した。この方法の欠点は混合色素の分離がやや困難であり，実験的結果を数量的に表現するのに不便であつた。マーチン<sup>2)</sup>等によつて創始されたペーパークロマトグラフィーを色素分析に応用し前研究の色素の毛管分析法の欠点を補つた。この方法によれば検体量は 5~50 r で分析が可能であり，色素相互の分離を濾紙上で行うことが出来，且上昇度を数量的に表現し得る利点がある。

##### § 2. 材料

**§ 2-1 色素 (染料)** 色素を応用面より分類すれば，塩基性染料，酸性染料，直接染料，媒染々料，建染染料，硫化染料及び油溶性染料などとなるが塩基性染料及び酸性染料は濾紙に対する吸着性が比較的弱く，従つて色素の移動率に適当な値が得られたのに反し，直接染料は濾紙に対する吸着性が著しく強く，吸着体として濾紙を用いる方法の結果はよくない。直接染料相互の分析については別の機会にゆずることとした。又建染染料，硫化染料は何れも溶媒として適当なものがないので研究の対象としなかつた。従つて当研究に用いた色素は，塩基性，酸性，媒染及び油溶性染料である。研究に用いた色素類には製造所名を明記した。

**§ 2-2 展開剤** 展開剤として備えるべき条件は，分離能のよいこと，展開時間の短いこと，展開像がよくまとまること，展開後の乾燥の容易なこと，(蒸発のおそい展開剤は，風乾中に展開像の移動が起る)，悪臭の少ないこと，容易に入手し得ること，回収の容易なこと，附着力の弱い液体であること (例えば水を展開剤に用いた場合はブタノールを主成分とする展開剤よりも濾紙同志或は濾紙と器壁が互に附着することが多く，展開剤の上昇度及び Rf 値に著しい変化を来す。) などがあげられるが，これ等を総合的に検討して展開剤を決定しなければならぬ。

**展開剤の選択：** 酸性染料相互の分離にはブタノールを主剤とする展開剤が良好であつた。之は国立衛生試験

1) 横山：薬誌，Vol. 60, 492 (昭和18年)      2) 共立全書，73

所藤井<sup>3)</sup>の研究結果を少しく改良したものである。酸性染料は展開剤の液性により Rf の変化が著しいのに着目し、塩酸、醋酸、アンモニア、苛性ソーダ等を加えた種々の液性で展開せんとし、夫々を含む展開剤を作り、夫々の上昇度を調べて見たところ次の通りになつた。

i) **塩酸の上昇度**: ブタノール 6V + アルコール 2V + 塩酸 3V の混合液を作り、塩酸の濃度を種々変更し密閉器内で溶媒及塩酸の上昇度を調べた結果は次の通りである。

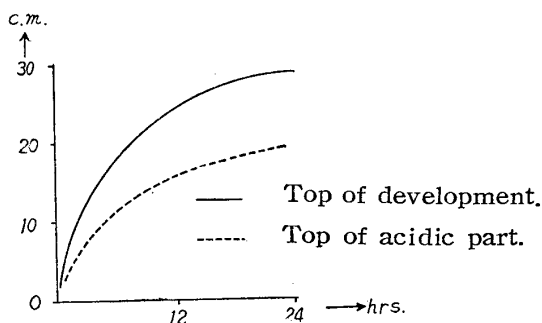


Fig. 1. In case of  
B+A+N-HCl.

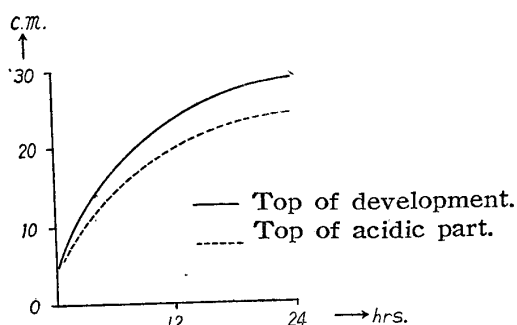


Fig. 2. In case of  
B+A+2 N-HCl.

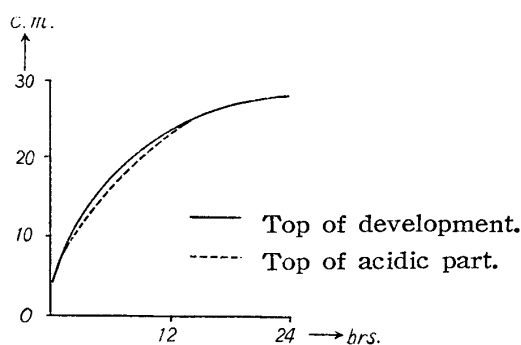


Fig. 3. In case of  
B+A+4 N-HCl.

(尙酸性部分の顕色にはコンゴロートを用いた)

上図より塩酸の濃度が小さいときは酸の上昇度も小さく、濃度が大きくなるに従い溶媒の上昇度に近づき 4-N-HCl を加えたとき 15 時間上昇させると溶媒の高さと同一になる。従つて少し余裕を見てブタノール 6V + アルコール 2V + 5N-HCl 3V の展開剤が適当と思われる。展開時間は 18 時間が最適である。

ii) **酢酸の上昇度**: 塩酸の場合と同じくブタノール 6V + アルコール 2V + 酢酸 3V の混合液を作り、酢酸の濃度を変えて昇高度を調べた処、N/10 酢酸を用いると溶媒の上昇点まで酸性を示した。従つて N/10 酢酸で充分であるが、この実験では N/2 酢酸を使用した。

iii) **苛性ソーダの上昇度**: 上記と同様にブタノール 6V + アルコール 2V + 苛性ソーダ液 3V の割合に混合し NaOH 液の濃度を 0.1, 0.2, 0.3 N と順次濃厚な NaOH 液を加えた混合液を作らんとしたが、0.3 N-NaOH 以上の濃度の溶液を加えると NaOH が析出して混濁を生じる。Fig. 4. は 0.3 N-NaOH を混じたときの NaOH 部分と溶媒の上昇度を示したものである。

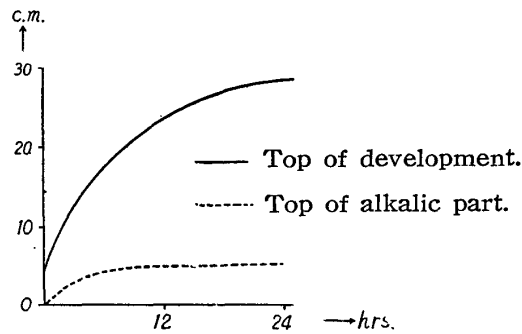


Fig. 4. In case of B+A+0.3 N-NaOH.

(尙顕色試薬はフェノールフタレンを用いた.)

この結果よりブタノールの如き有機溶媒を使用する展開剤には苛性ソーダを加えることは不適當であることが明らかになった。

iv) **アンモニアの上度**： 上記と同様 ブタノール 6V + アルコール 2V + アンモニア液 3V の混合液の NH<sub>3</sub> 液の濃度を種々変えて、昇高度を調べたところ N/10 NH<sub>3</sub> 液以上で濾紙全体がアンモニアガスを吸着しアルカリ性となつている。分離に好都合な濃度は、N/2 NH<sub>3</sub> 液を混合したときである。尙 顕色試薬はブロムフェノールブリュムを用いた。

以上の結果より第 1 表の如き展開剤を使用するのが適當である。

Table 1 : Components of Developments

	ブタノール	アルコール	ピリジン	水	½ N 酢酸	½ N-アンモニア	4N-塩酸
1 液	6	2			3		
2 液	6	2		3			
3 液	6		3	4			
4 液	6	2				3	
5 液	6	2					3

(尙第一表中の数字は容積 (V) を示す。又 5 液 (塩酸混合液) は殆んど使用する必要を認めなかつた.)

又塩基性染料、油溶性染料は上記展開剤では殆んど総ての色素の Rf 値が 1 となり相互の分離が不可能であるので、塩基性染料は 20%ピリジン水溶液を、油溶性染料は 60%酢酸水溶液を展開剤とした。

展開剤を繰返し使用するときはその組成が変化するので、酸、アルカリの量を滴定して組成一定の展開剤を使用するようにした。酢酸を含む展開剤は N/10-NaOH でメチルロートを指示薬として滴定し、ピリジンを含むものは N-HCl で滴定し、(メチルオレンジ) N/2 NH<sub>3</sub> を含むものは N/10-HCl で滴定した (ブロムチメルブリュー)。

**展開時間**： 展開剤の種類により展開時間が決定さるべきであることは当然であるが、各々の展開剤の上昇速度が小さくなり安定状態に達した時を展開終末点とし Rf 値を求むべきである。各展開剤の上昇速度を図示すれば Fig. 5 の通りである。

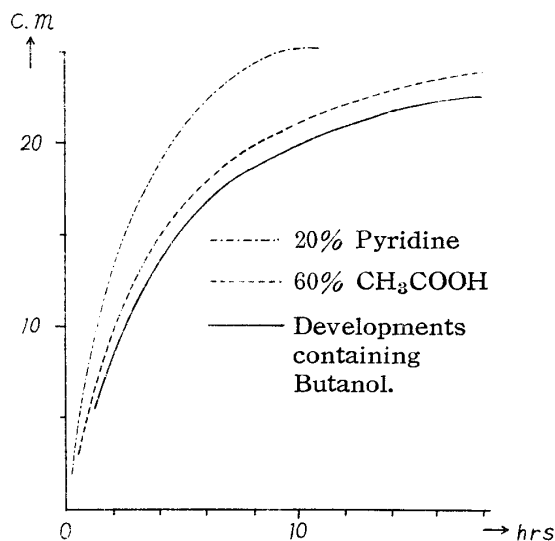


Fig. 5. Relations between used development ascending height and development time.

但し上昇速度は温度に依り相異し温度の高い夏季は冬季よりいくらか早い。Fig. 5. より 20%ピリジン水溶液は 11 時間、60%酢酸水溶液及びブタノールを含む展開剤は 18 時間が適当と考える。

§ 2-3 濾紙 濾紙は純粋なセルローズが望ましいが、クロマト用として販売されている濾紙で充分目的が達せられる。之等の濾紙には灰分を含み蛍光物質も少量含んでいるが大きな支障はない。繊維の粗密の差に依つて展開剤の上昇速度に変動があり Rf 値が変わるが、東洋濾紙 NO.131 及び NO.50 では Rf 値は殆んど変りなかつた。又濾紙は縦目に切つた場合と横目に切つた場合とで展開剤の上昇速度が異り、縦目に切断した方がいくらか上昇が早く、又展開中濾紙が伸びない。

市販濾紙の pH は部分的に相異して居り、研究室内の空気に注意しても汚染され濾紙の pH は変化するから Rf 値に変動を来すことが考えられるが、著者等の考案した各種の液性展開剤を使用すれば濾紙の pH は殆んど無視し得る。依つて著者等は東洋濾紙 NO.131 を縦目に幅 1 cm、長さ 42~43 cm. に切断したものをそのまま使用した。展開液中に浸す部分は 1 cm. 弱とし、検体を附着せしめる場所(原点)は展開剤が均等な速さとなつて上昇を始める部分即ち液面より 4 cm. (濾紙の一端より 5 cm.) が適当である。

### § 3. 実験の方法

§ 3-1 使用した器具: 著者等は簡便を主眼としたため一次元上昇法によつた。即ち直径約 6 cm. 高さ 45 cm. (内容約 1.3 l) のガラス円筒に幅 1 cm. 長さ 42~43 cm. の濾紙片を 12~13 本円形に配列し下端に重りをつけて器壁にふれぬようにつるし、ゴム栓で密栓し適当な展開剤で一定時間展開した。又 Fig. 6 に示すように二枚のガラス板に濾紙を挟み装置全体をガラスで蓋の出来るような密閉した箱中に納め一定時間展開する装置(水平式)を検討した。水平式は上昇式と比較して展開剤の上昇速度も早く色素の分離能も良好であるが、ガラス表面のわずかな間隙の相異の為に毛管力が不均一となり Rf 値の変動が大きく分離を目的とする以外には概して水平式は劣つている。

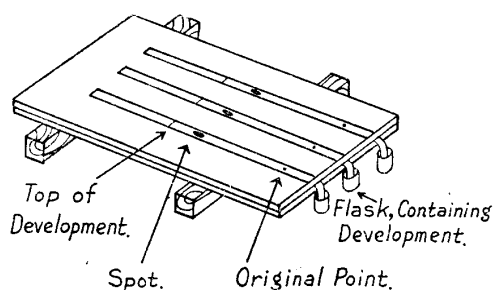


Fig. 6. Lying development apparatus

§3-2 色素溶液： 溶液は原則として色素を 0.1%の割合で 10%アルコール性水溶液にとかした。油溶性染料は 10%アルコールに難溶なので無水アルコールに溶した。m-Nitro-aniline Orange, Para Red, Toluidin Red 等はアルコールに不溶の為 Toluene に溶解した。溶解度が小さく 0.1%溶液にならぬものは飽和溶液として使用した。1 回の実験に 0.01 cc. 宛を毛細管にて採取し原点に附着せしめて展開した。従つて使用した検体量は 10 $\gamma$  である。

§3-4 検体量の変化による展開像の大きさ： 幅の広い濾紙を用い、色素溶液の濃度を変え 1~100 $\gamma$ /0.01 cc. とし之を原点に 0.01 cc. 宛つけ色素斑点の原点に於ける大きさを一定にしたとき展開像の占める面積は第 2 表の通りである。

Table 2 : Area of Spots (Square cm.)

$\gamma$ of Probe Name of Dyestuff	1 $\gamma$	2 $\gamma$	5 $\gamma$	10 $\gamma$	20 $\gamma$	50 $\gamma$	100 $\gamma$
Wool Violet 5BW	3	3	3	4	5	6	6
Solar Brilliant Green J	2	2.5	3	3	3	5	5
Naphthol Yellow S	1	1	1	1	2	3	2
Solar Orange	2	2	3	3.5	4	4	5

第 2 表に示す如く検体量が 1~100 $\gamma$  に増加するに従い展開像の大きさは 2~3 倍となつてゐるに過ぎず、且検体量の多い場合は色調の濃厚な像が得られ、少い場合は淡色像となる。即ち検体量の相異によつて展開像に表われる影響は展開像の面積よりも色調の強弱の方が大きいので展開像の面積のみに依り定量を行うことは不可能である。

1 cm. 幅に切断した濾紙を用いてクロマトグラムを作成しても横への拡りが制限されるのみで展開像への影響は上記と同じである。

Table 3 : Area of Spots (Square cm.)

