

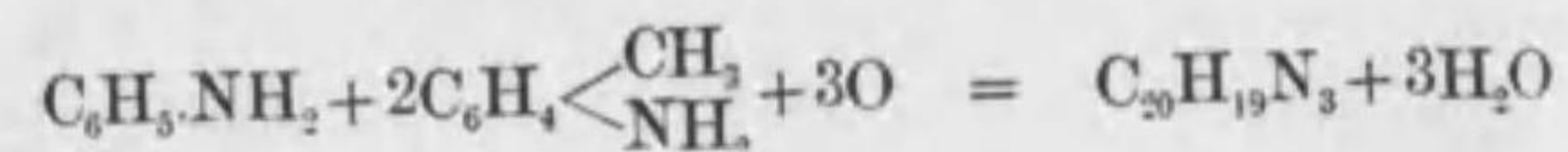
るのみ)。此等のニトロ化合物は結晶及び減壓割温蒸溜により分別す。

純アニリンは 182°C にて沸騰し -8°C にて固化す。比重  $d^{15}_4$  1.026, 水 31 部に溶解す。酸と結合して鹽を作る。此蒸氣は毒性なり。純アニリンをアニリン青油といひ、アニリン、オルトトルイチン及びパラトルイチンの各 1 分子宛の混合物をアニリン赤油といふ、オルトトルイチンは液状にして 199°C にて沸騰しパラトルイチンは固體にして融點 45°C、沸點 198°C なり。

**フクシン** Magenta; Fuchsin, Anilinrot, Magenta, Rubin

$C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$  アニリン赤油を酸化すれば次の變化あり。

ローズアニリンの基礎化合物  $C_{20}H_{19}N_3$  を生ず。



諸種の酸化剤あれども砒酸及びニトロベンゾール最重要なり。

製法  
砒素法

**砒素法** アニリン赤油 500 kg に 75° B $\phi$  の砒酸 750 kg を混じ磁器器中にて徐々に 170~190°C に熱す。器には攪拌機、寒暖計、蒸氣導管等を備ふ。熔融の際水分及び鹽基の 1/3 は蒸溜す。残留せる熔融物は赤色を呈し砒酸  $As_2O_5$  は一部亜砒酸  $As_2O_3$  に還元せらる。時々試料を取り出し着色速度に達すれば之を流し出し冷却せしむ。固化熔融物を加圧罐に入れ水を以て浸出す。砒酸ローズアニリンは溶解し多くの樹脂及び亜砒酸は残留す。溶液に食鹽或は幾分の鹽酸を加へ冷却すれば鹽酸ローズアニリンを結晶す。純水には稍溶解するも食鹽水には難溶解性なり。粗結晶は水より再結晶し食鹽を以て鹽析して精製す。

ニトロベン  
ゾール法

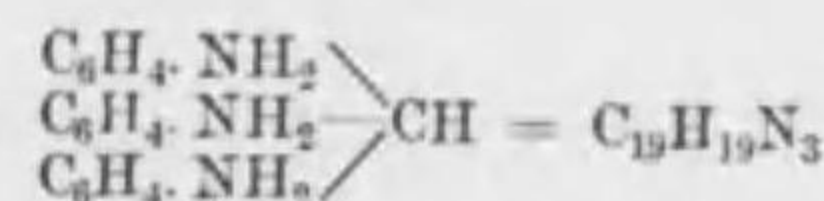
**ニトロベンゾール法** 赤油 100 部にニトロベンゾール 40 部、鐵屑 3 部及び少量の鹽酸を混じ 180~190°C に熱す。此際鹽化第一鐵  $FeCl_2$  は縮合作用を助く。熔融物の處理法前の如し。

以上兩製法に於けるフクシンの收得量は理論数の 1/3~1/2 に過ぎず。此際同時に褐色、黄色及び青色色素を生じ又多量の樹脂を生ずるがためなり。

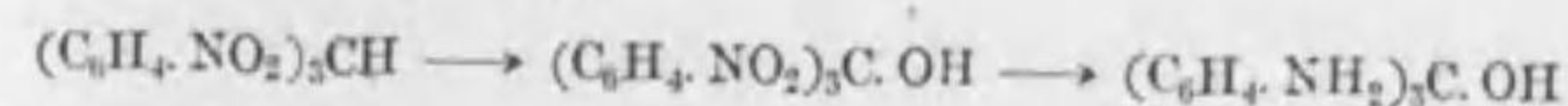
純フクシンは大結晶を作る。冷水には難溶なれども酒精には容易に溶解して深紫赤色を呈す。絹及び羊毛に直接に、木綿にはタンニン及び吐酒石にて媒染したる後染色す。光に對して弱し。フクシンの水溶液に苛性ソーダを加ふれば赤色の不安定なる鹽基  $C_{20}H_{19}O_3(?)$  を分離す。此は速に安定なる無色のカービノル鹽基  $C_{20}H_{21}N_3O$ 、ローズアニリンに分解す。之を亞鉛末及び醋酸にて還元すれば無色の鹽基リウコアニリン  $C_{20}H_{21}N_3$  に還元せらる。

ローズアニリンの構造に就てはエミール及びオット・フィッシャー兩氏の研究あり。純アニリン及びパラトルイチンは各單獨に酸化するも染料を生ぜず。アニリン、オルトトルイチン及びパラトルイチンの各 1 分子を酸化すればローズアニリン  $C_{20}H_{19}N_3$  を生ず。アニリン 2 分子及びパラトルイチンの 1 分子は低級の同族體パラローズアニリン  $C_{19}H_{17}N_3$  を生ず。此は普通市販フクシンに含有せらるゝものなり。純粹なるパラローズアニリンは發生機の水素にてパラリウコアニリン  $C_{19}H_{19}N_3$  に變ず。此はトリアミノトリフェニルメタンに一致す。

ローズアニ  
リンの構造

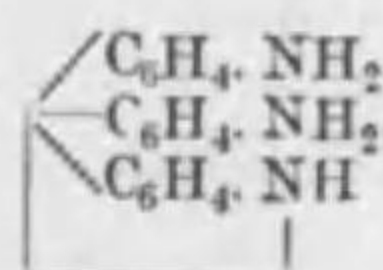


此はチアソニ化によりトリフェニルメタン  $C_{19}H_{19}N_3 = (C_6H_5)_3CH$  に誘導せらる。又逆にベンゾール、クロ、フォルム及び鹽化アルミニウムにて合成せる炭化水素より順次誘導し得べし。

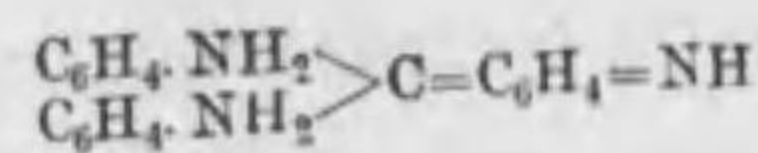


トリニトロフェニルメタン    トリニトロフェニルカービノル    トリアミノフェニルカービノル

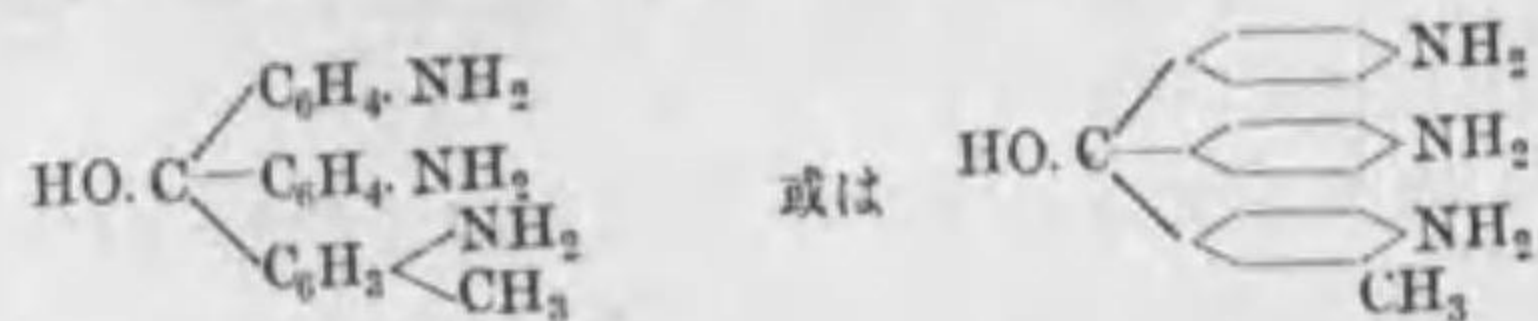
此最後の生成物はパラローズアニリン即ち無色のカービノル鹽基にして酸にて直に染料鹽基の鹽を生ず。着色鹽中に含まるゝ無水鹽基パラローズアニリンは普通次式により表示せらる。



ニーツキー氏はキノンイミノ  $O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot O = C_6H_4 = NH$  の誘導體と見做し染料鹽基に次の式を與へたり。

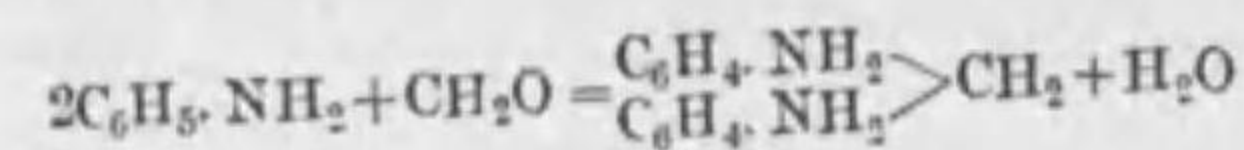


又ローズアニリンは加水物として次の如き形を取る。



即ち3個のアミノ基はC.OH 團に對してパラの位置を取る。此C.OH 團はフクシン熔融の際パラトルイチンのメチル基の酸化により生じアニリン、オルト及びパラトルイチンの殘基を結合せるなり。

**ニューフクシン** New Magenta; Neufuchsin 前法と異にしてフォルマリンをアニリンと處理しチアミノチフェニルメタンに縮合し



之をアニリン(トルイチン等)の1分子とニトロベンゾール法にて酸化する時は染料の收得量多く且つパラフクシン及びメチル化フクシンを製し易し。ニューフクシンは最容易に製造せらるゝものにして3分子のオルトトルイチンの殘基を含み  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{HCl}$  の式を有す。此染料は帯青赤色に染色しフクシンより水に溶解し易き特點あり。

**アシッドフクシン** Acid Magenta; Säurefuchsin, Fuchsin S  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3(\text{SO}_2\text{ONa})_2$  フクシンを酸性染料に變ぜんが爲めローズアニリンを發煙硫酸にて120°Cにて處理したるものなり。反應生成物に水を注ぎ石灰にて中和し硫酸を石膏として沈澱し之を濾別し濾液スルホン酸石灰をソーダ液にて處理し石灰を炭酸石灰として分ちソーダ液溶液を蒸發乾涸す。

**アニリンブリウ** Aniline Blue; Anilinfäul ローズアニリンにフェニル基( $\text{C}_6\text{H}_5$ )を誘導する時は青味を増す。トリフェニルローズアニリン Triphenylrojanilin  $\text{C}_{29}\text{H}_{16}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}_3$  は青色の色素なり。之を製造するにはローズアニリン(25)にトルイチンを含まざるアニリン青油の著しく過剰(250)及び安息香酸(3)を加へ180°Cに熱す。アニリンは大部分蒸溜し一部分ローズアニリン分子に入りアンモニアを遊離す。安息香酸は變化せずして殘留する

トリフェニル  
ローズア  
ニリン

も接觸作用をなすを以て必要の成分なり。鹽酸トリフェニルローズアニリンは水に難溶なれども、アルコールに容易に溶解するを以て一名スピリットブリウといふ。此物は濃硫酸に依りて容易にスルホン化せられ、水に可溶性の染料に變ず。50°Cに於てスルホン基1個を導入したるものをアルカリブリウ、90°Cに於て3個を導入したるものをウォーターブリウと稱す。

アルカリ  
ブリウ  
ウォーター  
ブリウ

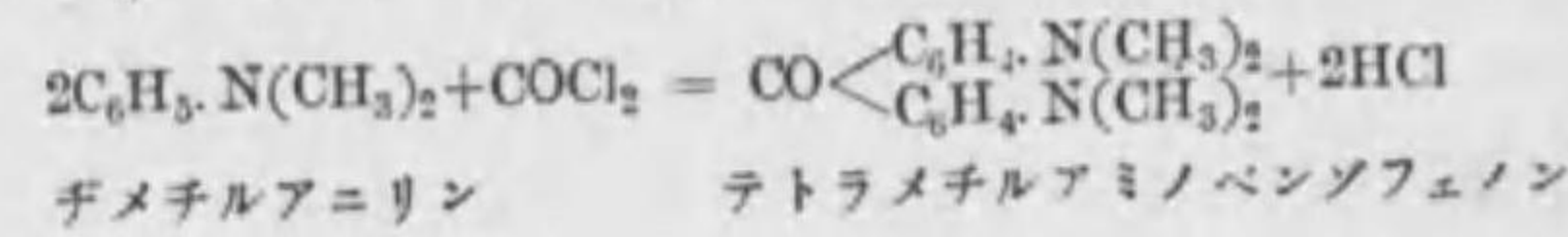
**アニリンヴァイオレット** Aniline Violet; Anilinviolett ローズアニリン中のアミノ基の水素原子にエチル或はメチル基を置換する時は紫色の染料を生ず。ローズアニリンをヨードメチル  $\text{CH}_3\text{J}$  或はヨードエチル  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  と共に熱し、或はメチルアルコール及び鹽酸と共に熱する時生ず。然れども之を製造するには先づアニリンをメチル化しチメチルアニリン  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  を酸化するを便とす。

**メチルヴァイオレット** Methyl Violet; Methylviolett チメチルアニリンを製するにはアニリン80kgにアセトンを含まざる純粋なるメチルアルコール90kg及び少量の鹽酸或は硫酸8kg(66°Bé)を加へ珪璃器中にて加壓の下にて210°Cに熱す。反應終りたる後石灰を加へて鹽基を蒸溜す。チメチルアニリン中に混在せるアニリン及びモノメチルアニリンは割温蒸溜及び中和或は凍結により分別す。純粋なるチメチルアニリンは0.5°Cにて熔融し192°Cにて沸騰し無水醋酸にて發熱することなし。精製せる鹽基に硫酸銅、食鹽及び少量の石炭酸を加へ空氣を通しつゝ數時間熱す。酸化を終りたる後銅鹽は硫化水素を通して落し難溶性メチルヴァイオレットは鹽酸にて溶解し之に食鹽を加へ鹽酸鹽として染料を鹽析す。鹽酸メチルヴァイオレットは水及び酒精に紫色に溶解す。テトラ(4)、ペンタ(5)、ヘキサ(6)メチルバラローズアニリンを含む。メチル基を多く含むに從て色合青味強し。ベンジル基  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  を入る時は(ベンジルヴァイオレット)更に青味を増す。色合を區別せんが爲め R, 2R, B, 2B~7B 等を附す。

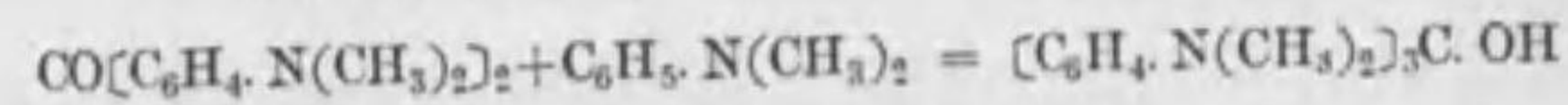
ベンジル  
ヴァイ  
オレ  
ット

**クリスタルヴァイオレット** Crystal Violet; Kristallviolett, Biolett 6B 結晶し易きを特徴とす。純ヘキサメチルバラローズアニリンの鹽酸鹽なり。之を製造するにはフォスゲンガス Phosgengas, Chlorkohlenoxyd

COCl<sub>2</sub> にチメチルアニリンを作用せしめ先づテトラメチルジアミノベンゾフェノン (ミヒラーケトン) に縮合せしむ。

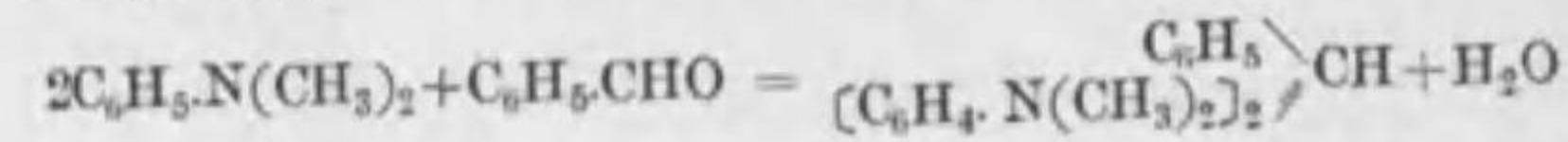


之に鹽化磷或は鹽化亞鉛、アルミニウム或はフォスゲンの作用の下にチメチルアニリンを作用せしむる時はヘキサメチルバラローズアニリンを生ず。



**マラカイトグリーン Malachite Green ; Malachitgrün,**

**Bittermandelölgrün** C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> · HCl + <sup>2</sup>/<sub>3</sub> ZnCl<sub>2</sub> + aq    ベンズアルデヒドとチメチルアニリンとを鹽酸又は硫酸の存在の下に湯煎上にて熱し之を縮合せしむる時はテトラメチルジアミノトリフェニルメタンを生ず。



此はリウコマラカイトグリーンにして過酸化鉛にて染料鹽基テトラメチルジアミノトリフェニルカーピノル

$[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_3 \cdot C \cdot OH = C_{23}H_{24}N_2 \cdot H_2O$  に酸化す。市販品は此物と砒酸との複鹽なり。

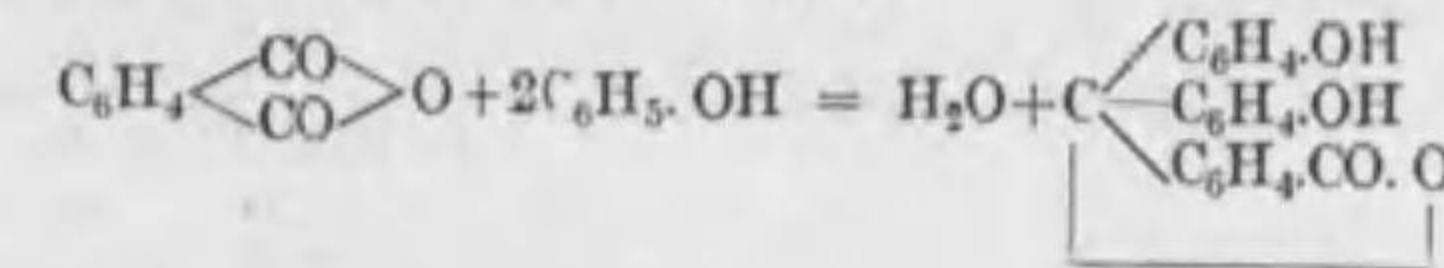
**パテントブリウ Patent Blue ; Patentblau**    メタニトロベンズアルデヒド及びチメチルアニリンより製し NO<sub>2</sub> を OH に變化しスルホン化及び酸化を行ひて得たるメタオキシマラカイトグリーンのチスルホン酸なり。羊毛染色に用ふ。

**オーラミン Auramine ; Auramin** C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub> · HCl    テトラメチルジアミノチフェニルメタンに鹽化アンモンと硫黄とを混じアンモニア氣流中にて加熱して得らるゝ美麗なる黄色鹽基性染料にして堅牢度高からざるも多量に用ひらる。チフェニルメタン染料に屬す。

**2. フタル酸染料 フタレイン Phthalic Acid Dyestuffs ; Phthalsäurefarbstoffe, Phthaleine**    トリフェニルメタンの誘導體にして無水フタル酸及び石炭酸類の縮合により生成す。フェノールフタレイン Phthalophthalein C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> は其一にして無水フタル酸3部、石炭酸4部及び

フェノール  
フタレイン

濃硫酸5部或は鹽化亞鉛を混じ120°C に熱す。



フェノールフタレインはチオキシ・カーボキシル・トリフェニルカーピノル (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · OH)<sub>2</sub> · C · OH の無水物なり。指示薬に重要なものなることは今更にいふに及ばず。

**ローダミン Rhodamine ; Rhodamin**    アルキル化メタアミノフェノールのフタレイン色素なり。チエチルアニリンをスルホン化して得たるメタスルホン酸 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · SO<sub>3</sub>H を苛性ソーダにて熔融して得たるチエチルメタアミノフェノールを無水フタル酸と縮合せしむるにあり。鹽酸鹽 C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · HCl 即ち C  $\left\langle \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot Cl \\ C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2 \\ C_6H_4 \cdot COOH \end{array} \right\rangle O$  として販賣せらる。

**セルレイン Cerulein ; Coerulein**    没食子酸と無水フタル酸とを 190~200 C に加熱する時はガレイン Gallein C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub> を生ず。之を濃硫酸と加熱すれば脱水せられてセルレインに變ず。クロム媒染に依りて綠色に染色せられ頗る堅牢なり。

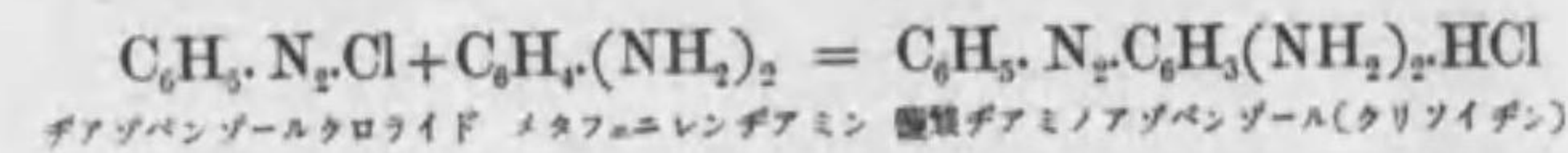
## 第二節 アゾ染料

**1. 總説 アゾ染料 Azo Coloring Matters ; Azofarbstoffe**    アゾ染料の構造  
は -N=N- の原子團を有するを特徴とす。例へばアゾ化合物中最簡單なるものはアゾベンゾール C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> にしてアゾベンゾール  
赤色化合物なれども尙染料として使用するを得ず。之にアミノ基(NH<sub>2</sub>)或は水酸基(OH)を結合せしめざる可からず。例へば最簡單なるアゾ染料はアミノアゾベンゾール即ちアニリンエロー C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)N<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> なり。

アゾ染料はジアゾ化合物をアミン或はフェノールに作用せ

しめて得らる。即ち先づアミノ化合物を2当量餘の鹽酸に溶解し氷にて冷却して亞硝酸ソーダ1當量を加ふ。生成せるチアゾ化合物の溶液に芳香族アミノ化合物或はフェノール類のアルカリ液或はトルイヂン、キシリヂン、フェニレンヂアミン、ナフチルアミン、ナフトール類のスルホン酸を加ふ時はアゾ染料生成し著しく着色す。生成染料は食鹽にて鹽析す。

チアゾベンゾールクロライドの反應の方式は次の如し。



此反應の際不安定なるチアゾ基は同分異性體にして安定なるアゾ基に變位す。チアゾ基は結合するアミンに對しバラの位置を取る。

アゾ染料の  
種類

アゾ染料に種々あり。鹽基性、酸性、媒染、直接木綿及び顯色染料に分類す。黄色、褐色及び赤色のもの最も多し。然れども分子の大となるにつれ青色、綠色及び黒色のものもあり。此等には工業上重要なもの多し。多くはスルホン酸にして酸性浴より羊毛を染色す。木綿染にはチアミン及び顯色染料は媒染することなく容易に應用せらる。

## 2. 最簡單なるアゾ染料の例

**クリソイヂン** Chrysoidine; Chrysoidin  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$

1分子の鹽酸と共に黒赤色結晶を作る。橙黄色に染色す。堅牢ならず。

**ビスマークブラウン** Bismark Brown; Bismarkbraun,  
Manchesterbraun, Besubin  $(\text{NH}_2)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$

鹽酸鹽は木綿及び革の染色に用ふ。水中の亞硝酸を検出する爲めメタフェニレンヂアミンを加ふるは此染料による呈色を利用せるなり。

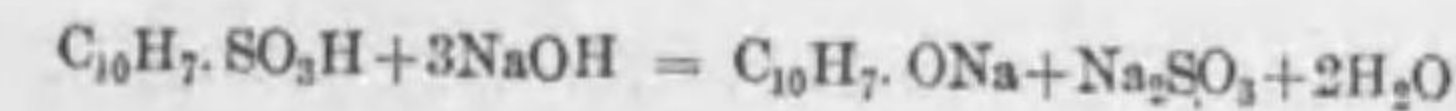
**オレンジIV** Orange IV; Orange IV チアゾ化スルファニル酸とチフェニルアミンとの結合に依りて得らるゝ橙色酸性染料なり。

**メタニルエロー** Metanil Yellow; Metanilgelb スルファニル酸の異性體なるメタニル酸をチアゾ化し。之にチフェニルアミンを結合して得。酸性浴に於て羊毛を黄金色に染色す。

**タートラヂン** Tartrazin; Tartrazin  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_9\text{S}_2\text{Na}_3$  フェニルヒドラジンバラスルホン酸とチオキシ酒石酸との縮合にて得らる美麗、且日光に強き黄色染料なり。アゾ基を含むも普通ヒラソロン染料に分類せらる。

3. ナフトール及びナフチルアミンを含むアゾ染料 アゾ染料が其價値を發揮したるはナフタリンの誘導體特にナフトール及びナフチルアミンが其スルホン酸と共に染料の製造に應用せらるゝに至りしによるものなり。此結果ナフタリンの用途著しく増加したるなり。

**ナフトール** Naphthol; Naphthol  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$  ナフタリン  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  に1部の濃硫酸を加へ熱すれば2種の同分異性體モノスルホン酸  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$  を生ず。100°C以下にては主としてα化合物を、160°Cにてはβ化合物を生ず。ソーダ鹽を作り互に分離す。スルホン酸を苛性ソーダにて熔融する時はナフトールを生ず。



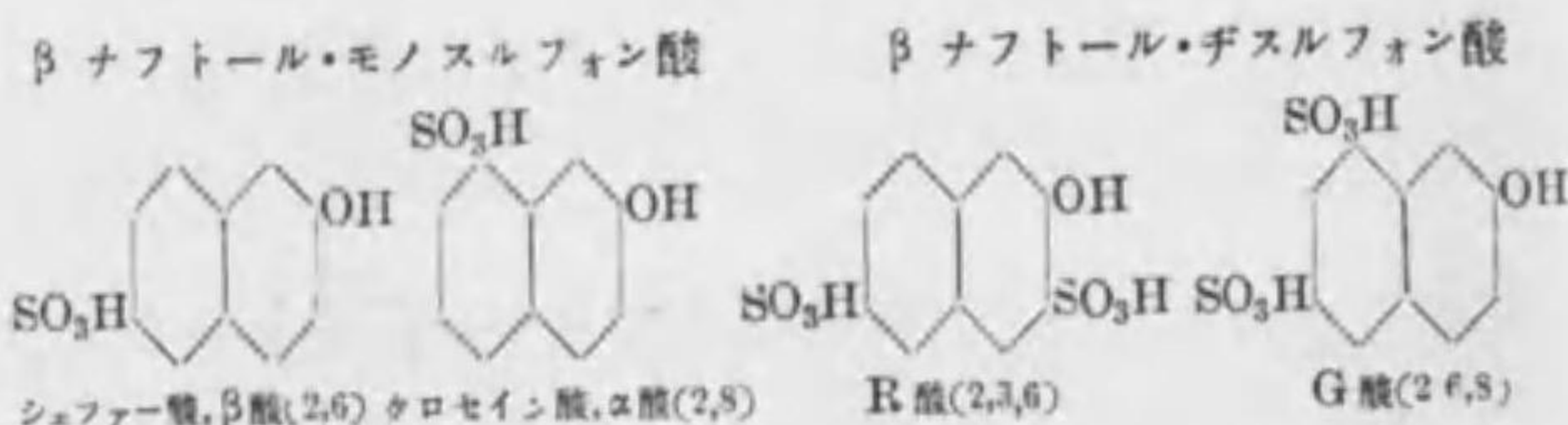
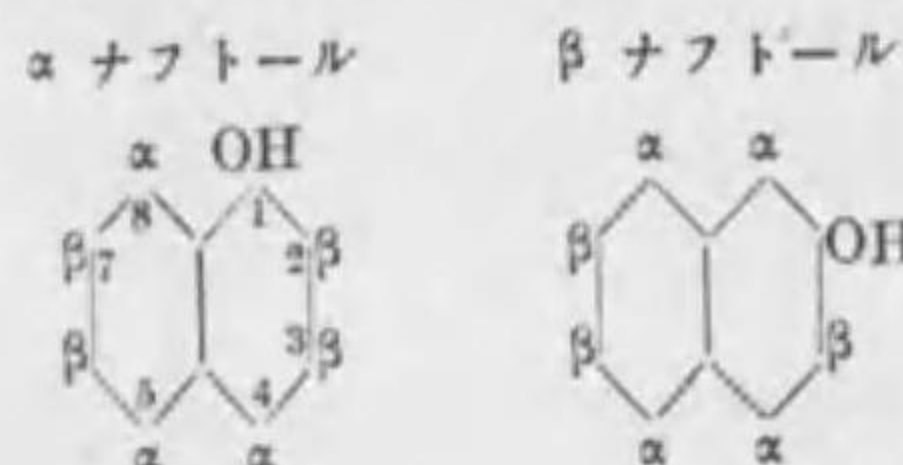
攪拌機を備ふる鐵罐中にてスルホン酸ソーダ1部に對し苛性ソーダ2部を濃厚水溶液にて使用し壓力を加へ200~300°Cにて熱す。熔融物を水に溶解しナフトールを硫酸にて分離し鐵製レトルトにて蒸留精製す。ナフトールは固體にして水に溶解し難く鹽基には容易に溶解す。ベンゾールの誘導體なる石炭酸より酸性度強し。αナフトールは95°Cにて熔融し279°Cにて沸騰す。

β ナフトールは 121°C にて熔融し 286°C にて沸騰す。染料製造には β ナフトールの方重要なり。

β ナフトールを硫酸にて処理する時は先づモノスルホン酸の同分異性体シェファー酸 *③chäffer'sche Säure* 及びクロセイン酸 *Croceinsäure* を生ず。前者は主として高温度にて生ず。2 ナトリウム鹽として分離す。硫酸を更に 160°C にて作用せしむる時は β ナフトールチスルホン酸の 2 種の同分異性體を生ず。R 酸及び G 酸といふ。クロセイン酸及び G 酸をチアソ化合物と連結せしむることは其同分異性體に比し困難なり。

シェファー酸  
クロセイン酸

R酸  
G酸



**ナフチルアミン** Naphthylamine; Naphthylamin  $C_{10}H_7 \cdot NH_2$

鹽化亜鉛の存在に於てアンモニア或は亞硫酸アンモニアとナフトールを壓力の下に熱すれば生成す。β ナフチルアミン (融點 112°C、沸點 294°C) は β ナフトールより生成す。α ナフチルアミン (融點 50°C、沸點 300°C) は α ナフトールより作ること困難にして α ニトロナフタリンより製す。α ニトロナフタリンはナフタリンを硝化すれば同分異性體なく作り得べく、之を鐵及び鹽酸にて還元して α ナフチルアミンとなす。而して之を更に硫酸にて處理すればナフチオン酸  $C_{10}H_6(NH_2)SO_3H(1,4)$  を生ず。

**橙黄染料** チアゾスルファニル酸 (バラチアゾベンゾールスルホン酸) を α 及 β ナフトールに作用せしむる時は α ナ

オレンヂ I フトールオレンヂ即ちオレンヂ I 及び β ナフトールオレンヂ

即ちオレンヂ II  $C_6H_4(SO_3Na) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6OH$  を生ず。ナトリウム鹽は水に可溶性なり。前者は染料として價値少く、後者は羊毛及び絹をよく染色す。此際 α ナフトールはバラ (1, 4)、β ナフトールはオルト (2, 1) の位置に結合す。ナフチオン酸をチアゾ化し β ナフトールを結合せしむる時はファストレッド ロクセリン即ちロクセリン *Roccellin*  $C_{10}H_6(SO_3Na) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6OH$  を生ず。天然染料オルセイユ *Orseille* の重要なる代用品なり。

**ボンソー** *Ponceau*, **スカーレット** 或は **シャルラッハ** *Charlach*, **ボルドー** *Bordeaux* アニリン、トルイヂン、キシリヂン、クミヂン及び α ナフチルアミンのチアゾ化合物を β ナフトールチスルホン酸と結合せしむる時は美麗なるボンソー及びボルドーを生ず。キシリヂンはボンソー 2R  $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6(SO_3Na)_2OH$  を、クミヂンはボンソー 3R を、α ナフチルアミンはボルドー B を生ず。

異性體なる β ナフトールチスルホン酸 G はチアゾ化合物と結び付き難し。然れども美麗なる帶青色ボンソー、スカーレットを生ず。例へば α ナフチルアミンと結合してクリスタルボンソー *Kristallponceau* を、ナフチオン酸と結合してブリリアントボンソー 4R *Brillantponceau 4R* (*Croceincharlach* 4B) を生ず。α ナフトールチスルホン酸-RG(1, 3, 6) とメタキシリヂンと結合してバラチンスカーレットを生ず。

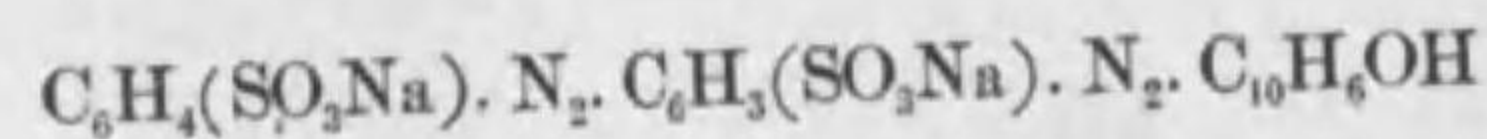
クリスタル  
ボンソー

ブリ、ア  
ントボン  
ソー  
4R

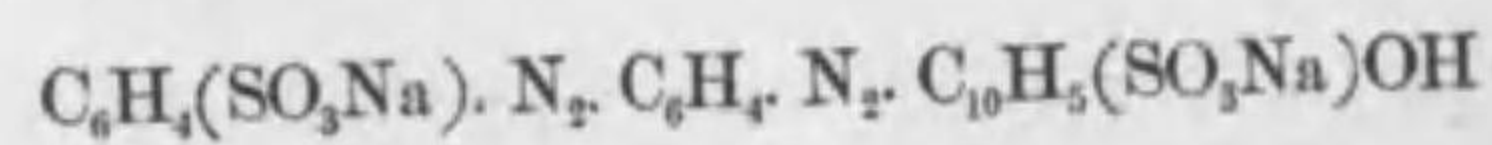
バラチン  
スカー  
レット

アゾ染料名	ジアゾ化合物	結合成分
オレンジ I	スルファニル酸	αナフトール
オレンジ II	"	βナフトール
ファストレッド (ロクセリン)	ナフチオン酸	"
ボンソー 2G	アニリン	R ソルト (2, 3, 6)
ボンソー 3R	クミジン	"
ボルドー (ファストレッド B)	αナフチルアミン	"
クリスタルボンソー	"	G ソルト (2, 6, 8)
アリリアントボンソー 4R	ナフチオン酸	"
バラチンスカーレット	メタキシリジン	αナフトールチスルホン酸 RG (1, 3, 6)
アミノナフトールレッド G	アニリン	アセチル H 酸

**チスアゾ染料** 2 個のアゾ基を有する染料なり。ファストエロー即ちアミノアゾベンゾールチスルホン酸を更にチアゾ化し β ナフトールと結合せしむれば ビーブリッヒ・スカーレット Biebricher Scharlach を生ず。1878 年初めて市販せられたるチスアゾ染料の代表的のものなり。



β ナフトールの代りに β ナフトールスルホン酸をアミノアゾベンゾールのモノスルホン酸のチアゾ化せるものと結合せしむる時はクロセイン・スカーレットを生ず。

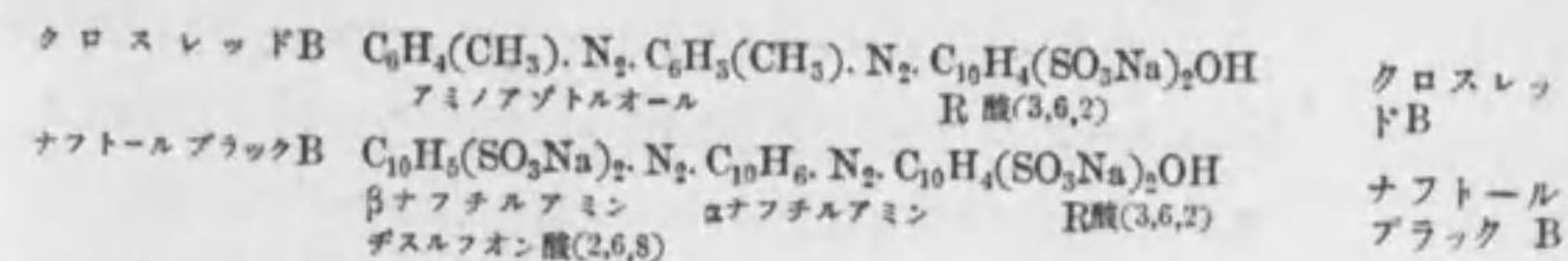


此染料はコチニール赤に比し美麗の度に於ては劣らざれども洗濯に對しては尙劣等なり。尙之に屬す可き染料を例示せ

ビーブリッヒ・スカーレット

クロセイン・スカーレット

ば次の如し。

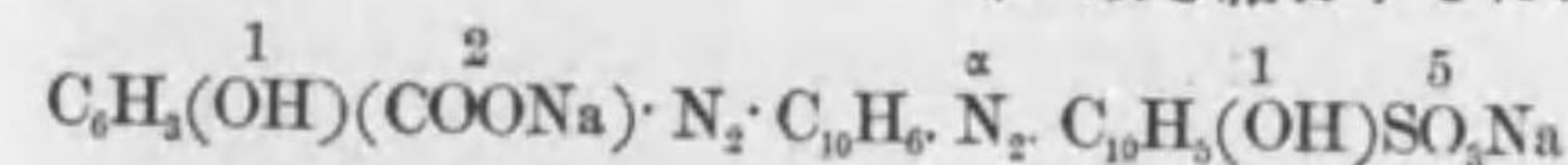


**4. 媒染アゾ染料 Mordant Azo Dyestuffs ;** Beizenziehende

Alzofarbstoffe 石炭酸性の水酸基を含み、クロム、礬土及び他の金属性媒染剤と不溶解性のレーキを作る酸性アゾ染料なり。故に普通のアゾ染料よりは羊毛に堅く染着し又木綿に應用し得。此媒染性は分子内に於てカーボキシル基(COOH)及び水酸基(OH)がオルトの位置にあるがためにして、サリチル酸及び其誘導體は此染料の製造に適するも其兩基がメタ或はバラの位置にあるメタ或はバラオキシ安息香酸は不適當なり。

**アリザリンエロー Alizarine Yellow GG ;** Alizarin gelb GG

チアゾ化せるメタニトロアニリンをサリチル酸と結合せしむれば可なり。同様にバラニトロアニリンよりアリザリンエロー R を生ず。兩者は黄或は橙色に染色しクロム媒染により木綿捺染に著しく應用せらる。ダイヤモンドブラック F はクロム後處理染により羊毛の黒染に最良好なるものなり。チアゾ化せるアミノサリチル酸を α ナフチルアミンと結合せしめ更に之をチアゾ化し α ナフトールスルホン酸と結合するにあり。



**クロム染料 クロモトローブ Chrome-developed Dyestuffs ;** Chromierfarbstoffe, Chromotrope チオキシナフタリンチスルホン

アリザリンエロー R

ダイヤモンドブラック F

酸 (1, 8, 3, 6) をクロモトローブ酸といひ水酸基はベリの位置 (1, 8) にあり。之をチアソベンゾールクロライド或は他のチアソ化合物と結合せしむる時はクロモトローブなるアソ染料を生ず。之は酸浴より羊毛を赤紫色に染色す。重クロム酸鹽にて後処理を行ふ時は赤紫色は青黒色に變ず。オルトアミノフェノールとβナフトールよりなるアソ染料も亦甚だ類似の性質を有す。羊毛を染色しクロム後処理を行ふ時は眞黒色を生ず。ログウードの代用に供せらる。重クロム酸浴は媒染及び酸化の効あり。

染料名	チアソ化合物	結合成分
パラチンクロムブラック (アシッドアリザリンブラック)	チアミノフェノールスルホン酸(2, 6, 1, 4)又はニトロアミノフェノールスルホン酸	βナフトール及βナフトールスルホン酸(2, 6)
アンストラセンクロムブラック F	アミノナフトールスルホン酸(2, 3, 6)	βナフトール (チオキシナフタリン)
パラチンクロムブラック 6B (アシッドアリザリンアリウブラック)	アミノナフトールスルホン酸(1, 2, 4)	βナフトール
パラチンクロムレッド (アシッドアリザリンレッド)	アンストラール酸	βナフトールチスルホン酸 R
ダイヤモンドブラック PV	オルトアミノフェノールスルホン酸(2, 1, 4)	チオキシナフタリン(1, 5)

5. チアミン染料 Diamine Dyestuffs; Diaminfarbstoffe ベンジチン或は木綿染料といふ。アゾ染料の一種にして木綿を媒染することなくして染色す。多くはベンジチン Benzidin  $\begin{bmatrix} C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \end{bmatrix}$  の誘導體なり。

