- 30) 矢部, 林 : 工化 **58**, 345 (1955)
- 31) 矢部, 前沢 : (未発表)
- 32) Meyer, Schuster, Bülow : *Melliand Textilber.* **6**, 737 (1925)
- 33) Wahl, Arnould, Simon : *Teintex*, **17**, 288 (1952)
- 34) Daruwalla, Turner : *J. Soc. Dyers & Colourists* **69**, 240, 440. (1953)
- 35) Stubbs : *ibid.* **70**, 120 (1954)
- 36) Vickerstaff, Waters : *ibid.* **58**, 116 (1942)
- 37) Bird, Manchester : *ibid.* **71**, 604 (1955)
- 38) Bird : *J. Soc. Dyers & Colourists* **70**, 68 (1954)
- 39) Bird, Manchester, Harris : *ibid.* **71**, 139 (1955)
- 40) Majury : *J. Soc. Dyers & Colourists* **70**, 442 (1954)
- 41) Boulton, Bamford : *Farad. Soc. Discussion* No. 16, p. 222 (1954)
- 42) Giles, Neustädter et al : *ibid.* No. 16, p. 92 (1954)
- 43) Giles, Neustädter : *J. Chem. Soc.* **1952** 918, 3806
- 44) Schuler, Remington : *Farad. Soc. Discussion*, No. 16, p. 201 (1954)
- 45) Schröder, Remington : *ibid.* No. 16, p. 210 (1954)
- 46) Würz : *Melliand Textilber.* **36**, 356, 466 (1954)
- 47) Brill : *Z. Phys. Chem.* **53 B**, 61 (1943)
- 48) Vickerstaff : *Melliand Textilber.* **35**, 765 (1955)
- 49) Derbyshire, Peters : *J. Soc. Dyers & Colourists*, **71**, 530 (1955)
- 50) 小西行雄 : 未発表 (学振委員会)
- 51) 吉武春男 : 学振 120 委講演会 (1955)
- 52) Turner : *J. Soc. Dyers & Colourists* **71**, 29, 96 (1955)
- 53) Peters : *ibid.* **71**, 174 (1955)
- 54) 吉武春男 : 有合化 **12**, 199 (1954)
- 55) 矢部 : 高分子 **3**, 599 (1954)

D. 堅 牢 性 の 理 論

Theories on Fastness Property

飯 島 俊 郎*

Toshiro Iijima

I. ま え が き

染料を繊維等の染色に用いる場合、染色し易いことと堅牢であることがのぞましい。後者の堅牢性にはよく知られているように、いろいろな外的条件(例えば光、水洗、洗濯、摩擦、汗、酸、アルカリ、漂白、ガス等)に対するものが考えられ、それぞれについて実用上の規格が設けられ“堅牢度”として等級で評価されている²⁹⁾。これらのなかで最も重視されるのは、日光堅牢度でその規格の改善確立に各国で努力が傾けられてきた。ここでは堅牢性の問題を光に対するそれのみ限って概説する。

基質(Substrate)上の染料の光化学は古くから採り上げられたが、この問題がむづかしいのは①染料自体が複雑な化学構造をもつた有機化合物であること、②光褪色が複雑な機構であること、③染料のみでなく基質も含めた系の問題であること等のためである。“堅牢度”の評価には、照射の光源^{13) 35) 36) 42)}; 照射時の温度、湿度^{31) 36)}; 染色物の染料濃度¹⁸⁾; 褪色の判定^{34) 13)}などの問題が

あるが、それらには触れない。又染色物の光に対する堅牢性としては、基質自体に対する染料の触媒的作用もあり、建染染料について知られている光増感作用がそれであるがここではそれも割愛して染料—基質系における染料の光に対する安定性(即ち堅牢性)に限定する。

染色物の光化学(繊維の光崩壊)については吉田氏の綜説⁴⁴⁾その他^{3) 11) 50)}がある。

II. 褪 色 の 機 構

染料はその化学構造がきわめて多様であつて、未だ褪色現象をはつきりと統一的な機構で説明できるに至らない。しかし光酸化、光還元、光増感及び光分解が関係していることは明らかである。Bowen¹⁰⁾及びLivingston³²⁾はそれぞれ褪色反応の一般機構を挙げているがすべてこのいずれかに属する。一般に光を吸収して励起した分子はその励起エネルギーを次のいずれかの過程を経て消費する。①蛍光或は燐光として輻射する。②他分子との衝突により熱エネルギーとして放散する。③自ら分解する。④他分子と反応する。⑤他分子にエネルギーを与え

* 東京工業大学(目黒区大岡山)

てその分子に反応を起させ自らは基底状態に戻る。これらの過程(光化学初期過程)の中で③, ④, ⑤では, 活性なラジカル, 原子等を生じ更に反応を惹き起す(二次的反応)。染料分子の光酸化, 光還元, 光増感, 光分解はこの過程を経て行われる。