$\gamma$ of Probe Names of Dyestuffs	1% $\times$ 0.001c.c. =10 $\gamma$	0.2% $\times$ 0.005c.c. =10 $\gamma$	0.1% $\times$ 0.01c.c. =10 $\gamma$	0.02% $\times$ 0.05c.c. =10 $\gamma$
Wool Violet 5 BW	4	4	4	4
Solar Brilliant Green J	4	3	2	4
Naphthol Yellow S	1	1	1	2
Solar Orange	3	4	3	3

又第 3 表に示す如く検体量を一定 (10 $\gamma$ ) にし使用検体 c.c. 数を変化せしめ原点の色素斑点の大小にかかわらず展開像の面積は多くの場合近似する。

**§3-5 クロマトグラム再展開:** クロマトグラムを行い得られた色素像を必要あれば再展開する。再展開しようと思う色素像の部分を切り取りその小濾紙片を新しい濾紙の原点に密着せしめデツキグラスを両側に蔽いクリップで固定して再展開する。

塩基性染料及び油溶性染料はブタノールを主剤とする展開剤では Rf 値は 1 となり相互の分離は不可能であるから夫々 20%ピリジン水溶液 60%酢酸液で再展開する。又 Orange I, Orange II 混合色素は 1-3 液では分離像は出来ぬが 4 液で再展開すれば分離像が得られる。又不純物の多い検体を用いたとき色素の Rf 値が不純物に影響され Rf 値に誤差を生じるから再展開する。一般に混合色素のクロマトグラムは再展開に依り正しい Rf 値が得られるから再展開することが望ましい。

**§3-6 Rf 値を左右する各因子の検討:** 実験結果を左右する因子として次のものがあげられる。

- (1) 濾紙の紙質, 切り方, pH, 含む湿度等濾紙に起因する影響 (§2-3 参照)
- (2) 使用した器具, クロマトグラム作成法に起因する影響
- (3) 展開中の湿度による影響
- (4) 展開時間による影響
- (5) 試料溶液のつけ方の相異による影響
- (6) 使用検体量の変化による影響 (§3-4 参照)
- (7) 検体中の他物質混在による影響 (§3-5 参照)
- (8) 実験者の測定誤差計算誤差

以下これ等の因子に関する実験結果を簡単に述べる。(2)項に関しては次の如き影響を考慮すべきである。

i) **器具の大小に依る影響:** 例えば §3-1 に述べた如き直径 6 cm, 高さ 45 cm. の大円筒と, 直径約 3 cm. 高さ 40 cm. (容積 250~300 cc.) の小円筒を用いた場合を比較して見ると第 4 表の如くなる (実験回数は 25 回である。)

Table 4 : Ascending distances of development. (20°C) (Unit: c. m.)

	Large cylinder	Small cylinder
$B + A + \frac{N}{2} \text{HAc}$	28.6 29.0	28.2 29.1
$B + A + \text{H}_2\text{O}$	29.0 28.5	30.2 30.0
$B + \text{Pyridine} + \text{H}_2\text{O}$	29.0 29.0	31.2 31.8
$B + A + \frac{N}{2} \text{NH}_3$	28.4 28.1	30.1 29.9

Table 5 : Standard deviation of Rf values (ascending method) (20°C)

	development	Rf-Values	Large cylinder	Small cylinder
Neucoccine	1	0.21	0.0093	0.0079
	2	0.23	0.016	0.012
	3	0.33	0.043	0.0089
	4	0.28	0.019	0.014
Solav Orange	1	0.60	0.028	0.0080
	2	0.60	0.038	0.0084
	3	0.71	0.029	0.011
	4	0.68	0.025	0.0097

第4表より (a) 展開剤の上昇度は小円筒の方が大である。 (b) 第5表より Rf 値の変動は小円筒の方が少い。

ii) 上昇法と下降法の相違 下降法は薬学研究に発表された桑田・水野の考案によるものを使用し、上昇法は§3-1 に述べた器具を使用し 20~21° の恒温で 30γ の色素液を点滴し水を展開剤として 2.5 時間展開した結果を比較すれば第6表の通りの結果を得る。

Tabele 6 ;

	像 色	Rf
赤 色 2 号	紫 赤 色	上下 昇降 法 0.80
		上下 昇降 法 0.85
赤 色 103 号	黄 赤 色	上下 昇降 法 0.53
		上下 昇降 法 0.54
黄 色 1 号	黄 色	上下 昇降 法 0.83
		上下 昇降 法 0.86
青 色 2 号	青 色	上下 昇降 法 0.75
		上下 昇降 法 0.76

(3)項の影響については、湿度の上昇と共に展開剤の蒸気圧の増加色素の溶解度の増加の為に Rf 値及び展開剤の上昇度は大となる。その結果は Fig.7, Fig.8, に示す通りである。

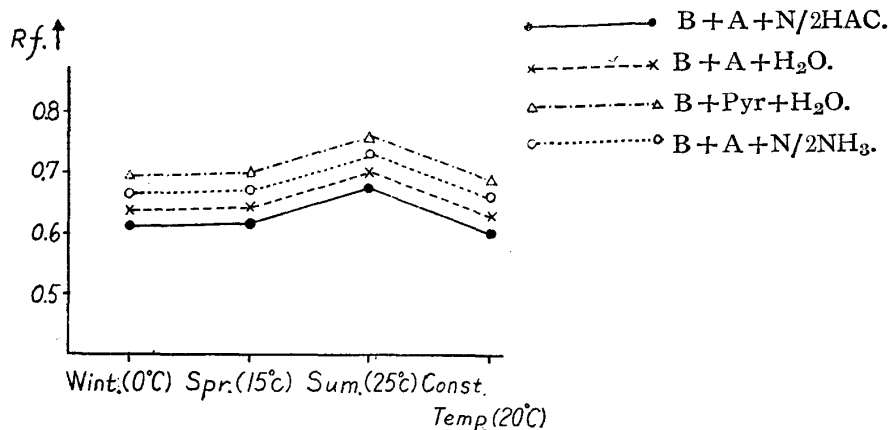


Fig. 7. Variation of Rf-Value by the change of seasons. Development time 18hrs.

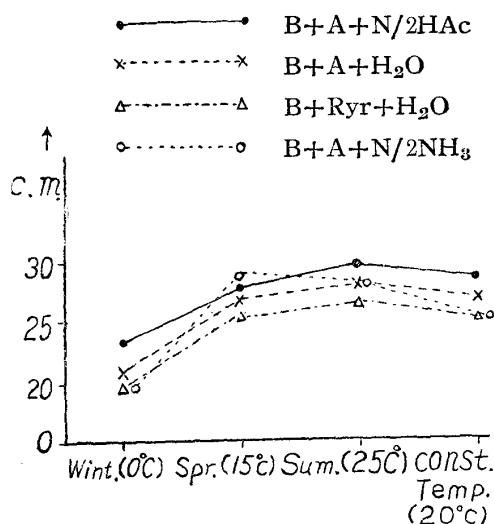


Fig. 8. Variation of height, development permeated, by the change of seasons.

第7, 8図の横軸は各季節に於ける室温(平均温度)を示すものであるが昼夜に於ける室温の差は5~8°Cを生じる。恒温展開は20°Cとし温度変化は $\pm 1^\circ\text{C}$ の下で実験を行つたがRf値の変動は温度に依り著しい影響は認められなかつた。Rf値を変動せしめる因子は温度よりも更に大きく影響せしめる因子が存在するから温度のみの補正を行うことは無意義であると考える。

(5), (6)等の項に関してはFig. 5.によつて決められた展開時間より必要以上に長時間にわたり展開するときはRf値の変動は大きくなり像の長さも乱れて来る。原点への検体のつけ方(点状, 細線状)によりRf値の変動は認められなかつた。(但し1回使用量200 $\gamma$ 以下)

#### § 4. 移動率 (Rf 値)

§4-1 Rf 値の表示法に関する知見: 現在迄のRf値の表現法は原点から上昇した検体の中心迄の距離  $a$  を, 原点から展開剤が上昇した距離  $b$  で除した値  $a/b$ , 又はそれを100倍した値で表わされる。而もこの値は種々の因子のために, 同一検体を同一展開剤で展開した場合にもRf値に変動が存在する。これ等の因子として考えられるものを§3-8に既述したが, 細心の注意をして操作中の実験誤差を最小とするような状態の下で展開した場合に於てもなお且Rf値には変動が存在し, 之等の変動は他の化学実験に於て観察される実験値の変動よりもはるかに大きい。又混合色素を同一円筒内で展開した場合にRf値の変動がそれぞれの斑点について異なる。例えばFuchsin Sをブタノール+ピリジン+水で展開した場合, Rf値の大きい方の斑点(Rf=0.50副像)は小さい方の斑点(Rf=0.24主像)より変動が大きい。即ち前者は後者より約3倍に近い変動を有する(Rf=0.50の像の標準偏差は0.036であるのに対しRf=0.24の像の標準偏差は0.013である。)同時に行つた展開操作で同一濾紙上に異つた2種の展開像を得る場合, それ等のRf値を変動せしめる因子は全く同一であると考えられるにも拘らず, 展開像の1つは変動が少く他方はその何倍にも近い変動を有する事実より, Rf値の変動は外因によつて左右されると同時に内因(色素自身の性質)にも大いに左右されると考えねばならない。今迄はかような変動の存在する何回かの実験結果を算術平均値のみで表わすか, 或は変動の範囲を示すことによつて変動を表現した。例えば石炭酸でグリシンを展開したときのRf値を0.40~0.42で表わすが如き表現法であ



る4). 著者等はこれらの Rf 値を表現する方法について最近自然科学の多くの部門に導入せられ多くの貢献をなしつつある推計学のごく基礎的な事項を Rf 値の表現法に応用し、現在迄の表現法を改良することが出来たと考へる。

§ 4-2 標準偏差を附記した Rf 値の表現法： 近頃は統計数字の誤差の推定が重要な問題となつており、その数字がどの程度まで正確であるかを示しておくことが望ましい。何回かの実験より算術平均によつて Rf 値を求めることは従来と何等異なる所はないが、これに更に変動を表す値であるところの標準偏差を附記した。例えば Orange II を 3 液で展開し、出来る限り実験条件を同一に保つて得た 50 回の実験データを第 7 表の度数分布表に示す。

Table 7 : Frequency distribution table

Rf		f	u	uf	u <sup>2</sup> f	u+u <sup>2</sup>	(u+u <sup>2</sup> )f
0.65	—	1	-3	-3	9	6	6
0.66	正	4	-2	-8	16	2	8
0.67	正 —	6	-1	-6	6	0	0
0.68	正 正	9	0	(-17)	0	0	0
0.69	正 正 正	15	1	15	15	2	30
0.70	正 正	10	2	20	40	6	60
0.71	正	5	3	15	45	12	60
				(50)			
Σ		50		33	131		164

$$c=0.01, \quad X_0=0.68, \quad \sum f=50, \quad \sum uf=33, \quad \sum u^2f=131,$$

第 7 表に於て f はそれぞれの Rf 値が得られた回数である。(f は度数或は頻度と呼ぶ)  $u = (X_i - X_0)/c$  で表わされ、 $X_i$  は各回の実験結果、 $X_0$  は仮の平均で u が簡単な整数となるように c で除した。この表より真の算術平均  $\bar{X}$ 、及び標準偏差 S は次式で計算される。

$$\bar{X} = X_0 + c \frac{\sum uf}{\sum f} = 0.687$$

$$S = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 f_i}$$

計算に便利なように変形して

$$S = c \sqrt{\frac{\sum u^2 f}{\sum f} - \left(\frac{\sum uf}{\sum f}\right)^2}$$

と与えられるが  $\sum f$  の代りに  $(\sum f - 1)$  を分母に与へた方が標準偏差としてより適当な値であることが知られてゐるから結局

$$S = c \sqrt{\frac{\sum u^2 f}{\sum f - 1} - \left(\frac{\sum uf}{\sum f - 1}\right)^2} = 0.0149$$

4) 薬学： Vol. 3, No. 2, p. 117, Table 2. (1949)

となる。

又上述の度数分布表を柱状図表（ヒストグラム）となし第9図に示す。

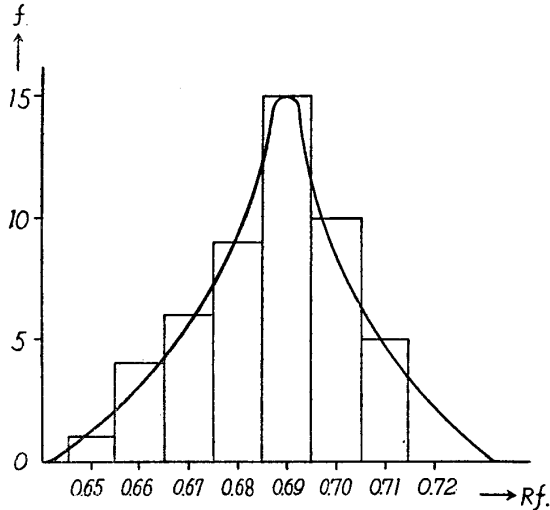


Fig. 9. Frequency curve of Rf. value.