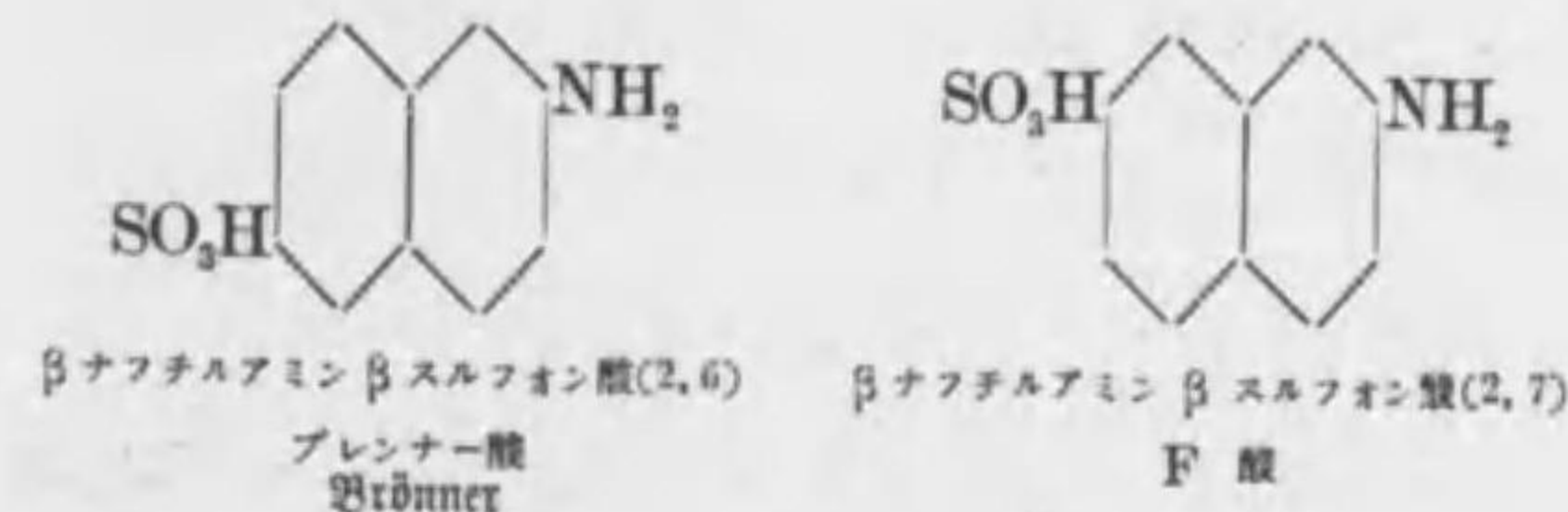
ベンジチン ベンジチンを製するにはニトロベンゾールを脱油せる鐵粉及び苛性ソーダと共に熱し又は電解法に依りヒドラソベンゾール  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$  となし、此を稀鹽酸にて處理すれば其異性體にして安定なるベンジチンとなる。難溶性なる硫酸ベンジチンとして分離す。温水より結晶せしめたるベンジチンは板状結晶にて融點  $122^\circ C$  なり。

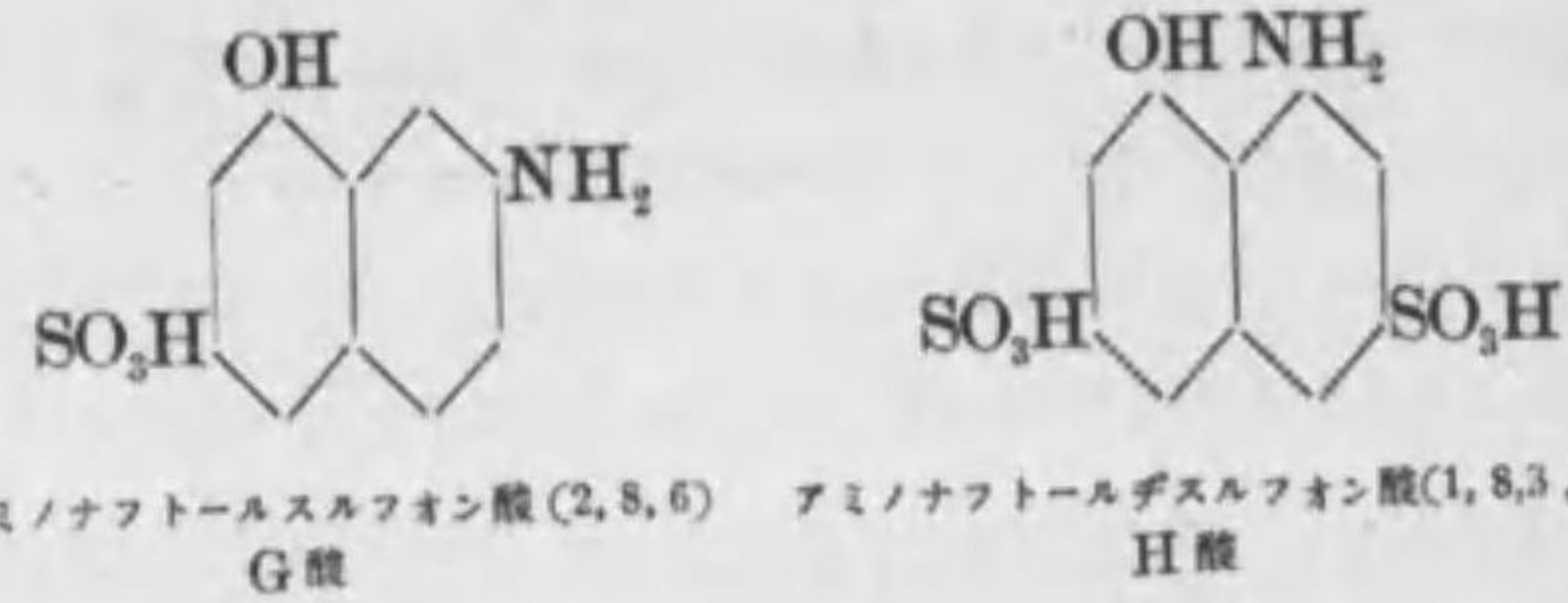
トリチン 此と同様にオルトニトロトルオールよりトリチン  $\begin{bmatrix} C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2 \\ C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2 \end{bmatrix}$

を、又オルトニトロアノールよりチアニシチン Dianilidin  $\begin{bmatrix} C_6H_3(OCH_3) \cdot NH_2 \\ C_6H_3(OCH_3) \cdot NH_2 \end{bmatrix}$  チアニシチン等を製造す。此等のチフェニルの外パラフェニレンチアミン、チアミノスチルベン及び 2-3 の他のチアミンも亦木綿染料を生ず。ベンジチン及びトリチンは共に赤味ある染料を作りチアニシチンは青味ある染料を生ず。

コンゴレッド Congo Red; Kongorot  $\begin{bmatrix} C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6(NH_2) \cdot SO_3Na \\ C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6(NH_2) \cdot SO_3Na \end{bmatrix}$  ベンジチンをチアソ化し之に 2 分子のナフチオン酸を結合せしむれば生ず。赤色の粉末にして木綿をトルコ赤様に染色す。弱酸に對して弱く青色に變ず。指示薬としても應用せらるゝ所なり。トリチン及びα或はβナフチルアミンモノスルホン酸より得るベンゾプルプリン B, 4B, 6B Benzopurpurin B, 4B, 6B ベンゾプルプリン並にベンジチン或はトリチンとサリチル酸とより得る黄色染料クリサミン  $\begin{bmatrix} C_6H_5(CH_3) \cdot N_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot COONa \\ C_6H_5(CH_3) \cdot N_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot COONa \end{bmatrix}$  クリサミンは幾分酸に對し抵抗力強し。

木綿染料の性質はベンジチン鹽基により定まるも、堅牢度は結合するスルホン酸の性質に關係す。ボンソー及びスカーレットにはβナフトールスルホン酸が重要なりし如く、堅牢なるチアミン染料の製造にはナフチルアミンスルホン酸を要す。此はβナフチルアミンをスルホン化し、或はβナフトールスルホン酸を鹽化亞鉛及びアンモニアと共に或は鹽化亞鉛なしにて加壓罐にて熱すれば可なり。例へばβナフトールチスルホン酸をアンモニアと共に加壓罐にて  $180^\circ C$  に加熱すればβナフチルアミンチスルホン酸を得。





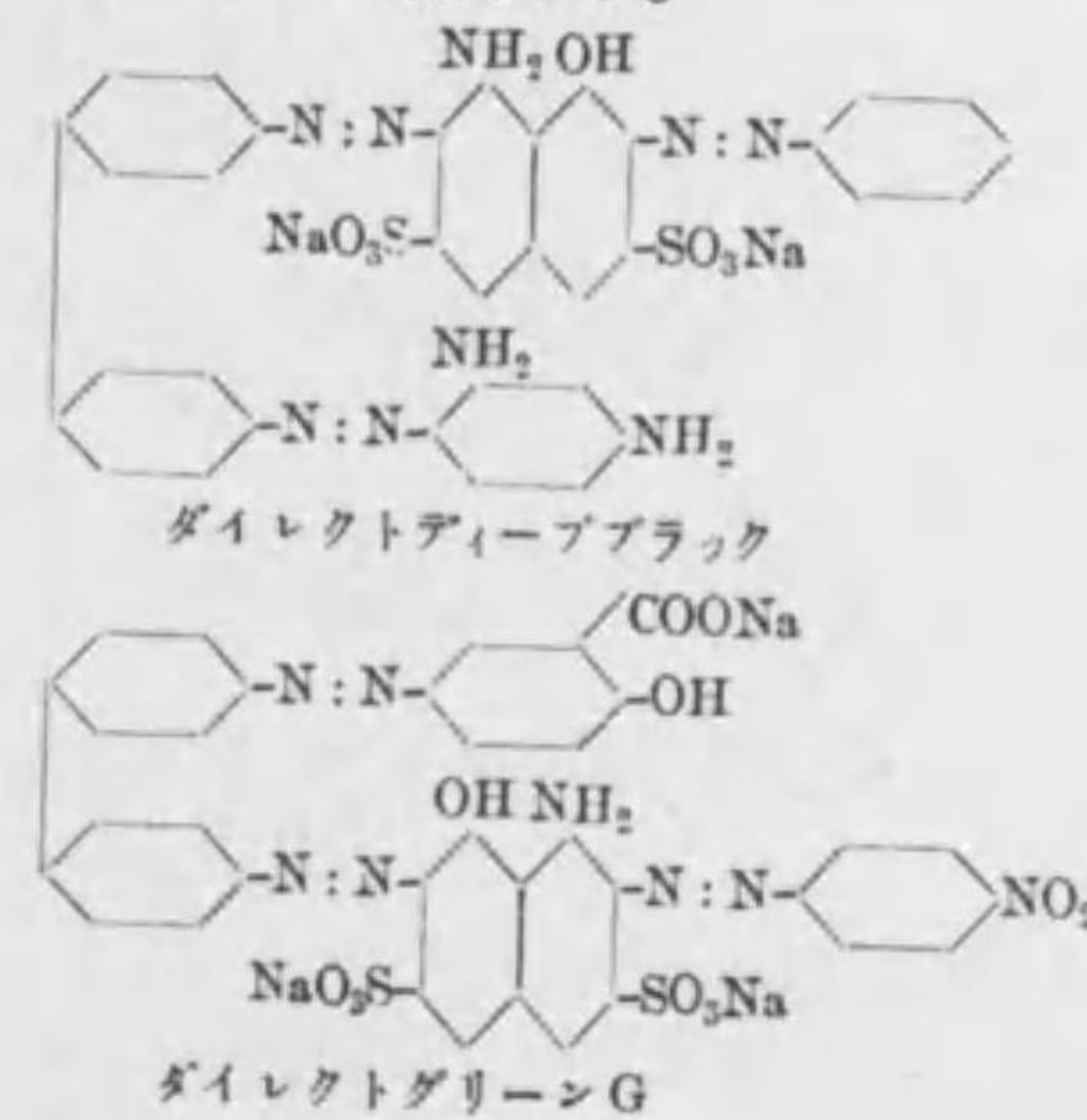
以上の外アミノナフトールスルホン酸K(1,8,4,6)、2S酸(1,8,2,4)、アミノナフトールモノスルホン酸J(2,5,7)等重要なるものなり。

ベンゾブルプリンB 前記2種のスルホン酸中ブレンナー酸はトリチンと結合してベンゾブルプリンB Benzopurpurin Bを、純F酸はトリチンと結合して帯青色ジアミンレッド Diaminrotを、又不純なるデルタブルプリンδ酸と結合してデルタブルプリン Deltapurpurinを生ず。アミノナフトールスルホン酸Gはベンジチン、デアニシチン及びデアミンブラックとアルカリ性溶液にて結合せしむる時はデアミンブラックを生ず。酸性溶液にては又アゾ染料を生ずるも種類は異なり。又アミノナフトールスルホン酸G及サリチル酸の等分子はベンジチンとデアミンファストレッドF Diaminechtrot Fを生ず。此は酸に対して堅牢なり。又美麗にして堅牢なるデアミンブリウ3B及びデアミンビュアブリウはアミノナフトールスルホン酸Hとトリチン及びデアニシチンより生ず。又デアミンビュアブリウFはスルホン酸Kとデアニシチンより、デアミンファストエローはデアミノデアフェニル尿素と2分子のサリチル酸より、ベンゾファストス

カーレットはアミノナフトールスルホン酸Jより得られ共に重要なる染料なり。クリソフェニン及びナフタミンエローはスチルベンの誘導體より得らる染料にして羊毛、絹特に木綿に容易に染色せらる。

J酸2分子をフォスゲン COCl<sub>2</sub>にて縮合して得たるカーボニルJ酸  $C_{10}H_6(SO_3H)(OH)NH_2$  にチアゾベンゾール2分子を結合せしむる時はベンゾファストオレンジを、又チアゾベンゾール及チアゾアセトアニリド各1分子を結合せばベンゾファストスカールレットを生ず。

此の木綿染料に属するものにて、数種の染料中間物が複雑に結合し、而も重要なるもの甚だ多し。例へばダイレクトディーブブラックはベンジチン、H酸、アニリン及メタフェニレンデアミンの結合より成り、ダイレクトグリーンGはベンジチン、H酸、パラニトロアニリン及サリチル酸より生じ、何れも多量に消費せらる染料なり。



ベンゾファ  
ストスカ  
ールレ  
ット  
クリソフ  
エニ  
ン  
ナフタ  
ミン  
エロー

ベンゾファ  
ストオリ  
ン  
チ  
ベンゾ  
ファ  
ストスカ  
ール  
レ  
ット

ダイレ  
クト  
ディー  
ブ  
ブ  
ラ  
ッ  
ク

ダイレ  
クト  
グ  
リ  
ー  
ン  
G



多くのジアミン染料はアミノ基を含む限りは繊維上にて更にチアゾ化し更に結合せしめ或は後処理をなし色の深度及び堅牢度を増加し得る便あり。顯色染料之なり。

6. 氷染染料 木綿の染色及び捺染上繊維上にて染料を生成せしむる事は重要なり。例へばβナフトールのアルカリ溶液を木綿繊維に下漬し之をチアゾ化パラニトロアニリン溶液中に浸す時は直接繊維上にパラニトロアニリンレッドを生成す。

最近ナフトールの代りにナフトール AS 屬を使用するに至りて長足の進歩を來せり。ナフトール AS 屬は 2,3 オキシナフトエ酸と芳香族アミン類とを縮合して得たるものなり。例へば次の如し。

ナフトール AS	2,3 オキシナフトエ酸 + アニリン
" AS-D	" + オルトトルイデン
" AS-BS	" + メタニトロアニリン
" AS-BO	" + α ナフチルアミン
" AS-SW	" + β ナフチルアミン

ナフトール AS-G はアセト醋酸エチルとオルトトリチンとの縮合したるものなり。

ナフトール AS 屬と結合して不溶性アゾ染料を生成するアミン類甚だ多し。今重要なものを次に例示す。

ファストスカーレット G ベース	4ニトロ・2アミノトルオール
" レッド RC ベース	4クロル・2アミノアニソール
" エロー GC ベース	オルトクロルアニリン

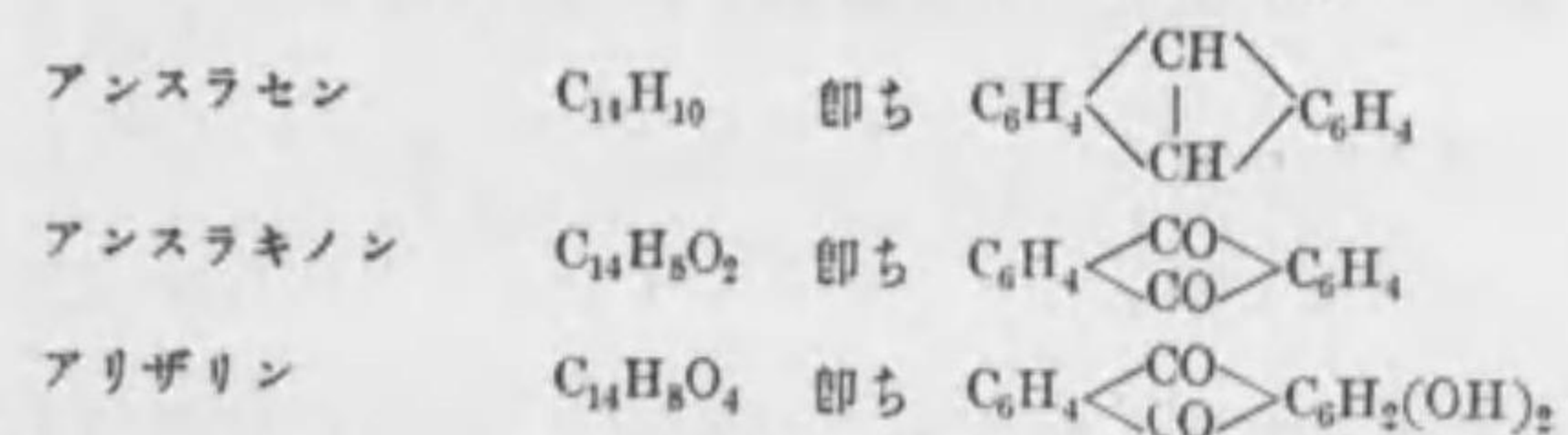
ファストガーネット G ベース	オルトアミノアソトルオール
" ブリウ B ベース	オルトチアニシチン

此等のアミンベースに對し、其物の安定固體チアゾ化合物 (ソルトと稱す) を使用し染色上一層利便を得るに至れり。

### 第三節 アンスラセン染料

人造及び天然染料中アリザリン及び藍は最も重要なり。

1865 年グレーベ及びリーバーマン兩氏はアリザリンをアンスラセンに変化し得ることを認め、1869 年逆に此の炭化水素よりアリザリンを製取し得たり。其關係次の如し。



水酸基及びケトン基を有するを以てオキシケトン染料ともいふ。アリザリンの外アンスラセンより誘導せらるゝ染料にして重要なもの多し。特に美麗堅牢なるレーキを作るもの多し。純粹なるアンスラセンの製造は困難なり。コールタールよりの粗製アンスラセンをピリチン或はアセトンにて精製すれば純度 80~90 % に達せしめ得べし。之を重クロム酸カリ及び硫酸にて酸化すればアンスラキノとなる。之をモノスルホン酸にスルホン化し苛性ソーダ及び鹽酸カリにて溶解すればアリザリンとなる。

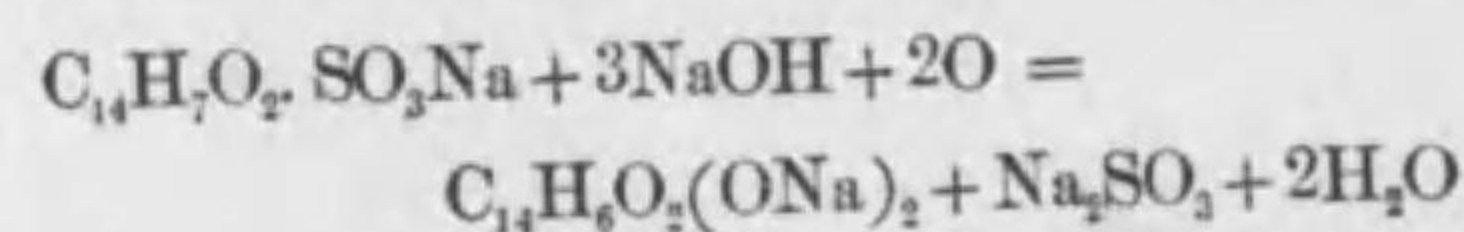
80~90 % アンスラセンを蒸氣流にて蒸留し細分し鉛張木製器中にて濃厚なる重クロム酸カリ及び硫酸と共に熱す。分離せる粗製アンスラキノを加

濃硫酸にて處理する時は溶解し水にて再び分離す。然るに不純物はスルホン酸として溶解殘存するを以て精製し得べし。之を更に昇華し次にクロルベンゾールより再結晶して純粋なるものとなす。

最純アンストラキノンは無水フタル酸とベンゾールとを鹽化アルミニウム存在の下に縮合せしむる時はベンゾイル安息香酸  $C_6H_4 \cdot (CO \cdot C_6H_5) \cdot COOH$  を經て容易に得らる。



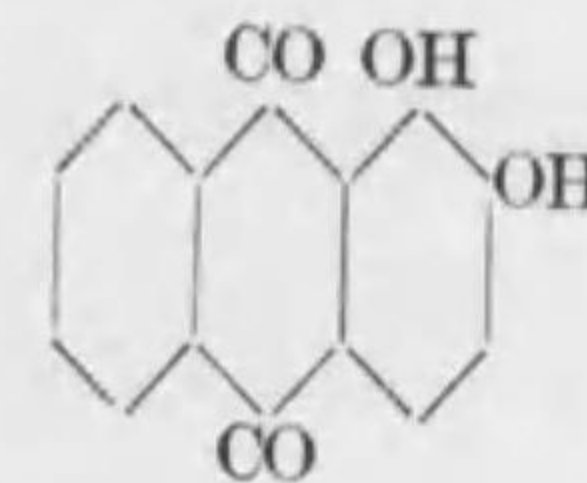
アリザリン 純粹のアンストラキノンは融點  $273^\circ C$  なり。之よりアリザリンを製するにはモノスルホン酸となし、更に熔融によりデオキシアンスラキノンを即ちアリザリンとなす。若しジスルホン酸となし置く時はトリオキシアンスラキノンを生ず。 $66^\circ Ee$  の硫酸はアンストラキノンを高温度にて漸くスルホン化する故發煙硫酸を用ふ。アンストラキノンを 20% 發煙硫酸と共に  $140^\circ C$  にて熱すればアンストラキノンの半量は變化せずして其儘殘留す。若し 40% 發煙硫酸にて  $150^\circ C$  に長時間作用せしむる時は  $\beta$  モノスルホン酸の外ジスルホン酸を副産す。此混合物より  $\beta$  モノスルホン酸を難溶解性ソーダ鹽(シルバースルト)として分離す。アンストラキノンモノスルホン酸ソーダを苛性ソーダにて熔融する時は先づモノオキシアンスラキノンを生じ、更に空氣より酸素を取りてアリザリンとなる。



酸化を促す爲め計算量の硝酸ソーダを加ふ。又濃厚なる苛性ソーダ液と共に油浴附加壓罐中にて  $190 \sim 200^\circ C$  に數日間

熱す。熔融物は水に溶解し、アリザリンは硫酸にて沈澱す。褐色の片狀に沈澱す。壓搾濾過し更に洗滌し泥狀 20% のものとなし販賣す。

此くして得たるアリザリンは橙赤色の針狀結晶にして、氷醋酸に容易に、酒精及び水に難溶解にして昇華性なり。水酸基はオルトの位置 (1, 2) を取り次の構造を有す。



アルカリに溶解して深紫赤色を呈し、礬土と赤色、酸化クロムと褐紫色、酸化鐵と黒紫色の不溶解性レーキを生ず。其内礬土レーキ赤は最重要なり。純粹なるアリザリン Mizarin für Blau は帶青赤色にして普通の帶黄色 Mizarin für Rot はアリザリンの混合物よりなる。

トリオキシアンスラキノンは  $C_{14}H_5O_2(OH)_3$  アンストラブルプリン (1, 2, 7) 及びフラポブルプリン (1, 2, 6) の 2 種のアンストラキノンジスルホン酸 (2, 7) 及び (2, 6) より苛性ソーダ及び硝酸ソーダにて熔融して製す。フラポブルプリンは黄味を帶ぶ。第三種のトリオキシアンスラキノンは (1, 2, 4) はブルプリンといひ茜根草中に含まるものにてアリザリンを褐石及び硫酸にて酸化すれば可なり。アンストラガロールも亦

アリザリン  
レーキアンストラ  
ブルプリン  
フラポブル  
プリン

ブルプリン

アンストラガ  
ロール

トリオキシアンストラキノン(1,2,3)にして、アンストラキノンより製するに非ずして没食子酸及び安息香酸の等分子を濃硫酸にて縮合せしむれば可なり。クロム鹽にて褐色レーキを生

ずるを以てアリザリンブラウンといふ。

アリザリンは60餘年前の発見にかゝり、其後之に類似のオキシアンストラキノン染料の発見せられたるもの多し。此等はレーキを作る能力あり。2個の水酸基がオルトの位置にあるもの染色力最も強し。凡て此等のアンストラセン染料は木綿捺染上のみならず、羊毛染色上にも亦重要なり。

アリザリンを強發煙硫酸にて處理すれば先づスルホン酸を生じ此より亞硫酸を發生してテトラオキシアンストラキノン即ちアリザリンホルドール Alizarinbordeaux  $C_{14}H_4O_2(OH)_4(1,2,5,8)$ を生ず。此はクロム媒染にて美麗なるホルドール染料レーキを生ず。テトラオキシ化合物を過酸化マンガン及び硫酸にて

酸化すればペンタオキシアンストラキノン即ちアリザリンシアニン Alizarinquinon  $C_{14}H_2O_2(OH)_5(1,2,4,5,8)$ を生じクロムと青色を生ず。ヘキサオキシ化合物アンストラセンブリウはチニトロアンストラキノンより發煙硫酸にて處理すれば生ず。クロムと純青色レーキを生ず。

**酸性アリザリン染料** Acid Alizarine; Säurealizarin アリザリン染料をスルホン化し水に可溶性のソーダ鹽として販賣せられ、羊毛染色に應用せらる。アミノ及びアニリドアンストラキノンスルホン酸例へばアリザリンサフィロール Alizarin[saphirol] 即ちアンストラキノンジオキシ(1,5)ジアミド(4,8)チスルホン酸(2,6)は酸浴より媒染劑を用ふことなく羊毛を染色し得べし。

**アリザリンブリウ** Alizarine Blue; Alizarinblau  $C_{17}H_7NO_2$

アリザリン  
ホルドール

アリザリン  
シアニン

アンストラ  
センブリウ

アリザリン  
サフィロー  
ル

(OH)<sub>2</sub>。アリザリン染料中最も美麗にして且つ堅牢なるものなり。βアミノアリザリンをグリセリン、ニトロベンゾール及び硫酸と共に熱す。是れスクラップ氏がアニリン、ニトロベンゾール、グリセリン及び硫酸よりキノリン  $C_9H_7N$  の合成を計りたると同様の反應によるものにしてアリザリンのキノリンと見做すべきものなり。アリザリンブリウは水に全く不溶解性の褐紫色粉末にしてアルカリには青色に溶解し酸化クロムと青色レーキを作る。不溶解性の染料を以て染色することは困難なるを以て酸性亞硫酸ソーダと結合せしめ水に可溶性として使用する。アリザリンブリウスと稱するもの即ち是れなり。水と共に加熱すれば不溶解性の染料を生ず。

**インダンスレン** Indanthrene; Indanthren βアンストラキノンスルホン酸とアンモニアとより得たるβアミノアンストラキノン  $C_{14}H_9NO_2$  をカリ熔融し熔融物を水に溶解する時は、空氣中にて青色染料インダンスレン  $C_{14}H_6O_2(NH)_2C_{14}H_6O_2 = C_{28}H_{14}N_2O_4$  を分離す。重要なる建築染料にしてアルカリ性還元劑にて可溶性化合物となる。之を以て木綿上に染色し空氣にて酸化し纖維上に再び染料を生成せしむ。光線、洗濯及び摩擦に對し堅牢なり。チブロムインダンスレン即ちインダンスレン C Indanthren C 及インダンスレンを王水にて處理して得たるインダンスレンブリウ GCD Indanthrenblau G は更に鹽素に對し堅牢なり。フラヴァンスレン Flavans-

アリザリン  
ブリウス

インダンス  
レン C

インダンス  
レンブリウ  
GCD

フラヴァン  
スレン

thren  $C_{25}H_{12}O_2N_2$  も亦  $\beta$  アミノアンストラキノンのカリ熔融の際酸化生成する黄色染料なり。インダンスレンエロー是れなり。  
 近來インダンスレン染料に屬する赤、黄、青等各種の染料を合成するに至れり。

アリザリンブラック (ナフタザリン) アリザリン染料に類似の性質を有するものに種々あり。アリザリンブラック Alizarin schwarz はチクロナフタリンより製造せらるゝチオキシナフトキノン Dioxynaphthochinon  $C_{10}H_4O_2(OH)_2$  即ちナフタザリン Rapphazarin にして閃色暗結晶にしてアルカリにて青色に溶解しクロムにて黒紫色のレーキを作る。

ガロフラグイン ガロフラグイン Galloflavin  $C_{12}H_6O_9$  (?) は没食子酸の酸化物にしてクロムにて黄色を呈す。

アリザリンエロー C Alizarin gelb C, Gallacetophenon  $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$  はケトン染料なり。

### 第四節 藍及びインヂゴイド染料

藍 已に天然染料の章に述べたるが如く藍 Indigo; Indigo は特に東洋に於て古き歴史を有する染料にして今日尙木綿及び羊毛染色上重要なものなり。  
 藍の合成及び其代用染料 1878年 バイヤー氏が初めて青藍合成法を成就したる以前は専ら植物より採製したるものなれども、1897年に至りてバジッシュ・アニリンソーダ会社にては實際工業的に人造藍を製造し、其後ヘキスト工場にても之を製造し、漸次天然藍の市價を降下し、藍草栽培が收支償はざるに至り、益々天然藍の範圍を縮小せり。又一方に於ては青藍應用の範圍は、他種の青色タール染料(硫化染料、アリザリンブリウ、アンストラセンブリウ、インダンスレン、パテントブリウ、クロム染料)にて一部代用せらるゝに至れり。又青藍合成の成功は之に類似の堅牢なる多數の染料を新に合成し得るに至れり。此等の染料をインヂゴイド染料 Indigoid Dyestuffs; Indigoide Farbstoffe といひ共通の發色團  $CO > C = C < CO$  を備ふ。

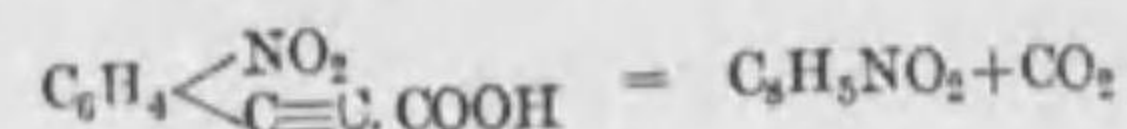
青藍 Indigo Blue; Indigoblau  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  は表面銅赤色 青藍を帯べる青色粉末にして水、酒精、エーテル、酸及びアルカリ水溶液に不溶解性にして、クロロフォルム、氷醋酸、石炭酸、テレピン油に一部溶解し氷醋酸及び硫酸にて硫酸鹽となりて容易に溶解す。注意して加熱する時は、一部は分解することなくして揮發し、紫赤色の蒸氣を生じ青赤色の針狀結晶を生ず。鹽基の現存にて還元する時は白藍 Indigo White; Indigoweiß 白藍  $C_{16}H_{12}N_2O_2$  となる。是れは純粹の水に殆んど不溶解性なれども、アルカリ或は石灰にて可溶性の鹽を生ず。而して其溶液より空氣にて酸化せられ再び染料を沈澱す。此變化は建染並に天然藍草より染料を製造するに應用せらるゝ所なり。

藍を溶解するには、之を發煙硫酸にて處理しスルホン酸となすにあり。チスルホン酸のソーダ鹽はインヂゴカーミン Indigocarmine; Indigocarmin といふ。水に可溶性の青色粉末なり。其水溶液に食鹽を添加すれば沈澱す。此は酸性の染料にして羊毛の染色にのみ用ふ。

藍の合成法 第一法 バイヤー氏は青藍の酸化第一生成物なるイサチン Siatin  $C_6H_5NO_2$ ,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{matrix} \text{CO}$  或は  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{matrix} \text{C-OH}$  を肉桂酸より合成し得たり。即ち肉桂酸を硝化しオルト及びパラニトロ肉桂酸を製造す。而してオルト化合物重要なり。此オルト化合物を2臭化物となし苛性ソーダ液にてオルトニトロフェニルプロピオン酸に變化す。  

$$C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH} \end{matrix} = C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOH} \end{matrix} + 2\text{HBr}$$
 オルトニトロ肉桂酸2臭化物 オルトニトロフェニルプロピオン酸  
 オルトニトロフェニルプロピオン酸を苛性ソーダ液にて加熱する時は原子

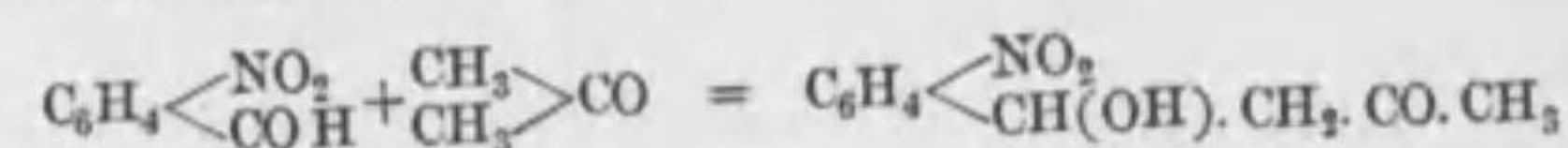
の變位を來しイサチン及び炭酸に分解す。



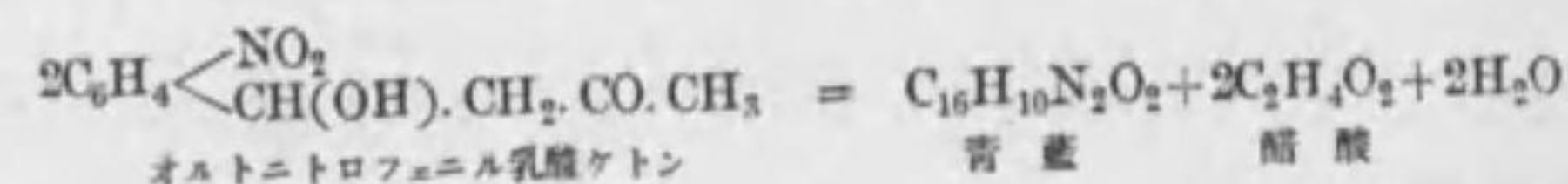
同時に還元剤例へば葡萄糖或はキサントゲン酸カリ存在する時は發生機の状態に於けるイサチンは青藍に變化し無色の溶液より青色の結晶片として分離す。本法を工業上應用するにはオルトニトロ肉桂酸の高價なる缺點あり。

バイヤー氏  
第二法

**第二法** オルトニトロベンズアルデヒドとアセトンとを縮合せしめオルトニトロフェニル乳酸ケトンを生ず。



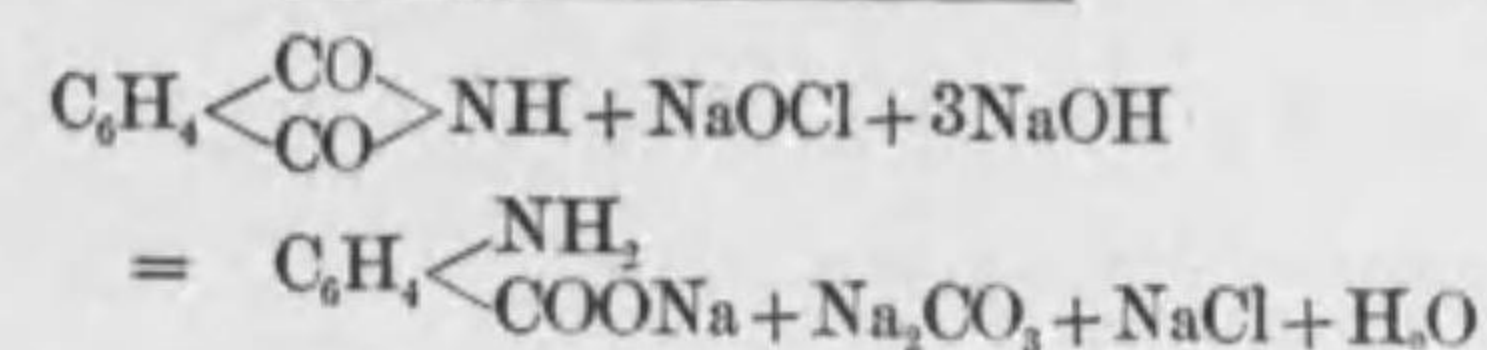
此ケトンはアルカリと共に加熱すれば分子内變位を起し青藍に變ず。



本法も亦オルトニトロベンズアルデヒドの高價なる爲め工業上應用せられず。

第三法      **第三法** パチッシェ・アニリンソーダ會社が1897年初めて目的を達したるはホイマン氏法によるものにして、アンストラニル酸  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{array} \right\rangle$  <sup>Humann</sup> (1) を中間物として用ふ。此酸が青藍よりカリ熔融により生ずることは已に早く知られたる所なり。

本法にては先づナフタリンを硫酸 15 部と共に硫酸水銀の存在に於て 200~250°C に熱す。然れば最初スルフォン酸を生じ、亞硫酸及び炭酸を分離しフタル酸となり、更に無水フタル酸として蒸溜す。無水フタル酸はアンモニアと結合してフタルイミド  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{NH}$  となり、此は漂白粉或は次亞鹽素酸ソーダにて酸化し且つ分子内變位によりアンストラニル酸に變化す。



又オルトクロル安息香酸を銅の痕跡の存在に於てアンモニアと共に加熱すれば容易にアンストラニル酸を生ず。

以上の方法にて得たるアンストラニル酸をモノクロル醋酸と共に加熱すればフェニルグリシンオルトカルボン酸

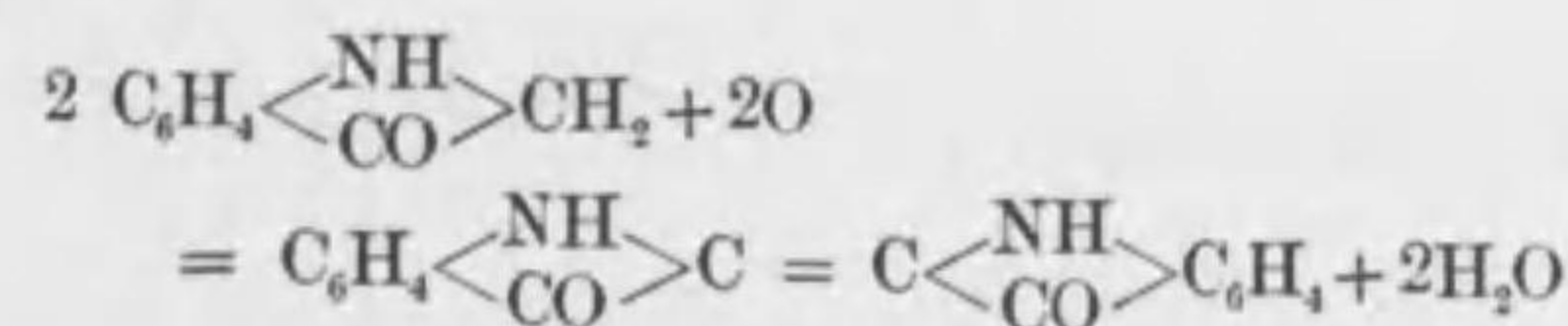
$\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \right\rangle$  を生ず。此は苛性ソーダを以て熔融

する時は水を分解してインドキシル酸 Indoxylsäure

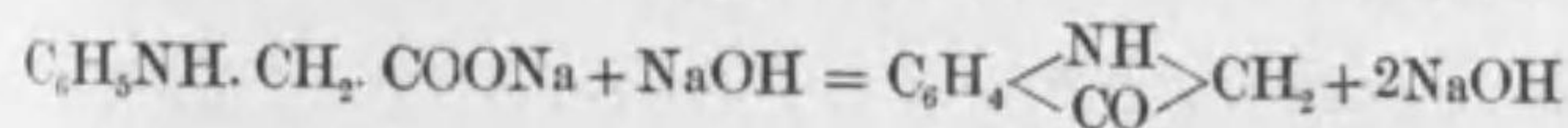
$\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{C(OH)} \end{array} \right\rangle \text{C} \cdot \text{COOH}$  又インドキシル Indoxyl

$\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{C(OH)} \end{array} \right\rangle \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$  に變ず。インドキシル

は青藍のリウコ化合物と見做す可きものにして、鹽化鐵にて酸化するか、又は此のアルカリ液を空氣中にて酸化すれば染料を生ず。



**第四法** ホイマン氏法にては、フェニルグリコル(フェニルグリシン)を苛性ソーダと共に熔融しインドキシルとなす。



熔融温度高きを以てインドキシルの大部は再び分解し、従つて收得量少し。約 120°C にて熔融するナトリウムアミド  $\text{NaNH}_2$  を加へ、熔融温度を 200°C に降下せしむるを得。此はヘキスト會社にて行ふ所なり。

インドキシル酸  
インドキシル

第四法  
ホイマン氏法

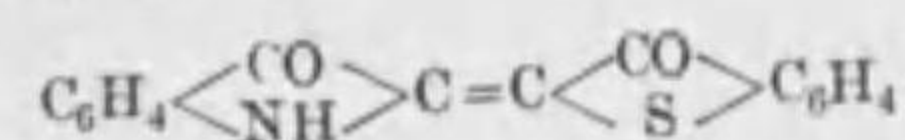
フェニルグリコロール法は、高價なるアンストラニル酸を用ゐず。且つナフタリンを原料とせず。ベンゾールより製せらるるアニリンを原料とし、之にモノクロル醋酸を作用せしめてフェニルグリコロールを生成せしむ。

**シバブリウ** Ciba Blue; Cibablau 青藍をニトロベンゾール中にて直接に臭素化して得るテトラプロムインヂゴなり。

**チオインヂゴ** Thioindigo; Thioindigo  $C_6H_4 \begin{matrix} S \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{matrix} C=C \begin{matrix} S \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{matrix} C_6H_4$  の如き構造を有し、其製法の一はチオサリチル酸  $C_6H_4(SH)OOH$  を原料とし、之をクロル醋酸と結合せしめフェニルチオグリコロール・オルトカルボン酸を作り之をアルカリにて処理しチオインドキシル酸となす。炭酸を分離する時はチオインドキシル  $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{matrix} CH$  を生ず。之を重クロム酸、鹽化鐵等にて酸化するなり。