(1) 光酸化 褪色速度が O_2 共存下で最も大きく NO_2 , CO_2 , N_2 共存下では遙かに小さい。又 O_2 が遮断された状態では褪色が起らないことが多くの染料について知られている³⁹⁾。Bogoslovskii⁷⁾ はオキシアゾナフタリン系染料についてアセトン及びエタノール溶液では O_2 が存在しないとき褪色がおこらないことを認めた。Bolis³⁹⁾ は羊毛及び木綿上の直接染料, 塩基性染料が空気に触れた状態では真空中よりも褪色が速いであることを示した。Gebhard²⁰⁾ は空気中での染料の褪色は O_2 と水とが関与した初期過程で生成する $HO_2\cdot$ が褪色に関係すると考えた。

Hibbert²⁵⁾ はインゴで染色した木綿布に光を照射して褪色を行わせたのち少量のイサチンを抽出分離した。Haller, Ziersch²³⁾ は β -ナフトールを成分として含むアゾ染料(ベンゼンアゾ- β -ナフトール, o -トルエンアゾ- β -ナフトール等)で染色した木綿布をオゾン及び光で褪色させたのち褪色布から, 1, 2-ナフトキノン, フタル酸を検出した。これらの結果はインゴ及び染料成分である β -ナフトールの酸化を裏書きするものである。Couper¹¹⁾ は酢酸繊維素織物上の 1, 4-ビス(メチルアミノ)アントラキノンの光褪色生成物についてしらべ, 褪色反応にアミノ基の酸化が起っていることを認めた。

Gillet 及び Giot²¹⁾ は酸化防止剤(Antioxidant)の効果から褪色の酸化機構を研究した結果, 普遍的な結論は得られなかったがカテコール, ハイドロキノンの還元剤がアゾ染料, 塩基性トリフェニルメタン染料等に対して或程度の褪色抑制作用のあることを認めた。

又 Desai 及び Giles¹⁵⁾ はアゾ染料について酸化に対する抵抗性を増す置換基の導入は日光に対する堅牢性を増すことを示した(後述)。

(2) 光還元 Blaisdell³⁰⁾ はイソプロピルアルコール, イソオクタン中で 4-アミノ-4'-ニトロアゾベンゼン及びアゾベンゼンの褪色をしらべ, 褪色は H_2 の添加によつておこり生成物は置換ヒドラジン更に置換アニリンであること, 又イソプロピルアルコール中では O_2 の存在は褪色を阻止させることを認めた。Bamford 及び Dewar³¹⁾ は多くの建築染料がテトラリン溶液中で O_2 が存在しないとき急速に不可逆褪色することを認めラジカル機構をのべている。Harrison²¹⁾ は建築染料で染色した木綿布が光化学的脆化を起すとき染料の光還元の伴うこ

とを示した。例えばフラバンスロンはジヒドロフラバンスロンに還元される。Atherton 及び Peters¹¹⁾ はアゾ基の還元褪色の可能性を述べている。

(3) 光増感 Kautsky²⁶⁾ はマラカイトグリーン, トリパフラビン共存の系についてトリパフラビンの光増感作用を示す興味ある実験を行つた。建築染料染色物の光による脆化は染料の増感作用によるものである。

(4) 光分解 $DH + h\nu \rightarrow DH^*$; $DH^* \rightarrow D + H$ (又は $A + B$) で示され³²⁾ ラジカル又は安定な分子を生成するが我々の取扱う波長域での褪色ではあまり問題とならない。

以上要するに, 一般に空気が共存する場合の光照射による染料の褪色は殆ど光酸化が原因と思われる。又酸素が存在せず溶媒又は共存物質によつて還元され易い環境にあるとき染料は光照射によつて還元されるものと思われる。

III. 堅牢性に影響する因子

堅牢性に関する理論的背景は①染料の化学構造がその堅牢性に及ぼす影響, ②染料の物理的構造が及ぼす影響, ③基質が及ぼす影響の三方面が考えられる。

(1) 化学構造 染料の化学構造と堅牢性との関係については多くの経験的事実が見出されている。Gebhard¹⁹⁾ によれば $-OH$, $-NH_2$, $-SH$ 及びキノリン核の導入は褪色を促進し, $-NO_2$, $-Cl$, $-Br$, $-SO_3H$ 及び $-COOH$ は褪色を抑制する。 $-NH_2$ は日光堅牢度を低下させるがそのアセチル化によつて低下を防ぐことができる。Dickey¹⁷⁾ らは $-F$, $-CF_3$, $-CH_2CF_3$ を含む一連の分散染料を作りそれらの基が堅牢度に及ぼす影響をしらべ, 導入位置によつては著しく向上させることを知つた。建築染料に於てハロゲンの導入は一般に日光堅牢度向上に役立つことが知られている。 $-SO_3H$ は屢々堅牢度向上に役立つが例外も知られている。例えば Meuly³³⁾ によればアゾ染料に於て $-SO_3H$ の増加によつて日光堅牢度は低下する。又 γ 酸(酸性カップリング)及び 5-ピラゾロンは高い日光堅牢度を与える酸性アゾ染料のカップリング成分として知られている。かように多くの例を調べてみると構造の複雑な染料の光に対する堅牢性について置換基又は成分の個々の影響をはつきりさせることは困難であるが $-NH_2$, $-OH$ については明らかにその存在が日光堅牢度を低下させ, この置換基の少い直接染料, 又はこの置換基を何等かの方法で封鎖した直接染料が日光に堅牢であることが言われる¹⁰⁾。