それぞれの柱の頂点を曲線で結べば度数曲線が得られる。もし実験データを出来得る限り多くすればこの度数曲線は正規度数曲線と一致することが統計学的に証明されており、従つて Rf 値の分布が更に理想化されれば第10図に示すような正規度数曲線として与えられる。平均値  $\bar{X}$ 、及び標準偏差  $S$  なる2つの定数で定められる正規度数曲線に対し、 $\bar{X}-3S$ 、 $\bar{X}+3S$  を  $S$  の幅で6階級に分けたときの度数の百分率は第10図に示したようである。

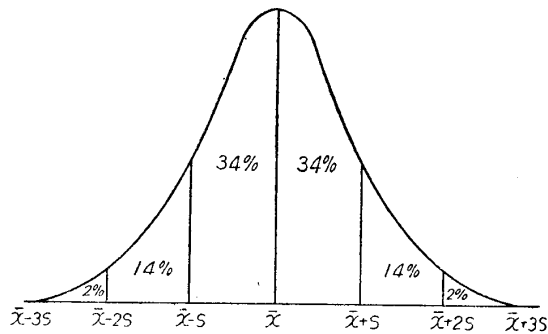


Fig. 10. Normal frequency curve  
展開剤：ブタノール+ピリジン+水，色素  
Orange II の場合のそれぞれの Rf 値は。

$$\begin{aligned}\bar{X} - 3S &= 0.642 \\ \bar{X} - 2S &= 0.657 \\ \bar{X} - S &= 0.672 \\ \bar{X} &= 0.687 \\ \bar{X} + S &= 0.702 \\ \bar{X} + 2S &= 0.717 \\ \bar{X} + 3S &= 0.732\end{aligned}$$

従つて Orange II より求められた Rf の値より  $\bar{X}$  及び  $S$  を知ればその Rf 値の分布の様子を2つの値より知ることが出来、更に新しい実験を行う場合にそれぞれの Rf 値のあらわれる確率をこれらの百分率で予測することも可能である。

## 第二編 色素の化学構造とペーパークロマトグラムの関係

## § 1. 油溶性アゾ色素の化学構造と Rf 値との関係

§ 1-1 緒言： 油溶性アゾ色素は塩基性アゾ色素及び酸性アゾ色素に大別しうる。又構成核の構造より分類すれば Beuzene-azo-benzene, Benzene-azo-naphthalene 及び Naphtalene-azo-naphthalene となる。油溶性アゾ色素中、法定食用色素として指定されているものは赤色 5 号 (Oil Red XO), 黄色 2 号 (Yellow AB), 黄色 3 号 (Yellow OB) である。この系の色素は有する助色団の数が少く、従つて色素核の構造と Rf との関係、及びアミノ基の影響、水酸基の影響等の比較が可能であるという見地からアミノ基を含む油溶性アゾ色素 11 種、及び水酸基を含むアゾ色素 13 種を合成し化学構造と Rf 値との関係を検討した。

§ 1-2 実験方法並に結果： 第一編で述べた装置を使用し上昇法で Rf 値を測定した。展開剤として第 1, 2, 3, 4 液等のブタノールを含む展開剤では Rf 値は 1.0 となるので相互の分離が不可能であるからこの系の色素は種々展開剤を検討した結果 60% 醋酸水溶液で展開した。展開時間は 18 時間である。第 1 表に塩基性アゾ色素、第 2 表に酸性アゾ色素の Rf 値を示す。以下の表に於ても同一であるが、各表第 1 欄は Rowe: Color Index の色素番号 (例 R.3.) 或は Schultz: Farbstoff Tabellen [7 Auflage] の色素番号 (例 S. 5) の何れかを示す。第 2 欄は色素名, [ ] 内は製造所名略号を示し、第 3 欄は Rf 値、第 4 欄は第一編第 4 節で説明した標準偏差を示した。尙 Rf 値及標準偏差は 25 回宛実験により得た値である。第 6 欄は展開像の色調を記し第 7 欄は副像を生じた時にその数を附記することとした。

## 製造所略号 [A, B, C 順]

[Grübler]	Dr. G. Grübler & Co. Leipzig. 製品.
[Hodogaya]	保土谷化学工業株式会社製品.
[Isekyu Shoten Ltd]	伊勢久商店製品.
[Kahlbaum]	Schering Kahlbaum A. G, Ber.
[Merk]	E. Merk Darmstadt. 製品.
[Mitsui]	三井鉱山株式会社三井染料工業所製品.
[Nissen]	日本染料製造株式会社製品.
[prd. o.]	当研究室員の合成品.
[Sugai]	合資会社菅井化学工場製品.
[Tanabe]	田辺製薬株式会社製品.
[T. S. S.]	東京食用色素株式会社製品.
[Yamato]	大和染料製品.

## 法定色素番号 (例)

(J. B# 2)	日本法定食用色素青色 2 号
(FD&C. R# 2)	(U.S.A) Dyes Permitted for Foods, Drugs and Cosmetics. R#2.
(D&C. R# 24)	(U.S.A) Dyes Permitted Only for Drugs and Cosmetics. R#24.
(Ext. D&C. R# 4)	(U.S.A) Dyes Permitted Only for Externally Applied Drugs and Cosmetics. R#4.

## 色調略号

B.	Blue.	O.	Orange.
Bl.	Black.	R.	Red.
Br.	Brown.	Scar.	Scarlet.
Dar.	Dark.	V.	Violet.
G.	Green.	Y.	Yellow.
L.	Light.		

表中——は展開中，色素像が消失したことを示す。

Table 1. Basic azo dyestuffs. (展開剤 60% HAc 液)

No.	Color name & formula	Rf. value of spot	Standard deviation of spot	Tone of spot color	Sub-spot
R. 19	Oil Yellow [prd. o] $(\text{CH}_3)_2\text{-N-C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_5$	0.84	0.011	Y, R. during development	0
R. 17	2-Aminoazotoluene-HCl [prd.o] $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-N=N-C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{-NH}_2\text{-HCl}$	0.86	0.015	Y,	0
	4(Benzeneazo)- $\alpha$ -naphthylamine [prd.o] $\text{H}_2\text{N-C}_{10}\text{H}_6\text{-N=N-C}_6\text{H}_5$	0.84	0.0094	Br, V-R during development	0
	4(o-Toluolazo)- $\alpha$ -naphthylamine [prd.o] $\text{H}_2\text{N-C}_{10}\text{H}_6\text{-N=N-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	0.86	0.010	O-Br, V-R during development	1
	4(p-Toluolazo)- $\alpha$ -naphthylamine [prd.o] $\text{H}_2\text{N-C}_{10}\text{H}_6\text{-N=N-C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$	0.78	0.012	Dar-Br, V during development	0
R. 22	Yellow AB [T.S.S] $\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{NH}_2(\beta)\text{-N=N-C}_6\text{H}_5$	0.89	0.0094	L-Y,	1
R. 61	Yellow OB [T.S.S] $\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{NH}_2(\beta)\text{-N=N-C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_3(\text{o})$	0.88	0.014	L-Y,	0
	4( $\alpha$ -naphthaenazo)- $\alpha$ -naphthylamine [prd.o] $\text{H}_2\text{N-C}_{10}\text{H}_6\text{-N=N-C}_{10}\text{H}_7$	0.73	0.020	Dar-O, Bl-V during development	0
	4( $\beta$ -naphthaenazo)- $\alpha$ -naphthylamine [prd.o] $\text{H}_2\text{N-C}_{10}\text{H}_6\text{-N=N-C}_{10}\text{H}_7$	0.66	0.014	Dar-O, V. during development	0
	1( $\alpha$ -naphthaenazo)- $\beta$ -naphthylamine [prd.o] $\text{H}_2\text{N-C}_{10}\text{H}_6\text{-N=N-C}_{10}\text{H}_7$	0.88	0.013	Y,	0
	1( $\beta$ -naphthaenazo)- $\beta$ -naphthylamine [prd.o] $\text{H}_2\text{N-C}_{10}\text{H}_6\text{-N=N-C}_{10}\text{H}_7$	0.75	0.030	Y-O, V-Br during development	0

Table 2. Acidic azo dyestuffs

No.	Color name & formula	Rf. Value of spot	Standard deviation of spot	Tone of spot Color	Sub-spot
	4 (Benzeneazo)-phenol [prd.o] $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_5$	0.83	0.019	Y	1
	4 (Benzeneazo)- $\alpha$ -naphthol [prd.o] $\text{HO-C}_{10}\text{H}_6\text{-N=N-C}_6\text{H}_5$	0.64	0.011	O-R	1
R. 38	m-Nitroaniline Orange [prd.o] $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_{10}\text{H}_6\text{OH}(\beta)$	0.58	0.019	O	0
	4 (o-Toluolazo)- $\alpha$ -naphthol [prd.o] $\text{HO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-N=N-C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$	0.55	0.014	L-Dar-R	1
	4 (p-Toluolazo)- $\alpha$ -naphthol [prd.o] $\text{HO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-N=N-C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$	0.56	0.013	L-O-R	1
R. 24	Oil Orange E [prd.o] $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-OH}(\beta)\text{-N=N-C}_6\text{H}_5$	0.59	0.016	O	0
	1-(o-Toluolazo)- $\beta$ -naphthol [prd.o] $\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{OH-N=N-C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$	0.54	0.011	O-R	0
	Orange SS [prd.o] (FD & c.o# 2) $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N=N-C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{OH}(\beta)$	0.50	0.015	O-R	0
R. 73	Oil Red XO [prd.o] (J.R# 5, FD & C.R# 32) $\text{CH}_3\text{-}(1)\text{-CH}_3\text{-}(2)\text{-C}_6\text{H}_3\text{-N=N-C}_{10}\text{H}_6\text{OH}(\beta)$	0.47	0.095	R	0
R. 81	Oil Brown D [prd.o] $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-OH}(\alpha)\text{-N=N-C}_{10}\text{H}_7(\alpha)$	0.34	0.0092	L-Br	1
	4 ( $\beta$ -naphthalenazo)- $\alpha$ -naphthol [prd.o] $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH-N=N-C}_{10}\text{H}_7$	0.23	0.012	R	0
R. 82	Naphthylamine Bordeaux [prd.o] $\text{C}_{10}\text{H}_7(\alpha)\text{-N=N-C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{OH}(\beta)$	0.42	0.012	L-V-R	0
R. 93	Sudan CB $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-OH}(\beta)\text{-N=N-C}_{10}\text{H}_7(\beta)$	0.34	0.0092	R	0

§ 1-3 油溶性色素類実験結果の考察： この系の色素の化学構造と Rf 値との関係を、(1) 核の影響、(2) 水酸基、アミノ基等の助色団の影響、(3) メチル基の影響、(4) 異性体の影響等に分けて考察する。

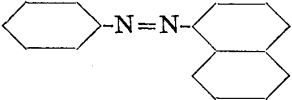
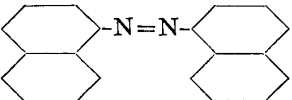
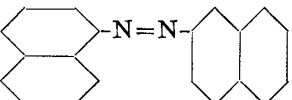
(1) 核の影響： 助色団にアミノ基水酸基を有すると否に拘はらず、Benzene-azo-Naphthalene 型の化合物より Naphthalene-azo-Naphthalene 型の色素の方が Rf 値は小さい。この系の化合物では分子増大の影響の方が助色団の影響より強いことを示す。

(2) **アミノ基水酸基の影響:** 塩基性の基であるアミノ基を有する色素類の Rf 値は酸性基である水酸基を有する色素類のそれより一般に大きくなる。之は塩基性色素の方が酸性色素より 60 %酢酸液によく溶解するためと思われる。

(3) **メチル基の影響:** メチル基の増加は Rf 値を小とする, Yellow AB と Yellow OB, 或は Oil Orange E, Orange SS, Oil Red XO 等と比較して見れば明らかである。

(4) **異性体の影響:** 例へば 4 (Benzene-azo)- $\alpha$ -naphthylamine と Yellow AB の如く アミノ基が  $\alpha$  に位ある色素類は  $\beta$  位にあるそれより Rf 値は小さい。アゾ基は  $\alpha$  位にある色素の方が  $\beta$  位にあるそれより Rf 値は大きい。〔例. 4 ( $\alpha$ -naphthalene azo)- $\beta$ -naphthylamine と 1 ( $\alpha$ -naphthalene azo)- $\beta$ -naphthylamine) 水酸基を有する色素類に就ても同様なことがいいうる。これ等の関係を総合的にまとめると第 3 表の如き結果が得られる。

Table 3: Relation between structure, radical & Rf. value

	$\beta$ -NH <sub>2</sub>	$\alpha$ -NH <sub>2</sub>	$\beta$ -OH	$\alpha$ -OH
	0.89	0.84	0.59	0.64
	0.88	0.73	0.42	0.34
	0.75	0.66	0.34	0.23

この表の結果より助色団の Rf 値に及ぼす影響の大きいものよりあげると、アミノ基、水酸基、異性体、メチル基の順序となる。

## § 2 水溶性塩基性色素の化学構造と Rf 値との関係

§ 2-1 緒言: 実験に使用した塩基性染料を化学的に分類すると (1) アゾ系色素, (2) Diphenylmethane 系色素, (3) Triphenylmethane 系色素, (4) Acridine 系色素, (5) Pyrone 系色素, (6) Azine 系色素, (7) Thiazine 系色素, (8) Thiazole 系色素等である。

§ 2-2 実験方法並に結果: 第一編に既述した装置を用い、展開剤として前述の 1-5 液等の Butanol を含む展開剤, 無水アルコール, 含水アルコール 30 %及び 60 %酢酸水溶液, 5-80 %石炭酸水, 20-80 %ピリゲン水溶液等を用い検討した結果 Butanol を含む展開剤では何れも Rf 値は 1.0 となり, 水溶液展開剤では Rf 値は小に過ぎる。種々検討した結果 20 %ピリゲン水溶液は相互の分離能もよく最も適当であるから之を用いた。展開時間は 11 時間とした。得られた結果を第 4 表に示す。

Table 4: Basic Dyestuff (展開剤 20% Pyridine)

No.	Color name & formula	Rf value of spot	Standard deviation of spot	Tone of spot color	Sub-spot
Azo-Dyestuff					
R. 60	Chrysoidin powder [Nissen] $C_6H_5-N=N-C_6H_3 \cdot NH_2$ (2) $NH_2 \cdot HCl$ (4)	0.67	0.015	Br	0
Triphenyl methane-Dyestuffs					
R. 657	Malachitgreen No. 4 [Nissen] $C_6H_5-C \begin{cases} \ll C_6H_4-N(CH_3)_2 & (4) \\ C_6H_4=N(CH_3)_2Cl & (4) \end{cases}$	0.80	0.023	G-B	fading during development
R. 662	Malachitgreen G [prd.o] $C_6H_5-C \begin{cases} \ll C_6H_4-N(C_2H_5)_2 & (4) \\ C_6H_4=N(C_2H_5)_2Cl & (4) \end{cases}$	0.50	0.042	G	1 fading during development
R. 658	Primocyanine 6 GX [Nissen] $C_6H_4Cl(2)-C \begin{cases} \ll C_6H_4-N(CH_3)_2 & (4) \\ C_6H_4=N(CH_3)_2Cl & (4) \end{cases}$	0.45	0.036	B	0
R. 664	Primocyanine BX conc [Nissen] $C_6H_3Cl_2(2,5)-C \begin{cases} \ll C_6H_3NHCH_3(4) CH_3(3) \\ C_6H_3=NCH_2Cl(4) CH_3(3) \end{cases}$	0.58	0.034	B	0
R. 677	Fuchsin f Bac [Grübler] $NH_2(4) \cdot C_6H_4-C \begin{cases} \ll C_6H_4-NH_2 & (4) \\ C_6H_4=NH_2Cl & (4) \end{cases}$	0.34	0.030	R	0
R. 680	Methyl Violet NR conc [Nissen] $CH_3 \cdot NH(4)-C_6H_4-C \begin{cases} \ll C_6H_4N(CH_3)_2 & (4) \\ C_6H_4N(CH_3)_2Cl & (4) \end{cases}$	0.45	0.032	V	0
R. 681	Crystal Violet [Ishizu] $(CH_3)_2N-C_6H_4-C \begin{cases} \ll C_6H_4N(CH_3)_2 & (4) \\ C_6H_4=N(CH_3)_2Cl & (4) \end{cases}$	0.50	0.029	B-V	0
Acridine-Dyestuff					
R. 792	Acridine Orange NS conc [Nissen] $(CH_3)_2N(7)-C_6H_3 \begin{matrix} H & Cl \\ \diagdown & / \\ N & \\ / & \diagdown \\ C & \\   & \\ C_6H_5 \end{matrix} C_6H_3N(CH_3)_2(3)$	0.18	0.0088	Y	0
Pyrone-Dyestuffs					
R. 749	Rhodamine G conc [Nissen] D & C R#19 $(C_2H_5)_2N(7)C_6H_3 \begin{matrix} O \\ \diagdown & / \\ C & \\ / & \diagdown \\ C_6H_4COOH & (2) \end{matrix} C_6H_3=N(C_2H_5)_2Cl(3)$	0.96	0.01	Scar	1