シバヴァイ  
オレット

青藍とチオインヂゴの中間に位するものにシバヴァイオレット A, Cibaviolett あり。次の如き構造を有す。



尙此種の堅牢なる染料多し。

## 第五節 硫化染料

**硫化染料** Sulphide Dyestuffs; Schwefelfarbstoffe, Sulfidfarben は木綿纖維を媒染することなくしてアルカリ浴より染色し得べく、堅牢にして且つ安價なるを以て用途廣し。諸種の有機物、例へばアミノオキシ、アミノニトロ化合物、インドフェノール及びカーバズルを硫黄及び硫化ソーダと共に 150~200°C に熱するか又は硫化ソーダ溶液を用ゐる加壓罐にて 100~150°C

に加熱するにあり。

**サルファーブラック** ベンゾールに鹽素を作用せしめて得たるクロルベンゾール  $C_6H_5Cl$  (沸點 132°C) を硝化してチニトロクロルベンゾールとなし之を炭酸ソーダにてチニトロフェノールに變じ、之を硫黄と硫化ソーダにて加熱する時はサルファーブラックを生ず。極めて多量に需要せらるる染料なり。

**インメチアルインドン** ニトロソフェノール  $C_6H_4(OH)(NO)$  とオルトトルイヂンとを縮合せしめて得たるインドフェノールを硫黄と硫化ソーダにて処理して得らるる青色染料なり。

**其他の染料** 其他ベンゾールのニトロ及びアミノ誘導體、ニトロ及びアミノフェノール、チフェニルアミン誘導體(インメチアルブラック、ブリウ等之に屬す)、インドフェノール及びインダミン(ピロゲン染料)、1,5 及び 1,8 ジアミノ、チニトロ及びチオキシナフタリン及びナフタリンスルホン酸(クリオゲンブリウ B 及び R)、メタチアミン(インメチアルエロー及びオレンジ、チオゲンエロー)等より各種色相の染料を得らる。鋸屑、糠等の如きも硫黄熔融により良好なる褐色染料を生ず。

最近カーバズル  $(C_6H_4)_2NH$  とニトロソフェノールとを縮合したるものを硫黄と硫化ソーダにて加熱し鹽素に對して堅牢なる建染染料を得たり、ヒドロロンブリウと稱し青藍に匹敵し得る堅牢度を有し重要な染料なり。

硫化染料は非結晶性にして單一物にあらず、其構造も亦未

ヒドロ  
ンブリ  
ウ

知なり。水に不溶性なれども硫化ソーダ溶液に可溶性にして酸にて再び沈降するものなり。硫化ソーダ溶液を以て媒染せざる木綿に直接染付け得べく、空気中にて洗濯、摩擦及び日光に對して堅牢に固著す。染料は二硫化物と見做すべきものにして硫化ソーダにて水硫化物として溶解し纖維上にて再び不溶性の二硫化物に酸化せらる。

## 第六節 雜類染料

1. **ニトロ染料** Nitro Dyestuffs; Nitrofarbstoffe ニトロ基は強力に發色する性質あり。而して多くのニトロ化合物は黄色乃至橙色なり。ニトロ基の外に同時にアミノ或は水酸基を含むものは染料として使用せらる。

ピクリン酸  
マルチウス  
エロー  
ナフトール  
エロー

ピクリン酸  $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$  1, 2, 4, 6

マルチウスエロー  $C_{10}H_8(OH)(NO_2)_2$  1, 2, 4

ナフトールエロー-S  $C_{10}H_6(OH)(NO_2)_2 SO_3H$  1, 2, 4, 7

2. **キノリン染料** Quinoline Dyestuffs; Chinolinfarbstoffe

キノリン  $C_9H_7N$  はコールタール中に存在す。ニトロベンゾール及びアニリンをグリセリン及び濃硫酸にて處理し縮合せしめて製するを得べし。アニリンとアセトアルデヒドとより得たるメチルキノリン即ちキナルヂン  $C_9H_6(CH_3)N$  を無水フタル酸及び鹽化亜鉛と共に熱すればキノフタロン

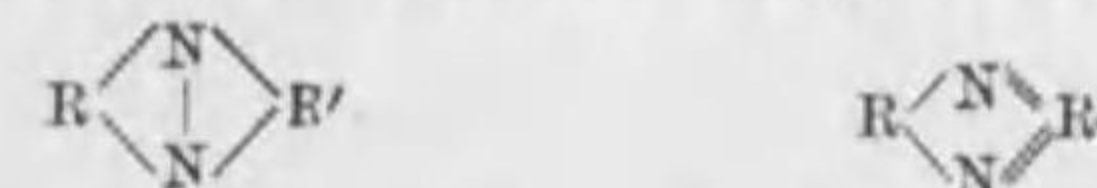
$C_9H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} CH - C_9H_6N$  を生ず。

キノリンエ  
ロー

此チスルフォン酸のソーダ鹽はキノリンエローと稱し純黄色に染色し、ピクリン酸より堅牢なり。高價なるを以て用途に限りあり。キノリン染料に屬するシアニン Cyanine, イソ

シアニン Isocyanine 及カルボシアニン Carbocyanine 類は種々なる光線に對し感光劑に特殊の増感作用をなすを以て増感劑として使用せらる。

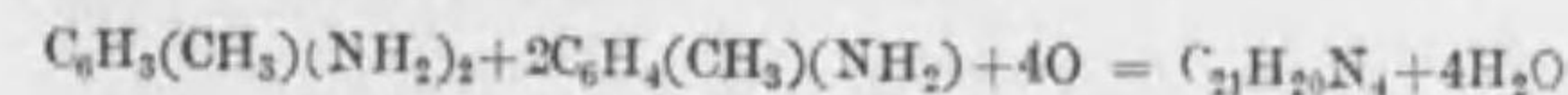
3. **アジン染料** Azine Dyestuffs; Azinfarbstoffe 染料の核中に次の如き發色團を有するが如き化合物をアジン或はアゾニウム化合物といふ。



(イ) **サフラニン** Safranin; Safranin  $C_{21}H_{20}N_4 \cdot HCl$

サフラニン

赤色鹽基性染料にして1分子のparaトルイヂンチアミンと2分子のorthoトルイヂンより製す。此のparaトルイヂンチアミン  $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$  はorthoトルイヂンより得たるアミノアゾトルオールの変位に依りて得らる可し。而して此等アミンの混合物を重クロム酸鹽又は二酸化マンガにて酸化することに依りて此染料を得らる。



之の反應に際しorthoトルイヂンの中にアニリンを混する時はサフラニンの一種  $C_{20}H_{18}N_4 \cdot HCl$  を副生してサフラニンに混入す。市販品之なり。サフラニンはタンニン處理せる木綿を赤色に染色し又黄色鹽基性染料と混じて緋色に染色するに使用せられ又絹には螢光を有する美麗なる赤色に染色す。

モーブ Mauveine; Maubein 已に述べたるが如くパーキン氏により合成せられたる最初の人造染料なり。トルイヂンを含むアニリンの酸化により生ず。

モーブ

(ロ) **インヂュリン類** Induline; Indulin 及び**ニグロシン類**

Nigrosine; Nigrosin インヂュリン Indulin 3B  $C_{36}H_{28}N_5 \cdot HCl$

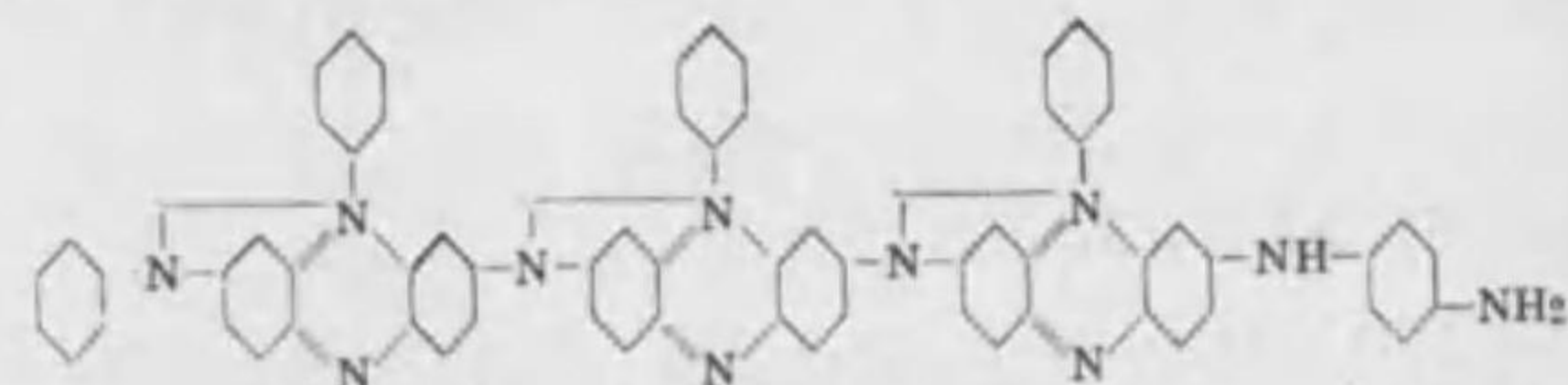
インヂュリ  
ン

はアニリン及び鹽酸アニリンをアミノアゾベンゾールと共に  $180^\circ C$  に數時間加熱すれば生ず。帯青黑色の粉末にして水に難溶、アルコールに可溶なり。濃硫酸にて處理すれば水に可溶性の青色酸性染料を得。毛、絹又は皮革の染色に用ふ。

ニグロシン ニグロシン Nigrofin ニトロベンゼン、アニリン及硫酸アニリンを鐵又は銅或は其鹽類の存在の下に約 200°C に加熱すれば得らる。水に不溶なるもアルコールに可溶なり。靴墨及黒色ワニスに使用する。濃硫酸にて處理すれば水に可溶性の酸性染料を得。絹の染色及黒色インキの製造に使用する。

アニリンブラック

(ハ) アニリンブラック Aniline Black; Anilinschwarz 古くより木綿染に重要な染料にして水及び酒精に全く溶解せず。弱鹽基性を有し酸にて帶緑色の不安定なる鹽を作る。アニリンを重クロム酸カリ及び硫酸或は鹽素酸銅にて酸化すれば生ず。之を木綿纖維上に生成せしむる時は堅牢に青黒色に染色せらるゝを以て極めて大量に需要せらる。最近の研究に依れば本染料は次の如き構造を有す。



パラミン

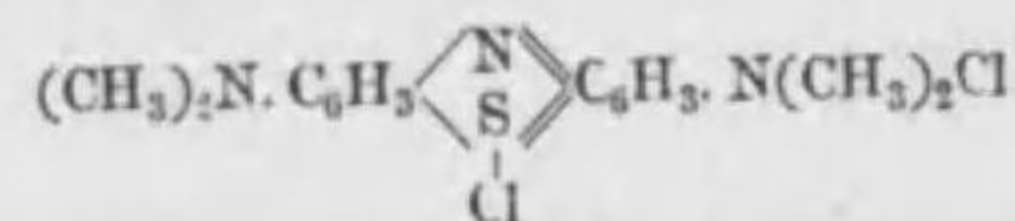
猶アニリンブラックの如き酸化染料に屬するものに數種あり。其内パラフェニレンチアミン(パラミン)  $C_6H_4(NH_2)_2$  は酸化に依り褐色に、又メタアミノフェノール(フスカミン)  $C_6H_4(OH)(NH_2)$  は帶黄褐色に染色せらるゝ重要なものなり。

フスカミン

#### 4. チアジン染料 Thiazine Dyestuffs; Thiazinfarbstoffe

メチレンブリウ

チアジン核  $R \begin{matrix} N \\ S \end{matrix} R'$  を有する染料を總稱す。メチレンブリウ Methylenblau は之に屬する重要な染料にしてテトラメチルチアミノチオチフェニルアミンの酸化生成物なり。次の構造を有す。



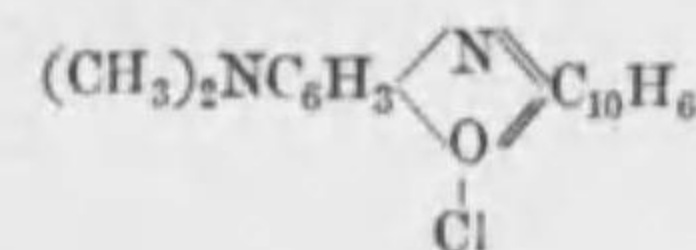
ニトロチメチルアニリン  $C_6H_4(NO) \cdot N(CH_3)_2$  を硫化水素にて還元して得たるチメチルフェニレンチアミンに更に1分子のチメチルアニリンとチオ硫酸鹽と鹽化亜鉛とを加へ重クロム酸鹽にて酸化すれば生ず。此溶液より加

鹽及び鹽化亜鉛にて鹽化亜鉛の複鹽  $2C_{10}H_{18}N_2S \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$  として分離す。羊毛を染色し難きもタンニン處理を経たる木綿を帶緑青色に染色し堅牢なり。又亜鉛を含まざる染料は捺染並に醫藥用に供せらる。

#### 5. オキサジン類 Oxazines and Oxazines; Oxazine und Oxazine

之に屬する多くのものはアミンのニトロソ化合物を石炭酸、フェノールカルボン酸ナフトール或はアミンに作用せしむる時生ず。何れも  $R \begin{matrix} N \\ O \end{matrix} R'$  の如き核を有す。

(イ) メルドラブリウ Meldola Blue; Melbolablauf  $C_{18}H_{15}N_2OCl$  メルドラブリウ  
ニトロチメチルアニリンとβナフトールとより得らる。



青色鹽基性染料なり。

(ロ) ガロシアニン BS Gallocyanine BS; Gallocyanin BS ガロシアニン BS  
ニトロチメチルアニリンと没食子酸 Gallussäure とより得らるゝクロム媒染々料にして青紫色に染色せられ堅牢なり。

### 第三章 レーキ顔料

レーキ顔料 Lake Pigments; Lackfarben 又は單にレーキとは水溶性の動植物性或は普通のタール染料の一つ又は多くを不溶性の無機質即ち基質の上に沈澱せしめたるものにして、多くの場合、化學的變化に依て固定され、水及び他の溶剤に不溶性になりたるものなり。時として不溶性の染料を用ふることもあり。



## 第一節 基質

1. 總説 基質は水に不溶性のものにして、時として有色のものあれども、一般に無色の金属、或はアルカリ土類の水酸化物、又は鹽類にして、天然物及び人工物を使用す。

而して如何なる基質を使用すべきかは染料の種類、レーキの色並にその使用の目的即レーキが光澤性に富めるか或は被覆性に富めるかに依り決定するものにして、何れの場合と雖も基質は微細なる粒子たること肝要なり。

2. 基質の分類 基質を分類すれば次の如し。

- (1) アルミニウム化合物 (粘土、磷酸アルミニウム、水酸化アルミニウム)。
- (2) バリウム化合物 (硫酸バリウム、磷酸バリウム)。
- (3) カルシウム化合物 (硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、磷酸カルシウム)。
- (4) 鉛化合物 (密陀僧、鉛丹、炭酸鉛、硫酸鉛)。
- (5) 亜鉛化合物 (酸化亜鉛、リトボン、硫化亜鉛)。
- (6) 其他 (綠土、黄土並に天然及び人工無機顔料又は珪藻土、煤、澱粉、ウンブラ等)。

水酸化アル  
ミニウム

此等の内、水酸化アルミニウムは油繪具用のレーキに使用せられ、この上に沈澱したる色素は光澤性あり。多くの場合水酸化アルミニウムは沈澱せしめたるものを直ちに基質として使用し、時としては 10% の泥状として保存す。硫酸アルミニウムの稀釋溶液にソーダを加へて得らる。此際濃厚溶液を用ふればその生成物は膠状に沈澱し、又苛性ソーダを加へて得たるものは乾燥すれば角質化し且過剰の苛性ソーダを用ふることに依つて一度生成せられたる沈澱が再びアルミ酸鹽となりて溶解するを以て何れも不可なり。従つて硫酸アルミニウムの稀釋溶液に炭酸ソーダを加へて沈澱せしめたる水酸化アルミニウムは膠状性少く、且沈澱を沸點近くの温度にて行へば生成物は白色

不透明の粉末となる。之をよく熱湯にて洗滌し壓搾後乾燥す。

硫酸バリウムは一般に廣く用ひらるゝ基質にして、水酸化アルミニウムの硫酸バリウム沈澱の際鹽化バリウムを加ふれば兩者の混合物を得。

又被覆性の大なるレーキの製造には、鉛白、硫酸鉛、酸化亜鉛を單獨又は水酸化アルミニウムと共に使用す。

## 第二節 レーキ顔料の製法

### 1. 天然染料よりのレーキ顔料

(イ) 洋紅レーキ コチニールなる蟲の煮沸液に明礬を加へ然る後ソーダ溶液にて沈澱せしめたるレーキは紫の色調あり。明礬溶液に鹽化錫の少量を添加すれば洋紅色のレーキとなる。

(ロ) 黄色レーキ 木犀草 Saun, ケルシトロン 或はベル シェいちご Gelbbeeren の煮沸液に明礬を加へ然る後炭酸カルシウムにて沈澱せしめて得らる。

(ハ) 赤色レーキ 茜根草の根より前述と同じ方法にて得らるゝものなり。

2. タール染料よりのレーキ顔料 タール染料より製造するレーキは、稀に完全なる化學的結合をなす事あれども、一般には然らざるが故に、レーキとしては多少の缺點あり。然れども其色彩は華麗にして且つ廉價なるが故に廣く使用せらる。

此種のレーキ製造に際しては、染料、基質並に此染料を沈澱せしむる鹽類、酸類等の沈澱劑相互の間には何等當量的の

關係なく、任意の割合にて使用せらるゝものなれども、多くの場合過剰の沈澱剤を用ひ、以て完全なる沈澱を期すると共に、他方レーキの色調を一樣ならしむ。此際何等特別の補助反應なくして染料を基質に固着せしむる事あり。此は化學的結合又は機械的結合即ち吸着なる現象に依る。

然れどもレーキ生成の多くの場合には、染料は鹽溶液と反應して不溶性の化合物となり之が基質に機械的に固定さるゝか、又時としては基質、沈澱剤及び染料間の化合物を作る事あり。而して化學的結合により生ずるレーキは光澤、深味並に光線、空氣に對する抵抗性は固定剤を用ひざるものより良好なり。尙時としては鹽基性染料と酸性染料とを相互に結合せしめて基質の上に沈澱せしむる事あれども抵抗力弱し。

レーキの性質は沈澱の際の溶液の濃度、溫度並に沈澱の方法、時間等の種々の條件に依つて支配され、殊に溶剤たる水の性質に關係あり。即タール染料はカルシウム鹽、マグネシウム鹽及び鐵鹽等には作用され易きが故に軟水を用ひ、溫度は一般に 60~70°C を越ゆ可からず。

タール染料を沈澱せしむる方法に依て、(イ)沈澱剤を用ひずして得らるゝ染料、(ロ)鹽化バリウムにて沈澱せしめて得らるゝ染料、(ハ)タンニン又は吐酒石にて沈澱せしめて得らるゝ染料、(ニ)鉛鹽にて沈澱せしめて得らるゝ染料、(ホ)媒染染料、(ヘ)カップリングにより得らるゝ染料、(ト)混合レーキに

分類す。今各項の染料並にそのレーキ製造に就きて略述せん。

(イ)沈澱剤を用ひずして得らるゝ染料 自然に存在する珪酸含有の鐵物質を泥狀となして水中に散らし、之に鹽基性染料の溶液を注加すれば直ちに完全に化合し、何等沈澱剤なくして染料を基質の上に固着せしむる事を得。而もその結合は堅くして可成の強アルカリにも作用さるゝ事なし。而して基質としては綠土、陶土、珪藻土、オーカー、ウンブラ等、染料としてはオーラミン、クリソイチン、フクシン或はビスマークブラウン、ヴェスピン、マラカイトグリーン、ブリリアントグリーン、メチルヴァイオレット、ヴィクトリアブリウ、メチレンブリウ、ローダミン等を使用す。

而して兩者の結合如何によりて染料の色彩並に着色能力に著しき影響を及ぼすものにして、例へば或る基質はブリリアントグリーン又はマラカイトグリーンと結合して初めは全く光澤無き暗オリーブ綠色のレーキとなり、之を 50~60°C にて乾燥すれば褐色又は黒色に變化す。然るに此レーキを炭酸カルシウムにて處理すれば、カルクグリーンと稱せらるゝ光澤カルクグリーンあり青味ある綠色レーキとなる。この色は抵抗性大にして長時間日光に曝したる後初めて暗黒色に變ず。又基質に反應する染料の量はかなり廣範圍に亘りて相違あり。例へばある基質はオーラミンを15%に至るまで完全に水に不溶なる状態にて結合す。従て染料の含有量に相當して着色に相違ある種々

のレーキを生ず。一般に反応は常温にて行へども、時として加熱し以て沈澱をより完全にし色彩を良好ならしむる事あり。

(ロ) 鹽化バリウムにて沈澱して得らるゝ染料 一般に酸性染料が之に屬し、その沈澱剤として鹽化バリウム或は時として水酸化バリウムを使用す。基質としては單一又は種々の混合物を用ひ、良質のレーキには水酸化アルミニウムを用ふ。

黄色レーキ

(a) 黄色レーキ キノリンエロー、ナフトールエロー、ファストライトエロー(By)、モルダントエロー(Ba)、アリリアントエロー、ペーパーエロー(By)、メタルエロー、スチルベンエロー、チアニールエロー S、タートラヂン、アリザリンエロー、ヒラソロン染料等の染料を使用す。此等の内光に對し抵抗力強きものあり。特にノルマルエロー 3GL を水酸化アルミニウムの上に鹽化バリウムにて沈澱せしめて得たるレーキは透明にして光及び水に對し抵抗力強く三色印刷に使用せらる。

橙色レーキ

(b) 橙色レーキ アソ染料の内橙色のもの、例へばオレンジ II、マンダリンを用ひ、色彩を良好ならしむる爲にアルミ酸ソーダを用ふ。

赤色レーキ

(c) 赤色レーキ 一般にボンソー及びクロセインと總稱せらるゝアソ染料を使用す。此等染料の多くは水に容易に溶解し、その溶液より鹽化バリウムに依つて完全に沈澱せしむる事を得。而して使用する染料の性質並に得られたるレーキの色澤等に依り種々のレーキ製法あり。

i. 硫酸アルミニウム、鹽化バリウム法 硫酸アルミニウムにソーダを加へて水酸化アルミニウムを作り、其際遊離せる硫酸ソーダは染料と共に鹽化バリウムにて沈澱せしむれば染料は水酸化アルミニウム、硫酸バリウムの混合基質の上に固着す。

ii. 明礬、鹽化バリウム法

iii. 硫酸アルミニウム、石灰法 硫酸アルミニウムを新に調製せる石灰乳にて水酸化アルミニウムを沈澱せしむるものなるが、生成したる硫酸カルシウムは鹽化バリウムによつて完全に硫酸バリウムに變化せざるが故にレーキ

は前方法によりて得たるものよりその性質劣る。

赤色染料の中クロセイン及びスカーレットの沈澱には特別の注意を要す。かかる染料は一般にその沈澱方法並に温度に鋭敏なるを以て、低温度(20~30°C)に於て明礬、鹽化バリウム法によつて沈澱し長時間攪拌す。

近年レーキの製造にレーキ染料 pigmentfarbstoffe と呼ばるゝ不溶性のアソレーキ染料を使用す。此種レーキ染料は快硫黄色より濃厚青味あるホルドー赤に至るまでの色を有し其主なるものを擧ぐれば次の如し。

アントシン B. 3B (Bayer)、リトールルピン B. BN (B)、ハンサエロー (Höchst)、グセラ染料 (P 及び C)、ビグメントレッド (Berl)、レッドフォアレキ P (M. L. B)、オートールレッド (Bad)、オートールオレンジ (Bad)、リトールレッド (Bad)、リトールファストオレンジ R (B)、ヘリオファストレッド (Bayer)、ヘリオブルプリン (Py)、ヘリオファストエロー、パーマネントオレンジ (Berl)。

レーキの製造には多くの場合レーキ染料を泥状に水中に散らし、鹽化バリウムを加へ、篩を通して基質に注ぎ、粉碎器にて能く混和す。次に之を煮沸し初めてレーキの被覆力を増加し且良好の色彩を發揮せしむ。斯くして得られたるレーキは乾燥後更にエッチランナーによりて充分粉碎するを要す。或はレーキ染料を使用する代りに、その成分を基質に混じて沈澱せしむる方法あり。

尙アリリアントレッドフォアレッド R、パーマネントレッド、リトールルピン等よりレーキを作らんとするには、水並にロート油を加へて泥状となし之に重晶石、沈降性硫酸バリウム等を加へ充分攪拌後沈澱剤として鹽化カルシウム、醋酸カルシウム又は泥状炭酸カルシウムを入れ、30 min 間直接蒸氣に依つて煮沸す。尙水酸化アルミニウム含有の基質は煮沸冷却後加ふるものにして、何れにするもかかる方法に依る時は何等機械的操作なく、又得られたるレーキは特に強き色彩を有す。

その他種々の色調のレーキを作る目的にてアソ染料を組合せて使用する事あり。然れどもこの時各々のアソ染料の化學的性質の異なる爲、一の染料は他の染料によりて鹽析さるゝが如き形にて沈澱し、一樣なる混合物を作る事

困難なる場合あり。かゝる際は染料を混和する順序を變じてこの缺點を除去することを得。

紫色レーキ (d) 紫色レーキ アシッドヴァイオレット、ファストアシッドヴァイオレット(M)、アルカリヴァイオレットを用ふ。青味強きものはフォルミールヴァイオレット S 4 B(Cass) 及びギネアヴァイオレット 4 B(Berl) より製せらる。

青色レーキ (e) 青色レーキ コットンブリウ(M.L)、ウォーターブリウ(W.t.M)、ライトブリウ(M)、ディーアブリウ R(D.H)、ラインブリウ等多くの染料を用ひ得。淡青色より淡藍色に至る種々の色調あり。

緑色レーキ (f) 緑色レーキ アシッドグリーン、ハンザグリーン、ライトグリーン(Bad)、ネプチュングリーン(Bad)、グリーン PLX、パテントグリーン AGL 及びナフトールグリーン使用せらる。沈澱に際しては濃度及び強度を特に注意すること必要なり。完全に沈澱せしむる爲充分に攪拌すべし。

#### (ハ) タンニン又は吐酒石にて沈澱せしめ得る鹽基性染料

(a) 鹽基性染料に タンニンを加へて沈澱したるレーキなり。此際一般にタンニンのみを用ふる事なく、之に醋酸ソーダ、炭酸ソーダ或は吐酒石を加へてタンニンにて遊離したる染料の酸を中和せしむ。殊に吐酒石を使用する場合得らるゝレーキはアルコールに對して大なる抵抗力を有し良好なる色彩あり。

使用する染料は(イ)に於て述べたと同様のものなり。元來鹽基性染料の大部分は水に溶解困難にして殊に炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムを含有する水を加ふる時は染料は樹脂質を遊離して分解し、且この水に不溶性の樹脂狀物質はレーキに混入す。従つて染料の溶解には蒸留水を用ひ、若し之を得る事困難なる場合は染料に5倍量の醋酸(S°B6)又は2倍量のグリセリン或は4倍量の酒精を加へし後熱湯を注加するを要す。

基質としては綠土、陶土、珪藻土、オーカー等の珪酸含有の礦物質或は重晶石、沈降性硫酸バリウム、硫酸鉛等を使用す。

(b) 鹽基性染料を石鹼或はトルコ赤油にて沈澱せしむる方法あり。此は染

料の鹽基とオレイン酸、ステアリン酸、パルミチン酸との結合によりて不溶性の鹽類を作るに基くものにして、之に使用される石鹼に遊離アルカリの存在する場合染料の損失を來し又其色彩を損するを以てマルセル石鹼等の中性石鹼を用ふ。

レーキの製造には基質と染料との混合溶液を充分攪拌しつゝ之に石鹼又はトルコ赤油の乳濁液を徐々に流入し同時に溶液を煮沸する迄に加熱すれば完全に沈澱す。

(c) (b)の方法の一つの變形にして樹脂石鹼にて沈澱せしむ。かくして得られたるレーキはその色彩は甚だ良好なれども酒精に容易に溶解し又劇しき泡立あり。且膠溶液にて此のレーキを溶かす場合染料は分解して多量の鹽基性染料が滲出し、又變色を來すものなり。

(d) 更にカゼイン、アルブミンにて沈澱せしむる方法あり。カゼインのアルカリ性溶液或はアルブミンの水溶液に鹽基性染料及基質を混じり徐々に加熱して90°Cに至らしむれば、染料は此等凝固劑と共に基質の上に沈澱す。卵アルブミンを用ふる時は數滴の醋酸によつてその沈澱は促進せられ、又カゼインを用ふる際は約10%溶液となしそのアルカリ性は小にして成る可く中性溶液たらしめ之に少量の鹽化錫、鹽化アルミニウム、醋酸錫等を加へて沈澱を完全ならしむ。

(ニ) 鉛鹽にて沈澱せしめて得る染料 之に屬する染料はエオジン、エリスロシン、プロキシシン、ローズベンガール等レゾルシン族のものにして、少數なりと雖も美麗なるレーキを作るが故にかなり重要な位置を占む。此等の染料は醋酸鉛、硝酸鉛に依りて完全に沈澱す。

エオジンレーキは甚だ美麗且廉價なるが故に朱の模造品として使用せらるゝものにして、基質としては主に鉛丹、之に硫酸バリウム、硫酸鉛或はレーキの比重を低からしむる爲に

エオジンレーキ

多少の水酸化アルミニウムを添加す。

又エオシン、エリスロシン、プロキシン等のみならず、更に赤色のアゾ染料をも使用して混合レーキを作る。後者の場合には初めアゾ染料を鹽化バリウムにて基質に沈澱せしめたる後レゾルシン染料を鉛鹽にて沈澱せしむ。かくて種々の色彩を有する美しきレーキを作り得。然れども此際甚だ多量のエオシンを用ふる時は生成したるレーキは金屬光澤を呈す。此はレゾルシン染料と沈澱剤たる醋酸鉛、硝酸鉛との化合によりて生じたる醋酸、硝酸の爲エオシン酸の遊離したる結果にして、少量の苛性ソーダを加へ以て此の現象を除去し得。又混合レーキの基質として水酸化アルミニウムを用ふれば酒精に對する抵抗性を増加し得。

一般に此種レーキは甚だ美麗なれども光線に對して弱きが故に、近年はレーキ染料多く用ひらる。

(ホ) 媒染々料 アリザリンレッド並にアリザリン族の染料之に屬し、光に對して抵抗性あるレーキを作る。而して此のアリザリンレーキの生成は染料の酸基とアルミニウム鹽を炭酸アルカリにて沈澱せしめたる水酸化アルミニウムとの結合に依るものにして、多くの場合その酸基に相當するより多量の水酸化アルミニウムを加へ以てレーキの基質となすものなり。此際水酸化アルミニウムの生成に必要な鹽類の外に一般にトルコ赤油、磷酸ソーダ、カルシウム鹽等を使用す。

アリザリン  
レーキ

此等の存在によりてレーキの光澤を増加す。

操作としてはアリザリンは鐵に對して甚だ鋭敏なるが故に材料には鐵を含まず、容器は全て鉛或は錫にて内張りするを要す。アリザリンは水と混じ糊状となし之を炭酸ソーダの液に加へ攪拌しつゝ 50°C に加熱す。この混合溶液に磷酸ソーダ、トルコ赤油の溶液を加へ此を徐々に醋酸カルシウムを含める明礬溶液の中に流入せしむ。かくして得られたる沈澱は再びオートクレーグ(4~5 atm)の中に入れ約 1 hr 加熱すれば初めて光澤あるレーキとなる。

(ヘ) カップリングに依る染料 一方にアルカリ性のβナフトール溶液を作り他方にアミノ化合物のジアゾ化したる溶液を作り兩者をカップルせしめて得る染料を用ひ、基質としては重晶石、沈降性硫酸バリウム、水酸化アルミニウム等を用ひ豫めβナフトール溶液に加ふ。

ジアゾ化する際水にて冷却する必要あるものなるが、近年かゝる必要なもの見出さるゝに到れり。

此種レーキは廉價なるが故にアリザリンレーキに代用さる。

(ト) 混合レーキ 混合レーキを次の2つに大別し得。

(a) 化學的性質類似しその色を異にする種々の染料を同時に又は順次に沈澱せしめて得たるレーキにして、華麗なる色彩あり。例へば諸種橙色染料並にボンソー染料より得る赤色レーキ、種々のエオシン、プロキシン、ローズベンガール等より得たるグラニウムレーキ等之に屬す。

(b) 化學的性質を全く異にせる染料を同時に又は順次に沈

澱せしめて得らるゝレーキにして、全く新しき化學的性質及び着色を呈す。然れども同時に沈澱せしめんとするも、その沈澱は別々に起らんとする傾向ありて一樣の色調あるレーキを作る事困難なり。ボンソー染料、フクシン、メチルヴァイオレットより得らるゝマロンレーキは其例なり。

### 第三節 レーキの性質

レーキの一般的性質を考ふるに、多くのレーキは光、空氣に對して弱く、殊にゲラニウムレーキ等の如き光澤あり華麗なるレーキに於て甚し。又水彩繪具用のレーキは最も抵抗性少く油繪用のものは稍安定なり。レーキの上にワニスを塗る時はレーキの抵抗力は増加す。かゝる抵抗性は染料基質間の化學的作用に依つて高めらる。又レーキの被覆力は基質の種類に關係し、その着色能力は基質並に染料の種類及び量に依る。

水、油、酒精の溶解作用に對しレーキは抵抗せざる可からず。然れども染料の性質により不充分にして従つて用途も制限せらるゝこと多し。沈澱困難なる染料にて作りたるレーキは温水によりて染料を遊離す。此原因としては染料と基質との量的關係及び作用の際の溶液の濃度、溫度等が考へらるゝものなるが、生成されたるレーキを少量の沈澱剤を含有せる水にて數回洗滌する事によつてこの缺點を幾分除去し得。

## 第十一編 染色

工學博士 喜多源逸

### 第一章 總説

1. 染色の目的 染色の目的は無色の織物又は織物纖維を染料溶液にて處理し色彩を與ふるにあり。而して染色せる織物及び纖維は機械的及び化學的影響、例へば洗濯、漂白、光、縮絨、摩擦、熱等に對し堅牢なる可し。然れども此等の凡ての影響に對して堅牢なる必要なく、多くの場合に其の使用の目的に對して堅牢なれば足る。

2. 染色理論 染色の變化は染料及び纖維の種類に依り著しく異り、極めて複雑にして染色理論に關し不明の點多し。染色理論を大別して(1)化學説、(2)物理説、(3)中間説とす。

(1) 化學説 シュアリュール氏は既に 1834 年染色が一種の鹽生成なりと認めたり。シュッツェンベルグ氏も亦此説を認め、染色に依り新化合物の生成するものとせり。氏は羊毛のケラチンがアミノ及びカーボキシル基を含む事を想像し、染色に際し鹽基染料はカーボキシル基に依り、酸性染料はアミノ基に依り固定せらるゝものにして、染色は比較的簡單なるレーキ生成變化なりと稱したり。

クネヒト氏も亦化學説を主張し、鹽基性染料を以て羊毛を染色する際凡ての染料鹽基は纖維に取られ鹽基に結合せし酸は定量的に浴に残ることを認めたり。

酸性染料を以てする染色も亦最近の研究に依れば化學的變化なりと認めら

る。羊毛或は絹の一定量は諸種の酸、即ち無機或は有機酸、又無色或は有色の染料酸の當量と結合す。羊毛及び絹は凡ての酸に對して弱き鹽基として作用し其の全容を通じ酸と鹽様と結合し得。但し羊毛の當量は 1200, 絹は 4200 とし、該動物纖維中に含まるゝ窒素の一小部分、例へば羊毛にては 1/13, 絹にては 1/50 が鹽基性の性質を有し、大部分は主として酸アミド様と結合す。羊毛の鹽基性團の約 1/3 は第一アミンとして存在す。生成せる鹽は羊毛の鹽基度が少なる爲め一部分加水分解す。

動物纖維の諸種の構造を有する鹽基團は同一の鹽基度を有せざるを以て、酸の濃度に關する酸吸収の曲線は質量作用の法則に依る凡ての鹽基團の加水分解平衡の總和にして簡単に計算し能はず。外觀的には吸着現象に類似す。又羊毛及び絹は鹽基性染料に對し著しき溶解性を有するを以て鹽基性と共に溶解變化も亦行はる。

物理說

(2) 物理說 之を更に二分し、其の一は染料が纖維の表面に吸着せらるるものとし、他は纖維の内部に溶解するものなりとす。前説は 1786 年エロ Hellot 一氏が唱へたるものにして、熱の作用に依り羊毛の細孔は擴げられ染料粒子浸入し、冷却に際し再び收縮し其の結果浸入せる染料を固定す。然れども此説に對しては證明無く、又表面吸着に依り染色變化を充分に説明し得ず。ウィット氏は染色體は固溶體なることを認めたり。或る特別なる場合、例へば Witt 絹及び羊毛をヒクリン酸にて染色する場合、絹をインヂゴカーミンにて染色する場合、或は羊毛をパテントブリウ A 及びシアニン B にて染色する場合等に、纖維と浴との間に染料の分配は次式に依りて表され得ることあり。

染料の分配

$$\frac{C'}{C} = \text{恒數}$$

C-纖維は纖維に依り取られたる染料を、C'-浴は浴中にある染料を示す。

醋酸纖維素人造絹絲の染色は物理的變化に依る。醋酸纖維素と水との間に於ける染料の分配はヘンリーの法則に従ひ C-醋酸纖維素/C-浴は恒數なり。

Henry 分子量大なる染料誘導體に於ては、初め染料は表面に固定さるゝ傾きあり。又醋酸纖維素と水との境界面に染料分子の簡單なる層を生成し反應時間の進行と共に遂に纖維の内部に浸入す。

植物性染料を以て染色する場合も亦一般に純物理的原因に依るものと認めらる。纖維と染料の間に吸着結合を生ず。ネグリ氏のミセル説に依れば有機體物質はミセルより成る。染色は綿毛の細胞壁内に染料の包藏 Einfagerung (Intuitionäuflagerung) によるか、或は細胞壁上に染料の集積 Pigment-auflagerung (Appositionäuflagerung) に依るか、或は同時に行はる兩變化による。纖維上にクロム酸鉛の生成は Appositionäuflagerung の典型的の例なり。又藍染色も此形式に依るものにして水醋酸、石炭酸、アニリンの如き溶剤に依り定量的に除かる。染料の分散度は染料が纖維に浸入する力に關係あり。絹はヴィスコース絹に比して分散度小なる染料に依りて纖維の内部迄染色せらる。

最も良好なる染色の効果を擧げん爲には、直接染料に於ては染料が一定の分散度を有するは頗る望ましき事なり。或種の染料は往々一種以上の分散度 Polydiperse を示す。電解質の存在及び温度は染料の分散度に影響する所大なり。

ブラス及びトリヌス兩氏の研究に依れば、建築々料に依る染色は純物理的變化なり。纖維素纖維は建浴よりヘンリーの法則に従ひコロイド化合物を取る。而して分配恒數の大きさは纖維の種類及び染料に依る。例へば木綿に就てハイドロサルファイト建の藍に對して 25, インダンスレンブリウに對して 227, インダンスレンエローに對しては 303 なり。分配恒數の大きさは染料の化學的構造に依る。然れども分散度に關係せざるものゝ如し。

建築々料による染色

斯くの如く建築々料に依る染色は纖維中にリウコ染料の溶解分散に依り始まる。然れども染色變化の進行の際、纖維素とリウコ染料の間に化學的結合の行はるゝものなりや否や未だ解決せられず。

纖維物質の染色現象に關しては以上に於て其の一端を示したる如く諸多の説明提出せられたるも、纖維物質に關する研究の完全ならざる今日に於て決定的なる理論無きは當然なり。又染料の立場より見るも今日使用せらるゝ染料の多くはコロイド性を有するものなれば、コロイド化學の未だ充分に發達せざる現在に於て斷定的なる結論を望むことも困難なり。

## 第二章 浸染法

## 第一節 羊毛の染色

1. 精練 染色を一樣ならしめ且濕し易くする目的にて  
 洗滌及び精製を行ふ。バラ毛は微温湯にて洗ひ可溶性の成分  
 を除き、次にカリ石鹼及びソーダを以て洗滌槽にて脱脂し、  
 最後に染色の前少量のアンモニアを加へ濕し易くす。漂白は  
 稀に必要なり。其の目的には酸性にせる酸性亞硫酸ソーダ液  
 を用ふ。毛絲は張枠に張り熱湯に浸し、次に石鹼 (5%)、  
 ソーダ (3%) を以て 30~40°C にて脱脂す。淡色に染色す  
 る場合には更に漂白を行ふ。硫黄室にて或は酸性にしたる酸  
 性亞硫酸ソーダ溶液(水 100 l, 40°Be の酸性亞硫酸ソーダ 3 l,  
 60°Be 硫酸 400 cc) 或はハイドロサルファイトを含む溶或は弱  
 アルカリ性過酸化水素液を用ふ。毛織布の場合には、場合に  
 よりては湯伸等を行ひたる後精練を行ふ。即ちメリノ、カシ  
 ミヤ、モスリン等の如き多くの毛織布にては温湯を通じて洗  
 ひ壓力の下にロールを掛け固定し、然る後毛絲の場合の如く  
 石鹼及びソーダにて脱脂す。漂白には酸性亞硫酸溶液或は過  
 酸化水素液 (3% 過酸化水素水 1 l, 水 5 l, アンモニア水 1/4 l)  
 を用ふ。

2. 羊毛の染色總説 羊毛の染色は、羊毛纖維が酸性溶に

て沸騰液より多くの染料を直接に、堅牢に染色するを以て極  
 めて簡單なり。特に堅牢なる染色の目的にはアルミナ、クロ  
 ム、鐵或は錫の媒染法によるか、或は顯色法にて染色す。又ネ  
 オラン染料、パラチンファスト染料の如きクロム錯化合物より  
 なる染料は酸性溶を用ひて容易に染色し得。建築々料にも羊  
 毛染色に重要なものあり。