R. 752	Rhodamine 6 GCP [Nissen] $C_2H_5 \cdot NH(7) \cdot C_6H_3 \begin{matrix} O \\ \diagdown \quad \diagup \\ \langle \quad \rangle \\ \diagup \quad \diagdown \\ Cl \end{matrix} C_6H_3 = NH(C_2H_5) \\ C_6H_4 \cdot COOC_2H_5 (2)$	0.46	0.036	Scar	1
Azine-Dyestuffs					
R. 825	Neutralrot [Merk] $(CH_3)_2N(7) \cdot C_6H_3 \begin{matrix} N \\ \diagdown \quad \diagup \\ \langle \quad \rangle \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad Cl \end{matrix} C_6H_2 \cdot CH_3(2) \cdot NH_2(3)$	0.60	0.016	Dar. R	0
R. 841	Safranin OK [Nissen] $CH_3(8)NH_2(7)C_6H_2 \begin{matrix} N \\ \diagdown \quad \diagup \\ \langle \quad \rangle \\ \diagup \quad \diagdown \\ H_5C_6 \quad Cl \end{matrix} C_6H_2 \cdot CH_3(2)NH_2(3)$	0.18	0.021	R	0
Thiazine-Dyestuffs					
R. 922	Methylene Blue[Nissen] Ext. D&C, B#1 $(CH_3)_2N(7) \cdot C_6H_3 \begin{matrix} N \\ \diagdown \quad \diagup \\ \langle \quad \rangle \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \\ \diagdown \quad \diagup \\ Cl \end{matrix} C_6H_3N(CH_3)_2 (2)$	0.17	0.012	B	0
R. 926	Basic Blue GO [Nissen] $(CH_3)_2N(7)C_6H_3 \begin{matrix} N \\ \diagdown \quad \diagup \\ \langle \quad \rangle \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \\ \diagdown \quad \diagup \\ Cl \end{matrix} C_6H_3N \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \langle \quad \rangle \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_2H_5 \\ ZnCl_2 \end{matrix} (2)^+$	0.38	0.022	B	1
Thiazole-Dyestuff					
R. 815	Primoflavine 8 GOOO [Nissen] $C_6H_4 \begin{matrix} S \\ \diagdown \quad \diagup \\ \langle \quad \rangle \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \\ \diagdown \quad \diagup \\ Cl \quad CH_3 \end{matrix} C-C_6H_5N(CH_2)_2 (4)$	0.42	0.043	Y	0

§ 2-3 水溶性塩基性色素類の実験結果の考察 アゾ系色素中 Bismark brown は展開像が不明瞭で Rf 値を算出出来ないため表から除外した。Triphenyl methane 系色素を除いては各々の分類した項に 1~2 種の色素が入るのみで助色団の相違に依る Rf 値の変化について論ずることが出来なかつた。

Triphenyl methane 系色素に於て Fuchsin, Methyl Violet, Crystal Violet に於けるが如く助色団のアミノ基にメチル基の数が増加するに従い Rf 値は増加する。之はメチル基の増加が色素の塩基性の減少を来し、従つて使用した塩基性展開剤に対する溶解度の増加のため Rf 値が増大するものと考へられる。又 Pyrone 系色素の Rhodamine G のカルボキシル基をエステル化した Rhodamine 6 GCP は著しく Rf 値が小となる。又 Azine 系色素中 Neutralrot より Phenyl 基が増加した Safranin OK は Rf 値が著しく小となる。ここでも分子増大の影響が大きくあらわれている。Thiazine 系色素に於ても Triphenyl methane 系色素の場合と同様、助色団のアミノ基の炭素数が増加すれば Rf 値は大きくなる (Methylenblue と Basic Blue GO 参照)

### § 3 酸性色素の化学構造と Rf 値との関係

§ 3-1 緒言： 酸性色素は化学構造により分類すれば (1)ニトロ、ニトロソ系色素、(2)酸性アゾ色素、(3)酸性トリフェニルメタン系色素、(4)ピロン系、ヒドロオキシピラゾール系、スチルベン系、インダゴイド系色

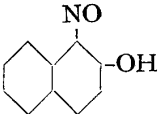
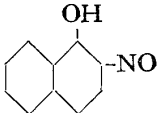
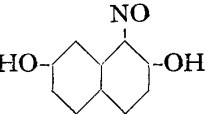
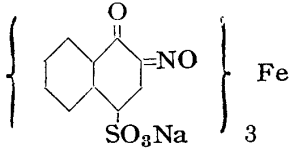
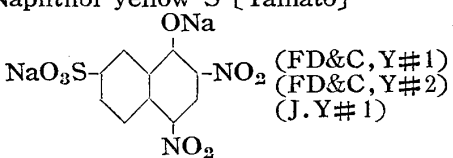
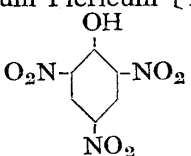


素等となる。更に色素の最も多く集る酸性アゾ色素類は更に分類して (2-A) スルホン基を含まない酸性アゾ色素 (2-B) スルホン基 1 ケを含むアゾ色素類, (2-C) スルホン基 2 ケを含むアゾ色素類, (2-D) スルホン基 3 ケ以上を含むアゾ色素類等とした。

§ 3-2 実験方法並に結果： 第一編に述べた如き装置及び第1液より第 4 液迄のブタノールを含む展開剤を用いて Rf 値を調べた。展開時間は 18 時間。

§ 3-3 (1) ニトロ, ニトロソ系色素

Table 5: Nitro, Nitroso Dyestuffs

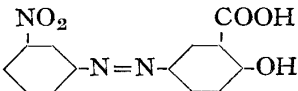
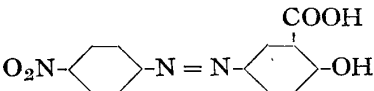
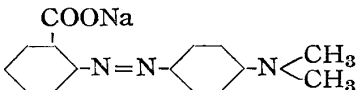
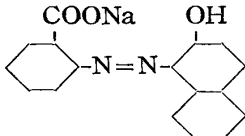
No.	Color name & formula	development	Rf value of spot	Standard deviation of spot	Tone of spot color	Sub-spot
R. 2	Fast Printing Green [prd.o] 	1	0.93	0.0070	L - G	0
		2	0.93	0.010	L - G	0
		3	0.92	0.010	G	0
		4	0.59	0.017	G	1
R. 3	Gambine R [prd.o] 	1	0.95	0.0091	Dar-G	0
		2	0.93	0.020	L - G	0
		3	0.95	0.015	Dar-Y	0
		4	0.59	0.011	Dar-Y	1
R. 4	Gambine B [prd.o] 	1	0.87	0.014	L-Y-Br	2
		2	0.86	0.012	L - O	0
		3	0.92	0.017	Dar-L-Br	0
		4	0.28	0.0075	Dar-G	2
R. 6	Naphthol Green G [prd.o] 	1	0.38	0.0080	L - G	0
		2	0.42	0.0084	L - G	0
		3	0.39	0.030	G	0
		4	0.33	0.016	G	0
R. 10	Naphthol yellow S [Yamato] 	1	0.58	0.014	Y	0
		2	0.47	0.038	Y	0
		3	0.57	0.041	Y	0
		4	0.47	0.052	Y	0
R. 7	Acidium Picricum [Tanabe] 	1	0.70	0.013	Y	0
		2	0.68	0.013	Y	0
		3	0.80	0.018	Y	0
		4	0.72	0.011	Y	0

§ 3-4 ニトロ, ニトロソ系色素の実験結果考察: ニトロソ系色素は 1, 2, 3 液で展開すると他の色素と異なり大きい Rf 値を示す. アンモニアを含む 4 液で展開すると 1, 2, 3 液の場合より著しく低い Rf 値を与えるのが特色である. スルホン基を含む色素は無機性が強くなりブタノール性溶媒で展開すると Rf 値が低くなる. 更に Naphthol Green G の如きは鉄塩であるから益々無機性が強くなり Rf 値は小となる.

### § 3-5 (2) 酸性アゾ色素類

#### (2-A) スルホン基を含まないアゾ色素

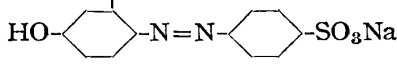
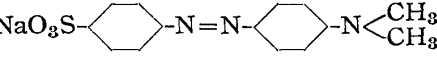
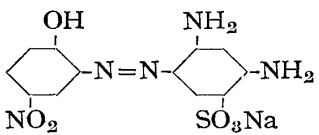
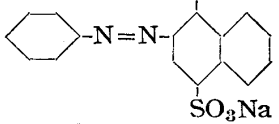
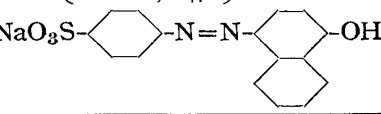
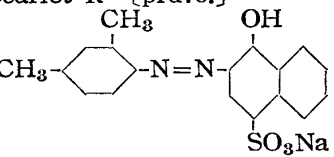
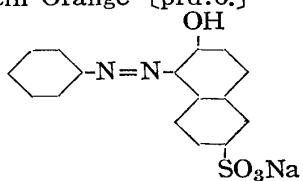
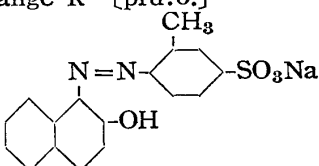
Table 6: Acidic Azo Dyes

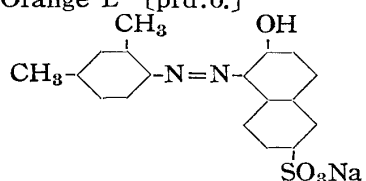
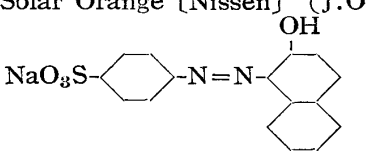
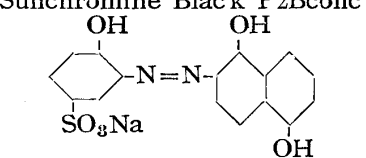
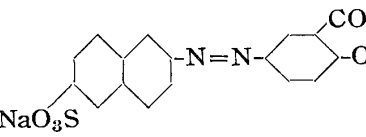
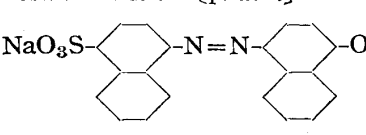
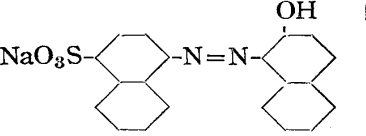
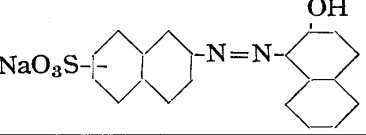
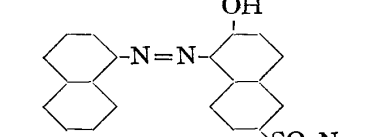
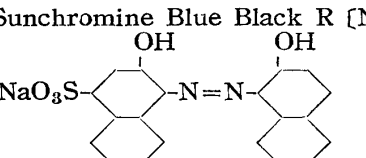
No.	Color name & formula	development	Rf value of spot	Standard deviation of spot	Tone of spot color	Sub-spot
R. 36	Sunchromine Yellow GG [Nissen] 	1	0.79	0.0091	L-Y	0
		2	0.70	0.019	L-Y	0
		3	0.79	0.016	L-Y	0
		4	0.68	0.014	L-Y	0
R. 40	Alizarin gelb R [Merk] 	1	0.77	0.021	O-Y	0
		2	0.67	0.027	L-Y	0
		3	0.80	0.018	L-Y	0
		4	0.69	0.027	L-O	0
R. 211	Methylrot [merk] 	1	0.94	0.018	L-Scar	0
		2	0.94	0.015	L-Scar	0
		3	0.66	0.013	L-Scar	0
		4	0.60	0.029	L-O	0
R. 214	Lake Red D [prd.o] (D&C, R#14,) 	1	0.91	0.012	L-R	0
		2	0.69	0.012	L-R	0
		3	0.68	0.015	L-R	0
		4	0.64	0.021	L-R	0

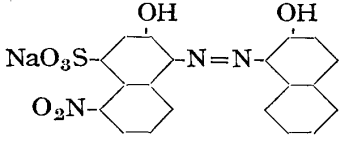
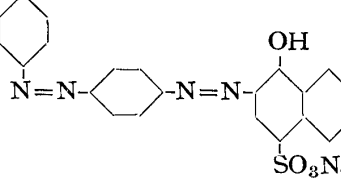
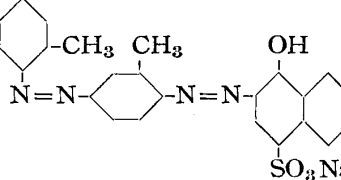
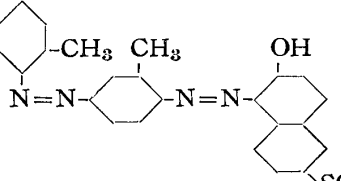
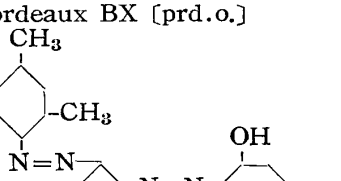
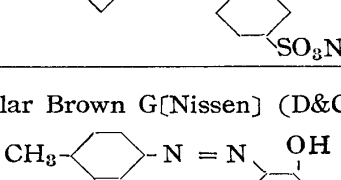
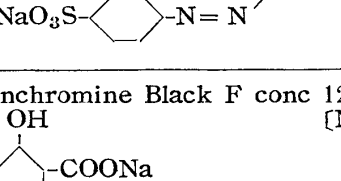
§ 3-6 スルホン基を含まないアゾ色素類の実験結果の考察: この系の色素中メチルロートのみはアミノ基とカルボキシル基を共有しており酢酸性, 中性展開剤で著しく大きな Rf 値を示し, アルカリ性展開剤では上記に比して小さい Rf 値を示す. 他の色素類は中性よりも酢酸性展開剤で Rf 値は大きい. 又 Sunchromine Yellow GG と Alizarin gelb R の如く ニトロ基の位置の相違に依る影響は少い. この系の色素は媒染性を有し  $K_2Cr_2O_7$  液を点滴すると濃色となり再展開しても色素が移動しないのが特長である.

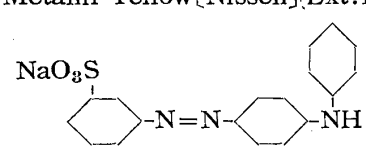
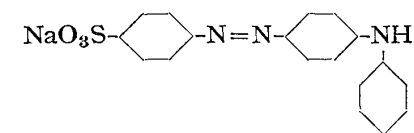
#### § 3-7 (2-A) スルホン基 1 ケを含むアゾ色素

Table 7: Acidic Azo Dyes

No.	Color name & formula	development	Rf value of spot	Standard deviation of spot	Tone of Spot color	Sub-spot
R. 148	Resorcin Yellow [prd.o.] OH HO-  -SO <sub>3</sub> Na	1	0.59	0.026	Y	2
		2	0.59	0.0091	L-Br-Y	3
		3	0.54	0.031	Y	2
		4	0.37	0.026	Y - Br	1
R. 142	Methylorange [prd.o.] NaO <sub>3</sub> S- 	1	0.64	0.014	O - Y	0
		2	0.63	0.014	O - Y	0
		3	0.72	0.035	Y	0
		4	0.69	0.015	O - Y	0
R. 98	Chrome Brown RH [Nissen] OH NH <sub>2</sub>  -NH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na	1	0.48	0.043	L - Br	1
		2	0.42	0.036	L - Br	0
		3	0.53	0.049	Br	0
		4	0.28	0.014	Y - Br	0
S. 34	Tropaeolin OOOO [prd.o.] OH  -SO <sub>3</sub> Na	1	0.78	0.028	O - R	0
		2	0.69	0.027	O - R	0
		3	0.74	0.011	R	0
		4	0.43	0.014	R	1
R. 150	Orange I [prd.o.] (J.O#1) (FD&C,O#1) NaO <sub>3</sub> S-  -OH	1	0.64	0.032	O	1
		2	0.61	0.023	O	1
		3	0.75	0.027	L - O	1
		4	0.51	0.040	O	2
R. 74	Scarlet R [prd.o.] CH <sub>3</sub> OH CH <sub>3</sub> -  -SO <sub>3</sub> Na	1	0.70	0.016	R	0
		2	0.70	0.015	R	0
		3	0.82	0.044	R	0
		4	0.74	0.016	L - R	0
R. 26	Crocein Orange [prd.o.] OH  -SO <sub>3</sub> Na	1	0.64	0.022	O	0
		2	0.62	0.026	O	0
		3	0.73	0.022	O	0
		4	0.71	0.023	O	0
R. 161	Orange R [prd.o.] CH <sub>3</sub> N=N-  -SO <sub>3</sub> Na OH	1	0.69	0.024	O - R	0
		2	0.61	0.020	O - R	0
		3	0.70	0.026	O - R	0
		4	0.71	0.019	O	0

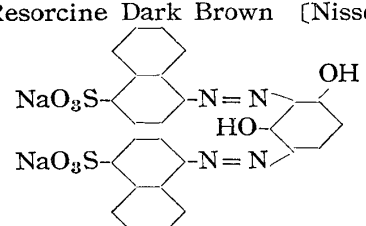
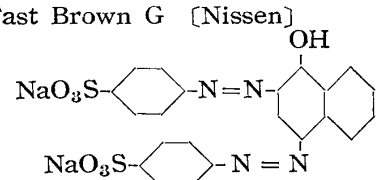
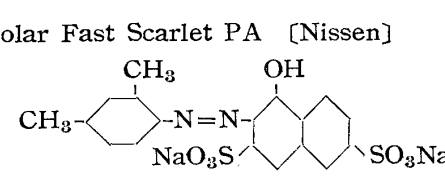
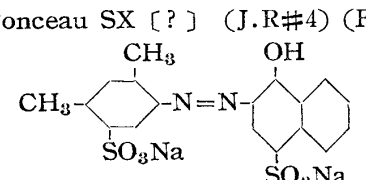
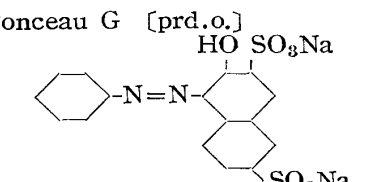
R. 78	Orange L [prd.o.] 	1	0.38	0.014	R	1
		2	0.41	0.024	R	1
		3	0.44	0.053	R	1
		4	0.44	0.037	R	1
R. 151	Solar Orange [Nissen] (J.O.#2) 	1	0.60	0.042	O	0
		2	0.60	0.032	O	0
		3	0.70	0.030	O	0
		4	0.68	0.024	O	0
R. 170	Sunchromine Black P2Bconc [Nissen] 	1	—	—	—	—
		2	—	—	—	—
		3	0.46	0.022	L-V-B	0
		4	—	—	—	—
R. 195	Sunchromine Yellow MD [Nissen] 	1	0.44	0.048	Y	0
		2	0.45	0.030	Y	0
		3	0.58	0.060	Y	0
		4	0.44	0.050	Y	0
R. 175	Acid Brown R [prd.o.] 	1	0.43	0.033	L-V	0
		2	0.30	0.019	L-Br	2
		3	0.81	0.023	Y-O	2
		4	0.56	0.055	Br	1
R. 176	Roccelline NS conc (Et. D&C, R#8) [Nissen] 	1	0.66	0.036	V-R	0
		2	0.65	0.034	R	0
		3	0.80	0.019	R	0
		4	0.72	0.029	R	0
R. 196	Silk Scarlet [Nissen] 	1	0.65	0.023	O-R	0
		2	0.64	0.021	O-R	0
		3	0.77	0.031	O-R	0
		4	0.71	0.027	O-R	0
R. 87	Fast Red BT [prd.o.] 	1	0.67	0.032	V-R	0
		2	0.65	0.021	R	0
		3	0.75	0.028	R	0
		4	0.73	0.034	R	0
R. 202	Sunchromine Blue Black R [Nissen] 	1	0.55	0.023	L-V	1
		2	0.60	0.013	L-V	1
		3	0.80	0.012	L-V	0
		4	0.52	0.028	V	1

R. 204	Sunchromine Black A [Nissen]	1	0.56	0.013	L - V	0
		2	0.58	0.011	L - V	1
		3	0.85	0.011	L - V	0
		4	0.51	0.021	L - V	0
R. 249	Cloth Red G [prd.o.]	1	0.82	0.020	V - R	0
		2	0.73	0.035	R	0
		3	0.85	0.030	R	0
		4	0.65	0.035	R	0
R. 259	Cloth Red B [prd.o.]	1	0.76	0.014	V - R	0
		2	0.75	0.012	L - R	0
		3	0.87	0.036	R	0
		4	0.66	0.019	V - R	0
R. 261	Cloth Red [prd.o.]	1	0.71	0.018	V - R	0
		2	0.70	0.020	R	0
		3	0.77	0.025	R	0
		4	0.75	0.022	R	0
R. 263	Bordeaux BX [prd.o.]	1	0.71	0.029	O - R	0
		2	0.68	0.029	R - O	0
		3	0.73	0.018	O	0
		4	0.75	0.014	O - R	0
R. 234	Solar Brown G [Nissen] (D&C.Br#1)	1	0.58	0.034	Y - Br	0
		2	0.59	0.039	Y - Br	0
		3	0.68	0.035	Y - Br	0
		4	0.55	0.028	Y - Br	0
R. 299	Sunchromine Black F conc 120% [Nissen]	1	0.47	0.026	L - B - V	0
		2	0.49	0.037	L - B - V	0
		3	0.55	0.073	V - B	0
		4	0.41	0.019	V - B	0

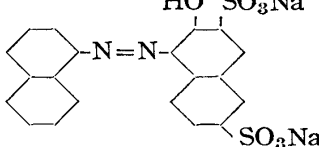
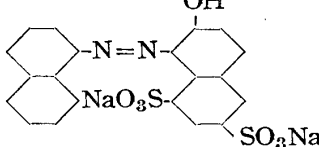
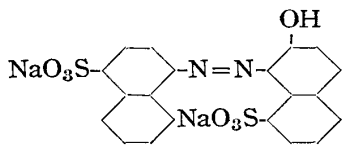
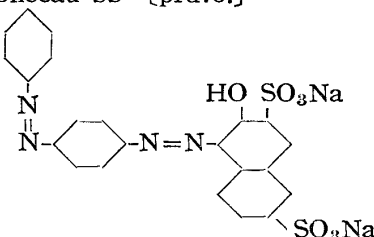
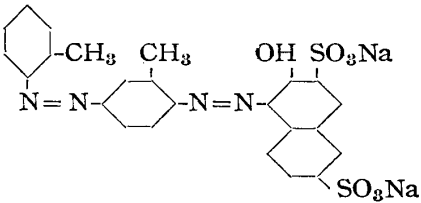
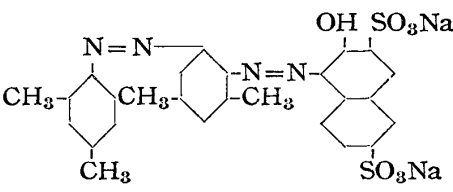
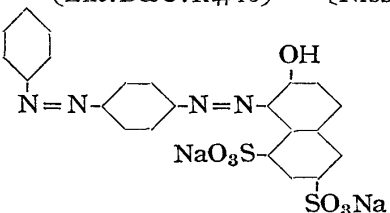
R. 138	Metanil Yellow [Nissen] (Ext. D&C, Y#1)	1	0.75	0.019	Y	0
		2	0.77	0.024	Y	0
		3	0.83	0.024	Y	0
		4	0.83	0.015	Y	0
R. 143	Solar Orange IV [Nissen]	1	0.74	0.027	Y	0
		2	0.67	0.025	Y	0
		3	0.81	0.016	Y	0
		4	0.79	0.011	Y	0

## § 3-8 (2-C) スルホン基2ケを含むアゾ色素

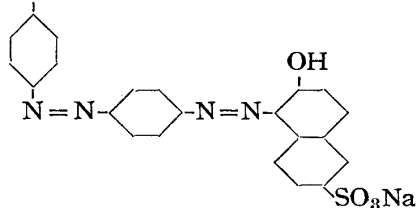
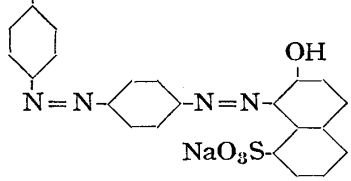
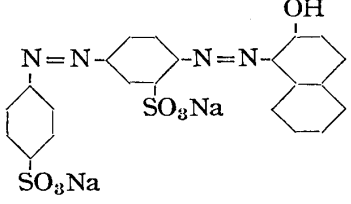
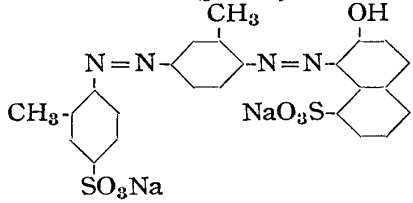
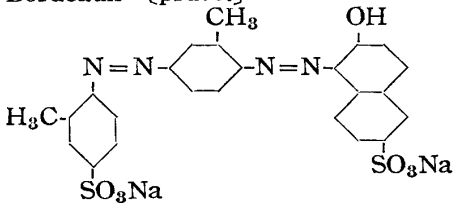
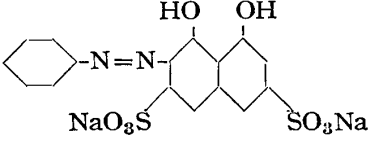
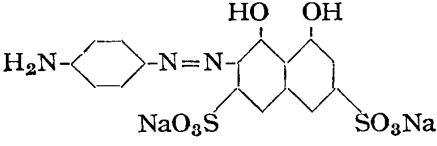
Table 8: Acidic Azo Dyestuffs

No.	Color name & formula	development	Rf value of spot	Standard deviation of spot	Tone of Spot color	Sub-spot
R. 235	Resorcine Dark Brown [Nissen]	1	—	—	—	—
		2	0.19	0.015	L-Br	1
		3	—	—	—	—
		4	0.25	0.018	L-Br	1
R. 239	Fast Brown G [Nissen]	1	0.55	0.023	L-Br	1
		2	0.49	0.019	L-Br	1
		3	0.49	0.046	L-Br	1
		4	0.47	0.011	L-Br	2
R. 77	Solar Fast Scarlet PA [Nissen]	1	0.40	0.024	R	0
		2	0.32	0.031	R	0
		3	0.48	0.042	R	0
		4	0.46	0.036	R	0
	Ponceau SX [?] (J.R#4) (FD&C R#4)	1	0.44	0.023	R	0
		2	0.39	0.030	R	0
		3	0.50	0.043	R	0
		4	0.31	0.030	R	0
R. 28	Ponceau G [prd.o.]	1	0.38	0.021	R	0
		2	0.34	0.026	R	0
		3	0.47	0.034	R	0
		4	0.43	0.028	R	0

R. 27	<p>Solar Light Orange GX [Nissen]</p>	1	0.48	0.020	O - Y	0
		2	0.39	0.035	O	0
		3	0.50	0.028	O - Y	0
		4	0.51	0.022	O	0
	<p>Sunset Yellow FCF [?] (J.Y.#5) [FD&amp;C.Y#6]</p>	1	0.39	0.032	O	0
		2	0.38	0.014	Y - O	0
		3	0.42	0.041	O	0
		4	0.43	0.041	O	0
R. 39	<p>Orange III [prd.o.]</p>	1	0.40	0.011	O	0
		2	0.31	0.022	O	0
		3	0.48	0.053	O	0
		4	0.38	0.022	O	0
R. 64	<p>Ponceau RT [prd.o.]</p>	1	0.39	0.032	R	0
		2	0.36	0.031	R	0
		3	0.46	0.035	R	0
		4	0.47	0.019	R	0
R. 79	<p>Ponceau R [Hodogaya] (J.R.#101, D&amp;C R#5)</p>	1	0.43	0.026	R	2
		2	0.40	0.035	R	1
		3	0.48	0.043	R	1
		4	0.45	0.049	R	1
R. 80	<p>Ponceau 3R [Sugai] (J.R.#1, FD&amp;C.R#1)</p>	1	0.47	0.023	R	1
		2	0.43	0.028	R	1
		3	0.47	0.052	R	0
		4	0.42	0.041	R	1
R. 216	<p>Pigment Scarlet NA [prd.o.] (Ext. D&amp;C R#2)</p>	1	0.27	0.013	R	0
		2	0.26	0.017	R	1
		3	0.41	0.036	R	1
		4	0.30	0.017	O - R	0
R. 179	<p>Solar Rubin extra (Ext. D&amp;C. R#10) [Nissen]</p>	1	0.52	0.012	R	0
		2	0.44	0.039	V - R	0
		3	0.49	0.045	R	0
		4	0.24	0.017	V - R	0