3. 直接染色 適當なる染料を用ひ直接に熱浴より染色  
 す。染色を容易ならしむるために浴に鹽類、酸類等を加ふ。  
 従て (A) 酸性溶、(B) 弱酸性溶、(C) 中性溶 及び (D) 弱ア  
 ルカリ性溶にて染色する諸法に分類するを得。

(A) 酸性溶染色法 此方法は多くの染料に適するを以て最  
 も廣く應用せられ操作簡單なり。凡ての酸性染料に適用し得。  
 染色を容易ならしむるため一般に浴に硫酸或は酸性芒硝及  
 び芒硝を加ふ。其他醋酸或は蟻酸の如き弱酸を用ひ、稀に  
 は乳酸を用ふることあり。或は醋酸アンモニウム、植酸アン  
 モニウム、稀には硫酸アンモニウムを加ふ。硫酸は色素を  
 遊離し羊毛質と結合せしむ。芒硝は色素の急速なる染着を  
 防ぎ、イオン化を減少し酸の作用を幾分温和ならしむる作  
 用あり。其結果染色を一樣にし且浸透を良好ならしむ。普通  
 羊毛に對し結晶芒硝 10% 及び硫酸 4% を用ふ。必要なる染  
 料を溶解せる染浴に此等を加へ良く濕したる羊毛を投じ、然  
 る後漸次温度を高め、次に沸騰せしめ 3/4~1 1/2 hr にて染色を



終る。

諸種の酸性染料を用ふるも、特に堅牢なるはアンストラキノン染料なり。又インヂゴゾルも此の種類に數へ得。ネオラン染料は或種のアゾ染料の金屬錯化合物にして強き酸性浴（淡色には硫酸5~6%、暗色には8%）を用ふ。日光及び縮絨に堅牢なり。

(B) 弱酸性浴染色法 所謂レゾルシン染料は此方法にて染色せらる。近時此方法にて染色せられ日光及び洗滌に堅牢なる色調を與ふるアゾ染料も販賣せらる。醋酸浴(醋酸10%)に醋酸ソーダ或は芒硝10%を加へ80°Cにて染色す。

(C) 中性浴染色法 特に鹽基性染料に應用せらる。堅牢度充分ならざるも尙廣く應用せらる。又2~3の酸性染料(スルフォンシアニン、アルカリヴァイオレット、ニウトラルブリアウフォル等)及び直接染料も此方法により染色し得。

(D) アルカリ性浴染色法 此はアルカリブリアウ、アルカリヴァイオレット等の少數の染料に限らる。炭酸ソーダ、硼砂、珪酸ソーダ等にて弱アルカリ性となしたる染浴にて染色し、後酸液にて發色せしむ。

4. 金屬鹽處理に依る一浴染法 前述せる直接染法にては凡ての目的に對し堅牢度充分ならず。媒染々法は此目的に適するも二浴を使用するを要し操作煩雜なり。本法に於ては媒染及び染色を同一浴にて行ふものにして、媒染々法に比すれば著しく簡單なり。

(A) 一浴、クロム後處理法 普通の如く酸性浴にて染色せる羊毛を重クロム酸鹽にて後處理し、染料或は其の酸化物をクロムレーキとして纖維上に固定す。初めは酸性浴にて使

用し得べき染料を用ひたるも、其後の研究に依り、此の場合特殊の染料を用ふ。此等の染料は直接染色したるのみにては價值少く後處理に依り初めて價值多き色素レーキとなる。

經驗に依れば此の染色に適するアゾ染料は、水酸基及びアゾ基はオルトの位置にありて、恐らく金屬鹽類處理に依り安定なる錯鹽を生ずるものなるべく、場合に依りては簡單に色素が其儘に存するものに非ずして酸化作用を受けたるものなるべく、例へば $\alpha$ ナフトールアゾ染料より $\beta$ ナフトール誘導體を生ずべし。羊毛が直接に染色せられ得る爲め一般にスルフォン基を有す。

普通の如く必要なる染料量及び芒硝10~20%、硫酸3~5%を以て羊毛を染色し、1hr煮沸し幾分冷却し、色の濃度に依り羊毛の重量の1~3%の重クロム酸鹽を加へ、更に1hr煮沸して染色を終る。一樣なる染色困難なる染料に於ては芒硝10%、醋酸或は蟻酸2~3%を以て染色し、後其の浴に硫酸1~3%を加ふ。本法に依る時は羊毛纖維は幾分侵さるゝも、今日廣く使用せらる。

(B) クロム鹽法 クロム鹽に依るクロム鹽後處理法の代りに、初めより染色浴に必要な量の重クロム酸カリを加へ置き、蟻酸、乳酸又は硫酸を添加し煮沸し、クロム化合物が充分羊毛に吸収されたる時染浴を40~50°Cに冷却し、中性となし、染料を添加して沸騰せしめ、後酸を加へて染料を充分に吸収せしむ。又所要染料、芒硝及び重クロム酸カリを同一浴に加ふる方法あり。必要に應じて醋酸を添加す。

(C) 弗化クロム後処理法 クロム酸カリ處理に依りては染料が酸化せられ變色混濁することあり。斯の如き場合には弗化クロム 1~2 %を以て後處理を行ふ。

(D) 明礬後処理法 本法はアリザリンレッド S を日光及び縮絨に堅牢ならしむる爲に用ひらる。此方法は更にアリザリンオレンジ及びエローにも適す。染料 4 %、芒硝 20 %、樟酸或は硫酸 4 %にて 50°C にて染め初め煮沸し 1 hr 保つ。此に鐵を含まざる明礬 10 %を加へ更に 1 hr 煮沸す。

尙硫酸銅にて處理する方法あり。

5. 媒染々法 アリザリン染料及びログウードの如き固有の媒染々色には、染色の前、纖維上に適當なる金屬水酸化物或は不溶解性化合物を沈澱せしむる爲め媒染すること必要なり。次に別の浴にて固有の染色を行ふ。此方法に依る時は操作複雑なるも染色堅牢なり。

(A) クロム媒染 クロム媒染は赤色染を除き凡ての色に使用せられ最も重要なり。羊毛重量の 3 %の重クロム酸カリ及び 2.5 %の酒石英を用ふ。良く精練せるものを 70°C の浴に入れ加熱して沸騰せしめ 1.5 hr 此の溫度に保つ。

酒石英は高價なるを以て屢々安價なる物質を以て代用す。例へば重クロム酸カリ 3 %、硫酸 1 %を用ふ。羊毛は褐黄色となる。其他酢酸、蟻酸、乳酸等を用ふことあり。

媒染したる後洗滌し、醋酸浴中にて染色す(浴 1000 l 中 30 %醋酸 1~3 l)。初め低溫度にて羊毛を入れ 1 hr 内に沸騰せしめ、濃度に依り 1.5~2.5 hr 煮

沸す。場合に依り暗色調の縮絨堅牢度を高むる爲め染色したる浴に重クロム酸カリ 1/4~1 %を加へ、更に 30 min 煮沸しクロム酸鹽後處理法を用ふことあり。

クロム媒染に適する染料はポリオキシアンストラキノン染料、サリチル酸アゾ染料、キノノキシム染料及び媒染天然染料なり。

時としては弗化クロム 4 %及び酢酸 2 %を用ひクロム媒染を行ふことあり。諸種のガロシアン染料及び或種の酸性アンストラキノン染料に用ひらる。

(B) アルミナ媒染 アリザリンレッドを以て赤色を染色するに用ふ。或種の天然染料も此方法に依る。例へば明礬 10 %、酒石英 10 %、樟酸 2 %を用ひ約 1.5 hr 煮沸し、洗滌したる後アリザリンレッドの浴にて染色す。

(C) 鐵媒染 鐵媒染は曾てログウードの染色に多く用ひられたり。然れども鐵或は鐵・銅媒染による鐵黒染はクロム或はクロム・銅黒染に依り著しく侵蝕せられたり。

6. 天然染料に依る染色 ログウード、フスチック、コチニール等は人造染料にて侵蝕せられたるも尙屢々用ひらる。之等の染色には先づ媒染し、次に染色すること前述の如し。時としては堅牢度を一層増加する目的にて第一浴と同様の物質を含む第三浴にて後處理を行ふことあり。場合によりては天然染料を一浴にて染色することあり。即ちレーキを樟酸にて溶解す。羊毛は之を酸性浴より吸収す。

ログウード染色 以前は羊毛の黒染はログウードを以て行はれたり。然れども漸次アゾ染料にて代用せらるゝに到れり。

一浴法にては羊毛の目方に對しログウッドエキス 10~15%、硫酸鐵 5%、硫酸銅 1~3%、鞣酸 1.5~2.5% を取り 1.5~2.5 hr 煮沸す。

二浴法に依る時は一浴法に依るものよりも堅牢なり。以前は鐵・銅黒染行はれたるも現在はクロム或はクロム・銅黒染を行ふ。例へばクロム酸カリ 2%、鞣酸 2%、硫酸銅 2% を取り約 1.5 hr 煮沸し、洗濯したる後ログウッドエキスにて染色す。

羊毛染色に於てログウッドは屢々濃き褐色調又は混色を得る爲に用ひらる。

**7. 建染々料に依る染色** 此種の染料は前述の染料と異り水に不溶解性なり。之を以て染色するには染料を還元してリウコ化合物とす。之はアルカリに可溶性なり。アルカリ性溶液を建浴 Vat; Stüpe と稱し之より染色せらる。纖維を之のリウコ化合物にて染め次に空氣中にて酸化せしめ色素を再生す。然れば色素は纖維に固着し之を染色す。藍染は之に屬し 20 世紀の初期に到る迄は唯一の建染々料なりき。然れども最近 20 年來諸種の合成建染々料製造せられ、現今の合成染料中最も堅牢なる種族なり。羊毛はアルカリに對し鋭敏なるを以て染浴中のアルカリの含量は可及的少量なるべく、温度も 50~60°C を超すべからず。藍染は美麗にして且つ堅牢なるを以て最も重要なり。

**(A) 醱酵建** 古くより羊毛染色には醱酵建法用ひられたり。醱酵建に於ては藍の還元は炭酸ソーダ、炭酸カリ或は石灰の存在に於て固有の微生物に依り起る醱酵法にて行はる。之等の微生物は用ふる材料より來り、其の繁殖に依り炭水化

物分解せられ、實際水素を發生し色素を還元す。醱酵浴の製法には諸法あり。本邦にて用ひられたる例を記す。

(1) 玉藍 8~10 貫、純藍 160~250 匁を藍鹽(内容 1 石 5 斗位)に入れ消石灰 8~9 合、吉田灰 3~4 升及び水 4~5 斗を加へ毎日數回攪拌し 2~3 日を経て全部泥狀となれる時小麦糠 1 升 3 合、温湯 3~4 斗を加へ攪拌後蓋をなし火壺に火を入れ壺を温め約 40°C に保つ時は漸次醱酵起り表面に泡を生ず。其泡の色が濃青色に變れば作用完了せるものなり。茲に於て消石灰 5 合を加へ攪拌後静置する事 1 日にして又消石灰 3~4 合及び温湯を加へ攪拌静置數日間にして染用に供す(東京)。

(2) 山城藍 4~4.5 貫を藍鹽(内容 1 石 8 斗位)に入れ純藍 2~3 lb を混じ次に木灰と石灰の混合物より作れる汁液約 4 斗を加へ火壺に火を入れ液を温め 3 日間放置せる後毎日 1 升宛 3 升の小麦糠を 3 日間に加へ攪拌して放置すれば 10 日間にして醱酵完了す。此者は多く絹に應用せらる。元來本邦にては木綿、絹共に同一の染浴を以て染色するを常とす。

**(B) ハイドロサルファイト建** 還元剤としてハイドロサルファイトを用ふるものにして操作簡單なり。アンモニアソーダ或は石灰建に加へ用ふ。此際次の點に留意すること必要なり。アルカリ及びハイドロサルファイトの過剰を用ふべからず。何となればアルカリは羊毛纖維を腐蝕し過剰のハイドロサルファイトを含む建浴は良好なる色調を與へざるを以てなり。一般に濃厚ならざる建浴を以て何回も染色すべし。然れば色素の侵入良好にして摩擦及び縮絨に堅牢なるものを得べし。

**(C) ソーダ建** 先づ藍、苛性ソーダ及びハイドロサルファイトにて貯藏原液を製す。染浴は上記の貯藏原液、アンモニア及び膠よりなる。

(D)石灰建(一名イギリス建) 石灰を用ふ。必要なるハイドロサルファイトは建浴中にて直接酸性亜硫酸ソーダ及び亜鉛末より製造せらる。然れば酸性亜硫酸ソーダ亜鉛石灰建と稱するを得べし。操作は前述のものよりやゝ困難にして沈渣を有す。染浴より藍は全部吸ひ取られざるを以て、減少したる藍を補給し繰返し用ふ。染浴の強さは 1 l 中藍 1 g 以下なるべし。羊毛は染色したる後弱く酸性にし、然る後洗滌乾燥す。

(E)ハイドロサルファイトソーダ建 貯藏原液は藍(20%) 15 kg に温湯 30 l, 苛性ソーダ(40°Bé) 3.6 l, ハイドロサルファイト粉末 3 kg を加へ 60~65°C にて 30 min 放置して還元せしむ。染浴温湯(50°C) 3000 l, アンモニア 1 l, ハイドロサルファイト 100 g, 貯藏原液 50 l, 膠液(1/10) 10 l。

建染々料 羊毛染色には特に構造上藍に近似の藍族建染々料最も適當す。諸種の色調あり。

アンストラキノン建染々料は強アルカリ性浴を必要とし一般に羊毛の染色に適當ならず。所謂アリザリンインザゴは藍族及びアンストラキノン染料の中間に位し、アンストラキノン建染々料よりは適當なり。

## 第二節 木綿の染色

1. 精練 バラ綿はオブナー Opener にて擴げ、濃き色調には煮沸したる後直接に染色す。淡色調の染色には漂白するを要し、其場合には先づアルカリ液を以て煮沸し脱脂したる

後、0.5°Bé の漂白粉溶液を以て漂白す。綿絲は先づ煮沸するを要す。開放罐にて炭酸ソーダ 3~5% 或は苛性ソーダ 2~3% 溶液を以て煮沸するか、或はアルカリを用ふことなく 2~2.5 atm にて短時間煮沸し然る後漂白す。綿布にありては一樣なる色調を得る爲め精練を丁寧に行ふこと必要なり。黒染にはソーダ溶液中にて煮沸するのみにて足る。アニリン黒染を行ふ場合にはソーダ液を以て煮沸したる後酸處理を行ふこと必要なり。アルカリ残存する時は染色されざるを以てなり。濃き色調には半漂にて足る。

マーセル化 綿糸及び綿布に重要な工程なり。此處理に依り纖維の染料に對する吸収力を増大し、且絹様の光澤を與ふ。引伸機に張りたる状態にて成るべく低温度にて濃厚なる苛性ソーダ液(30°Bé)にて處理す。此際濕潤剤を加ふことあり。アルカリ處理の後表面のアルカリを去り必要なる長さに引伸ばしたる後最後に完全に洗滌す。更に酸處理を行ひ洗滌す。光澤は機械的處理に依り一層増大せしむるを得。綿糸に絹鳴りを與ふるには乳酸、酒石酸、蟻酸或は醋酸を以て處理す。柔き手觸を與へんには油脂を以て處理す。

捺染用綿布は精練の前毛焼を行ふ。

2. 木綿直接染料に依る染色 木綿染色は直接染料を以て最も簡單に行はる。綿纖維の染料に對する親和力は一般に羊毛染料が羊毛に對する場合よりは小にして、羊毛の場合の

如く染浴より染料を完全に吸収すること無し。羊毛を酸性染料にて染色する場合の如く、染料の吸収は染浴に適當なる添加剤を添加することに依り調節せらる。アルカリ性添加剤(ソーダ、ロート油、石鹼、磷酸鹽)は染料の吸収を抑制し、鹽析剤(特に食鹽及び芒硝)は吸収を促進す。一般に染色は中性、弱アルカリ性或は強アルカリ性にて行はる。淡色を得るには1%以下の染料を用ひ食鹽或は芒硝1~10%を用ふ。中間色には染料1~2%、鹽10~15%、又濃色には鹽20%以上を用ふ。又中性浴にて染色不良の場合には鹽類添加の外弱アルカリ性浴を用ふるを良しとす。例へば淡色にはソーダ0.5~1%、中間色乃至濃色にはソーダ灰0.5~2%を用ふ。強きアルカリ性浴にてはソーダ5%を用ふことあり。機械染色を行ふ場合には鹽添加量は容量に對して計算し、染色の濃度に依り溶液1lに對しソーダ灰0.5~2g及び無水芒硝2~20gを用ふ。

場合に依りては著しく多量の鹽を用ふことあり。例へばミカド色素の場合には鹽50~100%を用ふ。場合に依りては磷酸鹽又は石鹼を用ふことあり。ロート油或はモノポール石鹼等の添加は厚き生地或はマーセル化製品に滲透性を良好にし又一般淡色に適す。染色は簡單なるも染液の量を考慮するを要す。マーセル化製品を淡色に染色する場合を除き染液の量は少く綿の量の20倍以下を用ふ。20倍の染液を用ひたる時染料の1/4~1/3は染浴に残留す。次回の染色には不足分を

補へば足る。浴の温度は淡色には50~80°Cにて30min、中間色及び濃色には沸騰浴にて45~60min處理す。

金屬鹽に依る後處理 (a)硫酸銅に依る後處理 (硫酸銅1~3%、醋酸6B6 2~5%或は蟻酸、處理温度50~80°C)は特に日光に對する堅牢度を増す。殊に青色の染色に應用せらる。 金屬鹽後處理

(b)クロム銅後處理 (重クロム酸カリ1~2%、硫酸銅1~2%及び醋酸2~5%、處理温度沸騰)は日光及び洗濯に對する堅牢度を増す。

纖維上チアゾ化及び顯色(イングレイン染料) 纖維上にてチアゾ化し次にアミン或はフェノールにて顯色する方法は重要なり。チアゾ化し得べきアミノ基を含む染料に應用せられ、纖維上にてカップリングせしめポリアゾ色素を生ず。此變化に依り洗濯に對する堅牢度を著しく高め又光及び酸に對する堅牢度を増す。

チアゾ化には普通の如く直接染料を以て染色せる木綿を亞硝酸ソーダ1.5~2%及び20°P6鹽酸5%(淡色或は中間色)或は亞硝酸ソーダ2.5~3%及び鹽酸7.5%(濃色)を用ひ、低温にて15min間處理し、次に弱鹽酸にて洗ふ。チアゾ化せる染料は光、熱及びアルカリに鋭敏なるを以て顯色浴を以て直に顯色する必要あり。顯色劑としてβナフトール、フェノール、レゾルシン、フェニレンチアミン、チアミンパウダー、トルイレンチアミンパウダーMP其他を用ふ。フェノール類は薄きアルカリ液に溶解し、チアミン類は水に、ナフチルアミンエーテル等は稀釋液に溶解す。染色の濃度に依り纖維重量に對し顯色劑1~2%を用ふ。

本法は實用上極めて重要にして此目的に特殊の染料製造せらる。

チアゾ化パラニトロアニリンに依るカップリング カップリングし得べきアミノ及び水酸基を有する凡ての染料に適用し得べく、其際染色せる染料のアミノアゾ或はオキシアゾ誘導體の生成に依る。分子の増大に依り色調濃く

堅牢度を高む。此目的に用ひらるゝ染料には凡ての色調のものありて捺染に多く用ひらる。此等の染料にて染色せる繊維をチアソ化パラニトロアニリンの冷稀釋溶液にて 30 min 間處理す。

**フォルマリン處理** フォルマリン處理は特に洗濯縮絨に對する堅牢度を高む。染色せる繊維をフォルムアルデヒド 3% 或は之に醋酸 1~2% を加へ 30 min 處理す。此際染料分子が  $\text{CH}_2$  基にて連結せらるゝものなるべし。

**3. 硫化染料に依る染色** 硫化染料の染色法は特有にして、染料を硫化ナトリウムに溶解し炭酸ソーダ及び食鹽或は芒硝を添加して染色す。硫化ナトリウムの量は染料の種類に依るも、多くの場合に染料の倍量を用ふ。稍過剰を用ふるは差支へなきも多きに過ぐる時は染着不良となる。炭酸ソーダの添加(種類に依りては苛性ソーダをも用ふ)は溶解を促す。又硬水の害を除く。ロート油等を少量添加すれば濕潤性を高め染色を一様にす。硬水の場合には石灰に感ぜざる濕潤剤を用ふ。硫化ナトリウム存在するを以て木製、鐵製或は鉛張りの器を用ふ。直接染色の場合の如く濃厚浴を用ふ。液量は木綿重量に對し 20 倍以下なるべし。ジッター其他機械染色を行ふ場合には 4 倍迄に減じ得。一般に沸點附近にて染色す。濃色には 1 hr 煮沸す。場合に依り 50°C 或は常溫にて染色し得。染料の量は勿論染料の濃度及び染色の濃度に關す。黒染には可染物に對して約 30%、其他濃色には 10~25% 或は夫以上、中間色には 5~10%、淡色には 5% 以下を用ふ。

#### 4. 建染々料に依る染色

**藍染色** 還元法に依り綠礬建、石灰建、亞鉛石灰建、ハイドロサルファイト建及び醱酵建に區別す。綠礬建は最も安價にして、ハイドロサルファイト建は最も高價なり。然れども後法に依れば染色最も良好なり。

多くの場合に藍、アルカリ及び還元剤より原浴を作り之を染浴に加ふ。染浴には水中に溶解せる酸素を除く爲少量の還元剤を加ふる事必要なり。

綿絲の染色には尙綠礬建或は亞鉛建用ひらる。初め薄き浴にて染め漸次濃き浴を用ふ。毎回染色後空氣に曝し酸化すること必要なり。綿布を機械染する場合にはハイドロサルファイト建を用ふ。一般に低温にて染色す(醱酵建にては温液にて染色せらる)。温度高き時はリウコ藍の際には繊維の親和力著しく減少す。染色したる後空氣にて酸化し次にアルカリを除く爲に酸處理を行ひ最後に水洗す。

**其他の建染々料** 木綿堅牢染に重要なり。諸種の色調あるも冷染々料に競争し得る安價なる赤及びアニリンブラックの如く美麗にして安價なる黒なし。

藍族建染々料にては多くの場合貯蔵原液を製し之をハイドロサルファイト及びアルカリを入れたる染浴に加ふ。然れどもアンスラキノン誘導體にては一般に染浴にてハイドロサルファイト及びアルカリを以て染料を還元して染色す。

**可溶性建染々料** 建染々料に屬する染料のリウコエステル化合物なり。直接染浴に加へて吸収せしめ、後繊維上にて酸化發色せしむ。酸化劑としては亞硝酸、クロム酸、鹽化鐵等を用ふ。

**5. 金屬媒染々料に依る染色** 堅牢なる染色を行ひ得るを以て、特別なる場合例へばアリザリンレッド等に應用せらる。媒染劑としてアルミナ、クロム、鐵重要なり。染料としては所謂媒染々料を用ふ。

**アルミナ媒染** アルミナ媒染剤を用ひ染色する重要な染料はアリザリンレッドにして、油媒染剤及び石灰の存在に於て染色せらる。油媒染剤としてはロード油を用ふ。又媒染及び染色を一浴にて行ふ法あり。

**綿 絲** 常法に依り壓力の下にてソーダ液にて煮沸し洗滌乾燥せる綿絲を 1 l 中ロード油 100~150 g を含む油媒染剤に通す。之を 65°C にて 12 hr 乾燥し、油媒染剤を綿絲に固定す。次に鹽基性硫酸アルミニウム或は 6~8°Pé の醋酸アルミニウムにて媒染す。アルミナは脂肪酸鹽として固定せらる。之を更に完全に不溶解ならしむる爲め 50°C の泥狀の石灰液或は磷酸ナトリウム液に通す。次に良く洗滌し綿絲に對しアリザリン 8~10% を用ひ醋酸石灰（及びタンニン）を加へて染色す。染浴に幾分のロード油を加ふる時は色合良好となる。斯くして染め上げたものは尙混濁し色合良好ならず。1 atm にて 2 hr 蒸着し更に石鹼處理を行ひ初めて良好なる色合となる。

**6. 鹽基性染料に依る染色** 鹽基性染料にて染色するにはタンニン媒染剤を用ふ。木綿を先づタンニン剤にて處理し、次に金屬鹽處理を行ふ。多くの場合にアンチモン鹽を用ひ、暗色には鐵鹽を、稀に錫鹽を用ふ。

### 7. 酸化染料に依る染色

**アニリンブラック** 最も重要なり。

**綿 絲** 酸性のアニリン液に重クロム酸カリを加ふる時は浴中にアニリンブラックの沈澱を生ず。此際綿糸存在する時はアニリンブラックは纖維上に固定し濃度充分なる時は黒色に染色せらる。此染色に稍濃厚浴を用ひ低温にて染色する場合と、稀釋液を用ひ高温にて行ふ場合とあり。冷法にては浴

を加熱する必要なき點に於ては有利なるも、温法にて染色したるものより摩擦に耐へ難き缺點あり。之れ濃厚浴を用ひたる場合にはアニリンブラックが纖維の内部に充分浸入せず表面に多く生ずる故なるべし。

**冷 法** 次の 2 溶液を用ふ。(1)鹽酸 9 kg, 硫酸 12 kg 及び水 200 l 中にアニリン 6 kg 溶解せるもの、(2)水 200 l 中に重クロム酸ソーダ 12 kg 溶解せるもの。此等の溶液各 2 l を取り陶製皿上にて混じ直に綿絲 1 kg を加へ良く攪拌す。1~2 min 間にて發色す。過剰の液を除く爲に繩をしぼり 20 min 1/4 atm にて蒸熱す。之を良く洗滌し石鹼にて處理す。初め纖維に生じたる黒は金屬光澤あるも、此處理に依り良好なる黒色となる。

**温 法** 温法にて行ふ場合には綿の重量に對しアニリン鹽約 15% を用ふ。

**綿絲上にて酸化する方法** 特に摩擦に對し堅牢なる染色を行ふを目的とす。綿絲に低温にては安定にして高温にて濃綠色となりクロム處理にて初めて黒色になるアニリンブラック混合剤を染色するにあり。此方法の缺點とする處は酸化の際生ずる鹽酸に依り纖維が弱くなる事なり。酸化室の通氣を良くし又適當なる添加劑例へば醋酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、酒精に依り此の害を軽減し得。

原綿絲は之を煮沸したる後洗滌乾燥す。此綿絲 100 kg に對しアニリン鹽 15 kg, 硫酸銅 0.7 kg, 鹽素酸ソーダ 4.7 kg, 鹽化アンモニウム 0.5 kg, 醋酸アルミニウム (10°Pé) 6.1 kg よりなる 8°Pé の原浴 125 l を用ふ。此原浴より約 10 l を陶製皿に取り綿絲を 1 kg 宛染色す。液量が減するに従ひ原液を添加す。綿絲は絞り棒にて弱くしぼり更に遠心機にかけ酸化室に運ぶ。酸化室は酸性の蒸氣をなるべく速に除く爲通氣極めて良好なるべし。酸化室の温度は 30~35°C に保つ。酸化の経過は適當なる場所に設けられたる硝子窓にて

見る。初めアニリン浴に浸したる絲は汚白色なり。先づ4~6hrにて乾燥す。其際淡綠色となり更に8hr或は之以上にて酸化し黒綠色となる。クロム處理に依り完全に黒色となる。酸化室より出たる綿絲は其の50kgに對し水100l, 重クロム酸ソーダ3kg, 硫酸(66°Bé)1kg, アニリン鹽0.25kgよりなる50°Cの浴に通じ、然る後洗滌し更に石鹼及びソーダにて80°Cに於て處理す。

**綿布** 一様なる黒染に特に重要なり。大規模の染色に用ふる處方: (1)水145lに鹽素酸ソーダ7.35kg, 硫酸銅5.625kg, 鹽化アンモニウム5.625kg, 42°Béの硝酸鐵液を溶解せるもの、(2)水110lにアニリン25l, 19°Bé鹽酸22.5l, 酒石酸4.25kgを溶解せるもの。使用前1及び2液を混じり300lとなす。混合物は短時間のみ變化せず。

パチングはパチング機にて行ひ、乾燥は加熱空氣或は蒸氣板を備へたる密閉乾燥室にて行ふ。將に乾燥し出で來りたる綿布を直に酸化室に通す。然らざれば酸化の際反應熱に依り自己發火する虞あり。酸化は綿絲の場合の如く35~30°Cにて6~8hr行ふ。大量製産には連續式酸化機を用ふ。パチング機より來りたる布は酸化室の初めの部分に於て先づ乾燥せられ第二の部分に於て適當なる溫度及び湿度(44~50°C)の下にて酸化せらる。扇風器に依り發生する酸性ガスをなるべく速に追ひ出し布の腐蝕を最少限度に止む。酸化に依り暗綠色となれる布はクロム處理に依り黒色となる。之を水洗し更に石鹼處理を行ひ、又適當なる色調を與ふる爲ケルシトロンを以て處理す。斯くして得たる黒色は帶綠色となり易し。傘等に用ふるものには此缺點を除く爲後處理を行ふこと必要なり。例へばデニトロソルシンにて後染するか或は重クロム酸カリ等の酸化劑とアニリン鹽少量を含む新浴にて煮沸後處理を行ふ。

**別法** 半漂布を次の浴にて處理す。アニリン鹽80~130g, アニリン油8~30g, 鹽素酸ソーダ30~40g, 黃血鹽55~95g, 水1l。濃度は希望する色の濃さに依り又布の質に依りて變化す。薄きものには濃き液を用ふ。乾燥室にて乾燥せる布を2min間速蒸機 Mather-Platt を通し發色せしむ。次にクロミングを施し洗滌したる後石鹼處理を行ふ。本法は酸化法に比すれば速にして恐

らく腐蝕の程度少く、高溫度にて發色されたるものなるを以て帶綠色化すること少し。然れども費用高し。完全に帶綠色化を防ぐには後處理を要す。

1回處理に依り帶綠色化せざる黒を染色するには、アニリンの代りにチフェニル黒鹽I即ちパラアミノ・チフェニルアミンを用ふ。

特別に酸化劑を用ひず鹽化銅の存在に於て空氣酸素に依り酸化する方法あり。此場合にアニリン鹽にパラフェニレンチアミン等の少量を加ふ。

**8. 不溶性アゾ染料(冷染々料)に依る染色** 纖維上に直接不溶性アゾ染料を生成せしむる方法は操作簡單にして色調良く、多くの目的に充分なる堅牢度を有するを以て布染色に甚だ重要なり。

**バラ赤** 綿絲にバラ赤を染色するにはソーダにて煮沸し漂白を行ひ、乾燥せるものを先づβナフトール下漬浴にて下漬す。浴は1l中苛性ソーダ液(38°Bé)25g, βナフトール25g及び50%蓖麻子油石鹼50~100gを含む。此液にて處理したるものをなるべく速に50~60°Cにて乾燥し冷却したる後1l中パラニトロアニリン14gを含むチアゾ化パラニトロアニリンの浴にて顯色す。顯色後洗滌し石鹼處理を行ふ。綿布の染色も亦之に類似す。

**ナフチルアミンボルドー** βナフトールにて下漬せるものをチアゾ化αナフチルアミンにて顯色す。綿絲上にてはチアゾ化溶液分解し易きを以て一樣に染色し難きも、布にては極めて簡單に行はる。ナフトール液1l中βナフトール25g, 苛性ソーダ液(40°Bé)25g, 硫酸化蓖麻子油50g。チアゾ化ナフチルアミン液 αナフチルアミン14.3gを温湯300cc, 鹽酸(22°Bé)10ccに溶解し攪拌冷却し、1lに對し鹽酸(22°Bé)20cc, 氷200g, 亞硝酸ソーダ7g, 水50cc, 醋酸ソーダ30g,

**ナフトールAS染料** 近時ナフトールAS染色法行はる。

先づナフトールAS類(大部分はβオキシナフトエ酸アニリド)にて下漬しチアゾ化合物にて顯色す。綠色を除く外凡ての色調を得らる。併し最近



緑色をも生ぜしめ得るに至れり。摩擦に對する堅牢度以外の堅牢度は甚だ高し。

### 第三節 人造絹絲の染色

ニトロセルロース絹は媒染すること無く直接に鹽基性染料にて染色せらる。之に反し直接染料にては少しく染色せらるのみ。ヴィスコース絹及び銅絹は類似の性質を有し、直接染料に對し強き親和力を有し、鹽基性染料に對して銅絹は親和力なきもヴィスコース絹は弱き親和力を有す。

鹽基性染料はタンニン-アンチモン媒染劑(タンニン1~4%, 50~60°Cにて2hr, 次に吐酒石液通過)或はカタゾールW處理の後染浴60°Cに於て醋酸2~5%を以て染色す。

直接染料は木綿の場合の如くソーダ0.5~1%、結晶芒硝10~20%及びロート油1~2%等を以て50~60°Cにて染色す。ヴィスコース絹の場合には均一に染色する爲には染料の選擇極めて重要なり。又銅絹はヴィスコース絹に比し染着速度及び染料吸收度大なる場合多し。又硫化染料を用ひ得。

醋酸絹は特殊の染色性を有す。直接染料には全く親和力なきも、鹽基性染料特に或種のアミノアゾ誘導體其他アンスラキノン列の芳香性フェノール及びアミノ化合物に對しては親和力あり。此等は水に不溶性なれば石鹼或はロート油1~4gを用ひて作れる懸濁液を染浴とし30~70°C1hrにて染色せ

らる。其他染料を浴に溶解せる後、酸又はアルカリによりて分解して不溶性物質となし其の懸濁液によりて染色する方法あり(イオナミン染料)。鹽基性染料は50~60°Cの醋酸浴にて直接に染色せらる。

Immungarnはアルコール性苛性アルカリ液にて處理せる絹絲にバトロールスルフォクロドを作用せしめて得るものにして、其の染色性は醋酸纖維素に類似し直接、硫化及び建染々料に對し親和力無く、鹽基性染料及び或種の酸性染料及び醋酸纖維素用染料にて染色せらる。此種の纖維にアンモニア其他有機鹽基を作用せしむる時は窒素を含む纖維を得、酸性染料にて直接に染色せらる。

### 第四節 天然絹絲の染色

1. 精練 生絲は絹固有のフィブロインの外に膠質なるセリシンを含む。石鹼溶液にて煮沸する時はセリシン除かれ絹固有の光澤及び手觸を與ふ。此際に絹の種類により18~26%の重量の減少あり。場合によりては此損失を避くる爲精練の處理を不完全に行ふ。例へば半練法といひより少き精練剤を用ふる方法あり。斯くして得たる絹は剛き手觸を残す。

生絲の精練には炭酸ソーダ或は珪酸ソーダ3~8%及びマールセル石鹼10~20%を適宜の水に加へて1~2hr煮沸し適當なる時取り出し、稀薄炭酸ソーダ液にて洗ひ次で水にて充

分に洗滌す。

其方法は袋に入れて精練するか或は竿に掛けて精練す。又歐米にては泡練りと稱し密閉器中にて 1 l に對し 20~25 g の石鹼溶液を用ひ蒸氣を吹込み泡立たしめ精練する方法行はる。

絹布の場合にありては布を適當の長さに折疊み所々糸にて綴り、先づ糊抜きを行ひ然る後精練す。例へば羽二重にては練汁と温湯を各々半量宛混合し 50°C にて 10 hr 以上浸漬し糊抜きを行ひ水洗す。之を絹練石鹼 20~30 % 及び水硝子 3~5 % を加へたる浴中に 95°C にて 3~7 hr 處理し温湯にて充分洗ひ次に清水にて水洗す。縮緬類の場合に於てもほゞ同様に石鹼及び水硝子浴にて精練し充分洗滌したる後過酸化水素液にて漂白、水洗し次にハイドロサルファイト液に浸漬して水洗し醋酸液を通じ水洗す。

柞蠶絲の精練は鹽酸にて處理せる後充分に水洗し石鹼及び炭酸ソーダにて精練す。次で過酸化水素及びハイドロサルファイトを交互に用ひて漂白す。

2. 絹の増量 絹絲の重量を増加する爲に染色前或は染色中に増量法行はる。此目的の一は精練の際失はれたる目方を回復するにあり。又増量に依り纖維が膨脹し容量の増加するを目的とす。

礦物質にて増量する方法としては、染色前鹽化錫と磷酸ソーダ及び水硝子

によりて行ふ。精練して良く水を除きたる絹を 30°Be の鹽化錫浴に常溫にて 1~2 hr 處理す。之を洗滌し 5~6°Be の磷酸ソーダ浴 (60°C) にて處理し再び洗滌す。増量の程度により 4 回迄此方法を繰返す。最後の磷酸浴處理後 5°Be 硫酸アルミニウム浴 (40°C, 1~1.5 hr) に通す。最後に 4~5°Be の水硝子浴 (50°C) にて處理す。之を完全に洗滌し石鹼及び酸處理を行ふ。錫浴 1 回の處理にて 5~20 %、4 回處理に依り 80~100 % 増量せらる。即ち後の場合には生絹 100 kg より絹 180~200 kg を得。錫増量法は本邦に於て廣く行はれず。

植物性増量法はタンニンにて行はる。絹の目方の 150~200 % のスマック或は五倍子エキスを用ひ 10 % 以上の増量を行ひ得。この増量には必ず染色を伴ふ。又黒染にはタンニン酸鐵にて増量す。

3. 絹の染色 絹の直接染色には酸性、鹽基性及び直接染料を以て行ふ。堅牢染には酸性媒染々料、媒染々料及び建染々料を用ふ。

多くの酸性及び鹽基性染料は練液を以て染色す。練液を染浴に加へ硫酸或は醋酸を以て正に酸性となす。即ち染浴は必要なる染料の他に浴の 10~30 % の絹練液を含む。40~50°C にて絹を入れ徐々に熱して煮沸し約 45 min 間此溫度にて處理す。染色後固有の手觸を與ふる爲亞美す。亞美は醋酸、蟻酸、乳酸、酒石酸或は枸橼酸を用ふ。又オリーブ油 3~6 % をソーダ 2~3 % 及び水 3 倍量に蒸氣を通じて加熱し、生成せるエムルジョンを亞美浴に加ふることあり。

媒染々料に依る染色は多くの場合増量せざる絹に行ふ。主としてアルミナ及びクロム媒染を用ふ。例へばアルミナにて

媒染するには絹を 12 hr 1/ 中明礬 60 g, 結晶ソーダ 6 g に  
より作られたる鹽基性明礬浴 (7~8°Bé) に浸漬す。翌朝取出  
し液を絞り去り、0.5°Bé の水硝子溶液に 15 min 浸す。染色  
には練液を用ふ。アリザリンレッドには特に 醋酸石灰 及び  
オート油を加ふること必要なり。

クロム媒染は 20°Bé の冷鹽化クロム溶液を用ひ前同様の處  
理を行ふ。

媒染々料中ログウッドを用ふる黒染は絹の増量の目的と併  
せ行はる。染色の方法は絹の種類、増量の程度等に依り大差  
あり。

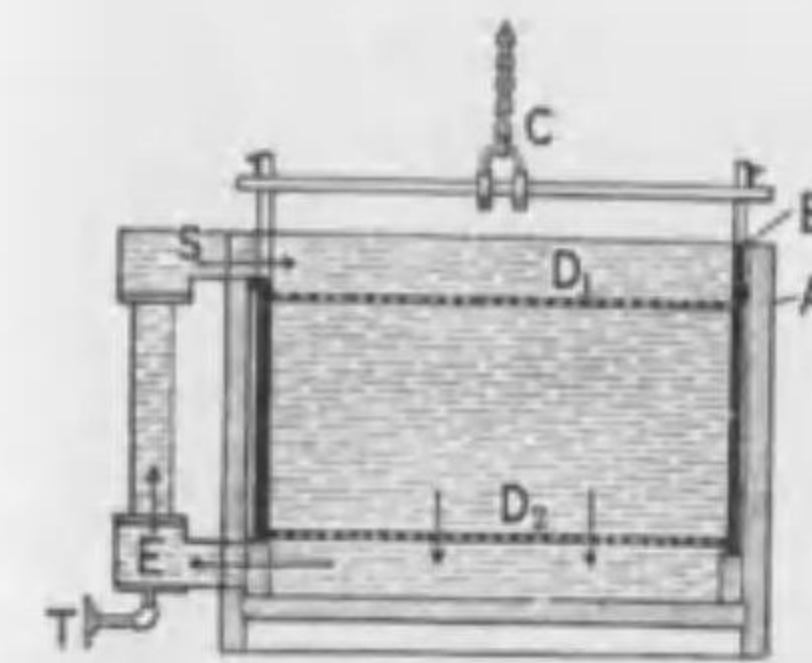
絹の増量は主として纖維中にタンニン酸鐵の沈澱により行はる。絹纖維の  
容量は重量と共に増加するも、固有の性質即ち光澤、彈性等を減すること  
なし。又増量せる絹は摩擦により帯電せざるを以て織の場合に著しく簡單な  
り。普通市販比重 1.4 (50°Eé) の鹽基性硫酸鐵即ち所謂硝酸鐵の暗褐色溶液を  
用ふ。此等の金屬鹽は絹纖維上にて水に依り容易に分解せらる。纖維上にあ  
る水酸化鐵は黃血鹽及び鹽酸にて處理しプルシアンブリクとなす。更にカテ  
キュにて處理し最後にログウッドにて染色する時は黒色となる。例へば日光  
に堅牢なる傘の黒染に次の方法あり。精練せる絹を先づ 22°Eé の鹽基性硫酸  
鐵にて處理し次に硬水にて洗滌し温湯を以て煮沸し加水分解を行はしむ。此  
操作を 3 回繰返す。次に絹の 20~40 % の石鹼を含む浴にて處理し洗滌す。  
之を黃血鹽 20~30 % 及び鹽酸 20 % を以て 30°C にて處理し青色にす。次  
に 5~6°Bé の温カテキュ浴にて處理す。最後に石鹼浴にてログウッドにて染  
色す。此際アニリン染料を加ふることあり。次に亞美す。特に濃き青黒色を  
得んとするにはカテキュ浴にて處理したる後ログウッド及び石鹼にて處理し  
醋酸鐵液を通し再びカテキュ浴に通じログウッド及び石鹼にて更に 1 回染色  
す。