R. 88	Acid Bordeaux [prd.o.] HO SO <sub>3</sub> Na	1	0.43	0.017	R - V	0
		2	0.40	0.033	R - V	0
		3	0.49	0.033	R - V	0
		4	0.42	0.049	R - V	0
R. 89	Ponceau 6R [prd.o.] OH	1	0.45	0.015	V - R	0
		2	0.39	0.027	V	0
		3	0.48	0.044	V - R	0
		4	0.42	0.039	V - R	0
R. 183	Solar Scarlet 3XN [Nissen] OH	1	0.21	0.017	R	2
		2	0.23	0.013	R	2
		3	0.36	0.031	R	2
		4	0.29	0.012	R	1
R. 253	Ponceau SS [prd.o.] HO SO <sub>3</sub> Na	1	0.50	0.015	L - R	0
		2	0.45	0.022	L - V	0
		3	0.50	0.051	R	0
		4	0.48	0.0064	L - R	0
R. 262	Chrome cloth Red B [prd.o.] CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> OH SO <sub>3</sub> Na	1	0.51	0.024	V - R	0
		2	0.44	0.036	R	0
		3	0.50	0.023	V - R	0
		4	0.60	0.0086	V - R	0
R. 264	Union Fast Claret [prd.o.] OH SO <sub>3</sub> Na	1	0.48	0.020	R	1
		2	0.42	0.028	R	1
		3	0.46	0.040	R	0
		4	0.56	0.0087	R	1
R. 252	Brilliant Scarlet R double conc (Ext. D&C. R#13) [Nissen] OH	1	0.49	0.043	R	0
		2	0.49	0.059	R	0
		3	0.58	0.042	R	0
		4	0.59	0.013	R	0



R. 276	Fast Scarlet B [prd.o.] SO <sub>3</sub> Na	1	0.41	0.035	R	2
		2	0.34	0.054	R	2
		3	0.49	0.051	R	2
		4	0.54	0.0094	R	2
R. 277	Crocein Scarlet [prd.o.] SO <sub>3</sub> Na	1	0.42	0.040	R	3
		2	0.39	0.027	R	3
		3	0.43	0.057	R	2
		4	0.42	0.064	R	3
R. 280	Crocein Scarlet 5R [prd.o.] OH	1	0.47	0.042	R	1
		2	0.44	0.050	R	1
		3	0.48	0.063	R	1
		4	0.49	0.065	R	1
R. 286	Ponceau 6RB [prd.o.] CH <sub>3</sub>	1	0.43	0.037	R	3
		2	0.41	0.033	R	0
		3	0.48	0.038	R	2
		4	0.43	0.064	R	1
R. 285	Bordeaux [prd.o.] CH <sub>3</sub>	1	0.45	0.027	R	2
		2	0.40	0.033	R	0
		3	0.48	0.052	R	2
		4	0.42	0.058	R	1
R. 29	Chromotrope Blue 2R [prd.o.] HO OH	1	0.39	0.015	V - R	0
		2	0.31	0.027	V - R	0
		3	0.45	0.022	R	1
		4	0.18	0.013	V - R	0
R. 53	Coomasie Violet AV [prd.o.] HO OH	1	0.069	0.0057	V	0
		2	0.14	0.0068	V	0
		3	0.28	0.030	V	0
		4	0.050	0.0079	V	0

R. 45	Chromotrope 2B [prd.o.] 	1	0.29	0.013	V - R	0
		2	0.28	0.0064	V - R	0
		3	0.39	0.050	R	0
		4	0.10	0.011	R	1
R. 90	Chromotrope 10B [prd.o.] 	1	0.46	0.027	V	0
		2	0.46	0.037	V	0
		3	0.45	0.038	V	0
		4	0.31	0.054	V	0
R. 30	Solar Fast Red 3G [Nissen] (D&c. R#33) 	1	0.092	0.0069	V - R	1
		2	0.18	0.011	V - R	1
		3	0.36	0.032	V - R	1
		4	0.23	0.023	V - R	2
R. 57	Solar Fast Red 6B [Nissen] (Ext. D&c. R#1) 	1	0.27	0.018	R	0
		2	0.28	0.0090	R	0
		3	0.41	0.051	R	0
		4	0.37	0.012	R	0
R. 243	Naphtol Blue Black [prd.o.] 	1	0.27	0.0085	V - B	2
		2	0.30	0.011	B	1
		3	0.50	0.038	B	0
		4	0.35	0.013	B	0
R. 99	Sunchromine Green LG [Nissen] 	1	0.084	0.0064	V	0
		2	0.080	0.011	V	0
		3	0.25	0.023	V	1
		4	0.087	0.0094	V	1
R. 241	Solar Black P4B conc [Nissen] 	1	0.25	0.012	B	3
		2	0.27	0.013	B	3
		3	—	—	—	—
		4	0.36	0.011	B	1
R. 246	Solar Blue Black extra conc [Nissen] (D&c. Bl. #1) 	1	0.29	0.010	L - B	0
		2	0.32	0.011	L - B	0
		3	0.51	0.048	L - B	0
		4	0.39	0.017	L - B	0

R. 288	<p>Solar Cyanine GR extra [Nissen]</p>	1	0.64	0.030	Bl - V	0
		2	0.62	0.036	Bl - V	0
		3	0.72	0.022	Bl - V	0
		4	0.74	0.021	L - V	0
R. 289	<p>Solar Cyanine 5R extra [Nissen]</p>	1	0.66	0.031	Bl - V	0
		2	0.62	0.0059	Bl - V	0
		3	0.72	0.028	B - V	0
		4	0.71	0.038	B - V	0
R. 307	<p>Solar Fast Black 8BX [Nissen] (Ext. D&amp;c. Bl#1)</p>	1	0.68	0.020	Bl - V	0
		2	0.65	0.024	Bl - V	0
		3	0.78	0.026	—	—
		4	0.73	0.026	B	0
I. 53	<p>Nippon Fast Violet BB conc [Nissen]</p>	1	0.13	0.0086	V	0
		2	0.15	0.013	V	0
		3	0.48	0.043	V	0
		4	0.25	0.016	V	0

§ 3-9 (2-D) スルホン基 3 ケ以上を含むアゾ色素類

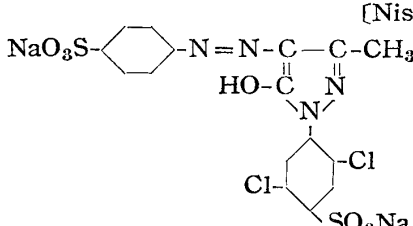
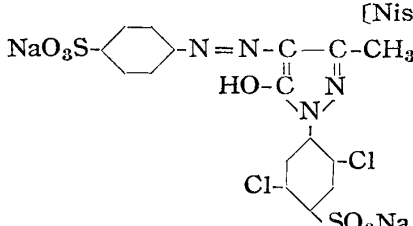
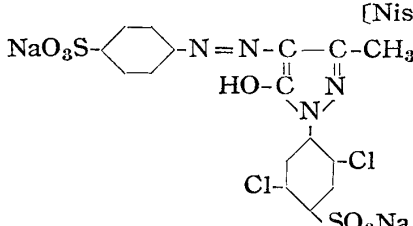
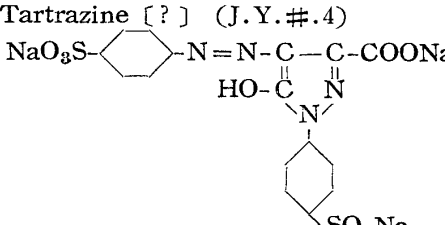
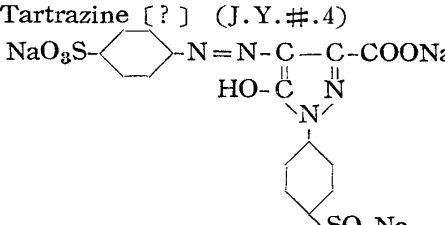
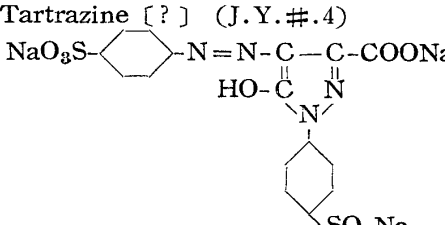
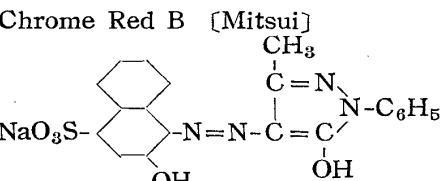
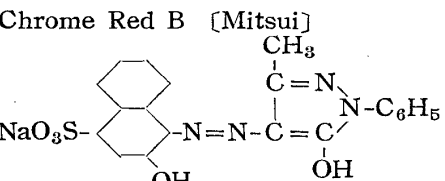
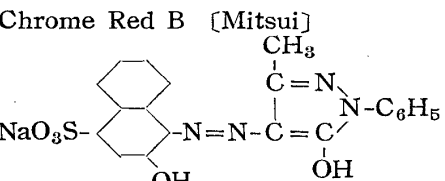
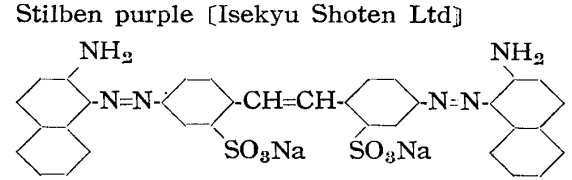
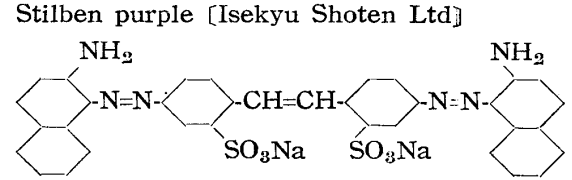
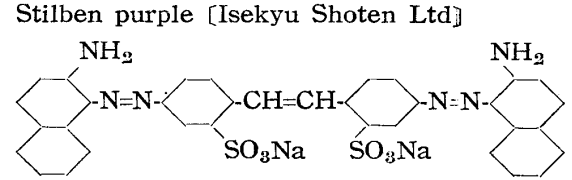
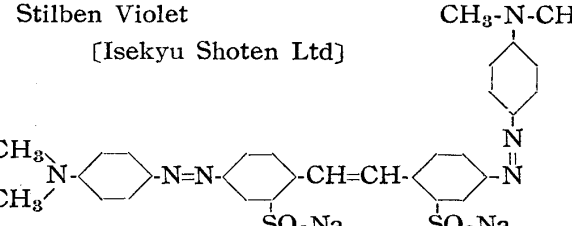
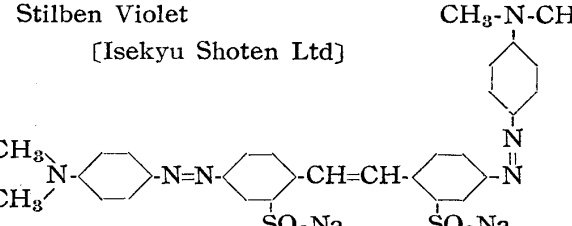
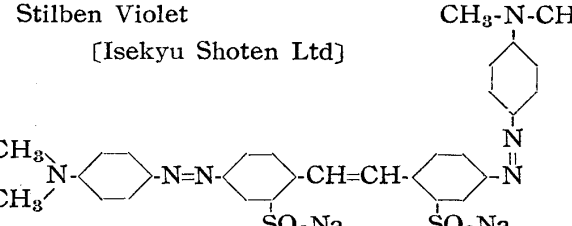
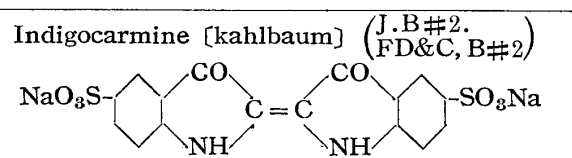
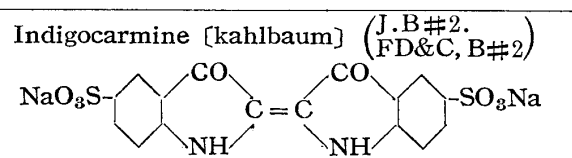
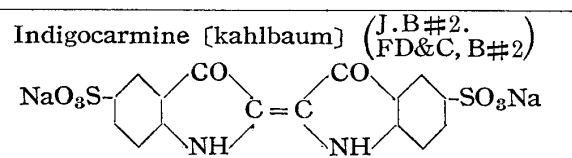
Table 9: Acidic Azo Dyestuffs

No.	Color name & formula	develop ment	Rf value of spot	Standard deviation of spot	Tone of Spot color	Sub-spot
	<p>Sulfanilic acid →R acid [prd.o.] HO SO<sub>3</sub>Na</p>	1	0.57	0.037	O	0
		2	0.28	0.013	O	0
		3	0.26	0.012	O	0
		4	0.18	0.013	O	0
	<p>Sulfanilic acid →G acid [prd.o.] OH</p>	1	0.12	0.0041	Y	1
		2	0.18	0.010	O - Y	3
		3	0.27	0.010	O - Y	2
		4	0.21	0.0091	O	3

R. 184	<p>Amaranth [Hodogaya] (FD&amp;C.R#2.J.R#2)</p>	1	0.063	0.0047	V - R	1
		2	0.16	0.0098	V - R	1
		3	0.28	0.016	V - R	1
		4	0.26	0.017	V - R	1
R. 185	<p>Neucoccine [Hodogaya] (J.R#102)</p>	1	0.21	0.0095	R	0
		2	0.23	0.011	R	0
		3	0.33	0.033	R	0
		4	0.28	0.011	R	0
R. 188	<p>Chromotrope 8B [prd.o.]</p>	1	0.14	0.0079	V	0
		2	0.19	0.010	V	0
		3	0.32	0.028	V - R	1
		4	0.094	0.0070	V	0
R. 254	<p>Ponceau 5R [prd.o.]</p>	1	0.32	0.015	R	2
		2	0.31	0.011	R	2
		3	0.48	0.026	R	2
		4	0.35	0.0091	R	0
	<p>O-Aminoazotoluene → β-Naphthol trisulfonic acid sodium salt [prd.o.]</p>	1	0.48	0.012	R	0
		2	0.48	0.023	R	0
		3	0.53	0.032	R	0
		4	0.48	0.026	R	0
	<p>Sulfanilic acid → β-Naphthol trisulfonic acid sodium salt [prd.o.]</p>	1	0.020	0.0020	O	0
		2	0.036	0.0057	O	1
		3	0.17	0.014	O	0
		4	0.052	0.011	O	1
R. 186	<p>Scarlet 6R [prd.o.]</p>	1	0.020	0.0027	R	3
		2	0.061	0.0060	R	3
		3	0.17	0.013	R	3
		4	0.067	0.0074	R	3