## 第五節 浸染用機械

往時に於ては染色は主として絲及び布に限られたるものな  
りしも、現今にてはパラ纖維等の形に於ても染色せらる。後  
の場合に於ては染料の浸入容易にして堅牢度を増し得る利あ  
り。一般に染色する場合には染液を靜置し材料を動かすか、  
或は材料を靜置し染液を動かす。絲及び織布の染色には前法  
適當にして、其他の場合には後法適當なり。運動は一様なる  
染色を行ふに必要なり。材料或は染液を運動せしむる装置の  
外染色機械には加熱装置を備ふ。普通染料は加熱に依り初め  
て完全に染色し得べきを以てなり。

パラ絲或は紡績絲の染色は填充式 *Badsystem* 或は鍾軸式  
*Muffelssystem* に依る。

第 119 圖



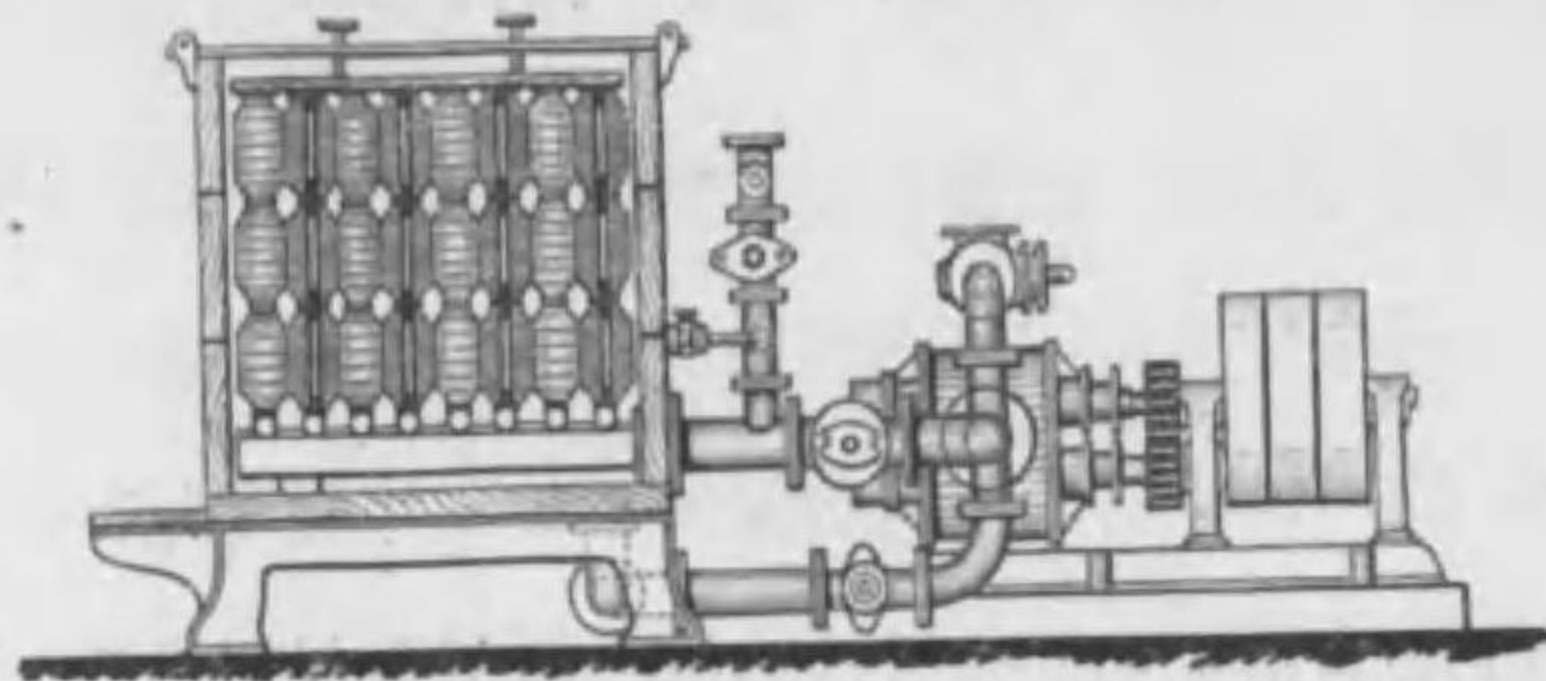
第 119 圖はパラ羊毛の染色に用ふる装  
置なり。材料は有孔板  $D_1$ ,  $D_2$  の間に納  
め染液は T より吹込む蒸氣に依り循環  
す。此装置に於ては一様なる染色を行ひ  
難き缺點あるを以て、液の循環を中央よ  
り行ふ装置あり。

コップ *Cops* の染色には鍾軸式

を用ふ。第 120 圖は其の一例を示す。

染液槽は 2 部よりなり各室の底に主導管あり。之に直角に分枝管あり。其  
上に垂直にホピンをはめ込むべき多孔管を附す。染液の循環は回轉ポンプに  
て行はれ一方の室の染液は吸取られ他の室にては壓入せらる。ポンプを反對

第 120 圖

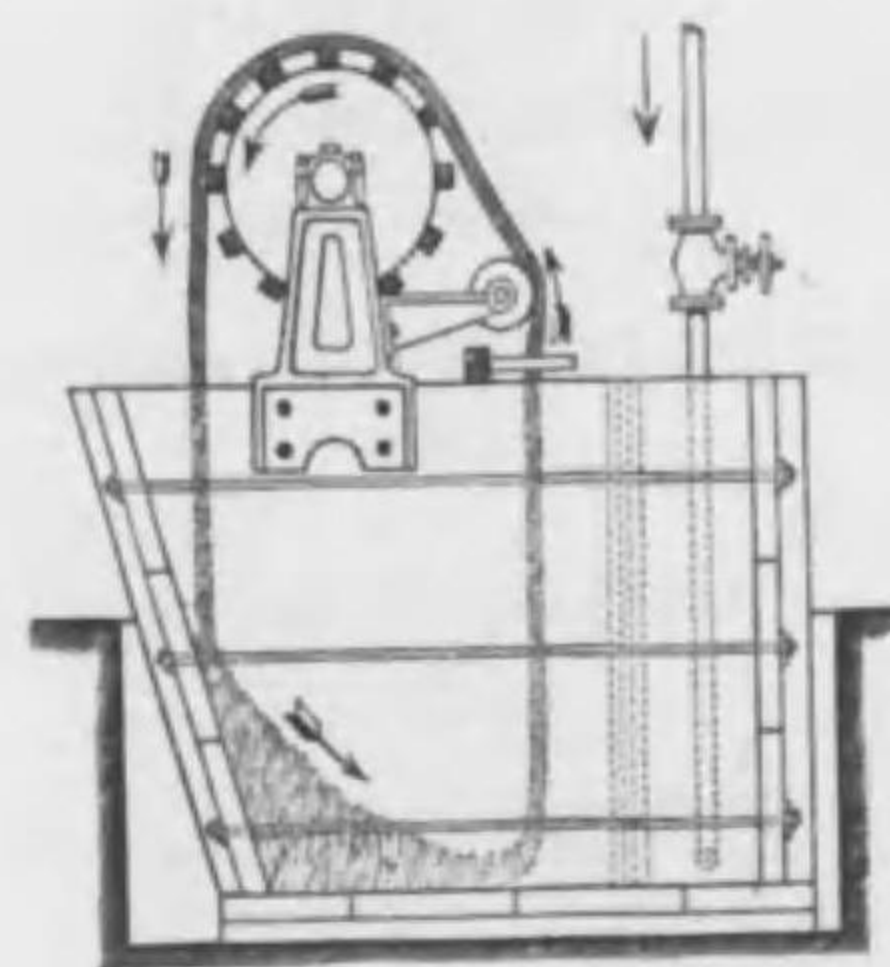


の方向に同轉して液の流の方向を變ず。

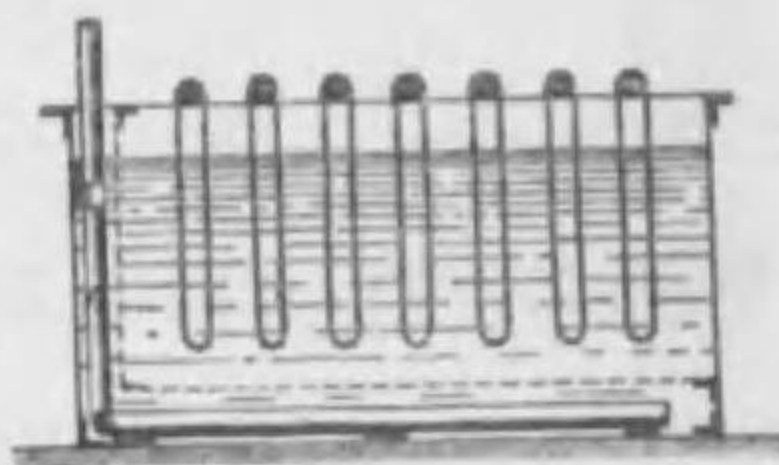
縹絲の染色には第 121 圖の如き染槽を用ふ。

織布は第 122 圖の如き染槽にて索狀として、或は第 123 圖の如きジガーにて廣げたる状態にて染色せらる。

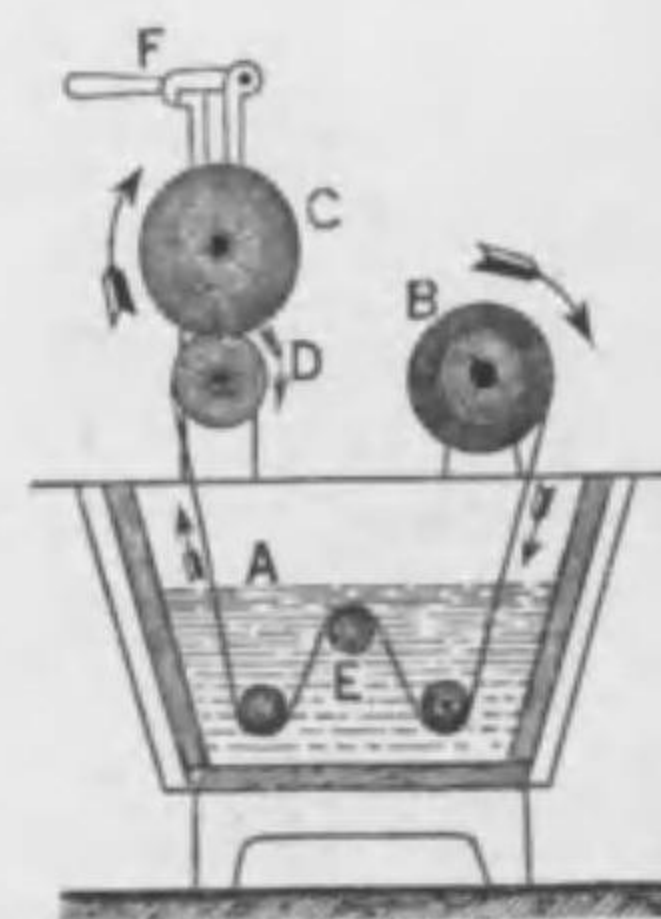
第 122 圖



第 121 圖



第 123 圖



### 第三章 捺染法

#### 第一節 捺染法一般

1. 總説 捺染法は一種或は多種の色合の模様を織物に與ふる爲部分的染色を目的とす。纖維の諸種の状態にて捺染し得るも主として織物に行はる。本邦に於ける織布捺染法は型紙捺染及び凹版ロール式捺染なり。

型紙捺染

前者は手工的操作に屬し、後者は機械的操作に屬す。

型紙捺染は型紙を使用しこれに彫りたる模様を通して篋にて色糊を織布上に置くものにして、ロール式捺染は銅製のロールを用ひ、之に模様を刻み染料糊を其凹處に充填し之を連續的に印刷す。

ロール捺染

捺染に用ふる染料を直接水溶液として印捺する時は、毛細管現象に依り明瞭なる模様を得難きを以て普通に糊料を混す。其粘度は諸種の條件に支配せられ又用途に依り調製す。

捺染法は又其操作に依り次の如く區別し得。(1)直接捺染法は色糊を直接に織布上に印捺す。(2)白或は着色せる模様を現す爲め一樣に染めたる布に染料を分解する藥品を加へたる糊を印捺す。之を抜染といふ。(3)上記と同様の効果は又豫め適當なる糊を以て印捺し置き之を地染し印捺せる場所の染色を妨ぐ事に依りて得らる。此方法を防染法といふ。防染は機械

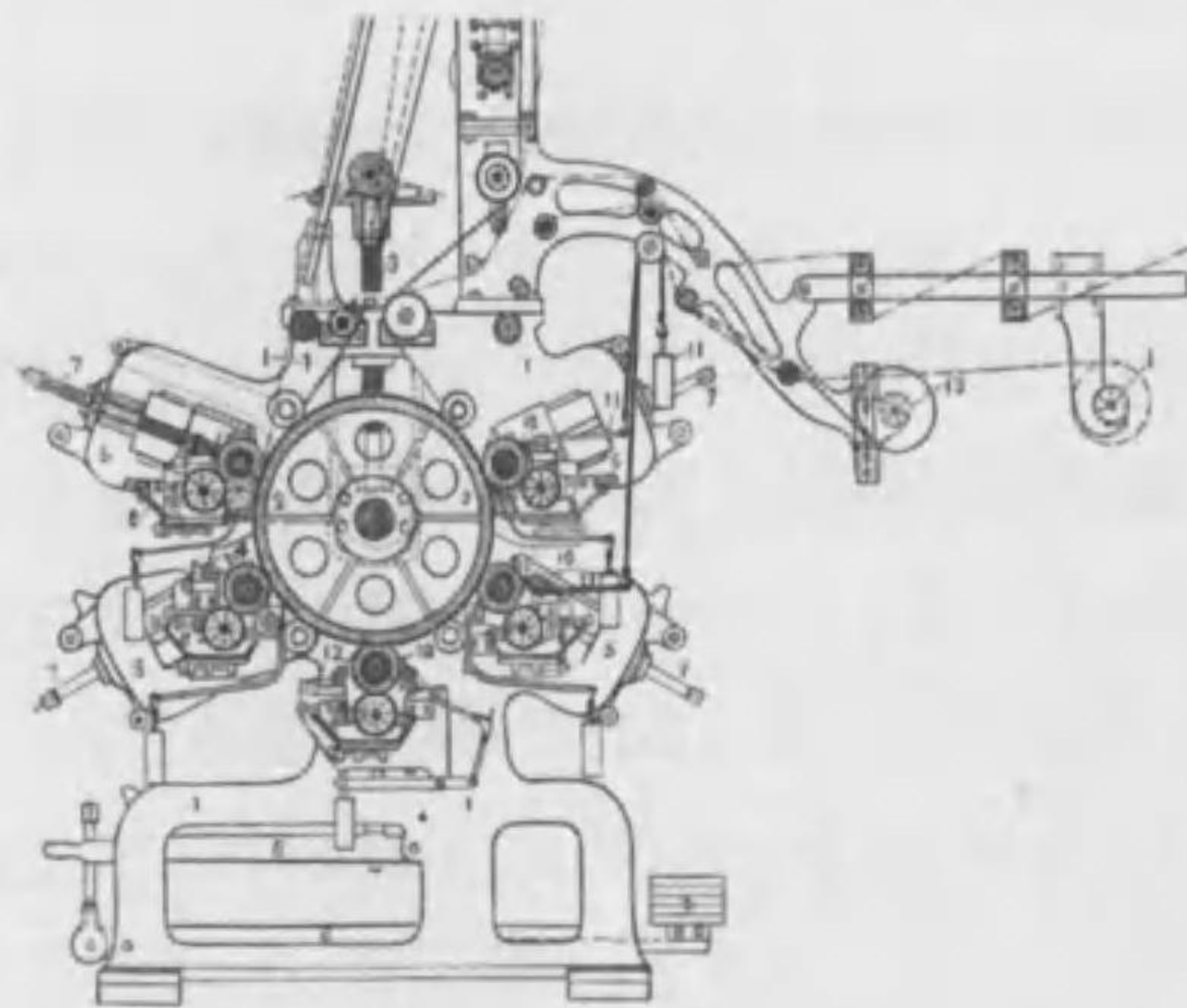
捺染法の種類

的に又化學的に行はる。防染及び抜染法を組合せ應用することあり。(4)捺染法及び染色法の組合せ。(5)コンヴァージョンスタイル Konverjionseffekt 色の組合せに依り變色せしむるものにして、例へば黄色の上に青色を印捺しオリーブ乃至綠色を得るが如し。

ロール捺染機 連続的に同時に多種の色糊を印捺し得。凹所の刻を有するロールに色糊を充填するには色糊ロールを以てロール面に色糊を一様に塗布し不用の部分をドクターを以て除く。布が此ロールとボール *Prejeur* 間を通過する際強く押し色糊を布面に印捺す。必要なる壓力は槓桿或はゴム板に依る。壓が弾性的なる爲め捺染すべき布は直接にボールに接せず。エンドレスの羊毛布、麻布或は綿布(ブランケット)を用ふ。尙過剰の色糊により此下敷の汚染を保護する目的に下敷布 *Driftläufer* を用ふ。

第 124 圖は印刷ロールの數餘り多からざる機の一例なり。(1)はボール及

第 124 圖



び印捺ロールの臺なり。(2)はボールにして螺旋(3)及び兩側にある手働子に

依り上下し其面は麻或は羊毛布の所謂ラッピング *Lappings* にて捲かる。(4)は印捺ロールにして普通銅製なり。螺旋軸プレスにて鐵製軸上に嵌込まる。此鐵製軸は臺に取付けたる腕(5)中の可動の軸承中にあり。槓桿及び錘(6)或は螺旋(7)はロールをボールに押し付く。其の壓力 12000 kg に達す。色糊は(8)にあり。(9)は之を捺染ロールに與ふる木製のロールなり。(10)はドクターにして捺染ロール上の餘分の糊を除く役を爲し、鋭き磨きたる薄き鋼身よりなり捺染ロールの全長に對し槓桿及び錘(11)にて押し付けらる。摩擦の均等を計るため左右に運動する様取付けらる。(12)はリントー・ドクターにして織物の種類に依り型付ロールに附着せる絲毛等を攝取るに用ふ。捺染すべき布は木製ロール(13)に、下敷布は(14)に捲かれあり。

捺染機を通りたる布は直に乾燥室に通す。

型付ロールに彫刻する一法はパントグラフに依るにあり。即ちロール上に刻むべき擴大されたる模様は平面上にあり。之をパントグラフにて耐酸性の假漆を塗れるロール上に移す。假漆に模様を刻み付けたるロールを硝酸或は鹽化鐵溶液に浸す時は金屬の露出せる部分のみ腐蝕せらる。或は鋼鐵製の母型よりミルと稱する鋼鐵製ロールに轉刻し之を更に銅ロールに轉刻する方法あり。尙模様によりては手影法を應用す。

型付ロールの彫刻

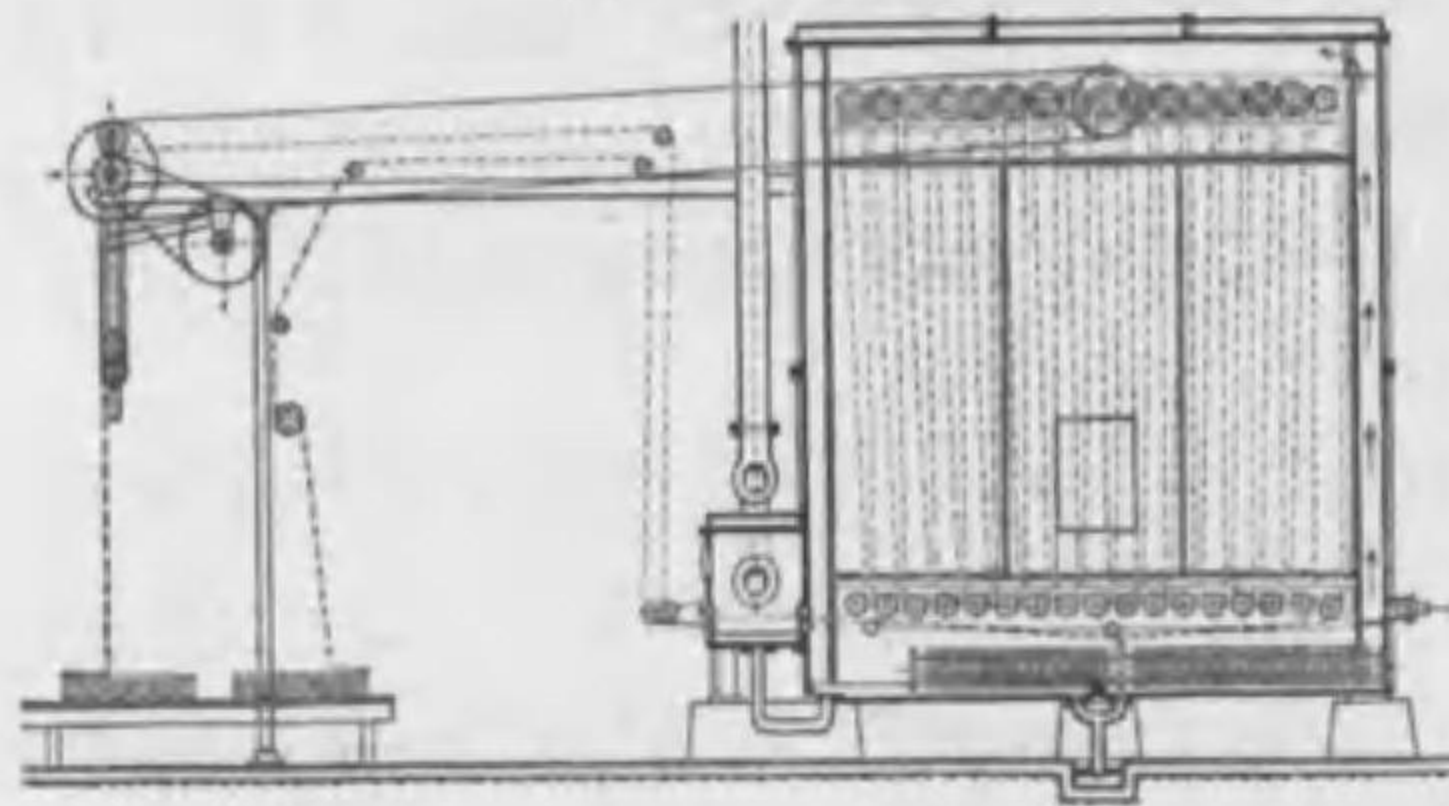
捺染用織布の準備 捺染用の織布は一般に先づ精練、漂白せられ更に其表面が完全に平滑なる爲め毛焼、剪毛及びブラッシング *Bürsten* 工程行はる。

又捺染の前往々金屬或はタンニン媒染劑、 $\beta$ ナフトール液、油媒染劑或はアニリンブラックにて處理し乾燥したる後印捺せらる。

印捺後の處理 一般には印捺せられたる布は染料を堅牢に固着し色彩を良好ならしむる爲に諸種の後處理行はる。此等の操作中蒸熱最も重要なり。

**蒸熱** 蒸熱に依り色糊の成分の間に變化を起し染料或はレーキを生じ蒸氣の濕氣に依り纖維の通常なる染色法行はる。場合に依りては(例へば拔染)反應性化合物を此處理に依り初めて反應せしめ得べく、又金粉捺染、顔料捺染に於ては粘着劑を不溶解にす。蒸熱の作用は一様ならざるを以て其條件も著しく相違あり、速蒸機は比較的短時間に蒸熱し得べき多くの場合に應用せらる。蒸氣管及び放熱器(水滴の生成を防ぐ)に依り加熱せられたる室にして、一方に設けたる狭き出入口より布は室内に入り内部上下に設けたる多數の誘導管に依り室内を上下し連續的に蒸熱せられ再び出入口より出

第 125 圖



づ。蒸熱時間は 0.5~5 min とす。長時間蒸熱を必要とする場合には繰返し此室に通す。特に長時間(1~2 hr)蒸熱を要する場合にありては、特種の装置を用ひ常壓又は加壓(例 1/4 atm, 45 min)の下に蒸熱せらる。此場合に織布が直接蒸氣に曝される時は染料滲出するを以て普通袋に入れて之を蒸す。又屢々布の間に敷布を置く。

蒸熱の條件

蒸熱の條件は染料の種類に依る。アニリンブラック、アルミナ及び鐵媒染にては 80°C, フェロシアンブラックにては 100°C, ロングリット拔染にては 101~102°C なり。還元拔染特にロングリット等のハイドロサルファイト製品を用ふる場合には、装置内は空氣無きを要す。溫度に就ても大差あり。藍葡萄酒捺染にては水分にて飽和せる蒸氣を要するも、アルカリ性染色及び拔染の場合には染料の滲出しを防ぐ爲乾燥蒸氣を必要とす。

**洗滌** 特別なる場合を除き一般には蒸熱の後、糊及び過剰の染料或は過剰のレーキを除く爲織布を洗滌す。場合に依りては布は先づクロム浴、石灰浴、アンチモン浴或は酸浴を通し然る後洗滌器に送る。

速蒸機

**石鹼浴** 洗滌したる布は其色彩を良好ならしむる爲石鹼浴にて處理す。

**鹽素處理** 屢々洗滌及び石鹼處理を経たるものを更に漂白粉或はハイポクロライト液にて處理し染色せられざる部分を純白にす。

**2. 糊料** 已に述べたるが如く、印捺すべき染料が布に滲出さざるが爲必要なる粘度を與ふる目的にて糊料を用ふ。アルブミン、カゼイン等の特別なる場合を除き糊料は染色後洗ひ去らる。糊料として用ひらるゝものは、容易に水に可溶性なるか或は膨潤し粘度を與ふるを要し、化學的性質中性にして色糊の他の成分に反應せざるべく、染着後洗滌に依り容易に洗ひ去らるゝこと必要なり。目的に依り諸種の材料を用ふ。

- (a)植物性糊料 最も廣く用ひらる。糠粉、澱粉類、ブリ糊料の種類  
 チッシュゴム(デキストリン)、トラガントゴム 其他 ゴム質。  
 (b)動物性糊料 アルブミンは無機顔料、レーキ等の固着劑として用ふ。カゼインは水に不溶なるも礬砂、アンモニア等に溶解して用ふ。(c)礦物質糊料 粘土、陶土等。特別なる場合に樹脂、ラック、ボイル油、ペークライト製品、纖維素エステル溶液等を用ふ。

### 3. 特殊捺染法

**臙 蠟 Batif** 熔融せる蠟にて織布上に模様を畫き適當に染める時は、模様部分は防染され趣味ある模様を生ず。この防染方法は我國に於て極めて古くより行はれたり。又海外にてはジャグァに於けるもの有名なり。

**霧 染 Spritzdruck** 染料を壓縮空氣にて織布に吹付ける方法にして近時屢々應用せらる。

**絞り** 絲にて織布を部分的に絞り染液に浸し其部分を防染する模様表現法なり。恐らく支那とは獨立せる我國本來の模様表現法なるべし。

**摺込** 型紙を用ひ刷毛にて紙の上より染液を摺込む方法なり。

**筒引** 筒紙なる圓錐狀の紙製の容器に糊を入れ其頂點より布帛上に押し出し適當に糊を置く方法なり。

**引染** 防染糊を置きたる布帛面に刷毛にて染液を引く方法なり。

**シゴキ** 型紙捺染糊即ち所謂友禪染糊より稍柔き色糊を篋にて防染糊を置きたる上を塗布する方法なり。

**注込** 適當の防染糊又は防染装置を施したる織布又は絲類に染液を注込み防染せざる部分を染むる方法なり。

其他描染、墨流し、液描等の模様表現方法あり。主として絹布に行はる。

## 第二節 木綿捺染法

### 1. 直接捺染法

(A) 鹽基性染料 此種の染料は堅牢度充分ならざるも色調良好なるを以て捺染に多く用ひられる。鹽基性染料は多くは染料鹽基の鹽酸鹽なり。其他植酸鹽、硫酸鹽にして、又鹽化亞鉛の複鹽あり。最後のものは纖維を腐蝕するを以て綿布捺染に適せず。アルブミンを以て固定する如き特別なる場合を除き、鹽基性染料は殆んど凡てタンニンレーキとして固定せらる。色糊は染料とタンニンを含む。糊中にて此等がレーキを生成するを防ぐ爲有機酸主として醋酸を加へ用ふ。難溶解性の染料はアルコール、アセチン(Pyraacetin)、グリセリンに溶解す。染料を完全に固定する爲中間色乃至濃色には2~3倍のタンニンを用ふ。

(例) 染料	40 g	グリセリン	20 g
醋酸(6°Bé)	125 "	糊料	625 "
アセチン	25 "	タンニン及醋酸(1:1)	160 "
酒石酸	5 "		

時としてはグリセリン含有の醋酸を用ふ。印捺せる後、例へば1hr蒸熱すれば醋酸は揮散しレーキを生じ纖維上に固定す。堅牢度を高むる爲アンチモン浴にて處理す。蒸熱室より出て来る布を1l中吐酒石5~10gを含む40°Cの浴に通す。吐酒石の代りに種々のアンチモン製品を用ふことあり。之を洗濯し更に石鹼處理を行ふ。

(B) 媒染々料 堅牢なる染色を行ふ爲特に媒染々料を用ふ。媒染劑としてはアルミナ、クロム、鐵媒染劑を用ふ。特にクロム媒染劑最も重要なり。多くの媒染々料は水に不溶にして泥狀をなす。其の分散度は印捺に適當にして普通濃度20%なり。場合によりナトリウム鹽にして粉狀のものあり。又酸性亞硫酸鹽添加物もあり。時としては色糊中にてアルカリ或は礬酸鹽にて溶解し醋酸を加へ微細に沈澱せしむることあり。

#### (a) 人造染料

アリザリン染料 此名稱の下に諸種のポリオキシアンスラキノン及び其誘導體、並に用途及び堅牢度に於て之に相當する他の媒染々料即ちアリザリンブラック SW (デオキシナフトキノン) 及び諸種のサリチル酸アゾ染料を含む。

アリザリン  
ブラック S  
W

アリザリンレッド 赤染に極めて重要なり。レーキ生成にアリザリン、アルミナ媒染劑、油及び石灰必要なり。又錫媒染劑を添加す。普通油媒染劑を以て處理せる布に印捺し1~2hr蒸熱後洗濯し、場合に依りては麥芽液にて處理し更に石鹼處理を行ふ。油媒染劑にて處理する手数を省く爲色糊に油媒

染料を加へたるものあり。

**アリザリンブリウ** 可溶性の酸性亞硫酸化合物として應用せられ、醋酸クロムに依り美麗堅牢なる藍様の色調を興ふ。

其他アリザリン族の諸種の染料を用ひ媒染剤の種類に依り諸種のレーキを生ず。

**アリザリン染料に屬するアゾ染料** アリザリンエロー G, G, 5G, R 等は醋酸クロムと黄色及び橙色に用ひらる。

**エルガン Ergan 及びエルガノン Erganon 染料 (I. G.)** クロムを含み媒染剤を加ふることなく短時間蒸熱して堅牢に固定し得。

**ガロシアニン Gallochanin 染料** 主として醋酸クロム媒染剤を以て固定す。美麗にして鹽基性染料に劣らず。堅牢度に於て之に遙かに優りアリザリン染料に近し。色調は主として紫及び緑青色なり。此種の染料は短時間蒸熱に依り固定せらる。

Chromoxan, Chinonoxin 染料も亦同様に用ひらる。

(b) **天然染料** 特にログウッドは黒染にタンニン及びアリザリン染料と組合せ用ひ重要なり。直接にログウッドエキスをを用ふるも其他カテキユ等多く用ひらる。

(c) **直接染料** 洗滌に堅牢なる捺染を行ひ難きを以て直接捺染に多く用ひられず。

(D) **建染々料及び硫化染料** 此種の染料を藍族、アンストラキノ族及び硫化建染々料に區別し得。藍族建染々料は一般に蒸熱に依り固定せらるゝも、アンストラキノ族建染々料は蒸熱せざるも可なり。

(a) **藍族建染々料** 適當なる還元剤を以て布上にてアルカリに可溶性なる還元物となし、之を蒸熱して纖維に染付け次に酸化作用に依り再生せる染料を不溶解の形に沈澱し洗滌に對し堅牢に纖維上に固定す。色糊はアルカリ性なるもアルカリの種類及び濃度は染料に依り著しく相違あり。藍及び其同族

アリザリン  
エロー GG,  
5G, R

ログウッド

體等は之を濃色に完全に固定するには苛性アルカリ液の比較的少量を要するも、他の染料にては炭酸アルカリにて充分なり。還元剤としては特にハイドロサルファイト製品を用ふ。稀に葡萄糖を用ふ。印捺せる布は空氣なき蒸釜にて數分間蒸熱す。其際染料は還元せられて可溶性となり纖維に吸収せらる。次に洗滌、クロム處理、時としては蒸熱及び洗滌後長時間エージングして染料を酸化せしむ。洗滌後石鹼溶液を以て煮沸すること必要なり。

**ヘリンドン Helindon 染料、シバ Ciba 染料** 藍捺染同様にハイドロサルファイトとアルカリ性糊にて捺染す。

(b) **アンストラキノ建染々料** 藍族建染々料の如く印捺蒸熱す。但均一なる捺染結果を得る爲に印捺後直に蒸熱及び仕上をなすこと必要なり。又還元剤として第一鹽化錫を用ひ得。適當なる溶剤を加ふる時は發色良好にして平滑なる捺染を行ひ得。インダンスレン染料は此方法に依り捺染せらる。

アンストラキノ族染料中アルゴール染料に屬するものはアルカリに鋭敏にして色糊は強アルカリ性を避く。

(c) **ヒドロン染料、シバノン染料** ヒドロン染料は硫黄含有カーバゾル誘導體にして、シバノン染料は硫黄含有アンストラキノ染料誘導體なり。前者はソーダを用ひ、後者は強アルカリを以て色糊を調製す。

(d) **可溶性建染々料** 亞硝酸ソーダを添加せる色糊にて印捺後酸を通し發色せしむる亞硝酸法か、鹽素酸ソーダを含む色糊を用ひて蒸熱によりて酸化發色せしむ。着色防染に應用廣し。

### (E) 酸化染料

**アニリンブラック** 綿布捺染に最も重要なる染料の一なり。アニリン鹽は酸素遞傳體の存在に於て酸化剤に依り纖維上に酸化し不溶性の染料として纖維に固定せらる。酸化の際諸種の階段あり、初めエメラルチン生じ次にニグラニリンを生ず。何れも帶綠色なり。適當なる後處理に依り黒色となる。アニリンブラックの主なる缺點は帶綠色なる外纖維を腐蝕す



る事なり。色糊の適當なる配合に依り之を軽減し得るも、全く除く事は困難なり。

アニリンブラック捺染には純粋なるアニリンを用ふ。アニリンは一般にアニリンソルト即ちアニリン鹽酸鹽を用ふ。之にアニリン油を添加して其の酸度を減少せしむ。酸化剤としては殆ど鹽素酸ソーダを用ふ。酸化には酸素過傳體必要にして、硫化銅、クロム酸鉛、鹽化ヴァナヂウム、黄血鹽等を用ふ。捺染色糊 1 kg 中鹽としてアニリン 80~150 g を含み鹽素酸ソーダは 30~40 g を用ひ、次の如き酸化を行はしむ。



酸素過傳體として用ふる黄血鹽は鹽酸を殆ど消すに足る量なるべく、複分解に依りフェロシアン・アニリン及び鹽化カリを生ずべし。即ち色糊 1 kg 中アニリン鹽 100 g (+アニリン 5~10 g)、鹽素酸ソーダ 25~30 g、黄血鹽 50~60 g を含む。此色糊は能く印捺せられ、發色に 100°C の蒸熱室を 2 min 間 2 回通すれば可なり。蒸氣は乾燥せるを要す。蒸熱室より出で来る布は 1 l 中重クロム酸鹽 5 g を含む 50°C の溶液にてクロム化する。之を洗滌し更に石鹼處理を行ふ。

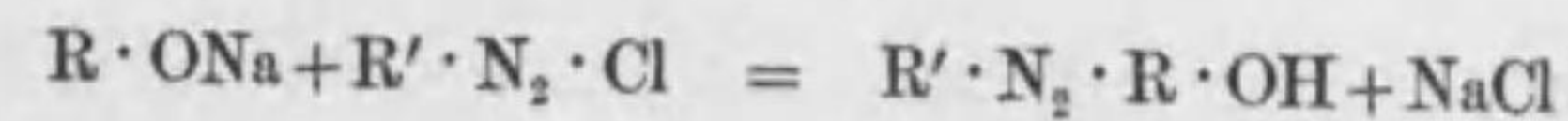
硫化銅を用ふる場合には糊料、アニリン鹽 10%、鹽素酸鹽必要量(3%)及び泥狀硫化銅 5% を混す。此捺染糊は速に酸化するを以て使用に際して調製す。糊 1 kg に対しロダンカリ 3 g を加ふる時は酸化を幾分緩慢にし得。屢々鹽化アンモニウムを吸濕性並に酸性物質として添加す。

**チフェニルブラック** パラアミノチフェニルアミンを用ふ。帯綠色化せざる利あり。又無機酸を用ひざるを以て纖維を腐蝕することなし。色糊を製造するにはチフェニルブラック鹽を乳酸及び醋酸に溶解し用ふ。

其他酸化染料として諸種のもの使用せらる。例へばパラフェニレンジアミン等を用ひ、赤褐色、黄褐色等の酸化染料

を製す。

(F) 不溶性アゾ染料 纖維にアルカリ性フェノール成分を浸まし之を乾燥したる後中和せるジアゾ化合物を含む糊を以て印捺し、次の變化に依りアゾ染料を纖維上に生成固着せしむ。



カップリング極めて速に行はれ染料は數秒間にて纖維上に生成す。此種の染料は短時間蒸熱に耐ふるを以て、容易に發色する蒸熱色糊と共に用ひ得。フェノールとしてβナフトール最も廣く用ひらる。安價なるのみならず之より作りたるアゾ染料は石鹼に對し堅牢にして且美麗なり。日光に對しても相當抵抗力あり。アミンとして諸種のものを用ひ種々の色調を得。βナフトール及びアミン類は良好なる色調を得る爲純粹なるものを用ふ可し。又アルカリ性βナフトールは酸化し易きを以て、之にて下漬したる布はなるべく早く印捺すべきなり。

ナフトール AS (I.G.) 即ちβオキシナフトエ酸アニリドは諸種のジアゾ化合物と堅牢なる染料を與へ近時廣く應用せらる。

ジアゾ化合物製造の手數を省く爲安定化せるジアゾ化合物の製品販賣せらる。種々のソルト類是なり。ジアゾ化合物に無機鹽を加へたるものなり。又ラピッドファスト染料あり。下

漬劑と安定化せるジアゾ化合物との混合物にして下漬を要せず。

不溶性アゾ染料の後処理には印捺及び乾燥せる後擴げたる儘 4°C の冷硫酸に通じ洗滌し麥芽液及び石鹼處理を行ふ。

(G) 縮合染料 縮合により纖維上に染料を生成せしむるものにして、例へばパラニトロソヂメチルアニリン鹽及びレゾルシンよりニトロソブリウを製造する如し。

(H) 顔料及金粉捺染 不溶性の無機顔料、染料レーキ等は充分微細末としてアルブミンと共に織布に印捺し蒸熱に依り之を固着せらる。カゼイン及びゼラチンも亦同様の目的に用ひられ、フォルマリンを添加し蒸熱に依り不溶性となす。諸種の金屬粉末も亦アルブミンを以て固着せらる。其他此等金屬粉末の固着に樹脂、ボイル油、ゴム液、ペークライト、醋酸纖維素等用ひらる。

(I) 無機顔料 無機顔料はアルブミンにて固着する外、布に適當なる金屬鹽を印捺し發色浴にて不溶性に沈澱せしめ得。或は必要なる成分を印捺し之を高温度にてエージングするか、或は蒸熱し反應せしむ。

## 2. 型付浸染法

媒染々料の型付浸染 クロム媒染 主として酸性亞硫酸クロムを用ふ。例へば 22°Bé の酸性亞硫酸クロム液 8 l, デキストリン糊 (1000:1000) 12.5 l, グリセリン 1.5 l, 鹽化アンモニ

ウム 700 g を用ひ印捺したる後 100°C にて乾燥す。其際亞硫酸は揮散し媒染劑は解離して不溶解となる。完全に固定する爲珪酸鹽、磷酸鹽等のアルカリ鹽を用ひ、纖維上に不溶性の水酸化クロムを沈澱せしむ。之を適當なる染料にて染色す。

アルミナ媒染劑、鐵媒染劑、タンニン媒染劑等も亦場合に依りて印捺せらるゝも、其應用の範圍狭し。

3. 抜染及び防染 既に述べたるが如く、抜染とは染色せ 抜染  
る染料を蝕す作用を有する糊を印捺し染色せる素地に白き模様を現す方法なり。抜染糊に之に抵抗する染料を加へ置き、抜染と同時に其染料を纖維に固定することあり。又無色の媒染劑を蝕し其後に染色する際蝕したる部分を白く染上ぐるこ  
とあり。之に反し防染とは適當なる物質を印捺しおき此上に 防染  
來る染料の發色或は固定を防ぐものなり。防染の場合にも亦糊料にて着色せしむることあり。或は後處理に依り防染せる部分を着色す。抜染糊が地色を蝕すと同時に此上に印捺する色糊に對し防染糊として作用することあり。又抜染の作用を弱め半ば抜染を行ひ此上に染色し混合色を得ることあり。

(A) 鹽基性染料 タンニン抜染劑はタンニン、アンチモンにて媒染せる布を蝕し之を染色したる際着色せる素地に白色の模様を現す。着色せる素地に色模様を現さんとする場合には染上げたる布を抜染す。

(a) 媒染劑の抜消 苛性アルカリに依るもの最も重要なり。タンニン液及

びアンチモン浴にて処理し洗滌乾燥したる布にデキストリンを含む糊 11 に對し苛性ソーダ液 (40°Bé) 500 g を加へたる糊を印捺す。之を乾燥蒸氣を以て 100°C にて 1.5 min 蒸熱する時はアルカリ液は印捺せる場所のタンニンを分解す。0.5 min, 0.5~1°Bé の硫酸浴を通じ良く洗滌す。次に之を浸染す。

(b) 染色布の抜染 タンニン及び吐酒石にて媒染し鹽基性染料にて染色せる布に抜染して模様を現すには酸化或は還元法に依る。酸化法に於ては酸化劑として鹽素酸ソーダ、黃血鹽或は赤血鹽及び有機酸を其儘或はアンモニウム鹽として用ふ。強き抜染には鹽素酸ソーダと共に分解し易き鹽素酸アルミニウムを用ふ。此場合に布地蝕され易きを以て特別なる注意を要す。酸化抜染糊は媒染々料、藍、硫化染料にも應用せらる。

鹽基性染料は還元性の糊にて一部抜染せらる。

(c) 防染 酸化アンチモンの多量を含む捺染糊は鹽基性染料を不溶解にしレーキの固着を防ぐ。濃厚なる捺染糊を作るには吐酒石及び食鹽を用ひ、又硫酸亞鉛及び有機酸を添加す。

(B) 媒染々料 媒染々料の抜染及び防染は諸種の方法にて行はる。染め上げたるものを抜染するか或は媒染劑を侵し發色を防ぐか或は防染劑を印捺す。

(a) 媒染劑の抜消 本法は手数を要するを以て現在に於ては多く用ひられず。例：酸性亞硫酸クロム (4~8°Bé) に浸し乾燥せる布に枸橼酸を含む糊を印捺し短時間 (2 min) 蒸熱す。然れば酸の印捺せられたる部分はクロム媒染劑固定せられざるも他の部分は媒染劑の分解に依り水酸化クロムを沈澱す。媒染劑印捺の場合の如くアルカリ性の浴にて後處理に依り媒染劑は固定せられ、侵されたる部分は鮮明となる。

(b) 媒染々料の防染 有機酸特に酒石酸、枸橼酸或は其アルカリ鹽を含む糊を印捺しおき此上に媒染蒸熱色糊を印捺する時は、蒸熱の際有機酸に依りレーキの生成妨げられ防染の作用をなす。媒染色糊は 1 hr 近く蒸熱するを要するを以て媒染劑中に纖維を蝕す成分を含むべからず。蒸熱後炭酸石灰浴に通じ洗滌及び石鹼處理を行ふ。

(c) 染色布の抜染 鹽素酸ソーダ、黃血鹽、赤血鹽及び酒石酸、枸橼酸或は其アルカリ鹽を含む糊を用ふ。一般に行はれず。

(C) 直接染料 直接染料の直接捺染は一般には意義少きも、抜染は甚だ重要なり。アゾ染料が還元劑に依り無色の化合物に還元せらるゝ性質を利用す。アゾ染料の種類に依り還元にて脱色せざるものあり。又金屬鹽にて後處理を行ひたるものには一般に作用し難し。還元劑として近時ハイドロサルファイト製品を用ふ。

還元抜染糊 酸性亞硫酸鹽に亞鉛末を加ふる方法は亞鉛末が印捺ロールの模様を埋めるを以てハイドロサルファイト、フォルムアルアヒド化合物のみを用ふる法行はる。同時に捺染糊の中に亞鉛華、硫酸バリウム、リトボン等を添加することあり。着色抜染を行ふ爲ハイドロサルファイトに抵抗性の鹽基性染料を添加す。建染々料も亦應用し得。

(D) 建染々料及び硫化染料 建染々料中藍は最も廣く應用せらるゝを以て、此抜染並に防染亦重要なり。

(a) 藍の防染 藍の機械的防染法は古く行はれたるものなるも、現今にては東洋に於てのみ重要なり。此法に依る時は纖維の腐蝕せられざる利益あり。防染糊には糊料の外硫酸鉛、硫酸バリウム、粘土、油脂等の如き機械的に染液の浸入を防止するものと、銅及び鉛鹽の如き酸化作用に依り藍を沈澱せしむる成分とを含む。尙防染の作用は無機或は有機鹽及び酸の添加に依り補はる。

(b) 藍の酸化抜染 藍は酸化劑に依りイサチンとなり水或は稀釋アルカリ液に溶解し纖維より容易に除かる。酸化劑としてクロム酸鹽、鹽素酸鹽、硝酸鹽等用ひらる。

クロム酸鹽は最も古く用ひられたる抜染劑なり。染色せる素地に之を含む糊を印捺し次に酸浴 (1 l 中硫酸 50 g, 酢酸 50 g, 60°C) に通す。此法の缺點

は纖維を蝕すことにあり。酸浴にグリセリン等の還元剤を加へ其の害を軽減し得。

(c) 藍の還元拔染 ハイドロサルファイトを用ひ還元により拔染する法あり。高價なるも纖維を蝕すこと無し。觸媒としてアンストラキノンを含む濃厚なるハイドロサルファイトの糊を印捺し蒸熱に依り藍をリウコ化合物に還元す。之を稀釋アルカリ液にて處理す。此等の處理は印捺後直に行ふべきなり。

藍以外の建築々料 他の建築々料の拔染及び防染は藍の如く簡單ならざるを以て應用せらるゝこと比較的少し。

硫化染料は鹽素酸鹽にて酸化拔染を、又ハイドロサルファイト等にて還元拔染せらるも、白色拔染は一般に困難なり。同一結果を求むるには亞鉛鹽等による防染によるべきなり。

(E) アニリンブラック及び酸化染料 發色せるアニリンブラックの拔染は完全に行ひ難きを以て防染法のみ行はる。アニリンブラックは酸の存在に於てのみ生成し、アルカリ或はアルカリ性鹽類例へば苛性ソーダ、炭酸ソーダ、炭酸石灰、醋酸ソーダ、ロダン鹽、亞鉛華等は其生成を妨げ防染の作用をなす。此等藥品の何れかを印捺しアニリンブラックの生成を防ぐ。其際素地に媒染の施され居る時は其れを蝕す働をなす。例へば苛性ソーダはタンニン地を、アルカリ性枸橼酸ソーダはアルミナ媒染剤を蝕す。

アニリンブラックパチング アニリン鹽 90g を水 200g に溶解、黃血鹽 50g を水 300g に溶解、鹽素酸ソーダ 35g、水 325g。白色防染劑 I トラガントゴム液 (1:1) 500g、醋酸ソーダ 250g、炭酸石灰 150g、水 100g。白色防染劑 II 亞鉛華 200g、トラガントゴム (60:1000) 600g、亞硫酸カリ (45°Bé) 200g。鹽基性染料を含む防染劑 鹽基性染料 25g、水 100g、トラガントゴム (60:1000) 600g、亞鉛華 150g、醋酸ソーダ 75g、油 25g、テレピン油 25g。

印捺後 2min 蒸熱乾燥しクロム浴 (1l 中重クロム酸ソーダ 5g, 50°C) にて處理し洗滌す。クロム浴に炭酸ソーダを加へ、或は直に炭酸ソーダ或は水硝子溶液に通ずることあり。

以上と類似の方法にて他の酸化染料を處理し得。

(F) 不溶性アゾ染料 纖維上に生成せる不溶性アゾ染料は白色或は着色防染或は拔染をなし得。防染の目的にはナフトールにて處理せる布にチアゾ溶液を變化せしむる物質を印捺するか、或は下漬を分解、變化或は不溶解となす適當なる物質を印捺す。錫鹽、亞硫酸鹽及びタンニン防染劑は不溶性アゾ染料に對し重要なる防染劑なり。

拔染は殆どハイドロサルファイト製品に依る。バラ赤は 1kg 中ロンガリット 200~300g を含む糊にて極めて容易に鮮明に拔染せらる。染料の種類に依りては此方法に依り完全に拔染するを得ず。其作用を助くる爲諸種の接觸物質を添加すること必要なり。例へば糊 1l 中ロンガリット C 200g、アンストラキノン (1:1) 20g を用ふ。良好なる結果を得るには空氣なき室にて 100~105°C に蒸熱す。然らざれば拔染作用は不完全なり。

ナフトール AS 類にて染色せるものは其拔染の性質に著しき相違あり。即ち (1) ロンガリット C にて拔染し得るもの、(2) ロンガリットにアンストラキノンを添加する必要があるもの、(3) 拔染の作用を強くする爲に Seutrop 23 を添加するか或はハイドロサルファイト CL を用ふる必要あり。

## (G) 縮合染料、礦物質染料、顔料捺染の防染

**縮合染料** ニトロソチメチルアニリン・クロルヒドラー  
ト及びレゾルシンより作るニトロソプリウには亞硫酸ソーダ  
防染剤を、時としては苛性ソーダを添加して用ふ。此防染剤  
に亞硫酸鹽に對し抵抗性の鹽基性染料を加へ複色に染め得。

又藍防染と同様に處理し得。

**礦物質染料** 鐵シヤモアは水酸化鐵の沈澱を防ぐ枸橼酸  
ソーダにて防染せらる。プルシアンプリウは亞鉛華、炭酸石  
灰及び亞硫酸ソーダの如きアルカリ性物質にて防染し得。

**顔料捺染の防染** 亞鉛鹽の濃厚なる液を糊料と混じ之を印  
捺する時は、其上に印捺せられたるアルブミン糊の凝固を防  
ぎ従つて顔料、金粉等の固着を防ぐ。

## 第三節 羊毛捺染

羊毛捺染は木綿捺染に比すれば比較的簡單なり。綿布捺染  
に於て著しく重要なる纖維上にて染料を生成せしむる法は羊  
毛には應用せられず。

前處理 捺染すべき布は先づ前處理に依り精製漂白す。先づ毛焼を  
行ひ擡げたる状態にて温湯を通じ之を捲取り其幅を固定す。  
次に石鹼浴にて、場合に依りてはソーダ、アンモニアを加へ  
脂肪を除去す。漂白は酸性亞硫酸溶液に依り或は硫黄室に  
て、時としてはハイドロサルファイトに依る。アルカリ性の

過酸化水素を用ふれば最も良好なり。前記の處理を行ひたる  
ものを更に鹽素處理を施す。其結果羊毛は濕潤性となり捺染  
糊は容易に侵入す。鹽素處理は稀釋漂白粉溶液及び酸を同一  
浴として或は別浴として行ふ。羊毛 1kg は活性鹽素 10~25g  
を消費す。尙鹽素處理を行ひたるものは縮絨性をも失ふ。

捺染糊に就て特に注意すべきは動物纖維が強アルカリに對  
し抵抗性なきことなり。

**羊毛捺染用染料** 諸種の染料特に酸性及び鹽基性染料等は羊毛を直接染料  
に染色するを以て直接捺染用色糊の調合は比較的簡單なり。糊料を加へたる  
染料溶液に染料の固着を良好ならしむる爲適當なる藥品を添加す。此目的に  
酒石酸特に適當なり。捺染用色糊 1kg に對し 25~50g を用ふ。酢酸は安價  
なり。硫酸は一層安價なれども特別なる場合にのみ用ひらる。羊毛には無害  
なれども敷布に對し危険なればなり。若し酸の添加に依り染料が沈澱する場  
合には酒石酸或は酢酸アンモニウム或は單にアンモニアを色糊に添加す。

例：染料 50g, 水 200g, 糊料 700g, 酒石酸 50g.

難溶性染料に於ては醋酸、蟻酸、アセトン、酒精等の適當なる溶剤を加ふ。  
糊に吸濕性を與ふる爲にはグリセリンを加ふ。

糊料としては洗濯容易にして布に硬さを與へざるものを用ふ。澱粉或は澱粉糊料  
粉・トラガントゴムは一般に使用せられず。濃色にはトラガント及びデキス  
トリンよりなる糊を、淡色には多く可溶性ゴム糊を用ふ。

鹽基性染料は特に鹽素處理を行はざる場合にはタンニンを加ふことに依  
り堅牢に固着せしめ得。固有の媒染々料は有機酸の外醋酸クロム、弗化クロ  
ム、硫酸アルミニウムの如き適當なる媒染劑に依り固定せらる。此場合には  
糊料としてアキストリンを用ふ。トラガントゴム糊はクロム媒染劑にて容易  
に凝固し羊毛に堅き手觸を與ふ。

色糊を印捺せる後之を固定する爲蒸熱する際木綿及び絹に於ては乾燥状態  
にて之を行ふも、羊毛の場合に於ては稍濕氣を與へて蒸熱す。此條件の下に  
て初めて強力なる色調を得。又羊毛は壓力の下にて蒸熱に耐えず。

羊毛の拔染には還元劑は一般にハイドロサルファイト製品を用ふ。此等の

拔染剤は又防染剤として用ひらる。

### 第四節 絹 捺 染

絹布の機械捺染は我國にて行はれずして手工的捺染方法による。即ち型紙捺染、摺込捺染、筒引、引染、シゴキ等による。

糊料 捺染糊の糊料としては糠粉、糯粉、米粉、精米粉、生麩等を用ふ。

染料 酸性及び鹽基性染料は羊毛の場合の如く醋酸の添加に依り固定せらる。直接染料は必要に應じ醋酸又は磷酸ソーダの添加に依り固定せらる。此等の染料の堅牢度は完全ならざるも實用上充分なり。

拔染には亞鉛末と酸性亞硫酸ソーダ或はハイドロサルフェイト製品を用ふ。防染糊としては所謂白糊即糊料のみよりなる糊又は其に亞鉛末を加へて用ふ。

### 第五節 人造絹絲捺染

ヴィスコース絹 ヴィスコース絹の直接捺染には木綿捺染の如くタンニン媒染、建染々料及び直接染料を用ふ。拔染にはロンガリットを用ひ木綿の場合の如く行ふ。

醋酸絹 醋酸絹絲には一部 2~3 の媒染々料 (ガロシアン及びクロモオキザン染料)、鹽基性及び建染々料用ひらるゝも、特に此目的に製造せられたる染料を用ふるを便とす。普通の如く糊料と混じ色糊を製し印捺したる後 30 min 間常壓にて蒸熱固定す。

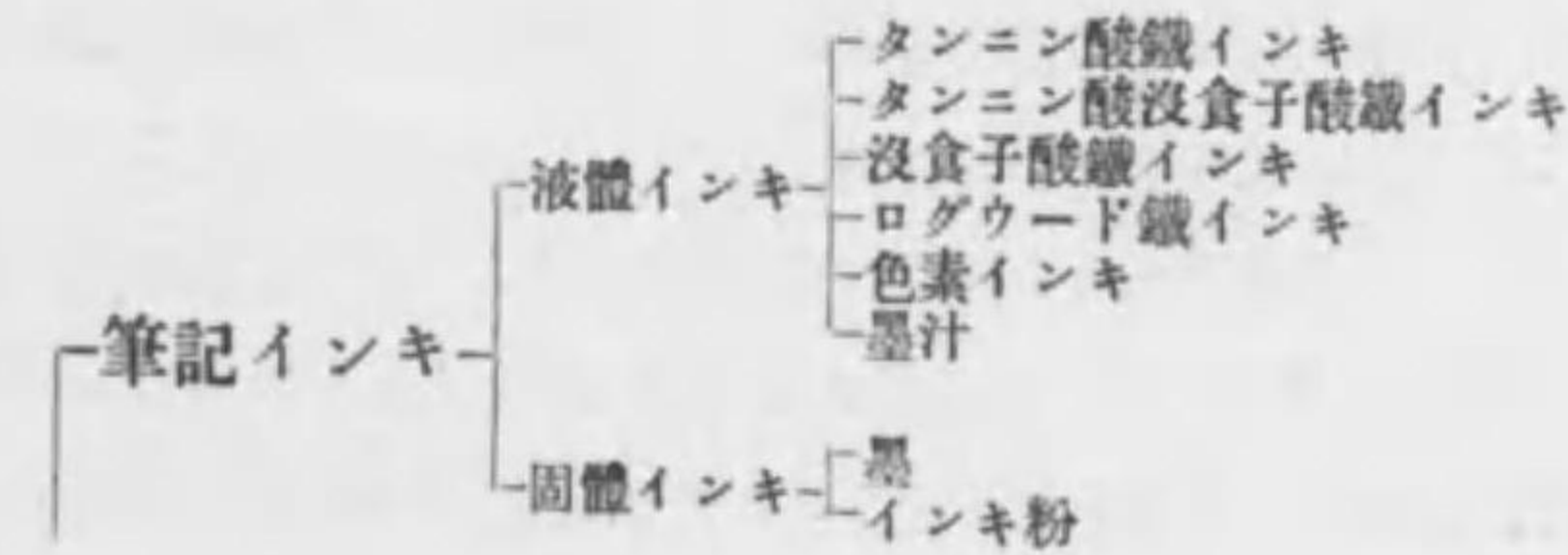
## 第十二編 インキ類

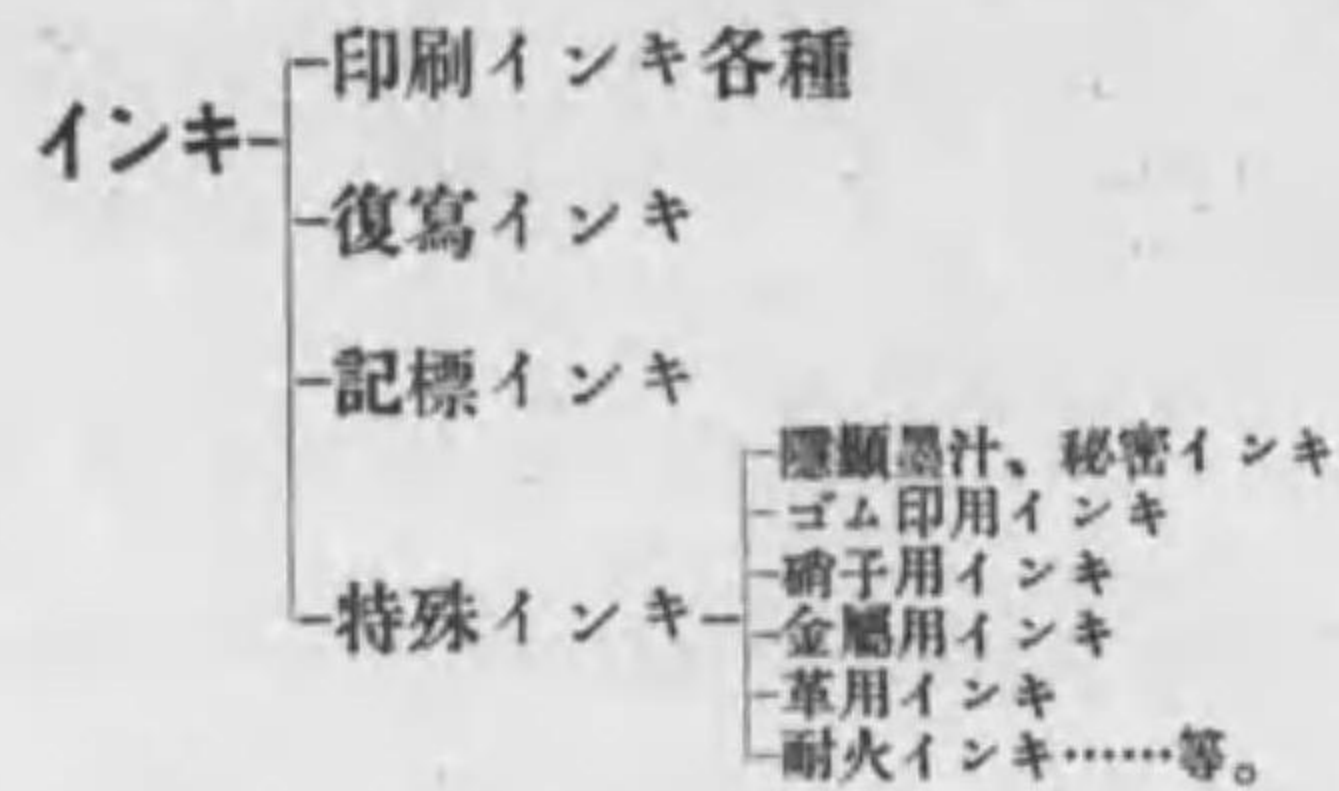
工學博士 田中芳雄

インキ Inks; Tinten とは意思を表顯する爲めに、主として インキの意義 紙面に文字又は圖畫を記表し得可き液狀乃至固狀の物質なり。普通の筆記インキ、印刷インキ、復寫インキ、謄寫版インキ、墨及び墨汁等に到る迄悉くインキにして、文運の興隆と共に其需用の増大するは論を俟たず。

### 第一章 インキの分類

インキは羅句語の *Tinctum* (着色の義)より來る。インキの最も普通なるは吾人が日常にペンを以て使用する筆記インキにして、此の外に印刷用に供する濃稠なるインキあり。或は復寫用に供す可き復寫インキ若くは記標用のインキ等あり。又本邦及び支那に於ける墨の如き固形インキ又は無色なる隱 インキの分類 顯墨汁又は其他の秘密インキ等の如き特殊のものあり。今インキを用途により分類すれば凡そ次の如くなる可し。





本編に於てはインキとして最も主要なる筆記インキ、印刷インキ、謄寫版インキ等に就て記載し、猶復寫インキ、記標インキ等に就て略説し、其他に就ては工業的の價値尠きを以て省略す。

## 第二章 筆記インキ

### 第一節 筆記インキの歴史

太古に於ては石、粘土、金属、木材、或は象牙に彫り蠟、木葉、皮等に刻みて記録を傳へたり。インキとして認む可きものが、創めて使用せられたるは何れの時代なるやを明かに知り能はざるも支那及び埃及を以て嚆矢とするが如し。

墨

支那のインキ、即ち墨は黄帝の時代(西暦紀元前 3000 年)に發明せられたりと傳へらる。此の時代に於ける墨は今日のものと同じなりしやを詳かにせざるも、漢の世に到りては明かに松烟墨の使用を認め得可し。

埃及に於ける紙の産地はバビルスにあること已に本書中巻第八編(中巻第 251 頁)に説けるが如し。而してバビルスに於ける記載は 3000 年を経たる今日猶其黑色を止るものにして、煤及び油より成るものなりといふ。希臘に到ては煤の外にセピア(烏賊墨)をインキ原料として使用せるが如し。遙かに降て西暦紀元前後に於てはインキ製造に関する數種の記載あり。ディオスコリ

炭素製インキ  
セピアインキ

Dioscorides

デス(西暦紀元前40~30年)は煤3分とゴム1分との割合にてインキを調製し得可きを記し、<sup>Vitruvius</sup> ヴィトルヴィウス(西暦紀元前 30~紀元 14年)は松樹の煤を集めこれにゴムを混和し日光にて乾燥す可きを記載し、<sup>Pliny</sup> プリニー(西暦23~79年)は當時種々なるインキの存在せるを説き又當時のインキは海綿にて消し得可きを記せり。<sup>Martial</sup> マーシャル(西暦100年)は自作の詩か喝采を博せざりし時は抹消す可しとて詩と共に海綿を贈れりといふ。此の外に有色インキとしては夙に種々なる無機物(朱、辨柄、代赭等)及び有機物(ドラゴンズブラッド、茜根其他の植物並に動物よりの有色液)を使用したり。

斯の如く炭素インキ及びセピアインキは古代に於ける主要なる黑色インキなりしと雖も、海綿等を以て消し易きを以て更らに堅牢なるインキの要求を見るに到り、終にタンニンと鐵鹽とより成れる所謂タンニン酸鐵インキを生ずるに到れり。其發明者は明かならざるも西暦 11 世紀の末期に於ける僧テオフィルス<sup>Theophilus</sup>の記載を嚆矢とするが如し。氏は木材の滲出液を蒸發乾涸し、此の粉末に綠礬(硫酸第一鐵)を混和しインキを製し得可しとせり。然れども此種のインキは已に二世紀に於てフィロー、フォン、ビザンツが密書の作成<sup>Philo von Byzanz</sup>に使用せるインキ其先驅をなしたるものなり。即ち密書は五倍子の水液溶を以て書かれ乾燥せしめたるものにして、後に鐵鹽を含める銅鹽の溶液を以て濕し、黑色記載を顯出せしめたるなり。而して一般に斯の如きタンニン酸鐵インキが廣く使用せらるゝに到りしは、12世紀以後にして、即ちバビルス廢れて紙の需用を見るに到りし以來のことなり。

タンニンインキ

1412年<sup>F. A. Ebert</sup>エーベルト氏は五倍子に雨水又は麥酒を加へ、之れに綠礬を和し 2~3 日後に濾過する時は優良なるインキを得可しと記載し、17世紀に出版せるカネパリウス<sup>P. M. Caneparius</sup>氏の著書は黑色インキ及び他の色インキの成分を記し、黑色インキは五倍子及び綠礬より製し得可く其の種々なる處方を示し、又諸種の原料に就て詳述せり。而して有名なる<sup>R. Boyle</sup>ボイル氏は酸又は鹽類の存在又は然らざる場合に於ける綠礬に対する五倍子及び他の植物浸出液の作用或はインキに對する酸、鹽類、アルカリの作用等に關して研究せり。其所論今日より見れば幼稚なるの觀あるも實に當代に於て始めてインキ化學に關する基礎を置きたるものなり。

ボイル氏の研究

染料の應用

没食子酸の  
發見没食子酸鐵  
インキタンニン酸  
の發見ヴァナヂウ  
ムインキレオンハル  
チ氏のアリ  
ザリンイン  
キシュルチヒ  
及びノイマ  
ン兩氏の標  
準インキ

堅牢なるインキの研究は、之れ以後ルメリー、レウイス、ポット、リバウター  
Lemery W. Lewis Pot Ribaucourt  
ルト、其他諸學者に依て行はれ又多くの著書を見るに到れり。而してイン  
キの色を強むる爲めにロダウード又は藍等を使用することは 18 世紀頃よ  
り行はれたり。1785年シェール氏は五倍子溶液を永く空氣中に放置し結晶を  
Scheele  
得たり。之れ今日の没食子酸なり。此に於て五倍子浸出液を放置し黴を發生  
せしむる方法を發見し、終に今日の没食子酸鐵インキを生ずるに到れり。而し  
て浸出液中に鞣タンニン酸の存在することは 18 世紀の末期に於てアニュー及  
Deyeux  
びセグアン兩氏に依て發見せられたり。之れより以後没食子酸及びタンニン  
Seguin  
酸に對する鐵鹽の作用に就て研究せる者續出せり。而して 19 世紀に入りて  
はインキ製造上に多くの改良を見るに到り 1832 年にはベルセリウス氏に依  
Berzelius  
りヴァナヂウム酸アンモニウムと五倍子とに依て藥劑に對して堅牢なるイン  
キの發見となりしも、長日月の経過に依て變色するが爲めに實用を見ずして  
止みたり。1836年ステーフエンス氏は英國に於てインキに藍を混用し、1847  
Stephens  
年レンゲ氏は蘇木とクロム酸カリとに依て青黒色のインキを製し、1856 年レ  
J. F. Runge  
オンハルチ氏はアリザリンインキの名の下にタンニン酸鐵インキ製造法の特  
A. Leonhard  
許を得たり。之れ實に今日のインキを完成せるものにして従來のインキに對  
して革變と認むるを得可し。即ち従來のタンニン酸鐵インキはタンニン酸鐵  
又は没食子酸鐵が大分部沈澱狀に於てゴム液に懸遊せるものなりしを以て其  
の沈澱は其儘紙面に止る可く、從て剝脱を免れざりき。然るに氏の改良に於  
けるインキは此の中にタンニン酸又は没食子酸が鐵鹽と化合せずして存在す  
るを以て、インキは透明にして殆ど無色又は淡色なり。從て之れに適當の色  
素を加へて認め得可らしめたるものなり。此のインキは之れを紙面に施す時  
は紙の纖維間に能く吸收せられ、次に酸化せられ不溶性のタンニン酸鐵を生  
ずるを以て黒變し且甚だ堅牢となるなり。此のインキは忽ちにして汎く使用  
せらるゝに到れり。現今に於ける普通のインキは何れも此種のインキなり。

1888 年獨逸政府は、官用インキを規定し、證券用のインキとしては 1l 中  
五倍子製タンニン酸及び没食子酸を少くとも 30g を含み、鐵鹽は金屬鐵と  
して 4g に相當する量を含む可く乾燥後眞黒色を呈す可きものとせり。1890  
年シュルチヒ及びノイマン兩氏はインキに關する著書を出版し此の中に優良  
Schluttig Neumann

なる可きインキの性質を論じ、インキの優劣は氏等の調製せる標準インキ  
(第 482 頁)と比較して判定す可きを云へり。1912 年獨逸政府は 1888 年の規  
定を變更し、インキを證券用と普通筆記用とし、證券用インキとしては 1l  
中に 27g の無水タンニン酸及び没食子酸と 4~6g の鐵に相當する鐵鹽とを  
含む可く、記載物は八日後に眞黒色を呈し水及び酒精(50%及び85%)に依て  
眞黒色を失はざる可しとせり。爾來インキの試験に就ては各國の注意を惹く  
に到れり。近年に於ては各種の石炭タール染料製造の發達に従ひ、種々なる  
染料の應用著しく、昔に色インキの製造に於けるのみならず黒色インキに於  
ても各種の青色又は紫色の染料を混用して其色彩を改良し、又萬年筆の發明  
に従ひ酸度の異なるインキの出現を見るに到れり。

## 第二節 インキの化學

インキの化學として最も重要にして且最も興味あるはタン  
ニン酸及び没食子酸と鐵鹽とより成れるインキなり。

1. インキ固定の作用 炭素を含めるインキ、即ち墨汁の  
如きものは極めて細微なる炭素が膠液に浮遊するものなるを  
以て之れが平滑なる紙面に固定するは、多くは紙の表面にし  
て、幾分かは紙質中に固定せらる。從て乾燥後水を以て摩擦  
する時は多少剝脱す。但し日本紙の如き間隙多き紙質に於て  
はインキが内部迄浸入し炭素の大部分は紙質中に固定するを  
以て此憂少し。古代に於けるタンニン酸鐵インキも、不溶性  
なるタンニン酸鐵の沈澱が、膠又はアラビアゴム等の液中に  
懸遊せるものにして其固着作用は以上に同じ。

現今普通のインキは、主としてタンニン酸及び没食子酸等



と硫酸第一鐵とが混合せるものにして、此のインキは紙質に浸み込み空氣に觸れて漸次に硫酸第一鐵は酸化せられ硫酸第二鐵となるが爲め、タンニン酸と化合して黑色不溶性の沈澱を生じ固着す。之れに依て此種のインキは水洗に對して安定なり。此際インキに含まるゝ遊離酸は紙質の成分に依て中和せらる。

2. インキ生成物質の組成 鐵鹽と共にインキを生成し得可き物質の組成並に此等の作用に關して科學的研究の端緒を啓けるは沒食子酸及びタンニン酸發見以後のことなり。此等のインキ生成物質に對する鐵鹽の作用に就て諸家の研究あり。就中今日に於てもインキ化學の理論に基礎を置きたるものは英人ライド(1827年)氏なり。氏は沒食子酸がタンニン酸よりも多量の鐵鹽と化合し、前者に於ては濾過し得可き溶液を生じ、後者に於ては黑色不溶性の沈澱を生ずるを認め、インキ色素は沒食子酸、硫酸、酸化第一鐵なる3成分を含む可しとせり。ベルゼリウス氏は氏の著書 *Lehrbuch der Chemie*, 1847. にタンニン酸は第一鐵鹽に依て沈澱を生ぜず。第二鐵鹽に依て黑色沈澱を生ず。此の沈澱はインキの黑色物なり。第一鐵鹽と沒食子酸との化合物は水に溶解し無色透明の溶液を生ずれども、酸素の作用に依て漸次に赤色より紫色となり暗青色に變じ終に黑色沈澱を生ずるに到るを記せり。

ライド氏の  
研究

Schiff 氏の  
研究

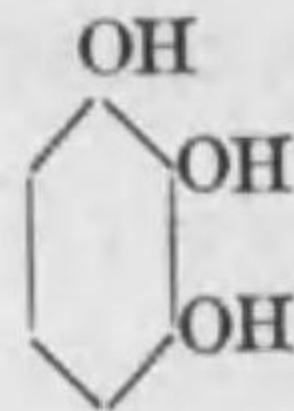
1871年 Schiff 氏はフェノール質に對する鐵鹽の作用に就て

Hugo Schiff

重要なる研究を行ひたり、氏に依るに鹽化第二鐵に依て呈色する芳香族窒素化合物はフェノール質水酸基を有し、此の水素を他の原子團を以て置換する時は、此の呈色反應を失ふ。而して色の濃度は水酸基の數と關係するものなりと。此の例はフェニル=スルホン酸  $C_6H_4(OH)(SO_2OH)$  が鐵鹽に依て紫色を呈し、沒食子酸  $C_6H_2(OH)_2COOH$  は青黑色を示すが如き是れなり。1887年コスタネッキー氏は有機色素組成と其の發色性との關係を研究し終にオルトの位置に2個の水酸基を有するフェノール性色素は酸化金屬(媒染劑)と化合し色を發顯するを發見せり。

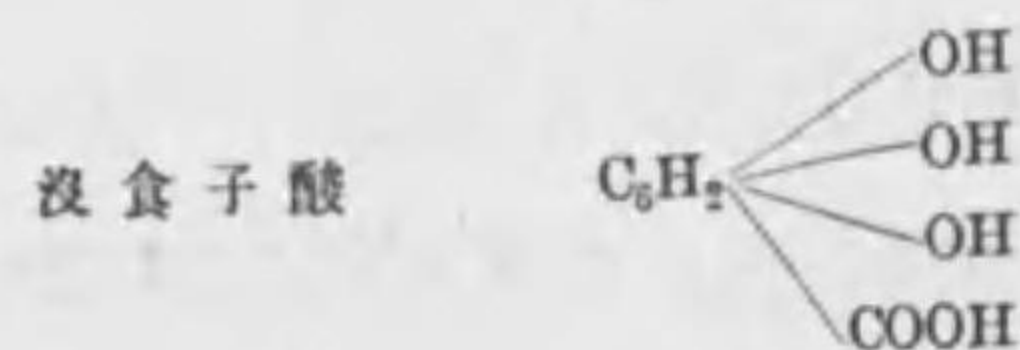
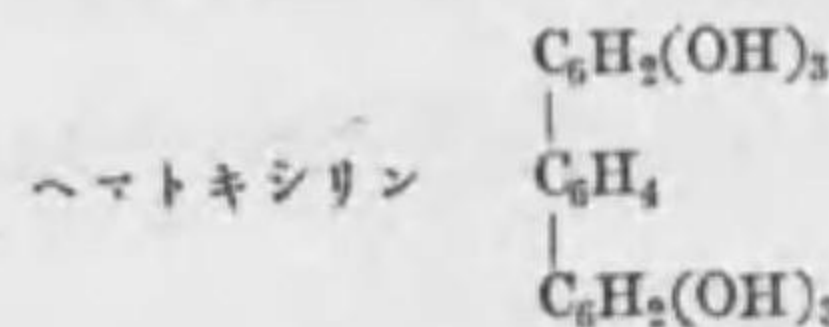
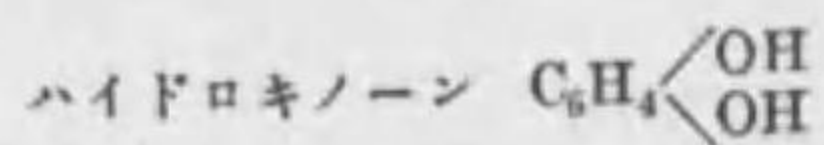
シュルチヒ及びノイマン兩氏は Schiff 氏の研究より各種のフェノール類を探り之れがタンニン酸又は沒食子酸と同様にインキ製造用に供し得可きかに就て研究せり。之れに依るに窒素を含まざるフェノール性物質にして其のオルト位置に2個又は3個の水酸基を有するか又はオルト位置に1個宛の水酸基及びカーボキシル原子團を有するものは、何れも鐵鹽と共に紙に固定し得可き色を生成するを得可し。然れどもインキの具備す可き最も重要なる條件は、紙に施したる色が空氣・光線及び水に對して長く不變なる可きに在り。而して此の條件に適合するものは次式の如く相隣接して3個のフェノール性水酸基を有するものなり。

シュルチヒ  
及びノイマ  
ン兩氏の研  
究



而して之れに屬す可きものはピロガロール、ピロガロール=カルボン酸、一臭化ピロガロール、二臭化ピロガロール、三臭化ピロガロール、没食子酸及び其のエステル、タンニン酸及び其の誘導體、一臭化没食子酸、二臭化没食子酸、ヘマトキシリン等なるを認めたり。

例へば次式の中ハイドロキノーンはインキを生成せずヘマトキシリン及び没食子酸はインキを生成す。



シュルチヒ及びノイマン兩氏は更らに種々なる天然タンニン原料並に天然色素含有原料の浸出液と鐵鹽とに依て製したるインキの堅牢度に就て種々なる研究を行ひたり。此等天然原料中に於けるタンニン、色素、フェノール性物質等は各多少の差異あり。又含量を異にするを以て結果に差異を來す。光線に對する堅牢度に就て檜松類、カテキュー、ケブラコ、キノ、ヘムロック等は不適當にしてアルガロピラ、ヂヴィヂヴィ、ミ

ロバラン、ヴァロニア、スマック、五倍子等は順次に堅牢度の異なるものなりとせり。シュルチヒ及びノイマン兩氏のインキ生成物質の組成に關する理論は今日一般に認めらるゝ所に於て 1903 年 Mitchell 氏は鐵鹽の代りに ヴァナヂウム酸アムモニウムを使用するも同様の理論を認め可しとせり。

3. 鐵とタンニン酸との化合物(タンニン酸鐵) 鐵とタンニン酸との化合物、即ちタンニン酸鐵はインキ色の主要成分にして其組成に關しては多數の研究あり。已に記したるが如くタンニン酸に第一鐵鹽を加ふる時は、何等の色をも示さず。空氣の作用を受けて速かに紫色となり終に黒變し紫黒色の沈澱を生ず。若しタンニン酸に第二鐵鹽を加ふる時は直ちに黒色を呈し紫黒色の沈澱を生ず。此の際第二鐵鹽の一部は還元せられて第一鐵鹽となるを認む。此等の場合に於て得たる紫黒色の沈澱は、即ち所謂タンニン酸鐵と稱するものなり。現今普通に其成分として  $\text{Fe} \begin{array}{l} \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_9 \\ \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_9 \end{array}$  を認むるも猶未だ確定せるものにあらず。此の式の如しとせば此の中の鐵量は約 8% なり。

ペルーツ氏はタンニン酸鐵中の鐵量を 8.4% とし(1833年)、ウイットスタイン Pelouze Wittstein 氏はタンニン酸と硫酸第一鐵との割合が 3:1 なる溶液を作り、之れを一ヶ月半大氣に曝露し之れに依て得たる沈澱を 100°C に於て乾燥し、之れが 8.4% の酸化第二鐵(即ち鐵として 5.88%) を含めるを認め、シュルチヒ及びノイマン Schluttig Neumann 兩氏は 30g のタンニン酸及び 20g の硫酸第一鐵を水に溶解し混合し 11 とせるインキを空氣に曝露し、之れに依て生ぜる沈澱を集め 100°C に於て

乾燥し、其の鐵量を測定せるに平均 6.35% を含む。而して 100°C に於て乾燥することは多少の分解を起すものゝ如しとせり。更らに各 30g のタンニン酸及び硫酸第一鐵を水に溶解し 1<sup>l</sup> とせるインキより得たるタンニン酸鐵の沈澱を空氣中に於て乾かし、元素的百分率を測定せるに次の如き結果を得たり。

炭	素	35.77%
水	素	5.19%
鐵		4.80%
酸	素	54.24%

此の沈澱を 100°C にて乾かし鐵量を測定せるに前の如く 6.34% を得たり。此等の結果より 1 分の綠礬は 2.88 分のタンニン酸、即ち 1 分の鐵は 14.27 分のタンニン酸に相當するものとせり。

又 Mitchell 及び Hepworth 兩氏はインキ沈澱の鐵及びガロタンニン酸の割合が 1:16 にして即ち綠礬 1 に對してガロタンニン酸 3.22 なるを認めたり。又 1902 年 Ruoss 氏は成分不定の鹽基性タンニン酸鐵を認めたり。

要するにタンニン酸鐵なるものゝ成分に關しては今日充分明確ならず。其生成方法に依て夫々異なるものゝ如し。而して今日一般に使用せらるゝ如きインキよりの沈澱は更らに一層複雑なる可し。

### 第三節 インキ製造用のタンニン酸原料

インキ原料 インキ原料としてタンニン酸又は之れを含める原料、硫酸第一鐵、硫酸(或は鹽酸)、染料、水及び濃稠劑(アラビアゴム)等を主とす。茲にはタンニン酸及び之れを含める原料に就て記す可く其他に就ては各必要の場合に附記す可し。

1. タンニン酸(タンニン) タンニン酸 Tannic Acid; Gerbfäure 或はタンニン Tannins; Gerbstoffe と稱する物質は、或る共通なる化學的及び物理的の性質を有する數種化合物の總稱にして、化學的に一定の化合物にあらず。廣く植物體の各部に存在す。其一般性狀に關しては上卷第 470 頁に記載せるを以て茲に省略す。

インキ製造上に殊に重要な性狀は、タンニン酸が第二鐵鹽と共に青色若くは綠色を帯びたる黑色不溶性化合物を作るに在り。鐵鹽に依て青色調の沈澱を生ず可きタンニン酸は、インキ製造に重要なものにして、斯の如きタンニン酸は之れを約 160°C に熱する時は沒食子酸及びピロガロールを生ず。ガロタンニン酸の如き其主要なるものなり。而して鐵鹽に依て綠色調の沈澱を生ずるものは一般にインキ製造に不適當なるものにして、之れを熱すれば沒食子酸とカテコールを生ず。前者をピロガロール=タンニンと稱し後者をカテコール=タンニンと稱す(上卷第 470 頁)。

ピロガロール=タンニンは堅牢なるインキの製造に重要にして、即ち此種のタンニンを含めるものはアルガロピラ・ヂヂヂ・ミロバラン・グァロニア・スマック及び五倍子等なり。

ガロタンニン酸 ガロタンニン酸 Gallotannic Acid; Gallusgerbfäure はピロガロール=タンニンの最も主要なるものにして、タンニン酸中最も能く研究せられたるものなり。其の