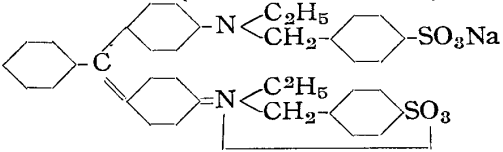
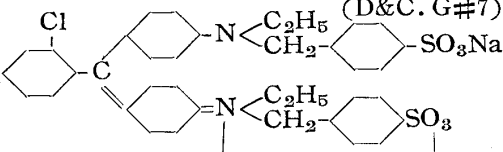
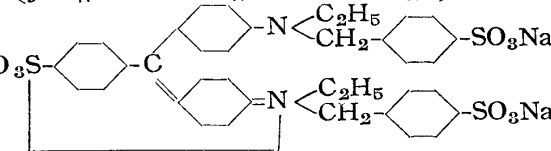
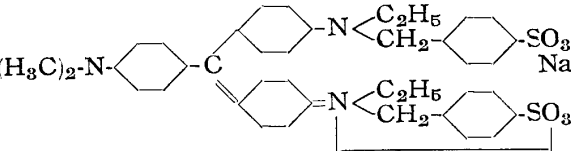
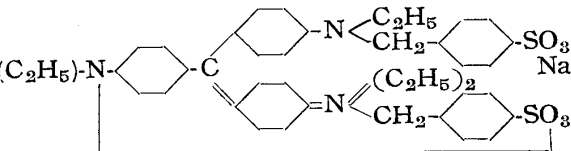
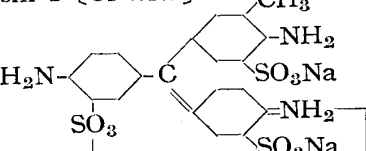
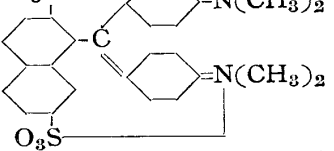
## (2-E) ヒドロオキシピラゾール, スチルベン, インヂゴ系色素

Table 10: Hydroxy-pyrazol, Stilben, Indigoid Dyestuffs

(a) Hydroxy-pyrazol Dyestuffs						
No.	Color name & formula	develop ment	Rf value of spot	Standard deviation of spot	Tone of Spot color	Sub- spot
R. 639	Solar Milling Yellow HR double conc [Nissen]	1	0.94	0.016	Y	0
		2	0.91	0.027	Y	0
		3	0.90	0.020	Y	0
		4	0.74	0.0097	Y	0
R. 640	Tartrazine [?] (J.Y.#.4)	1	0.073	0.0074	Y	0
		2	0.13	0.015	Y	0
		3	0.19	0.019	Y	0
		4	0.17	0.012	Y	0
R. 652	Chrome Red B [Mitsui]	1	0.50	0.022	L-Br	0
		2	0.43	0.031	L-Br	0
		3	0.72	0.021	L-Br	0
		4	0.42	0.020	L-Br	0
(b) Stilben Dyestuffs						
	Stilben purple [Isekyu Shoten Ltd]	1	0.46	0.015	L-Br	0
		2	0.53	0.015	L-Br	1
		3	0.67	0.020	L-Br	0
		4	0.44	0.025	L-Br	0
	Stilben Violet [Isekyu Shoten Ltd]	1	0.19	0.0089	L-Br	0
		2	0.23	0.0065	L-Br	0
		3	0.45	0.041	L-Br	0
		4	0.26	0.013	L-Br	0
(c) Indigoid Dyestuff						
R.1180	Indigocarmine [kahlbaum] (J.B#2. FD&C, B#2)	1	0.10	0.0048	Bl	0
		2	0.19	0.0087	Bl	0
		3	0.34	0.016	Bl	1
		4	0.20	0.010	Bl	0

## § 3-10 酸性トリフェニルメタン系色素類

Table 11: Acidic Triphenylmethane dyestuffs

No.	Color name & formula	develop- ment	Rf value of spot	Standard deviation of spot	Tone of Spot color	Sub- spot
R. 666	Guinea Green [Hodogaya] (FD&C. G#1, J. G#1) 	1	0.66	0.023	G	0
		2	0.61	0.036	G	0
		3	0.65	0.029	G	0
		4	0.70	0.032	G	0
R. 667	Brilliant Milling Green NS [Nissen] (D&C. G#7) 	1	0.63	0.012	G - B	0
		2	0.63	0.016	G - B	0
		3	0.62	0.040	G	0
		4	0.67	0.023	G	0
R. 670	Light Green CF Yellowish [prd.o.] (J. G#2, D&C. G#4, FD&C. G#2) 	1	0.48	0.013	G	2
		2	0.54	0.020	G	1
		3	0.51	0.020	G	0
		4	0.49	0.011	G	1
R. 697	Wool Violet 5 BW [prd.o.] (D&C. V#1) 	1	0.61	0.0067	V	0
		2	0.61	0.013	V	1
		3	0.58	0.027	V	1
		4	0.63	0.018	V	0
R. 698	Acid Violet 5 BN [prd.o.] 	1	0.71	0.020	V	2
		2	0.69	0.0091	V	0
		3	0.67	0.016	V	0
		4	0.74	0.021	V	0
R. 692	Ftchsin S [Grübler] 	1	0.26	0.011	V-R	3
		2	0.23	0.012	V-R	2
		3	0.50	0.036	R	2
		4	0.14	0.012	R	2
R. 735	Solar Brilliant Green J [Nissen] 	1	0.60	0.015	G-B	0
		2	0.60	0.020	G	0
		3	0.54	0.035	G	0
		4	0.60	0.038	G	0

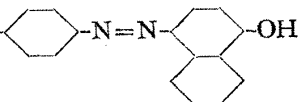
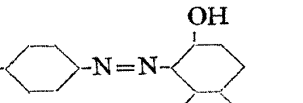
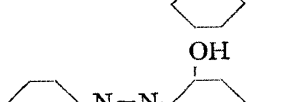
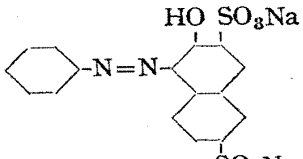
§ 3-11 スルホン基を含む酸性色素類の実験結果総合的考察

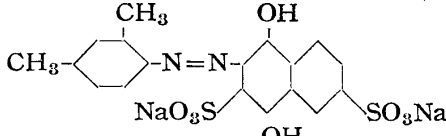
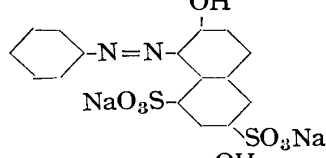
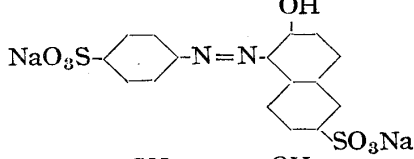
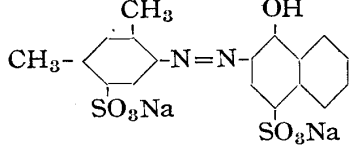
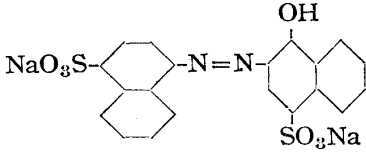
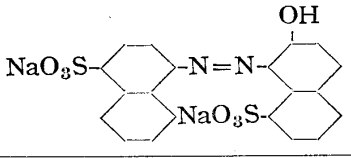
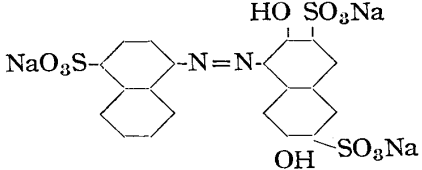
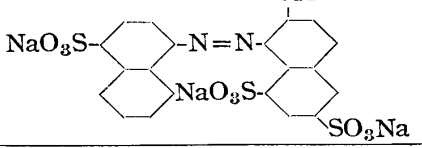
アゾ色素類は助色団としてメチル基, 水酸基, スルホン基, カルボキシル基, ニトロ基, アミノ基, アセチルアミノ基等を有する. 之等助色団が各液性で展開したとき Rf 値に及ぼす影響を検討する.

(1) スルホン基の影響: (a) ブタノール展開剤を用いた場合 スルホン基を有する色素は概して中性展開剤よりも酢酸性展開剤の方が Rf 値が大きい. 之は酸性で遊離するためにブタノールに対する溶解度が増し Rf 値が大きくなるのであらう. 但し H 酸をカップリングした色素 — Solar Fast Red 3G, 6B, Naphthol Blue Black, Sunchromin Green LG, 及びクロモトローブ酸をカップリングし他にアミノ基を有する Coomasie Violet AV, 及びスルホン基 4ヶを有する Scarlet 6 R 等は酸性に於て中性像より Rf 値が小である. 又スルホン基数が増加するに従い無機性が増加するから Rf 値は小さくなる. 之は構造の類似したスルホン基 1 個を有する Crocein Orange, 2 個を有する Ponceau G, 3 個を有する Sulfanilic acid → G 酸等の色素で証明される. 又ピリジン含有展開剤では中性及びアンモニア性展開剤よりも Rf 値は大きい. 之はピリジンに依り溶解度が増加する為であらう. 又クロモトローブ酸をカップリングした色素は概してアンモニア性展開剤では中性, ピリジン性展開剤より Rf 値は小さい. スルホン基の位置の影響 (異性体の影響) はあまり大きくない. 例えば Metanil Yellow と Solar Orange IV を比較すれば酢酸性で展開するときの外 2, 3, 4 液に於て後者が小さくなっているが大差はない. 又 Acid Bordeaux と Ponceau 6 R, Amaranth と Neucoccine 等の場合も上記同様 Rf 値に大した変化はない.

(b) 水性展開剤を用いた場合 第 12 表記載の如き酸性アゾ色素を 3N-HCl, N-HAc, 中性, N-Pyridine, N-NH<sub>3</sub> 等の水溶液を用い展開した結果を下記に示す.

Table 12: Acidic Azo Dyestuffs

SO <sub>3</sub> Na	Color name	formula	development	3N-HCl	N-HAC	H <sub>2</sub> O	N-Pyridin	N-NH <sub>3</sub>
1	Orange I	NaO <sub>3</sub> S- 		0.06	0.14	0.39	0.81	0.53
	Orange II	NaO <sub>3</sub> S- 		0.05	0.14	0.39	0.80	0.39
	Fast Red S	NaO <sub>3</sub> S- 		0.00	0.00	0.09	0.49	0.06
	Acid Orange R			0.10	0.42	0.87	0.93	0.74

2	Solar Fast Scarlet PA		0.04	0.22	0.68	0.90	0.51
	Orange G		0.44	0.73	0.91	0.97	0.88
	Sunset Yellow FCF		0.16	0.41	0.91	0.95	0.77
	Ponceau SX		0.02	0.25	0.70	0.92	0.73
	Azo Rubin extra		0.02	0.11	0.73	0.92	0.61
	Acid Scarlet C		0.18	—	0.89	0.94	0.88
3	Amaranth		0.00	0.33	0.85	0.96	0.72
	Neucoccine		0.17	—	0.91	0.95	0.87

ブタノールを主剤とした展開剤を用いたときと全く逆でスルホン基の増加するに従い Rf 値は大きくなる。3 N-HCl の如き強酸性では色素のスルホン酸塩は遊離酸となり溶解度を減少しスルホン基数の如何に拘らず Rf 値は 0 に近い。N-HAc 等の弱酸性ではイオン状色素が残る為であらうか Rf 値はやや大となる。ピリジン溶液の場合は中性の Rf 値に比し大きく、N-NH<sub>3</sub> 溶液を用いて展開した場合は中性の場合に比し小さい Rf 値が得られている。之は恐らくアンモニウム塩となり少しく溶解度が減少する為であらう。一般的に水溶液展開剤の場合は有機溶媒を含む展開剤の場合と異り液性の相異によつて Rf 値の大小の著しく現われるから一種の色素の確認には好都合であるが、スルホン基数の相異、或は異種色素は有機溶媒を含む展開剤に比して異動が少い。故に色素相互の分離は有機溶媒を用いて展開した方がよい。

(c) 有機溶媒を含む展開剤の酸性或はアルカリ性の強弱に依る Rf 値の変化 第 5 表 ~ 第 10 表迄に使用した 2~4 液の展開剤の組成はブタノール 6V + アルコール 2V に  $\frac{N}{2}$  HAc 或は N/2NH<sub>3</sub> が 3V、或はブタノール



6V+ピリジン 3V+水 4Vの溶液を用いた。ここで3Vの N/2-HAc, N/2-NH<sub>3</sub> 又はピリジンの代りに第13表の如く, 5 N-HAc, 10 N-HAc, N/100 NH<sub>3</sub>, N/10 NH<sub>3</sub>, N-NH<sub>3</sub>, 10 N-NH<sub>3</sub>, ピリジン含有展開剤にはブタノール1Vに対し 5.5-N ピリジン, 10 N-ピリジン, 純ピリジンの夫々 1 Vを加えた種々の溶媒で第12表に選んだと同じアゾ色素類を展開し液性の変化に依る Rf 値の変化を検討した。

Table 13: Acidic Azo Dyestuffs.

Sul-fon	development. Color name	Butanol + Alcohol + $\frac{N}{2}$ , or 5N, or 10N, HAC (6+2+3)	Butanol + 5.5N, or 10N, or abs. Pyridin (1+1)	Butanol + Alcohol + $\frac{N}{100}$ , or $\frac{N}{10}$ , or N, or 10N, NH <sub>3</sub> (6+2+3)
		$\frac{N}{2}$ -, 5N-, 10N-,	5.5N-, 10N-, abs-,	$\frac{N}{100}$ -, $\frac{N}{10}$ -, N-, 10N-,
1	Orange I	0.65 0.59 0.53	0.66 0.64 0.00	0.60 0.58 0.49 0.47
	Orange II	0.66 0.63 0.59	0.69 0.63 0.00	0.58 0.59 0.61 0.68
	Fast Red S	0.64 0.63 0.62	0.70 0.72 0.00	0.60 0.66 0.66 0.73
2	Acid Orange R	0.38 0.09 0.02	0.34 0.07 0.00	0.28 0.40 0.29 0.26
	Solar Fast Scarlet PA	0.41 0.11 0.05	0.38 0.08 0.00	0.24 0.45 0.36 0.20
	Orange G	0.46 0.21 0.09	0.43 0.17 0.00	0.29 0.52 0.24 0.24
	Sunset Yellow FCF	0.39 0.09 0.03	0.47 0.06 0.00	0.33 0.45 0.40 0.30
	Ponceau SX	0.43 0.16 0.06	0.50 0.17 0.00	0.28 0.26 0.08 0.04
	Azo Rubin extra	0.50 0.18 0.06	0.37 0.16 0.00	0.30 0.23 0.11 0.03
Acid Scarlet C	0.18 0.00 0.00	0.32 0.00 0.00	0.23 0.23 0.17 0.12	
3	Amaranth	0.06 0.00 0.00	0.22 0.00 0.00	0.17 0.20 0.14 0.05
	Neucoccine	0.18 0.00 0.00	0.33 0.00 0.00	0.23 0.27 0.14 0.13

N/2-HAc を含むブタノール液の場合は Rf 値が中性ブタノール展開剤 (ブタノール+アルコール+水) で得た Rf 値より一般にやや大きくなり, 5 N-HAc, 10 N-HAc と濃度が増加するに従い Rf 値は小さくなる。これは酢酸の濃度が増加すれば有機溶媒としての性質を帯びてくるためにスルホン基を有するような無機性を帯びた色素の Rf 値が減少するものと考えられる。スルホン基数が 1, 2, 3 個と増すに従ひ Rf 値は酢酸濃度の増加と共に減少する。

ピリジンを含むブタノール展開剤の場合も酢酸の場合と同様に濃度が増加するに従ひ Rf 値は減少する。水を含まないブタノール+ピリジン溶液は全く色素を移動せしめない。

アンモニアを含むブタノール展開剤は中性ブタノール展開剤の場合に比し Rf 値は小さくアンモニアの濃度が  $\frac{N}{10}$ -NH<sub>3</sub> のとき大きく更にアンモニアの濃度が増せば Rf 値は減少する。但し Orange II 及び Fast Red S はアンモニア濃度増加と共に Rf 値は増加の一途をたどる。又スルホン基増加と共に Rf 値が減少する。

(d) 水溶液展開剤の酸性或はアルカリ性の強弱による Rf 値の変化 展開剤として第 14 表に示すが如き HCl, HAc, ピリジン, アンモニア等の水溶液の種々の濃度で展開した結果を示す。

Table 14: Acidic Azo Dyestuffs.