ピロガロール  
=タンニン  
とカテコ  
ール=タン  
ニン

構造式は上巻第 472 頁に示せり。黄白色非結晶性粉末にして水、酒精及びエーテルに容易に溶解す。稀薄なる酸と加熱するか又はペニシリウム=グラウクム、若くはアスパーギルス=ニゲールなる糸状菌(かび)を繁殖せしむる時は、水を取りて没食子酸となる。又粉末の儘に約 160°C に熱すればピロールを昇華す。

各種のタンニン原料中に存在するタンニン酸に就ては以下に記す可し。

**2. 五倍子** 五倍子 Galls; Galläpfel, Gallen はインキの最良原料にして之れは「ふしのき」類の小枝或は葉等に生ずる瘤状物なり。一種の昆蟲の雌が産卵に際し枝葉を穿刺する時は之れに刺戟せられ樹汁滲出し五倍子なるものを生じ之れが幼蟲の巢となるなり。此の如き奇異なる現象は雌蟲が穿刺する際卵と共に病毒を注射して刺戟を起すと同時に幼蟲の生息が重要な關係を有するもゝ如し。「ふしのき」は又本邦各地にて「ぬるで」、「かつのき」、「をつかど」、「のては」等の地方名あり。

アレppo=ガ  
ル

五倍子の形状大小には種々あり。アレppo=ガ Gal Aleppo Galls は最も著名にしてチニブス=ガレー=チンクトリエ *Cynipis gallæ tinctoriae* なる昆蟲に依りケルクス=インフェクトリア *Quercus infectoria* なる櫟の枝に作られたるものなり。

支那五倍子  
耳ふし又は  
團子ふし、  
花ふし

此の外支那五倍子も品位優良なるを以て知らる。本邦五倍子には「耳ふし」(又は「團子ふし」)及び花ふしの2種あり。「耳ふし」を以て主要なるものとす。此の外世界の各地に數種の五倍子を産す。

五倍子の成  
分

五倍子の成分はグイポールト氏に依れば次の如し。

Guibourt	
タンニン	56.00%
没食子酸	2.00 "
エラギン酸及びルテオ没食子酸	2.00 "
葉綠素	0.70 "

褐色酒精浸出物	2.50 "
ゴム質	2.50 "
澱粉	2.00 "
木纖維	10.50 "
糖類、蛋白質、無機物	1.30 "
水分	11.50 "

猶グイスマー氏に依れば五倍子の大略成分次の如し。

Wiesner

タンニン	58.55%
木質物	19.20 "
水分	12.05 "
他の成分	10.20 "

各種五倍子のタンニン酸及び没食子酸の總量(無水物として)は大約次の如し。

アレppo=ガ Gal (Aleppo Galls)	45~72%
支那五倍子	75~77 "
日本五倍子	58~68 "
アコルン=ガ Gal (Acorn galls, Knoppeln)	26~39 "
オークアップル=ガ Gal (Oak-apple Galls)	20~30 "

各種五倍子の  
タンニン  
酸(及び没  
食子酸)の  
含有量

**3. 栗(チェスナット)** 栗(チェスナット *Chesnut*; *Rafitanien*)の樹皮及び樹幹を使用す。此の中のタンニン酸は第二鐵鹽にて青黑色を生ず。其他の性状に依てガロタンニン酸なること明らかなり。樹皮及び樹幹には一般にタンニン酸 3~6% を含む。シュルチヒ及びノイマン兩氏に依れば之れよりのインキは他の原料のものに比し、其耐久性に於て劣るといふ。

**4. スマック** スマック *Sumach* (*Sumac*); *Sumach* (*Sumac*) は *Rhus* 屬植物の葉にして種類多し。ガロタンニン酸の含量は一般に 15~28% なり。

**5. チヴィチヴィ** チヴィチヴィ *Divi-Divi*; *Divi-Divi* は南米産 *Cesalpinia Obriaria* の乾燥せる莢なり。タンニン含量は 30~50% にしてレーザ氏に依ればエラジタンニン酸 *Ellagitannic Acid*  $C_{14}H_{10}O_{10}$  より成るといふ。

インキ製造用に供し得可けれども五倍子の如く良好ならず。

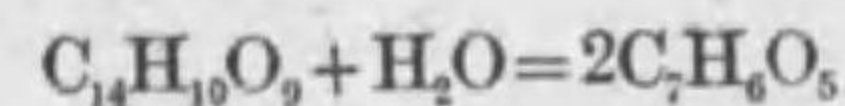
6. ミロバラン ミロバラン Myrobalans; Myrobalanen は *Terminalia* 屬植物の乾果にしてタンニン酸含量は 30~40% なり。レーヴ氏は此の中のタンニン酸をエラジタンニン酸とせり。インキ製造用に適す(上巻第476頁)。

7. ヴァロニア ヴァロニア Valonia; Balanea は小亞細亞、希臘等に成長する土耳其櫟等の實の殻なり。タンニン含量は産地、木の種類、採集時期等に依て異れども一般に 20~45% なり。主としてエラジタンニン酸より成りインキの好原料なり。

8. 櫟皮 櫟皮 Oak-Bark; Eichenrinde は櫟 *Quercus dentata* Thumb の皮なり。北海道産のものは 5~7% のタンニンを含む。此のタンニンに就ては諸家の研究あれども一致せず。エッチ氏は此の中のタンニン酸が  $C_{20}H_{20}O_9$  なりとせり。此のタンニン酸が鐵鹽に依て生ずる呈色反應は綠なり。然れども櫟皮浸出液が鐵鹽に依て青色を呈するは他の染料の影響なるが如し。櫟皮のタンニンを 190°C に熱すれば主としてカテコールを生ず。

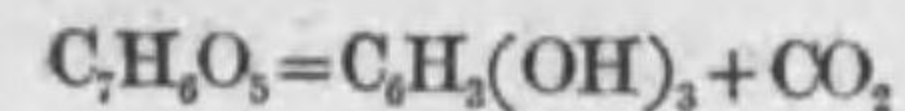
櫟皮はインキ原料として従来使用せられたりとも雖も此のタンニンがカテコール種のタンニンに屬するものなるを以てインキ製造には良好なる原料と認め難し。

9. 沒食子酸 沒食子酸 Gallic Acid; Gallusjäure は  $C_7H_5O_6 + H_2O$  なる分子式を有し其構造式は  $C_6H_2(OH)_3COOH + H_2O$  なり。各種の植物體に常に存在す。ガロタンニン酸を醱酵せしむるか又は稀薄なる酸を以て加水分解を行ふ時は次式に依て沒食子酸を生ず。



白色針狀の結晶にしてガロタンニン酸に比して水に溶解する量少し。酒精には比較的溶解し易し。沒食子酸の結晶を約

215°C に熱すれば炭酸ガスを分離してピロガロールを生ず。



第二鐵鹽は沒食子酸に依て還元せられ同時に青黑色化合物を生ず。硫酸第一鐵に依ては呈色せず。インキ製造上に必要なるものなり。更らに後段に記す可し。

#### 第四節 黑色調インキ

1. 總説 黑色調インキは現今筆記用インキとして最も主要なるものなり。此種のインキは其原料に依り又其製造方法に依り多様に製造するを得可し。主要なるものはタンニン酸鐵インキ(タンニン酸及び第一鐵鹽を主成分とす)、タンニン酸沒食子酸鐵インキ(タンニン酸、沒食子酸及び第一鐵鹽を主成分とす)、沒食子酸鐵インキ(沒食子酸と第一鐵鹽を主成分とす)及びログウッド鐵インキ(ログウッドと第一鐵鹽を主成分とす)の如き含鐵インキにして猶之れに類似の諸種インキあり。而して今日最も多く行はるゝものはタンニン酸沒食子酸鐵インキなり。而して此等のインキは更らに記載の當初に於て認識し得可らしむる爲めに種々なる染料を加ふ。其色調に依り純黑色、綠黑色、紫黑色及び赤黑色等の諸種あり。但し時日の経過に依て純黑色を呈するを標準とす。

猶此の外にカーボン黒を主成分とするインキ、例へば本邦或は支那に於ける墨又は墨汁の如きものあり。此等の炭素性インキは後節に譲り、本節に於

ては主として含鐵性のインキに就て論ず。

2. 製造法 インキ製造法の基く所は、其原料たる可き物質の水溶液を互に混和するに在り。即ちその一般方法は五倍子或は其他のタンニン酸原料よりタンニン酸液を製し（上巻第479頁）、或は特別に製したるタンニン酸粉末或は沒食子酸を水又は温湯に溶解して此等の透明液を製し、之れに硫酸第一鐵の水溶液並に適量の硫酸、アラビアゴム液、染料、防腐劑、其他必要なる諸物質を混和し密閉して放置し更らに濾過するに在り。

含鐵インキ製造に関する必要條件

製造方法は斯くの如く甚だ簡單なれども、優良なるインキの製造には特に考慮を要す可き點尠からず。次に其大要を記す可し。

タンニン酸の醱酵（沒食子酸の生成）

(イ) タンニン酸の醱酵（沒食子酸の生成）市販タンニン粉末又は五倍子の如きタンニン原料より製したるタンニン液を、直ちにインキ製造用に供することあれども、種々なる不便及び不利あり。一般に先づ該タンニン液又は原料に黴を繁殖せしめ、一種の醱酵を行ひ、之れに依てタンニン酸の大部分を沒食子酸として使用するを可とす。之れ次の如き利點あるに基く。

(1) 沒食子酸はタンニン酸に比して多量の硫酸第一鐵と化合し一層濃色を顯はす。従て同一量のタンニン原料より多量のインキを製造し得可し。

(2) 沒食子酸を多量に含めるインキは比較的稀薄なるも、即ちインキ中の總固形分少きも濃色とる文字を顯はす可く、従て容器中に於て沈澱物を生

ずること少く、又ペンに沈澱物を止むること夥し。

(3) 醱酵作用に依てタンニン液を清澄ならしめ、液中の汚物を除去するに便なるのみならず、又之れに依てインキの品位を高め貯藏中に潤濁又は沈澱を生ずること夥からしむ。

タンニン液の醱酵を行ふには 20~25°C に於て黴を繁殖せしむるに在り。過度の醱酵は反て不利なり。

以上の如き醱酵作用の外にタンニン液を鹽酸等の如き無機酸と加熱してタンニン酸を沒食子酸とすることを得可し。例へばタンニン粉末 100 分を水 200 分と共に熱して濾過し、此のタンニン液に強鹽酸 20 分を加へて更らに 90°C 前後に加熱すること數時間にして更らに濾過す。此の溶液は更らに適量の水を加へて稀釋し使用す。

純粹なるタンニン酸を使用せるインキよりも、五倍子製インキが優良なるは已に古くより知らるゝ所にして、之れ其一原因として五倍子には沒食子酸の量多きが故なりとす。

(ロ) ログウードの混和 タンニン酸及び沒食子酸の外に多少のログウード浸出液を混和する時はインキの色を改善し又堅牢ならしむるの利あり。或はログウード浸出液のみを使用し硫酸第一鐵と共にインキを製造し得可し。

(ハ) タンニン酸又は沒食子酸に對する硫酸第一鐵の割合タンニン酸に對して硫酸第一鐵の適量を知ることはインキ製造上最も緊要のことなり。既述の如くインキの沈澱、即ち所謂タンニン酸鐵の成分より計算して過不足なきタンニン酸

及び硫酸第一鐵の割合を求めたる 諸家の研究多けれども何れも互に一致せず。然れども多くは1分の硫酸第一鐵に對して 2.88~3 分の純 ガロタンニン 酸とするものゝ如し。ミッ  
C. A.  
チェル及びヘプウォールス兩氏は1分の硫酸鐵に對して3分のガ  
Mitchell, Hepworth  
ロタンニン酸を要するものと假定し1分の硫酸第一鐵  $\text{FeSO}_4$   
に對する普通のタンニン原料の割合を次の如く算出せり。

タンニン原料	原料中のタンニン酸含量 (%)	硫酸第一鐵1分に對するタンニン原料の量
市販タンニン酸	86	3.8
五倍子(アレボ、ガル)	62	5.0
五倍子(支那)	75	4.3
五倍子(日本)	62	5.0
スマック	22	14.6
グァロニア	30	11.0
チグイ、チグイ	40	8.0
ミロバラン	30	11.0

然れども斯の如き割合が實際に常に優良なるインキを生ず可しと考ふること能はず。是れ今日一般に優良なるインキは 沒食子酸の共用を必要とするものにして、從て之れに對する硫酸第一鐵の量は更に増加を要す可く、又一方にはタンニン原料の浸出法及び浸出タンニン液の處理法等に依て鐵鹽の量に変更を要す可きこと多ければなり。

猶著者(田中)はインキ沈澱に相當する割合が必ずしもインキとして最良の調合割合にあらざるものと認め、タンニン原

料に對する硫酸第一鐵の最適割合の存在することを否定せざるも、其の許容し得可き範圍の廣さを認るものにして、インキの濃度、タンニン液調製法及び其處理條件(例へば醱酵法及び醱酵程度の如き)硫酸濃度等に依て異り此等を考察せずして單に一定量のタンニン原料に對して之れに相當する硫酸第一鐵の量を定ること能はざるを考ふ。

猶 1912 年獨逸政府の規定に依ればタンニン酸及び沒食子酸に對する鐵の量は次の如し。

	タンニン酸及び沒食子酸	鐵
證書用インキ	4.50~6.75	1
筆記用インキ	3.75~4.5	1

(二) インキの濃度 インキの濃度、即ちタンニン原料及び硫酸第一鐵に對して何程の水を使用す可きかはインキ製造上亦重要なことなり。水量少き時は從てインキ濃厚なるを以て記載文字の黒變すること迅速にして、又光線其他の影響に對して甚だ堅牢なり。然れども貯藏中沈澱を生じ易き不利あり。若し水量多き時はインキの沈澱を生ずること少きも、文字の黒變遲緩なるか、或は長時日を経るも眞黒色に達することなく從て色は堅牢ならず。

從來一般の書類に記載せられたる處方は、何れも水量の過少を示す。記載文字が數日後に於て眞黒色を呈する程度に於てインキが成る可く稀薄なることは他の性狀に於て良好の結果を齎すものなり。殊に鐵鹽の過剰は避くるを要す。

1912年獨逸政府の規定は證書用インキ 17 中タンニン酸及び没食子酸は少くとも 27g にして之れに對する硫酸第一鐵は鐵として 4~6g(硫酸第一鐵の結晶とせば約 20~30g)とし一般筆記用のものは少くともタンニン酸及び没食子酸 18g にして之れに對する硫酸第一鐵は鐵として 2.6~4g(硫酸第一鐵の結晶として約 13~20g)とせり。

(ホ) 硫酸の量 タンニン酸に硫酸第一鐵を加へたる溶液は、その調製當時は何等の沈澱を生ずることなきも、空氣に依て酸化せらるゝが爲めに暫時にして黑色沈澱を生ずるに到る。

此の沈澱を或る程度迄防ぐ爲めに少量の硫酸又は鹽酸を混和す。然れども其の量は最も注意を要するものにして、多きに過ぐれば長くインキの沈澱するを防ぎ得可きも記載文字の黒變するを妨げ、或は遅緩ならしめ、又は文字の變色を來し紙質を害しペンを腐蝕す。此等の害は鹽酸よりも殊に硫酸の場合に於て烈しとす。若し酸の量尠きに過ぐる時は、文字の黒變迅速にして又堅牢なるも貯藏中インキの沈澱を生ずること速かなり。

酸の適當量は主として使用する水量に關す。猶此の外に没食子酸に富めるインキは、タンニン酸に富めるものに比して硫酸の量を減するを得可し。要するに硫酸の要量はインキの沈澱が著しからざる限り成る可く少量なるを可とす。硫酸等

の如き酸の量のみにて依てインキの沈澱を防がんとするは良しからず。萬年筆用インキは酸の含量比較的多し。

(ヘ) 他の混和剤の量 インキはペンの使用に依て容易に流下するを要すれども、著しく流動性なる時は點滴となりてペンより落下するの缺點あり。之れが爲めに多少の粘度を帶ばしむるを要す。之れが爲めに少量のアラビアゴム又はデキストリン(中巻第 164 頁)の如き濃稠剤を加ふ。此等の物質は濃稠剤インキの粘度を増す外に、多少インキの沈澱を或る程度迄防ぐ性質あり。インキの沈澱を防ぐ可き物質としては猶蔗糖、糖蜜、葡萄糖、水飴、グリセリン等を使用し得可し。

インキは其儘にては黴を發生す。之れを防ぐ爲めに少量のインキの防腐劑を混和す。普通に使用せらるゝものは石炭酸、サリチル酸等なり。

タンニン酸液及び硫酸第一鐵液を混合せる儘のインキは、染料筆記當時殆ど呈色せず。従て筆記當時に文字を認識し得可らしむる爲めに染料溶液を加ふ。従て斯くして製したるインキは筆記當時は色素の色を示せども時日の経過に依て黒色調となり猶使用せる染料の色彩を多少残すものなり。

3. 黒色調インキの處方例 前項に於て説きたる理由に依りインキ製造の處方は種々なる條件に依て異なる可きを以て、決して一定なる割合を示すこと能はず。即ち原料の種類、品位及び製造方法の如何に於て處方割合に著しき變更を來す可



きものなればなり。以下に示す處の處方例は唯其大體を示すに過ぎざるものにして、此の割合に依て常に優良なるインキを製し得可しと云ふにあらず。其最良處方は各製造家の實驗に俟つ可きものなりとす。

以下の處方は何れも重量の割合を示す。

(イ) アフハイスター氏處方 G. A. Buchheister			
タンニン酸	40.0	硫酸第一鐵	20.0
アラビアゴム	5.0	礬酸	0.5
枸橼酸	0.5	アニリン青	2.5
石炭酸	1.0	水	1000.0

(ロ) シュルチヒ及びハイマン氏標準インキ Schluttig Neumann			
タンニン酸	23.4	没食子酸(結晶)	7.7
硫酸第一鐵	30.0	アラビアゴム	10.0
鹽酸(HClとして)	2.5	石炭酸	1.0

以上を水にて1 lとす。

(ハ) 五倍子インキ(著者處方)			
五倍子(醱酵を行ふ)	25.0	硫酸第一鐵	15.0
強硫酸	2.5	アラビアゴム	3.0
グリセリン	3.0	石炭酸	1.0
染料	5.0	水	1000.0

(ニ) 市販タンニン酸を使用する一般處方(著者處方)			
市販タンニン酸 (醱酵を行ふ)	12~20	硫酸第一鐵	10~16
強硫酸	2~4	アラビアゴム	3~6
石炭酸	0.5~1.0	染料	若干
水	1000.0		

(ホ) 同上(著者處方)			
市販タンニン酸 (醱酵せしめず)	15.0	没食子酸	4.0

硫酸第一鐵	16.0	強硫酸	3.5
アラビアゴム	5.0	葡萄糖	3.0
サリチル酸	1.0	染料	3.0
水	1000.0		

## 第五節 色インキ

茲に云ふ色インキとは、乾燥後に黒色調以外の色彩を有するものにして、即ち赤インキ、紫インキ、緑インキ等是なり。此等のインキは一般にアニリン色素及び其他の色素の水溶液に過ぎず。従て概ね堅牢ならず。殊に水洗に耐えざるものなり。

使用せらるゝ色素を例示すれば次の如し。

赤インキ エオシン、エリスロシン、フロキシシン、チアノシン、ルブラミン、ボンソウスカーレット、コットンスカーレット等。

黄インキ アニリンオレンジ、ピクリン酸、ジアミンゴールドゲルブ、オウラミン、ファストエロー、タートラチン等。

緑インキ マラカイトグリーン、アニリングリーン(アルテハイドグリーン)、ネプチューン、グリーンSG、ライトグリーンSF。

青インキ インヂゴカーミン、メチレンブルー、パテントブルー、ソリュブルブルー、レゾルシンブラウM、バラフェニレンブラウ、ブリマブルー等。

紫インキ メチルヴァイオレット、クリスタルヴァイオレット、アシッドヴァイオレット及び青色赤色染料の混合。

今二三の處方を示せば次の如し。

(イ) 紫インキの處方	
メチルヴァイオレット 3B	10.0

砂 糖	10.0
膠 酸	2.0
水	980.0
(ロ) 赤インキの處方	
エオシン	20.0
アラビアゴム	20.0
酒 精	50.0
石炭酸	少量
水	1000.0

堅牢なる色インキに就ては諸種の考案及び特許方法あるも未だ何れも完全ならず。更らに研究を要す可し。

## 第六節 墨及び墨汁

1. 墨製造の沿革 カーボン黒は、實にインキの原料として使用せられたる最初のものにして、既に前に記載したり。古來支那及び本邦に於て普く使用せらるゝ墨は、實にカーボン黒を原料とせる固形インキと認む可きものにして、其起源極めて古く支那の黃帝時代より知られたりと稱せらる。歐洲に於ても墨又は墨汁を古くより使用しインヂアン・インク Indian Ink の名あり。

インヂアン・インク

油煙墨と松煙墨

由來、墨には油煙墨と松煙墨とあり。前者は脂肪油の不完全燃焼に依て製したるカーボン黒、即ち油煙を原料とせるもの、後者は松材を焚きて生じたるカーボン黒、即ち松煙を原料とせるものなり。支那に於ては松煙墨を上とし油煙墨を次と

し、本邦に於ては油煙墨を上とし松煙墨を次とす。蓋し其製法に各精粗の差あるに依るものなる可し。現今多く天然ガスより製したるカーボン黒、即ちガス黒を原料とす。

支那の松煙墨は漢の世より一般に行はれしが如し。但し之れを業とせるは支那の墨唐の末なり。油煙墨は宋の世より知られたるが元明の世に到て専ら桐油を以て煙煤を作り墨を製したり。

本邦に於ける墨は推古天皇の御宇（西暦610年）より始まる。日本書紀に本邦の墨推古天皇18年春3月高麗王貢上僧曇徴法定曇徴能作紙墨とあり。當時の墨が油煙製なりしか松煙製なりしか明かならず。本邦油煙墨の製法は延喜式に見ゆ。而して松煙墨は喜應の頃より聞えられたれども以後世に忘れられたるが如く後陽成天皇の慶長頃より丹波國貝原の古老松煙の製造を行ひ再び此の法を世に傳へ又墨を製造するに到りしが又中絶し終に南都の墨家舊の煙工をして紀州熊野山に松煙を製せしむるに及んで此の製造は諸方に擴り今に絶えず。南都奈良の墨名を得るに到れり。但し奈良の古梅園は慶長の頃より油煙墨の製造を行ひ猶夙に天正時代より此の製造を行ひし地方ありしといふ。

現今に於ては墨及び墨汁は筆記用、繪畫用並に製圖用として多大の需用あり。

2. 墨の製造法 墨の製造法は各地に於て多少の差異あり。

奈良に於ける1例は松板を爐上にかざし此の上にてカーボン黒に熱き膠液適量を混和し、猶之れに香料及び顔料を入れ手にて充分に揉み合はす。其割合の1例はカーボン黒1斤に膠液32匁なり。支那に於ては煙煤16分に膠5分を使用し猶香料及び顔料を加へ、鐵白又は石臼中に搗くものにして賈思願の齊民要術には搗三萬杵、杵多益善とあり。香料は本邦

にては多く龍腦、麝香及び丁字等を使用し、<sup>ベニ</sup>猶臙脂、蘇木等を加へて色を改良す。

充分に捏和し光りを生ずるに到れば之れを取崩し得可き枇杷木製、又は梨木製の型に入れて固め、次に墨を<sup>ハイフキ</sup>灰槽と稱し灰を入れたる槽に厚紙を敷き、次に薄紙を敷きたる上に排列し、此の上に又薄紙及び厚紙を置き、更らに灰を以て覆ひ風なき所に置く。斯くして時々灰を取り換へ墨の水分を灰に吸収せしめ、次に墨の「ゆがみ」を直し、次に凡そ 20 挺宛重ね、兩方に小板を當て繩にて締め風なき所に懸け置くこと數日にして、更らに 10 挺位宛紙絲にて編み釣り置くこと長日間にして徐々に乾燥せしめ、更らに磨き或は色附けを行ひ若くは金箔を蒔き附くるなり。

墨は古き程貴しとす。陳眉公は新墨三夏を過ぎざれば用ゆるに堪えずといへるも此の爲めなり。

**3. 墨汁** 墨汁はカーボン黒を主成分とする液状インキなり。本邦に於て近時多く使用せらるゝも其製造は實に太古より知られたるものなり。太古の製法は煙煤をアラビヤゴム、又は膠の溶液と混和するに過ぎざるものにして、今日の方法亦殆ど之れと異なる所なし。即ちカーボン黒を適量の膠液と研磨捏混し、更らに適當に稀釋せるものにして猶之れに少量の青色顔料又は色素を加へて墨色を改善し、更らに或は微量の重クロム酸加里を加へて記載物の乾燥後水洗に堪えしめ

んとしたるが如き考案あり。

猶此の外に墨汁にタンニン類及び硫酸第一鐵を加へたるインキあり。

## 第七節 筆記インキ、墨汁及び 墨の必要條件

ペンを使用する筆記用インキとして必要なる條件を示せば ペン用筆記インキの必要條件  
次の如し。

- (1) 適當なる流動性を有しペンより容易に流走す可し。但し著しく稀薄に過ぎてペンより滴下するが如きは良しからず。
- (2) 筆記當時又は筆記後數日にして筆記物は眞黒色を呈し且水、酒精液或は日光等に耐え變色せざるのみならず長日月の後に變色せざるものたる可し。
- (3) インキ壺中に於て酸化し又は黴を發生す可らず。
- (4) ペンを侵蝕することなく又ペンに沈澱物を生ぜざる可し。
- (5) 筆記物は粘着性を有せざる可し。
- (6) インキ壺に於ては沈澱を生ずることの成る可く少量なるを要す。
- (7) インキ壺に於てはインキは永く變色せざる可し。

他のインキに於ても殆ど同様の條件を有するを最良とす。然れども今日猶水洗に耐ゆ可き優良なる赤インキ、其他の色インキなきを遺憾とす。

墨汁は今日多く毛筆を以て使用せらるゝものなるを以て、毛筆用墨汁の必要條件  
其標準は多少以上と異なる。但しペン用の墨汁に於ては凡そ以上の條件に依ること勿論なり。毛筆用墨汁として必要なる條件は次の如し。

- (1) 墨色は純黒色なる可し。
- (2) 沈澱物を生ぜず。
- (3) 腐敗せず。
- (4) 日本紙に書して滲出せざる可し。

優良なる墨  
の條件

墨は古來古きを貴しとす。形の彎曲することなく面に龜裂を生ぜず。量軽くして粘土砂石を含むことなく硯に磨りて純黒稍紫色を帯べる墨汁を生ず可く墨色淋漓として光澤あるを可とす。墨の芳香も亦騷人墨客の好む所とせり。

### 第三章 印刷インキ

#### 第一節 印刷インキの歴史

印刷インキ Printing Ink ; Drudtinten の起原は勿論印刷術の起原と同一なり。而して印刷術の發明が何れの時代にありしや明らかならざるも、已に羅馬時代に於て種々なる彫刻版上に一種のインキを塗りて押捺せるより見れば、當時既に印刷インキの存在を認め得可し。然れども之れが如何なる種類のものなりしかは今知り難し。希臘時代に於て墨汁が此等の目的に使用せられしは明らかなるが如し。要するに太古に於ける印刷インキが單に印刷にのみ専用せられたるにはあらざる可し。少くとも今日吾人が黒色の印刷インキとして一般に認むる所の煤煙と油との混和物は、既に西曆紀元前 30~40 年に於てディオスコリアスが油煙と油との割合を記せるに見て甚だ古くより知られたるを想像し得可し。但し之れが印刷インキとして使用せられたるものにはあらざるが如し。

印刷インキ  
の先驅

印刷インキの先驅たりしはブリニーの記載せるものにして、一種の乾燥し易き黒色塗料なりき。支那に於ては漢末(西曆 10 年頃)又は六朝時代に於て印刷の行はれしを認め得可く、本邦に於ては稱徳天皇の御宇(西曆 760 年代)

に始まりしが如し。但し當時のインキは今日の如き印刷インキにはあらざりしならん。

印刷インキの製法として信するに足る可き文獻は 17 世紀以後に徴するを得可し。カンネパリウス(1660年)の方法に依れば、亞麻仁油と松脂と煙煤とを長時間加熱して印刷インキを製し、モクソン(1683年)氏は當時和蘭の印刷インキは亞麻仁油に少量の樹脂を加へ充分に熱して製せらるゝものに反し、英國製印刷インキは多量の樹脂を使用し加熱不完全なるが爲めに和蘭製のものに比して劣れるを記載せり。以後フェルテル、ブレトン、セヴァゲ其他諸家の記載あるも、何れも亞麻仁油を壺に入れ加熱し、可燃性ガスを發生するに到らしめ、壺を火より下して之れに點火し燃焼せしめ、次に火を消し之に樹脂を混和し、次に油煙を混和するに在り。而して近代の方法も亦殆ど之れに同じく唯油を燃やすことは必ずしも必要なることにあらざるが爲めに之れを廢せる装置並に方法の改良を見るに到れり。

#### 第二節 印刷インキの製造法

1. 總説 現今に於ける印刷インキは何れもカーボン黒若くは他の顔料を適當なる展色料(特に印刷インキ用ワニスと稱す)と混和し能く研磨して製造するに在り。

茲に展色料、即ち印刷インキワニスとは加熱して濃厚となしたる亞麻仁油又は他の乾性油にして、猶必要に應じて多少の樹脂類或は樹脂油等を加へたるものなり。而して安價なるものは之れに石鹼類を加へ或は更に粗惡品は全く亞麻仁油を省き樹脂油、石鹼及び石油類等より製したるものあり。

展色料即ち  
印刷インキ  
用ワニス

優良なる印刷インキとして必要なる性狀は (1) 完全に均一なる粘度を有し、(2) インキロールより活字又は印刷版に、

優良なる印  
刷インキの  
條件

及び此等より更らに紙にインキの容易に轉移し、(3) 活字又は印刷版を汚さず。又容易に洗滌を行ひ得可く、(4) 活字、印刷版及びロール上にて乾燥することなく印刷せられたる紙上にて短時間に乾燥す可く、(5) 紙面にて乾燥せるインキ即ち印刷物は堅牢にして之れを摩擦するも剝亂することなく、(6) 印刷物の鮮明にしてインキの周圍に油狀物を滲出せず、(7) 惡臭を有せざること等なり。

而してインキの此等の品位の優劣は勿論顔料の品位並に性状に依ること多きも、其の最も著しき關係を有するものは以上のワニスの品位に在るものなり。此等原料の調製法並に其混和及び研磨の精粗等が又インキの優劣を來すものなることは勿論なりとす。

2. 印刷インキ用ワニスの製造一般 印刷インキ用ワニスは一種のボイル油(上巻第240頁)にして猶必要に應じて之れに樹脂、其他の物質を加へたるものなり。而してペイント又は油ワニス(上巻第234頁及び第281頁)の製造に使用する所のボイル油と製法に於て異なる所は煎熬溫度が更に一層高きこと並に煎熬に際して乾燥剤を加へざるとに在り。而して其結果としてボイル油の性質の異なる主要なる點はペイント用ボイル油に比して乾燥性弱く、且一層濃稠なるに在り。而して製造中に於ける油の成分上の變化は主として不飽和グリセリドの重合作用なりと(上巻第19頁)(工業化學雜誌第14

ペイント用  
ボイル油と  
の差異

編第435頁、矢野道也氏報文參照)。次に製造法一般を略記す可し。

(イ) 燃燒法(直火加熱法の第一)

亞麻仁油を鐵製の壺に入れ直火を以て發烟する迄加熱する時は終に引火して燃燒す。油が適當に濃稠となるに到れば消火す。猶必要に應じて樹脂及び石鹼を加ふ。此の方法は濃色のワニスを得るのみならず危險を伴ふこと多く現今特別のワニスの外は一般に行はるゝ方法にあらず。

(ロ) 燃燒せざる方法(直火加熱法の第二)

同じく直火を以て油を加熱する方法なれども前法の如く燃燒を行はざる方法なり。現今一般に行はるゝものなり。

鐵製壺に $\frac{1}{3}$ 量の亞麻仁油を入れ、直火を以て加熱す。壺は密閉し得る蓋を有し、又壺は容易に火より遠ざけ得可き装置を有す。徐々に溫度を高むる時は、油の泡起を認め不純物(主として蛋白質類)の浮渣を生ずるを以て之を掬除す。更に溫度の上るに従ひ、油は漸次再び沈靜し更に溫度の上る時は發烟し臭氣を放ち且沸騰するに到る。250~320°Cに於て煎熬を行ひ適當の粘稠度に達するに到れば爐より下ろし放冷し、貯槽に流入せしむ。煎熬の際加熱の遲速、並びに加熱溫度の高低は著しく油の乾燥性に影響を及ぼす。煎熬の際若し油が引火する時は直ちに蓋を施して消失す。矢野道也氏に依れば煎熬の最適溫度は310~320°Cなり。

此の方法に依て淡色の製品を得可し、操作中に油が多少分解するが爲めに重量の減損は約 3~8% なり。

必要に応じて樹脂を混和せんとする時は、油の熱き間に加ふ可し。猶樹脂油、石鹼類、礦油等を混和し得可し。之れに依て何れも製造費を低廉ならしめ得しと雖も其品位は從て益々劣等となるを免れず。

#### (ハ) 蒸氣加熱法

直火の代りに蒸氣を以て加熱する時は、引火の危険を全く杜絶し得可く、又淡色のワニスを得可し。此の方法は二重壁を有する鐵鍋を使用し壁間に 150°C 以上の高壓蒸氣を吹込みて鍋中の油を熱し、且油には空氣を吹込むに在り。或は二重壁の代りに蒸氣蛇管を鍋中に設けたるものあり。

此の外過熱蒸氣を使用するを得可く操作は迅速に行はる。但し製品の濃色となるを免れざるを以て色インキの製造には適當ならず。

#### (ニ) 酸素又はオゾンを使用する方法

亞麻仁油を適當溫度に加熱して之れに酸素を吹込む時は淡色のワニスを得可く、而かも油の分解に依る損失を免る可し。酸素を吹込む代りに密閉器を使用し油面に酸素を送りて加熱する方法あり。此際の加熱には蒸氣を使用す。

酸素の代りにオゾンを使用する特許方法多し。然れども此等の方法は製造費多くして未だ一般の應用を見るに到らず。

**3. 印刷インキ用ワニスの品種** 印刷インキ用ワニスは其濃稠度に依て凡そ 6 種に分ち得可し。最も濃稠なるものより

順次に記す時はエキストラ・ストロング Extra strong, ストロング Strong, ミッドル Middle, スィン Thin, チント Tint, スィン・チント Thin tint, 是れなり。一般に多く使用せらるるはストロング、ミッドル及びスィンの 3 種なり。

原料に依る品位より分つ時は亞麻仁油製のものを最良とし、猶之れに少量の樹脂を加へしもの亦優品たり。他の乾性油を混合したるものは品位稍劣る。樹脂、樹脂油、石鹼類を加ふる量の増すに從て品位は劣下し、終に全く亞麻仁油其他の乾性油を缺くものあり。礦油のみに依て成るが如きは最劣等なり。

**4. 顔料とワニスとの混和及び磨碎** 顔料とワニスを混和し次に能く磨碎し印刷インキとす。此等の混和並に磨碎の操作は上巻第 235~239 頁に記載せる油ペイントの場合と異なることなし。混和には攪拌機を備へたる各種の混和器を使用し磨碎には一般にロール・ミルを使用す。

ロールミルの轉子は一般に 3 個にして鋼製又は花崗岩製にして異なる速度を以て互に同轉し、前轉子は横運動を行ふ。猶鋼製轉子にして内部に水を通じ、摩擦に依る熱を冷却せしむる装置のものあり。

顔料とワニスとの割合は、印刷インキの目的、顔料の種類及びワニスの品位等に關して異なる。黑色印刷インキは一般にワニス 60~80 分に對してカーボン黒 40~20 分にして、猶優良なるインキには微量の青色顔料を加へて色を改善す。

斯くして調合せる印刷インキは其儘にては乾燥稍遲きを以

て之れを促進する爲めに多少の乾燥劑(上卷第242頁)を加ふることあり。殊に樹脂油及び礦油を主要なるワニスとして使用せるものに於ては其の使用量多し。

5. 謄寫版用インキ 謄寫版には鐵筆謄寫版、毛筆謄寫版及びタイプライター用謄寫版等の數種あり。鐵筆謄寫版は鍍板と鐵筆とに依り、毛筆謄寫版は硫酸液に依り、タイプライター用謄寫版は活字の押壓力に依て何れもインキを通さざる特別の原紙に字劃を穿ち之れをインキを塗布せる布地の上に置き、此の上に白紙を載せ上より輾壓し、或は輪轉機を使用し之れに依て穿れたる字劃より滲出せるインキに依り多數の複寫を得るものなり。謄寫版用インキとして必要なることは(1)インキの延展性が均一且容易なる可く、(2)著しく粘着性に富むことなく、(3)印刷物の乾燥迅速なる可くして又印刷字劃の周圍に印肉成分の滲出することなく、(4)インキを貯藏する間に乾燥し又は稠度に變化を來すことなき等に在り。其主成分は普通の印刷インキに類す。其の特許製法甚だ多けれども其主要原料として使用せられたるものを列挙すれば乾性油、半乾性油、礦油、アルミニウム石鹼、石鹼水、ロート油、護謨、樹脂類、樹脂油、加硫油、重合油、ゼラチン等にして、此等の數種を適當に顔料と混和磨碎せるものなり。

## 第四章 複寫インキ(コピー・インキ)

1. 複寫インキの種類 複寫インキ Copying Ink; Copir-tinten を大別して直接複寫インキ及び間接複寫インキの2とす。前者は之れにて記したる紙を原版として濕ひたる薄葉紙數葉を之れに壓着せしめてインキを薄葉紙に吸収せしむるに在り。後者は之れにて記したる原版を先づ他の表面に轉寫し、次に之れより多數の複寫を作るものにして、即ち俗に寒天版(こんにゃく版) Hectograph; Seftograph と稱するもの是れなり。但し近年は謄寫版の使用隆盛となり従て此等複寫紙の需要は著しく減退せり。

寒天版(こんにゃく版)

2. 直接複寫インキ 直接複寫インキは、一般にタンニン劑及び硫酸第一鐵を含めるものにして、普通の筆記用インキと異る所は一層濃厚なるに在り。即ち其成分たるタンニン劑、硫酸第一鐵、色素に富める外に、多量のアラビアゴム、デキストリン、砂糖、グリセリン、鹽化カルシウム等を含有せしめたるものにして、之れに依てインキ記載物の吸濕性を増し、タンニン酸鐵及び色素の固着を遅緩ならしめ、複寫を容易ならしむるに在り。或はログウッド製インキ又は單に各種の色素濃厚溶液に砂糖、アラビアゴム、グリセリン等を加へたるものあり。

斯くの如きインキにて書したる原版紙の殆ど乾燥するに及んで之れに數葉の薄葉紙を重ね此の上に濕したる吸墨紙を置き壓縮機にて強壓すること數分時なる時は原版紙のインキは數葉の薄葉紙を浸漬し依て複寫を得可きなり。

今直接複寫インキの處方例を次に示す。

(イ) ヘル氏處方  
G. Hell

タンニン酸

硫酸第一鐵	90
食鹽	40
酸性硫酸カリ	15
砂糖	40
インヂゴーカーミン	5
安息酸	3
水	1900
(ロ) ヴィロン氏處方 Villon	
ニグロシン	60
葡萄糖	80
グリセリン	80
水	100
(ハ) チーテリヒ氏處方 E. Dieterich	
メチルヴァイオレット 3B	20
砂糖	10
乳酸	10
蔞酸	2
水	940
(ニ) ログウッド製インキ	
ログウッドエキス	200
硫酸第一鐵	8
クロム酸カリ	2
インヂゴーカーミン	16
グリセリン	20
水	1000

3. 間接複寫インキ(寒天版インキ) 此の種のインキは何れも人造色素の濃厚水溶液又は酒精液にして、猶之れにグリセリンの如き吸濕性物又はアラビアゴムの如き濃稠劑を加ふること多し。一般に紫、青、緑、赤の數種なり。黒色のものは複寫枚數少し。

此のインキにて記したる原紙を乾かし、記載面を下にして寒天版に載せ上より掌にて軽く撫壓し、次に之れを剥ぎ取る時は記載物は寒天版に逆に寫る可し。次に複寫せんとする紙を寒天版に置き上より前の如く撫壓して剥ぎ取る時は原紙と同一の複寫を得可し。之れに依て一般に 100 枚の複寫を取ることを得。複寫終れば布又は海綿に温湯を浸して寒天版面のインキを拭ひ去り寒天版は永く保存し得可し。

寒天版はセラチン又は寒天を水にて軟化し、次に加温して溶解せしめ、之れにグリセリンを加へ加熱し其一部を取り冷却して適當の堅さに達するに及べば全體を淺き箱に流し入れ、静置して凝固せしむ。寒天版の處方例は次の如し。

(1)	{	セラチン	100
		グリセリン(28°Bé)	500
(2)	{	セラチン	100
		グリセリン(28°Bé)	400
		水	200
(3)	{	セラチン	100
		グリセリン	500
		硫酸バリウム	25
		水	375
(4)	{	セラチン	100
		グリセリン	375
		粘土(カオリン)	50
		水	375

寒天版インキの處方例は次の如し。

(イ) 紫色インキ			
	{	メチルヴァイオレット	100
		稀醋酸	50
		酒精(90%)	100
		グリセリン	50
		水	100

寒天版の製法

寒天版インキの處方例



メチルヴァイオレット (又はクリスタルヴァイオレット)	100
	80
	820
(ロ) 青インキ	
アニリンブルー	100
	100
	800
(ハ) 黒色インキ	
ニグロシン	15
	40
	100
	5
	500

## 第五章 記標インキ

茲に記標インキ Marking Inks; 書字tinten, ③igniertinten. とは衣類の記標に供するインキにして衣類の洗濯、或は漂白に依て毫も褪色せざるものなり。

此種のインキに金屬性インキ及び染料インキの2種あり。金屬性インキは金、銀或は白金等の鹽類にして之れを使用して衣類に書記し適當の方法にて還元し、此等金屬の細粉より成れる記標を衣類に固着せしむるに在り。此の外他の金屬鹽類を使用する方法あり。

染料インキとしては種々なる天然染料(ログウッド、茜根、コチニール等)を使用し最も便なるはアニリン黒、インヂゴチン(靑藍)、アリザリン色素等を適當の方法に依て使用するに在り。此等の使用法等に就ては著しく重要ならざるを以て茲に省略す。

## 第十三編 蛋白質工業

工學博士 喜多源逸

蛋白質は廣く自然界に分布し生理上重要な作用を營み、吾人の榮養物として最重要なるのみならず、工業上にも直接間接に關係する所多し。鞣皮、膠等に就ては已に上卷に記述せるも、本編にはアルブミン、カゼイン及びレグミンに就て説明す。

### 第一章 蛋白質の化學

#### 第一節 性質一般

蛋白質の化學的研究は、其分子の構造複雑なるのみならず、普通の方法にて分離精製すること困難なるを以て、今日猶幼稚なりとす。化學上物質を精製せんが爲めには普通に結晶法或は蒸溜法を應用するも、蛋白質には結晶するもの極めて少く、又分解することなくして蒸溜するものなし。

普通の蛋白質は炭素、水素、窒素、酸素及び硫黄より成る。原素成分燐を含むもの亦多し。而して其百分率は大略次の如し。

酸	素	19~24%
硫	黄	0.3~2.4%
炭	素	50~55%

水	素	6.5~7.3%
窒	素	15~17.6%

凝 固

蛋白質はコロイドに屬し羊皮紙を通過せず。此性質は蛋白質と共存する鹽類の分離に廣く應用せらるゝ所なり。諸種の原因によりコロイド性を失ひ凝固す。例へば熱により多くの蛋白質は凝固す。卵白に就て普通に見る所なり。凝固を起す温度は蛋白質の種類によりて差異あり。又鹽類例へば食鹽、硫酸苦土にて鹽析せらるゝ場合多し。又弱酸性の溶液より最能く分離す。然れども過剰の酸を用ふる時は所謂アシッドアルブミン Acid albumin を作りて溶解す。同様にアルカリの作用によりアルカリアルブミン Alkali albumin を生ず。然れどもアシッドアルブミン及びアルカリアルブミンは鹽類にて凝固せしめ得べし。酒精、アセトン等に依りても凝固を起し得。

鹽 析

凝固により諸種蛋白質の溶解度の差異は消失し、何れの種類も皆水及び鹽類溶液に不溶解性なる非結晶粉末となる。沈澱に際し溶液中にある他の物質を包合する故、常に多量の灰分を含む。蛋白質が常温にて其溶液より鹽析せらるゝ時、蛋白質は直ちに變性不溶性とはならず、速に濾過する時は再び溶解せしめ得べく、更に新に沈澱せしめて之を精製し得べし。硫酸アンモニウムを以て屢、諸種蛋白質を水溶液より分割沈澱し得ることあり。蛋白質は凝固による外諸種の物質にて沈

澱を生ず。例へば醋酸銅、鹽化水銀、醋酸鉛、鹽化鐵等と結合して沈澱す。此際蛋白質は弱酸の如き作用をなす。一方に蛋白質は鹽基の如き作用をなしアルカロイド試薬の如き諸種の弱酸と不溶解性沈澱を生ず。

蛋白質の溶液は光學的活性にして左旋性なり。數種の蛋白質は結晶性なり。然れども其結晶は他の物質を溶解して包有す。故に純粹なる蛋白質を得るには尙不充分なり。諸種の呈色反應あり。

呈色反應

- (1) ビュレット反應 Biuretreaction 檢體に苛性アルカリを充分加へ置き次に硫酸銅の稀薄液を加ふる時は蛋白質により青乃至赤紫色を呈す。
  - (2) ミロン氏反應 蛋白質と亞硝酸を含有する硝酸水銀にて煮沸する時は Millon 薔薇赤乃至黒赤色を呈す。
  - (3) キサントプロテイン反應 Xanthoproteinreaction 強硝酸は蛋白質に作用して之を黄色に變ず。
  - (4) 苛性アルカリにてアルカリ性となし醋酸鉛を加へたる蛋白質溶液を煮沸する時は硫化鉛の黒色沈澱を生ず。
  - (5) モリッシュ氏反應 Molisch  $\alpha$ -ナフトール酒精溶液を添加せる蛋白質溶液は濃硫酸の添加により紫色を呈し酒精エーテル或はカリ液により黄色となる。 $\alpha$ -ナフトールの代りにチモールを用ふる時は赤色を呈し稀釋により綠色となる。
  - (6) アダムキーウツ氏反應 Adamkiewicz 蛋白質を氷醋酸に溶解し此溶液と濃硫酸の層を作らしむる時は接觸面に赤、綠及び紫色の輪層を生ず。
- 以上の中(5)はフルフラル反應にして蛋白質中の炭水化物に原因し、(6)は蛋白質中にトリプトファンが存在によるものなり。

## 第二節 蛋白質の分類

1. 蛋白質の分類 化學的に完全に蛋白質を分類することは現今不可能なるを以て、物理的性質を參照して次の如く分類す。蛋白質の命名法には英米に採用せられたるものあれども今此處に述べず。

## (甲) 簡單なる蛋白質、或は狹義に於ける蛋白質

(1) 固有の蛋白質 *Eigentliche Eiweißkörper*.

(イ) アルブミン Albumin, (ロ) グロブリン Globulin, (ハ) アルコール可溶性蛋白質、即ち プロラミン Prolamin, (ニ) グルテリン Glutelin, (ホ) 燐蛋白質 Phosphoprotein, (ヘ) ヒストン Histon, (ト) プロタミン Protamin.

## (2) アルブミノイド Albuminoide.

(イ) 膠原質 Kollagen, (ロ) ケラチン Keratin, (ハ) エラスチン Elastin, (ニ) フィブロイン Fibroin, (ホ) スポンギン Spongin, (ヘ) アミロイド Amyloid, (ト) アルブモイド及びメラニン Albumoid und Melanin.

## (乙) 複合蛋白質、或はプロテイド Proteid

(イ) マクロプロテイド Makroproteid, (ロ) ヘモグロビン或は血色素 Hämoglobin, (ハ) グルマプロテイド Glumproteid.

## 2. 各種蛋白質の概説

## (甲) 簡單なる蛋白質

## (1) 固有の蛋白質

アルブミン (イ) アルブミン 結晶形を作るを特徴とす。蒸溜水、稀薄

なる鹽酸及びアルカリ溶液に溶解す。アルブミンの純粹なる溶液は中性なり。此溶液より食鹽、硫酸苦土、硫酸アンモニウムにて鹽析せられず。此性質によりグロブリンと區別し得。

(ロ) グロブリン 蒸溜水に溶解せず。稀薄の中性鹽或は炭酸アルカリ溶液中に溶解す。酸の如き性質あり。リトマスに對し酸性反應を呈す。此溶液を稀釋し或は酸を加ふれば沈澱す。硫酸苦土にて 30°C に於て完全に、又食鹽により不完全に鹽析せらる。

植物性グロブリンと動物性グロブリンとは幾分その性質を異にするものにして後者は加熱に依りて凝固するも前者は然らず。植物性グロブリンは植物種子中に貯藏物質として含まれ、大麥中のエデスチン、大豆中のグリシニン最も著明なり。動物性グロブリンとしては血液中のフィブリン母質、筋肉中のミオシン等著名にして、之等は酸素の作用に依りて凝固するを特徴とす。此の際凝固の状態は普通の凝固の如く完全ならず。フィブリン母質は酵素作用に依りて凝固してフィブリンとなり血液凝固の原因となり、ミオシンも同様に凝固を起して動物の死後硬直の因をなす。

(ハ) アルコール可溶性蛋白質即ちプロラミン 水、鹽類溶液、プロラミン 95% アルコールに不溶性なるも、60~80% アルコールに溶解す。穀類中に含有せらるるものにして、小麥中のグリアヂン、大麥中のホルテイン、玉蜀黍中のカゼイン等有名なり。

(ニ) グルテリン 水、アルコール、鹽類溶液に溶解せず。稀アルカリ

に溶解す。多くの穀類中に含有せられ小麦中のグルテニン、大麦中のホルア  
ニン、米中のオリゼニン等著明にして多量のグルタミン酸を含有するを特徴  
とす。

燐蛋白質

(ホ) 燐蛋白質 燐を含有す。ヌクレオプロテイドも燐を有するも、  
前者は加水分解の結果ヒュリン鹽基、ヒリミチン鹽基及びペントースを生成  
せざる點を異にす。リトマスを赤變す。純粹なるものは水に不溶なれどもア  
ルカリ及びアンモニア鹽として溶解す。鹽類の溶液は煮沸により凝固せず。  
酸により沈澱す。牛乳中のカゼイン、卵黄中のヴィテリンは之に屬す。

(ヘ) ヒストン 自然界に他の化合物と結合して産す。其水溶液より  
アンモニアにて沈澱し過剰に溶解す。鹽類の存在せる場合のみ煮沸により凝  
固す。鹽基性性質を有す。酸には可溶性なり。

(ト) プロタミン ヌクレイン酸と結合して魚類の精液に産す。硫酸  
溶液より酒精にて沈降す。加熱するも凝固せず。硫酸アンモニウム及び食鹽  
にて鹽析せらる。

膠原質

(2) アルブミノイド アルブミノイドは動物體に産し不溶  
性なり。動物體の骨髄を形成す。膠原質(コラーゲン)は骨及

ケラチン

び軟骨の基礎成分をなす。水を以て煮沸すれば膠となる。ケ  
ラチンは表皮、角、爪等の成分なり。水、稀釋酸、アルカリに

エラスチン

溶解せず。アルカリを以て煮沸するか、水を加へ壓力の下に  
て煮沸すれば分解して溶解す(上巻 441 頁参照)。エラスチン

フィブロイ  
ン

は結締組織細胞の弾力細胞を形成す。フィブロインは絹絲の

スポンギン

主成分にして、スポンギンは海綿の主成分なり。アミロイド

アミロイド

は澱粉の如く沃度にて青色を呈するを以て此名あり。

(乙) プロテイド

ヌクレオプ  
ロテイド

ヌクレオプロテイドは蛋白質とヌクレイン酸の化合物にし

て細胞核の主成分なり。ヌクレオプロテイドは水及び鹽類溶  
液に、又アルカリに容易に溶解す。溶液より鹽析せらる。

ヘモグロビン 之はヘモグロモージェンなる色素と一種のヒストンなるグ  
ロビンの結合せるものにして哺乳動物の血色素をなす。他の動物にも類似  
の色素を含有し呼吸作用を掌る。

ヘモグロビ  
ン

グロコプロ  
テイドは蛋白質と炭水化物との化合物なり。

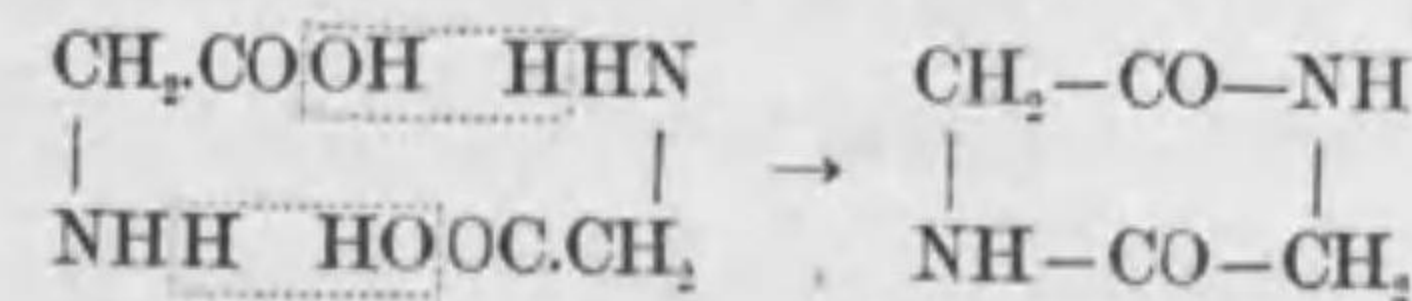
グロコプロ  
テイド

第三節 蛋白質の加水分解  
及び合成

蛋白質は酸、アルカリ或は酵素の作用により加水分解作用  
を受け、諸種の階段を経てアミノ酸を生ず。エミール・フィッ  
シャー氏等の研究により此等の分解生成物たるアミノ酸の分  
離及び逆にアミノ酸を連結してポリペプチドを合成する方法  
明かとなり蛋白質化学に著しき進歩を與へたり。

蛋白質の構造に就てアブデルハルデン氏は蛋白分子が次式  
のヂケトピペラヂン Diketopiperadin を核とする多数のコン  
プレックスが副價により結合せる集合體なりといへり。

蛋白質の構  
造



X 線によるヘルツォーグ、ブリル氏等の研究は絹絲フィブ  
ロインが結晶體を含むことを明かにし、マイヤー及マルク兩  
氏はアラニルグリシン基よりなる長き主價連鎖が平行に列び

Herzog Brill Meyer Mark

結晶粒子を形成するものと考えらる。

## 第二章 アルブミン

市販アルブミン Albumin; Albumin に 2 種あり。一は鶏卵より、他は牛、豚、馬等の血液より製す。此等の兩種は其製法及び製品の外觀及び化學的性質に差異あり。

### 第一節 卵白蛋白質

卵白蛋白質 Egg-albumin; Eiereitweiß は卵黄を包める弱アルカリ性アルブミン溶液にして、極めて薄き膜を以て包被せらる。其成分次の如し。

水分	84.0%
アルブミン物質	11.8%
脂肪及びエキス	3.6%
無機鹽	0.5%

卵白のアルブミン物質は 2 種或は恐らくは 3 種の同分異性體よりなる。ゴーチエ及びベシャン兩氏は硫酸アンモニウムを加へたる卵白より分割結晶法により之を分離し得たり。

結晶性  $\alpha$  アルブミンは硫酸アンモニウムに殆ど不溶性にして  $\beta$  アルブミンは 20% 硫酸アンモニウム溶液に可溶性なりといふ。凝固性は濃度及び他の夾雜物に關係す。粗製卵白溶液は 72~73°C にて凝固するも、純粹アルブミンの 1% 溶液は約 56°C

にて凝固す。酒精、タンニン、メタ磷酸、醋酸鉛等にて沈澱し酸にて酸アルブミン、鹽基にてアルカリアルブミン、ハロゲンにてハロゲンアルブミンを生ず。此等化合物はアルブミン本質の如く分解し易し。乾燥状態にては保存し得べきも、此溶液は容易に分解す。卵白中の脂肪はパルミチン酸ソーダ及びオレイン酸ソーダとして存在し、灰分はナトリウム及びカリウムの炭酸鹽及び鹽化物、苦土及び鐵の磷酸鹽及び硫酸鹽よりなる。工業用アルブミンは細胞膜及び水分を除きたるものにして脂肪及び鹽類を包含す。

酸アルブミン  
アルカリアルブミン  
ハロゲンアルブミン

卵白を製造するには先づ卵を破らざる可からず。之には相當の熟練を要し卵黄被膜を損ぜざる如く注意す。若し卵黄混入する時は製品の透明度を著しく損す。卵黄より分ちたる卵白は別の器に集め細胞膜を分離す。此目的には錫鍍鐵製の圓筒を使用す。其底面に絹布を張り内部には攪拌装置を備ふ。攪拌機には卵白の細胞膜を切る可き數多の刀及び濾底に附着せる細胞膜を除き濾過を容易ならしむる爲め刷子を備ふ。これに卵白を入れ攪拌し、濾過せる蛋白溶液を長時間静置し其中に含有せる細胞膜の痕跡及び少量の卵黄を分離せしむ。此際用ふる器は鐵製圓筒にして高さは直徑の 3 倍なり。此圓筒中には 30~40 hr 静置す。冷却して 5~6 日間静置すれば更に清澄す。清澄の際タンニン、醋酸の如き薬品を添加することあり。且つ卵黄の分離を助けんが爲めテレピン油を用ふ。タ

卵白蛋白質の製法

ニン及び醋酸は蛋白と不溶性の酸アルブミンを作り多容性の沈澱を生じ同時に不純物を器底に沈降せしむ。テレピン油は卵黄を取りて表面に浮ぶ。卵白 1*l* に對しタンニン 50~100g 或は醋酸 150~250g、テレピン油 150~250g を用ふ。清澄液中に残存せる醋酸はアンモニアを以て中和す。

清澄せる液は之を分ち蒸發乾涸す。潤濁物は更に別器にて靜置す。卵白は極めて腐敗し易きを以て、凡て器具は清潔に保つこと勿論なるも、夏期は特に危険なれば壓濾器を用ひ清澄時間を短縮するを便とす。

卵白の蒸發は 50°C 以下にて行はざるべからず。50°C にても黄色乃至褐色を呈す。最良の方法は減壓蒸發器を用ふるか、或は連続蒸發器を應用するにあり。卵白を入れる可き皿は長さ 30~40cm、幅 20cm、深さ 2cm の亞鉛板、磁器、陶器或は硝子器にして其表面平滑なるを要す。然らざれば乾燥せるアルブミンを板より離し難し。此器中に卵白を約 15 cm の深さに入る。加熱には空氣を以てし、或は蒸氣を特別なる加熱器に通じ通氣を良好ならしむ。自働最高温度報知鈴を備へ温度を調節するを便とす。又噴霧式乾燥機を有利に使用し得べし。

## 第二節 血清アルブミン

工業用血清アルブミンは、單純なる物質に非ずして 2 種の蛋白質、即ち血清アルブミン Serum Albumin ;  $\beta$ lutaalbumin

血清アルブ  
ミン

及びグロブリン並に鹽類を含む。然れども重要な成分は血清グロブリンアルブミンにして、其性質及び成分は卵白アルブミンに近似す。但し血清アルブミンは、酒精に依り卵白アルブミンより凝固し難く、苛性ソーダを以て煮沸すれば卵白アルブミンに比し多量の硫黄を分離す。

工業的に血清アルブミン製造に應用せらるゝ重要な原料製法は牛血なり。血清は少量のアルブミンを含有するに過ぎざれば、大都市の屠牛場附近に於てのみ此製造を企て得べし。血清を製するには血餅を分離せざる可からず。屠殺の際流出する新鮮なる血液は之を内容 8~10*l* の亞鉛製半球形の皿に入れ 1~2 hr 靜置す。フィブリンは分離凝固し、血清は下部に集まる。此分離を促進せしめんが爲め血餅を適當に分割す。濾過し得たる血清は血球を含有し少しく着色す。フィブリンの塊は直接に飼料となし、或は穀粉、麩及び食鹽を加へ糊状となし一定の形を與へ 40~50°C にて乾燥す。或は乾燥炭化して血炭を製す。勿論肥料にも供し得べし。

血清は更に必要に應じて精製す。バテントアルブミンと稱するものは、光澤ありて卵白アルブミンに近し。之を製するには清澄劑として血清 1000 部に對し醋酸 4 部及び硫酸 25 部を用ふ可し。又光澤なき製品を得んにはテレピン油 2.5 部を用ふ。其他の處理恰も卵白アルブミン製造の如し。血清アルブミンを 1kg 製するに牛 25 頭或は羊 10 頭の血液を要す。

バテントアル  
ブミン

用途 醸造物或はタンニン浸出液の清澄剤、凝着剤、染色上の糊料、人造鼈甲の如き粘質物製造等に用途廣し。

### 第三章 カゼイン

#### 1 カゼインの成分、製法、性質 カゼイン Casein; Casein

牛乳の成分 は牛乳の主要蛋白質なり。普通牛乳の成分は次の如し。

	平均	範囲
水分	87.60%	86.5~89.5%
脂肪	3.4 "	2.7~4.3 "
蛋白質	3.5 "	3.0~4.0 "
乳糖	4.6 "	3.6~5.5 "
有機酸	0.14 "	—
他の有機成分	0.01 "	—
灰分	0.75 "	0.6~0.9 "
乾燥物	12.4 "	10.0~14.0 "
無脂肪乾燥物	9.00 "	7.0~10.0 "

蛋白質 3.5% 中カゼイン 3.15%、アルブミン 0.35%、グロブリン 0.01%、他種蛋白質痕跡を含有す。カゼインは白色且つ僅に吸濕性の粉末にして青色リトマス試験紙を赤變す。弱酸性なり。化學的單一なる物質なれども其構造は複雑なる含磷化合物なり。分子量は 4540~6810 なりとす。凡ての鹽基性化合物はカゼイン分子の水酸基を飽和して之を溶解す。鹽基の添加により先づ酸性鹽を製し次にフェノールフタレインに對して中性の鹽を生ず。カゼインは鹽類溶液中にても溶解し、其鹽が加水分解性强き程溶解性大なり。又カゼインは

一定の酸量にて溶解す。而して之を中和すれば再び沈澱す。乾燥の際 90°C 以上にては分解す。

牛乳中にはカゼインは中性の石灰化合物として存在す。外觀的に溶解せるコロイドにして、多孔質の粘土板にて濾過せられず。自然凝固に際しては酸により石灰を除かれ、其結果不溶解性のカゼイン沈降す。ラブ酵素はカゼインに作用してバラカゼインに變化す。バラカゼインはカゼインと異にしてアルカリ土類鹽類にて沈澱す。然れどもアルカリには溶解すること未變化物の如し。ラブ酵素の作用に際しては常にペブシン或はトリブシンの分解作用を伴ふ。カゼインをカゼイノーゲンと稱しバラカゼインを單にカゼインと稱すること多し。即ち牛乳中にはカゼイノーゲンの石灰鹽として溶解せるなり。

上記の如く牛乳よりカゼインを沈澱せしめんには酸を加ふるか、或はラブ酵素を加ふるにあり。工業上には酸を以て沈澱せしむる方可なり。ラブ酵素を以てすれば石灰及び三鹽基性磷酸石灰に結合せるバラカゼインを沈澱す可ければなり。酸として従前鹽酸を用ひしも、近時は硫酸或は醋酸を用ふ。遠心機にて脱脂せる牛乳を鍍錫器に入れ蒸氣を以て 50°C に熱し攪拌しつゝ 5~7 倍に稀釋せる酸を加ふ。牛乳 100l に對し鹽酸 3l 或は硫酸 1.25l を用ふ。酸の添加を適當にし粗大なる比較的速に沈降するカゼインの片を生ぜしむ可く液は清

バラカゼイン

カゼイノーゲン

製法

澄なる可し。酸の過剰は沈殿せるカゼインを軟化する處あるを以て避けざる可からず。之に反して添加不足なる時は液清澄ならざるを以て、時々試料を取りて其適否を試験すべし。清澄液を分ちたる後沈降カゼインを更に數度水洗す。水分を除くには之を袋に入れて垂し、或は石或は槓杆にて壓搾す。此くして得たる濕潤カゼインは尙 50~60% の水分を含む。之を直接乾燥し、或は純粹なる品を得んが爲め更に溶解し再度沈降せしむることあり。其一法は 1000l の牛乳より得たるカゼインを約 40°C の重炭酸ソーダ (1.75kg) の水 (350l) 溶液に溶解し 29% の醋酸を漸次に添加するにあり。

殺菌牛乳に乳酸菌を移植し自然に酸性とする方法あり。此方法による時は酸の過剰に因る缺點なく且つカゼインは能く沈降し清澄液は飼料に供し得べし。ラブ酵素を用ふるには 35~40°C にて行ふを可とす。市販カゼインの成分は製法により著しく差異あり。

市販カゼインの成分

	純品(酸法)	普通品(酸法)	(酵素法)	(酵素法)
水分	6.09 %	9.04 %	3.84 %	10.93 %
脂肪	0.029 "	2.67 "	0.20 "	2.15 "
灰分	0.0 "	2.58 "	7.07 "	6.46 "
窒素	(脂肪及び灰分を除きたる乾燥物に對し)			15.60 "

2 用途 カゼインの用途は近年著しく増加せり。次に數例を示すべし。

(イ)紙のサイズ 紙のサイズ又は壓縮紙の填料とし着色人工壓縮紙及び耐水紙の製造に應用せらる。カゼインは可溶性物として使用すべく、耐水性及び洗濯に對する抵抗力を與へんにはフォルマリンを以て處理すべし。

(ロ)膠着劑 木工業の膠着劑として用ふ。カゼインを石灰にて溶解し之に水硝子を加ふ。カゼイン 100 部に對し消石灰 8 部を加へ泥狀となし之に水硝子 20~35 部を加ふ。之を能く攪拌混和し膠着せしむ可き木板の面に塗布し、壓力を加へて 100°C に於て乾燥せしむ。此の如き膠着劑は木粉、コルク粉の膠着にも使用し得べし。

(ハ)塗料原料 塗料原料として近時其用途を増加せり。水性ペイント(上巻第 252 頁)と稱するものにして、膠液の外にカゼイン液を顔料の展色劑として用ふ。此の如き塗料は油ペイントの如く臭氣及び光澤なく室内用として最温適なり。使用の一例はカゼインに消石灰を加へ、猶石灰に作用せられざる顔料を加へ用ふ。

(ニ)織物業上の應用 織物の光滑付け及び仕上劑として用ふ。

(ホ)人造象牙の製造、硬質ゴム代用品製造等 ガラリットは已に市場に販賣せらる(上巻第 416 頁)。

其他醸造上清澄劑とし、又乾酪或は特種食料としての用途極めて廣きも此處に説かず。

#### 第四章 レグミン及び大豆蛋白質

レグミン Legumin; Legumit は荳科植物種子中の蛋白質にして牛乳カゼインに酷似す。他の蛋白質と共存するを以て精製困難なり。リットハウゼン氏によれば植物性カゼインに 3 種あり。レグミン、コングルチン及びグルテンカゼイン是れなり。レグミン及びグルテンカゼインはアルカリアルブミンにして、コングルチンはグロブリンなりと。此等の三者は僅

レグミン

コングルチン  
グルテンカゼイン



## 製法

に水に溶解しアルカリに容易に溶解す。アルカリ溶液より稀釋酸或はレンネットにて沈澱す。其製法の一は先づ種子を破碎し冷水を以て浸出す。若し種子の種類により液が酸性を呈する時は苛性カリを加へたる水を使用すべきなり。浸出液を静置し清澄液を分ち稀釋酸にて沈澱せしむ。沈澱を集め之に50%酒精を加ふれば濾過し易し。沈澱は更に水洗し最後に酒精及びエーテルにて洗滌す。之を更に精製せんには苛性ソーダの極稀釋液に溶解し不溶解物を除き更に醋酸にて沈澱せしむ。近時オスボルン氏は更に之を研究しレグミン及び類似物<sup>Osborne</sup>は真正グロブリンなりとし、アルカリを用ふることなくして浸出し得たり。粉末種子より石油エーテルにて油分を浸出し次に5~20%の食鹽液にて處理す。此液を透析すれば蛋白質は分離し來るを以て之を集め、水及び酒精にて洗滌し硫酸上に乾燥す。斯くして得たるレグミンは水に不溶性なり。新鮮にして未だ乾燥せざるものは10%食鹽水に溶解す。酒精にて洗滌後乾燥すれば其溶解度を減す。10%食鹽水中に溶解せるものは硫酸苦土或は食鹽の飽和にて沈澱せず。34°Cにて硫酸ソーダの飽和により、又常溫にて硫酸アンモニウムを以て飽和すれば沈澱す。鹽類溶液中のレグミンはピクリン酸、タンニン、鹽酸、硝酸、硫酸或は醋酸にて沈澱せらる。オスボルン氏等は強鹽酸にて加水分解して、總窒素中の9.3%はアンモニアとして、28.4%は鹽基性窒素主としてアルギニン、

ヒスチデン及びリジンとして、61.4%は非鹽基性窒素として分離し得たり。

本邦及び支那に産する大豆中には15~20%の油分の外<sup>37</sup>大豆蛋白質~40%の窒素化合物を含有す。之等は數種の蛋白質より成るも、その主たるものは一種のグロブリンたるグリシニンにし<sup>グリシニン</sup>て多量(約20%)のグルタミン酸を含有す。蛋白質を分離するには前記の如く酸を以て沈澱せしめ得べきも、本邦にて古來より豆腐製造に應用する如く硫酸苦土を用ふるも亦一法なり。但し普通の豆腐には多量の脂肪を含有することを忘る可からず。

用途としては諸種の食料に使用する外、工業上カゼイン或<sup>用途</sup>はアルブミン同様の目的に或は代用として使用し得べし。

## 下巻 索引

(あ)		イングレイン色素	427
藍	364, 392	印刷インキ	488
アイソ染料	433	印刷インキ用ワニス	490
茜根	365	インダンスレン	391
アシッドフクシン	372	インヂゴイド染料	392
アジン染料	399	インヂユリン	399
アスファルト	114, 137	インメジアルインドン	397
アスファルト基原油	20		
アセチレン	242	(う)	
アゾ染料	375	ヴァロニヤ	474
アニリンヴァイオレット	373	ウエットガス	250
アニリンブラック	400	露金	368
アニリンブルー	372		
油ガス	236	(ゑ)(え)	
アミロイド	504	エデアヌ氏法	106
アリザリンエロー	381	エヤガス	240
アリザリンブルー	390	エラスチン	504
アルブミン	502, 506	鉛浴式乾溜爐	278
アルブミノイド	504		
アレツボガル	472	(ま)(お)	
アンスラセン染料	387	オーラミン	374
アンスラセン油	346	オゾケライト	124
		オットー式タール排除機	199
		オレンジ IV	377
(い)(ゐ)			
石がま	355		
イリンクヴォース式乾溜爐	375		
色インキ	483		
引火點	48		
インキ	461		

(か)		(く)	
解	474	空気ガス	340
ガスの精製	197	クラッキング	89
ガス液	164	グリシニン	515
ガス黒(ガスブラック)	256	クリスタルヴァイオレット	373
ガス窯	169	クリソイチン	376
ガスレット	170	グルテリン	503
ガス排送機	194	クロッス式分解蒸溜	96
ガス整圧器	214	クロミール染料	381
ガスメートル	211	グロブリン	503
ガス溜	212		
ガシリフト採油法	13		
カゼイン	510		
ガソリン	127		
ガッシャー	12		
上總掘法	6		
カテキュー	368		
ガロタンニン酸	471		
		(け)	
		軽油(石油)	130
		軽油(コールタールよりの)	332
		軽油(木材乾溜)	360
		頁岩油	138
		頁岩油の精製	144
		血清アルブミン	508
		ケラチン	504
		原油	4
		原油の貯蔵	14
		原油の輸送	17
		原油の分類	20
		原油の蒸溜	60
(き)			
牛乳	511		
絹の染色	435		
絹の増量法	436		
絹捺染	468		
記標インキ	490		
吸引式ガス発生爐	226		
汲油法	13		
キノリン染料	398		

(こ)		(す)	
鑛油	1	色素	362
コークス(骸炭)	259	澁木	368
コークス窯	261	自噴井	12
コークスタール	314	自動酸化	51
五倍子	472	自然發火温度	45
コヒー・インキ	495	重油	137
コラーゲン	504	重油(コールタールよりの)	344
糊料	445	重油(木材乾溜)	360
コールタール(石炭タール) 162, 305,	310	蒸溜	60
コールタールの評價	315	蒸溜罐	71
コールタールの用途	318	蒸溜操作	83
コールタールの蒸溜	321	松材乾溜	357
コーレンフェルエデルング式乾溜爐	276	潤滑油	131
コーレンシャイドング式乾溜爐	276	シントール	287
コチニール	366	浸染法	416
混合基原油	20	浸染用機械	439
コンゴ赤	383	人造染料	368
コンタクトフィルトレーション(石油)	108	人造絹絲の染色	438
コンデンサー	80	人造絹絲捺染	460
		真空蒸溜	86
		(す)	
		水性ガス	230
		水性ガスタール	314
		水素添加(石油)	98
		水素化(石油)	98
		水蒸気蒸溜	68
		蘇枋	367
		ストレート・アスファルト	117
		スボンギン	504
		スマック	473
		スミス式乾溜爐	274
(し)			
シュール油(頁岩油)	138		

炭焼き竈	355	染色理論	413
墨	484	染色機械	439
(せ)		(そ)	
青藍	393	ソーダ建	423
精溜塔	65		
石灰建	424		
石炭ガス製造法	155		
石炭ガスの精製	197		
石炭乾溜の産物	160		
石炭タール	162, 305	タートラチン	377
石炭酸	341	タール	306, 308
石炭低温乾溜	268	大豆蛋白質	513, 515
石炭低温タール	269	建築染料に依る染色	422
石炭の液化	281	建築染料に依る染色(木綿)	428
石油	1	ダビッドソン式乾溜爐	273
石油の成分	9	ダブス式分解蒸溜	94
石油の物理的性質	33	炭化水素	19
石油の化學的性質	50	タンク	14
石油の成因	55	團子ぶし	472
石油の蒸溜	60	蛋白質工業	499
石油の化學精製	99	蛋白質化學	499
石油の水素化	98	タンニン酸	471
石油アスファルト	114	タンニン酸鐵	469
石油製品	126		
石油の合成	295		
石蠟	109		
絶縁油	136		
セルレイン	375		
セレシン	124	チアソ化	427
染料	362	チアミン染料	382
染色	413	中油	337
(せ)		(ち)	

チヅィチヅィ	473	(な)	
チッセン式乾溜爐	274	捺染法	441
チャイロ式分解蒸溜	97	ナフタリン	340
地蠟	124	ナフテルアミン	378
		ナフテン酸	27, 137
		ナフトール	377
(つ)		(に)	
網堀式鑿井法	7	ニグロシン	400
		ニトロ染料	378
		ニューフクシン	372
(て)		(ね)	
鐵管線	17	熱交換器	77
手掘法	6	燃焼範圍	47
テビス式乾溜爐	279	粘度(石油)	39
天然ガス	247		
天然絹絲の染色	435		
天然染料	364		
(と)		(は)	
獨逸モンドガス發生爐	225	パーコレーション(石油)	108
獨逸モンド式乾溜爐	278	バイプスチル	73
ドウソンガス	222	バイブライン	17
燈油	130	ハイドロサルファイト建	423
膽寫版インキ	494		
トーザー式乾溜爐	273		
土がま	355		
ドライ・ガス	250		
トリフェニルメタン染料	369		

ハイドロリック・メイン	188	フォルモリット反応	55
バイロファックス	240	福木	367
ハイドロチエネーション(水素化)	98	フクシン(マセンタ)	370
媒染アソ染料	381	複寫インキ	495
酸酵建	422	フタル酸染料	374
發生爐ガス	216	フタレイン	374
パテントブルー	374	ブラウガス	238
花ぶし	472	フラッシュ氏法(石油)	104
パラフィン基原油	20	ブラチルウッド	366
パラフィン蠟	109	ブラスマン式乾溜爐	277
パラフィン(石蠟参照)	109	ブランバイト法	104
半水性發生爐ガス	221	プロバン・ガス	240
半水性ガス	221	プロテイト	504
		ブローン・アスファルト	119
		プロタミン	504
		分解蒸溜(石油)	89
(ひ)			
筆記インキ	462		
ビッチ	348		
ビチューメン	1		
ヒストン	504		
ビスマークブラウン	376		
氷染染料	386		
ビリヂン鹽基	343		
ビンチガス	238		
ビンチ式乾溜爐	279		
(ほ)			
		墨汁	484, 486
		没食子酸	474
(ふ)			
フィブロイン	504		
フェルナンチーグラール式乾溜爐	275		
フォスター式パイプスチル	74		

		モンドガス	223
(ま)			
マーセリゼーション	425		
マクロリン式乾溜爐	278		
マセンタ(フクシン)	370		
マラカイトグリーン	374		
(ゆ)			
		油井	5
		油母頁岩	138
		油田	4
(み)			
耳ぶし	472		
ミロバラン	474		
(め)			
メタニルエロー	377		
メタノールの合成	293		
メチルヴァイオレット	373		
(ら)			
		卵白	506
(り)			
木綿捺染	446	硫化染料	398
木綿の染色	424	硫化染料に依る染色	428
木材	349	リトマス	367
木材乾溜	349	燐蛋白質	504
木炭	353		
木ガス	352		
木醋酸	351, 358		
木醋酸	352		
木タール	353, 359		

(れ)			
レーキの性質	412		
レグミン	513	(ろ)	
レトルト	170	ログウッド	365
連続蒸溜罐	72	ロータリ式鑿井法	9
レーキ顔料	401	ローダミン	375
		ローズアニリン染料	369

NO. 6.21

改訂 有機製造工業化学 (下巻) ・ 定價金 五 圓

大正三年七月 四日 (初版) 印刷 ・ 大正三年七月 七日 (初版) 發行  
 昭和十年六月二十二日 (改版) 第一版印刷  
 昭和十年六月二十六日 (改版) 第一版發行

~~~~~  
 著作權登録  
 ~~~~~



著 者 者 田 中 芳 雄  
 著 者 者 喜 多 源 逸

東京市日本橋區通二丁目六番地

發 行 者 丸 善 株 式 會 社  
 代表者 取締役 山崎信興

東京市京橋區榮地三丁目十番地

印 刷 者 古 橋 照 太 郎

發行所

東京市日本橋區通二丁目

**丸 善 株 式 會 社**

(新 舊 日 産 東 京 第 五 番)

東京築地活版製造所・印刷

丸善株式會社

支店及出張所

東京市神田區小川町三丁目(駿河臺下) 電話口座(東京)二八二六番	神田支店
東京市芝區三田二丁目 電話口座(東京)一八五二番	三田出張所
東京市牛込區早稲田鶴龜町(早大正門前) 電話口座(東京)七五三七番	早稲田出張所
東京市麹町區(丸ノ内ビルディング) (二) 丸ノ内通	丸ノ内賣店
大阪市東區博愛町四丁目 電話口座(大阪)七四番	大阪支店
神戸市神戶區明石町三十一番地 電話口座(大阪)六八六七番	神戸出張所
京都市中京區三條通鞍馬町西人 電話口座(大阪)一七三番	京都支店
名古屋市東區榮町三丁目 電話口座(名古屋)一〇二九番	名古屋支店
横浜市東區辨天通二丁目 電話口座(東京)七四番	横浜支店
福岡市博多區上西町 電話口座(福岡)五〇〇〇番	福岡支店
仙台市國分町五丁目 電話口座(仙台)一五番	仙台支店
札幌市北八條西四丁目 電話口座(小樽)一〇八〇番	札幌出張所
京城市東區金町一丁目一六七番地 電話口座(京)三三四番	京城出張所

三丸善株式會社・化學書三

田中芳雄・安藤一雄 共著

最近 化學工業試驗法

價上¥6.00 中¥6.50 下¥5.00 送(各).22

田中芳雄・喜多源逸 共著

改版 有機製造工業化學

價上¥5.00 中¥6.50 下¥5.00 送(各).22

工學博士 上野誠一 著

油脂化學及油脂各論

價 ¥ 8.00 送.22

上野誠一・岡村善策 共著

油脂實驗法

價 ¥ 5.50 送.22

工學博士 大島義清 著

燃料及燃燒概說

價 ¥ 2.50 送.14

燃料協會編

實用燃料便覽

價 ¥ 4.50 送.14

工學博士 栗原盛司 著

燃料工業

價 ¥ 4.50 送.14

工學博士 栗原盛司 著

石炭乾餾工業

價 ¥ 9.50 送.30

工學博士 小林久平 著

木材乾溜工業

價 ¥ 4.00 送.14

工學博士 小林久平 著

石油及其工業

(增補版) 價上¥6.00 下¥6.50 送(各).22

工學博士 小林久平 著

增訂 酸性白土

價 ¥ 5.50 送.22

工學博士 厚木勝基 著

パルプ及紙

(改訂版) 價 ¥ 6.80 送.22

工學博士 厚木勝基 著

人造絹絲

(改版) 印刷中

澤口悟一 著

日本漆工の研究

價 ¥ 7.00 送.22

三浦伊八郎・西田乾二 共著

木材化學

價 ¥ 5.80 送.22

工業化學會滿洲支部編

滿洲の資源と化學工業

價 ¥ 3.80 送.22

工學博士 龜山直人 著

電氣化學の理論及應用

價 上卷(改版印刷中)下卷 ¥ 4.70 送(各).22

理學博士 加藤與五郎 著

理論電氣化學

價 ¥ 4.00 送.14

工學博士 吉川龜次郎 著

工業電氣化學

價上¥3.00.中.下卷(各)¥2.50 送(各).14

寺野寛二校閱・向井馨之充 著

電氣分析

價 ¥ 5.30 送.14

三丸善株式會社・化學書三

工學士 寛木鶴雄著

航空機の材料及化學

價 ¥ 4.00 送 .14

工學士 寛木鶴雄著

活性炭素

(改訂版) 價 ¥ 3.20 送 .14

工學博士 永井彰一郎著

土木建築  
主要材料 セメント概論

(改訂版) 價 ¥ 4.00 送 .14

農學士 川端満三著

接合劑

價 ¥ 2.50 送 .14

理學博士 吉藤賢造著

醱酵菌類檢索便覽

(改訂版) 價 ¥ 2.00 送 .10

工學博士 鎌田經二著

分析化學原理

(増補版) 價 ¥ 2.50 送 .14

松井元興校閲 加藤虎郎著

標準  
定量分析法

價 ¥ 7.50 送 .30

工學士 玉置徐步著

化學試藥純度試驗法

價 ¥ 4.00 送 .14

A.A.ノイエス原著 加藤興五郎譯補

基本  
定性化學分析書

價 ¥ 2.80 送 .14

藤巻良知・有本邦太郎 共著

榮養と食品の化學

(増訂版) 價 ¥ 3.00 送 .14

理・農學博士 田所哲太郎編

油脂コロイド化學

價 ¥ 3.00 送 .14

田所哲太郎編

改訂  
増補 酵素化學

價 総論 ¥ 5.50 各論 ¥ 5.00 送(各).22

田所哲太郎編

續 酵素化學

價 ¥ 4.00 送 .14

田所哲太郎編

新訂  
榮養化學

價 ¥ 6.00 送 .22

田所哲太郎編

訂正  
食品化學

價 前編 ¥ 4.00 後編 ¥ 5.00 送(各).22

田所哲太郎編

蛋白質化學概論

價 ¥ 1.20 送 .10

田所哲太郎編

榮養化學概論

價 ¥ 1.50 送 .10

田所哲太郎編

酵素化學概論

價 ¥ 1.50 送 .10

田所哲太郎編

微生物化學概論

價 ¥ 1.80 送 .14

田所哲太郎編

性別の化學的考察

前編 價 ¥ 3.30 送 .14



29.7.6

349-182/\



1200501404696

349

182/\

終