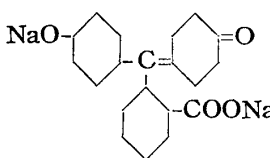
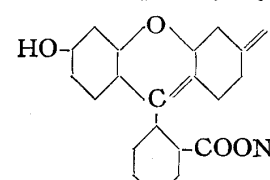
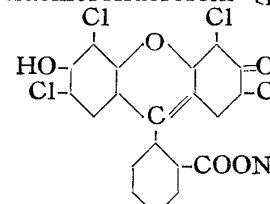
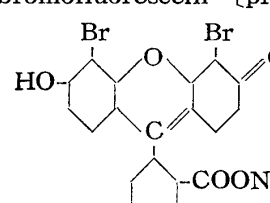
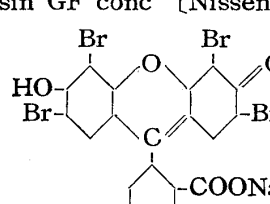
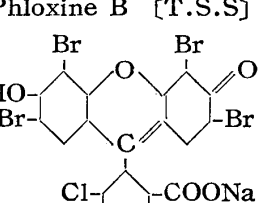
Sulfon	development	HCl				HAc				H <sub>2</sub> O	Salt		Pyridine			NH <sub>4</sub> OH			
	concentration	3N-	4N-	5N-	6N-	$\frac{N}{100}$	$\frac{N}{10}$	N-	10N-		1% NaCl	5% NH <sub>4</sub> Cl	$\frac{N}{10}$	N-	10N-	$\frac{N}{100}$	$\frac{N}{10}$	N-	10N-
1	Orange I	0.06	0.07	0.10	0.09	0.12	0.11	0.14	0.76	0.39	0.07	0.03	0.50	0.81	0.98	0.16	0.17	0.53	0.89
	Orange II	0.05	0.06	0.09	0.09	0.12	0.12	0.14	0.83	0.39	0.07	0.03	0.49	0.80	0.98	0.14	0.12	0.39	0.87
	Fast Red S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.59	0.09	0.00	0.00	0.12	0.49	0.58	0.00	0.00	0.06	0.58
2	Acid Orange R	0.10	0.10	0.11	/	0.61	0.39	0.42	0.69	0.87	0.24	0.07	0.96	0.93	0.95	0.54	0.38	0.74	0.86
	Solar Fast Scarlet PA	0.04	0.04	0.04	0.03	0.22	0.21	0.22	0.60	0.68	0.09	0.03	0.84	0.90	0.98	0.28	0.20	0.51	0.87
	Orange G	0.44	0.47	0.48	0.46	0.87	0.72	0.73	0.85	0.91	0.63	0.39	0.92	0.97	0.98	0.88	0.75	0.88	0.91
	Sunset Yellow FCF	0.16	0.18	0.21	0.21	0.45	0.40	0.41	0.82	0.91	0.25	0.10	0.91	0.95	0.96	0.51	0.36	0.77	0.88
	Ponceau SX	0.02	0.02	0.02	0.03	0.21	0.25	0.25	0.56	0.70	0.10	0.02	0.86	0.92	0.97	0.37	0.36	0.73	0.83
	Azo Rubin extra	0.02	0.02	0.02	0.02	0.15	0.14	0.11	0.45	0.73	0.06	0.02	0.82	0.92	0.99	0.27	0.18	0.61	0.90
	Acid Scarlet C	0.18	0.18	0.18	0.03	0.86	0.74	/	/	0.89	0.42	0.15	0.95	0.94	0.97	0.81	0.65	0.88	0.92
3	Amaranth	0.00	0.00	0.00	0.00	0.41	0.31	0.33	0.39	0.85	0.12	0.02	0.90	0.96	0.96	0.48	0.27	0.72	0.85
	Neucoccine	0.17	0.19	0.19	0.17	0.88	0.58	/	/	0.91	0.45	0.16	0.93	0.95	0.93	0.82	0.64	0.87	0.88

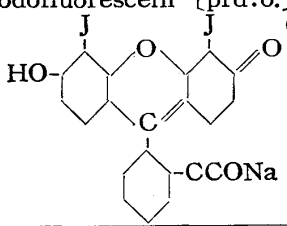
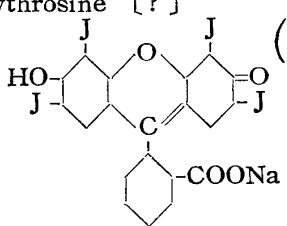
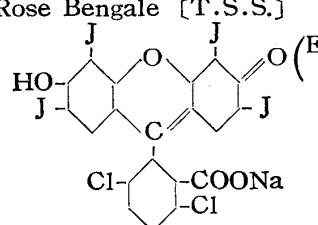
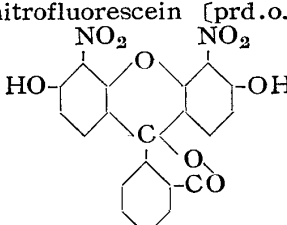
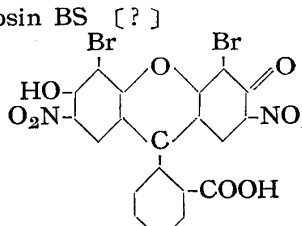
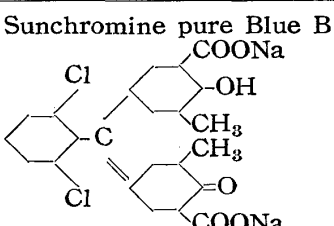
塩酸溶液を展開剤としたとき濃度増加に依る Rf の変化は殆んどなく Rf 値は何れも 0.2 以下である。酢酸溶液を展開剤としたときは N-HAc 以下では酸の濃度が増加するに従い塩酸の場合の如く Rf 値は小さくなるが N-HAc 以上の濃度に於ては酸の濃度の増加と共に Rf 値は大となる。この現象は酢酸の濃度が著しく大となれば酸としての性質よりも有機溶媒としての性質が強くなる為であらう。ピリジン水溶液の場合もピリジン濃度の増加と共に Rf 値は大きくなる。これはブタノールを含むピリジン液の場合と反対である。アンモニア水溶液の場合は酢酸を用いたときと類似し  $\frac{N}{10}$ -NH<sub>3</sub> を用いたとき Rf 値は最小値を示し、以後アンモニアの濃度増加と共に Rf 値は大きくなる。

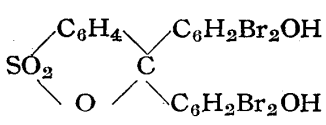
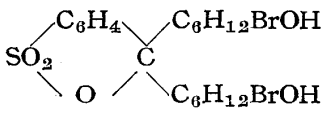
・ § 3-11 (2) 酸性トリフェニルメタン系色素: 酸性アゾ色素の場合と同様にスルホン基の影響が強大でスルホン基数が増加すれば Rf 値は小となる。(例 Guinea Green と Light Green CF) ハロゲン等の影響は少ないが, Brilliant Milling Green は Guinea Green に比し幾分 Rf 値が小さいようである。Wool Violet 5 BW の如く Guinea Green に比し、ジメチルアミノ基 1 個を増すと Rf 値は少くなり、Acid Violet 5 BN の如くジエチルアミノ基となると Wool Violet 5 BW に比し Rf 値は大きい。Fuchsin S は分子の小さい割合にスルホン基数が多いために無機性に近づき Rf 値は極めて小さい。第 11 表に各色素の Rf 値を示した。

### § 3-11 (3) ピロン系色素:

Table 15: Pyrone Dyestuffs

No.	Color name & formula	development	Rf value of spot	Standard deviation of spot	Tone of spot color	Sub-spot
R. 764	Phenolphthalein [?]	1	0.95	0.0086	colorless	0
		2	0.95	0.0082	colorless	0
		3	0.98	0.0075	colorless	0
		4	0.98	0.010	colorless	0
R. 766	Fluorescein [prd.o.] (D.&C. Y# 8)	1	0.96	0.012	L - Y	0
		2	0.96	0.028	Y	0
		3	0.97	0.012	Y	0
		4	0.39	0.015	Y	0
	Tetrachlorofluorescein [prd.o.] (D.&C. R# 25)	1	0.90	0.012	R	0
		2	0.62	0.015	R	0
		3	0.59	0.056	R	0
		4	0.45	0.028	R	0
	Dibromofluorescein [prd.o.] (D.&C. O# 6)	1	0.95	0.0080	O - R	0
		2	0.90	0.016	O - R	1
		3	0.54	0.028	O	0
		4	0.48	0.029	O	2
R. 768	Eosin GF conc [Nissen] (D.&C. R#22) (J. R#103)	1	0.87	0.025	R	0
		2	0.53	0.028	R	0
		3	0.68	0.031	R	0
		4	0.55	0.034	R	0
R. 778	Phloxine B [T.S.S] (D.&C. R#28) (J. R#104)	1	0.80	0.026	R	0
		2	0.60	0.045	R	0
		3	0.71	0.018	R	0
		4	0.64	0.040	R	1

R. 772	Dijodofluorescein [prd.o.] (D.&C.O#11) 	1	0.95	0.0071	Y - O	0
		2	0.96	0.0069	Y - O	0
		3	—	—	—	—
		4	0.52	0.014	Y - O	0
R. 773	Erythrosine [ ? ] (J.R.#3 F.D.&C. R#3) 	1	0.92	0.027	R	0
		2	0.60	0.028	R	0
		3	0.78	0.016	R	1
		4	0.56	0.028	R	1
R. 777	Rose Bengale [T.S.S.] (Ext.D&C.R#5) (J. R# 105) 	1	0.81	0.032	R	1
		2	0.62	0.024	R	0
		3	0.77	0.017	R	0
		4	0.68	0.032	R	0
	Dinitrofluorescein [prd.o.] (Ext.D&C. O#2) 	1	0.94	0.010	L - R	0
		2	0.53	0.011	O	0
		3	0.53	0.035	O	0
		4	0.33	0.015	Y - O	0
R. 771	Eosin BS [ ? ] 	1	0.85	0.010	R	0
		2	0.64	0.016	R	0
		3	0.66	0.042	R	0
		4	0.47	0.052	R	0
R. 720	Sunchromine pure Blue B extra [Nissen] 	1	0.86	0.012	V	1
		2	0.69	0.017	V - B	0
		3	0.67	0.025	V - B	0
		4	0.57	0.031	V - B	0
	Thymole Blue [ ? ]  $C_{27}H_{30}O_5S$	1	0.96	0.0064	O	0
		2	0.95	0.015	Y	0
		3	0.94	0.014	Y	0
		4	0.97	0.0047	Y	0

<p style="text-align: center;">Bromphenol Blue [?]</p> 	1	0.80	0.011	B	0
	2	0.62	0.0080	B	0
	3	0.67	0.012	B	0
	4	0.64	0.018	B	0
<p style="text-align: center;">Bromthymole Blue [?]</p> 	1	0.96	0.0088	Y	0
	2	0.96	0.0074	Y	0
	3	0.96	0.0091	Y	0
	4	0.88	0.043	Y	0

§ 3-12 **ピロン系色素の実験結果の考察** この系の色素は中性の場合より酸性展開剤を用いたときの Rf 値は常に大きくアルカリ性の場合には色素塩を形成しブタノールに難溶となるために中性の Rf 値より常に小さい。アンモニア性ブタノール展開剤では分子の小さい Fluorescein が最も Rf 値が小さく、Tetrachlorofluorescein が之に次ぎ大きく、Dibromofluorescein は更に大きく Bromine が 4 個入れば更に大きくなる。このようにハロゲンが入り分子量が増大すれば Rf 値は漸次大きくなる。ニトロ基が入れば各液性に於て Rf 値は小さくなる（例 Fluorescein と Dinitrofluorescein, Eosin と Eosin BS）石田等（薬誌 **76**, 736,）の研究に依れば 25% アルコール + 5% アンモニア で展開すればブタノール展開剤の場合と逆に Rf 値は エリスロジン < エオジン < ローズベンガール < フロキシシン となつて夫々分子量の大きい色素が下位に展開する。

§ 3-13 **標準偏差と色素の化学構造** ニトロ、ニトロ系色素では 3 液を展開剤として得られる標準偏差は他液（1, 2, 4 液）によつて得られるそれよりやや大きい。スルホン基を 2~3 個有するアゾ色素類についても同様である。ピロン系色素類では 1 液によつて得る標準偏差は小さく、4 液のそれは大きい。1, 2, 3, 4 液のそれぞれについて得る標準偏差の差は各系の色素構造の相異によつて認められない。構造の如何に拘わらず標準偏差は 0.01~0.04 の間を占める。

本研究を施行するに当り御懇切なる御指導を賜つた京都大学高木教授に、又研究の便宜を与えられた岐阜薬科大学長宮道博士に対し謹んで感謝の意を表す。又資料の一部を提供された住友化学に謝意を表す。尙本研究費の一部は昭和 26 年度及び昭和 27 年度に支給された文部省科学試験研究費をあてた。深謝する。

本研究第一編及び第二編は次報の第三編に於て報告する色素の実用分析に関する研究の基礎的研究であることを附記する。