構造の簡単な染料について置換基の影響を調べる目的で次のような二三の興味ある研究が行われた。

Kienle²⁷⁾らは次の一般式で示されるモノアゾ染料を用い羊毛上、ゼラチン中での褪色反応の速度恒数を求めた。

反応速度の最小は COOH (オルト), 最大は Cl (オルト), NO₂ (オルト) であった。メタ及びパラ置換染料の反応速度と Hammett²³⁾の置換基恒数(σ)との関係を第1図に示す(羊毛上)。即ち両者の間に直線関係の成立つことが知られる。Hammett の反応恒数(ρ)は羊毛

第 1 図

a <i>p</i> -NO ₂	f <i>p</i> -Cl	k H
b <i>m</i> -C ₆ H ₅	g <i>m</i> -COOH	l <i>p</i> -CH ₃
c <i>m</i> -Cl	h <i>p</i> -OCH ₃	m <i>m</i> -CH ₃
d <i>p</i> -COOH	i <i>p</i> -C ₆ H ₅	
e <i>m</i> -NO ₂	j <i>m</i> -OCH ₃	

第 2 図

A <i>p</i> -OCH ₃	F <i>p</i> -Br	K <i>p</i> -COCH ₃
B <i>p</i> -CH ₃	G <i>m</i> -COOCH ₃	L <i>p</i> -NO ₂
C <i>m</i> -CH ₃	H <i>m</i> -Cl	M <i>p</i> -COOCH ₃
D <i>m</i> -OCH ₃	I <i>m</i> -NO ₂	
E H	J <i>p</i> -Cl	

上の染料については 0.18, ゼラチン中の染料については 0.22 である。この値が一致しないことは褪色の場合には安息香酸の解離の場合程に置換基が重要な意義を持たないことを示すものであると Kienle らはのべている。

Atherton²⁾らはアニリン→ α -ナフチルアミンを母体とする染料を用い酢酸繊維素膜中での褪色をしらべ染料の破壊効率 (Destruction efficiency) D を求め σ 値と関係づけた。

第2図に見られるようにこれらの点は負の傾きを持つ直線でむすぶことができる。このように破壊効率が σ 値に比例すること、アゾ基に対しオルト位に置換基を持つ染料に於て褪色を妨げる立体障害がみられることから染料の破壊はまずアゾ基の箇所でするものと思われる。又アゾ基に対しオルト位に -NH₂ を持つ染料の破壊効率が小さいのは -NH₂ の H 原子と隣接アゾ基の N 原子との間に水素結合を形成しアゾ基が保護されているためとされる。従つて反応様式は次のごとく考えられる。①ア

に於て R に隣接する窒素原子は電子供与体として働くので R に正の σ 値を持つ置換基がある場合にはこの反応は起り難く即ち低い破壊効率を与え、逆に負の σ 値は高い破壊効率を与え実験結果をよく説明する。第2図に見られるように *m*-NO₂, *p*-NO₂, *p*-COCH₃ を含むものは σ 値から期待されるよりも低い破壊効率を与えている。Atherton らはこれらの基の還元を暗示している。

なお前に述べた Kienle らの結果と直線の傾きが正負逆であるのは用いた基質の差に基づくものであるとしている。

Desai 及び Giles¹⁵⁾は硫酸第二セリウム、重クロム酸カリ、過酸化水素等の酸化剤によりアゾ染料を酸化するとジアゾ化合物、キノン更にそれらがフェノール、窒素ガス(酸性溶液から)、フタル酸を生成することを定性的に認めアゾ染料の酸化分解機構を次のように考えた。

例えば

そこで Desai 及び Giles はアゾ染料の光褪色機構をアゾ型と互変異性にあるヒドラゾン型化合物が上に示すのと類似の反応過程(加水分解, 酸化)を経て分解するものと仮定し, ヒドラゾン型をとりにくいアゾ染料程分解が起りにくく従って堅牢であろうと考え, この考えを裏付ける実験を行つた。この考えに従えば求電子性の置換基(その位置も考慮に入れて)堅牢性が向上する筈である。Atherton らの結果はこの考えから矛盾なく説明される。

小池氏²⁸⁾は電子論的考えを導入して日光堅牢度と化学構造との関係を論じ, 日光堅牢度は電子密度の高い方(⊖印)に陰性基(-Cl, -NO₂, -SO₃H 等)が置換したり電子密度の低い方(⊕印)に陽性基(-CH₃, -OCH₃ 等)が置換すると弱くなりその逆の場合には強くなる。換言すれば電子密度を平均化すると弱くなり, 両側の電子密度の差を大にすると強くなると要約した。

例えば上の染料に於てフェニル核に NO₂ が導入されたものは CH₃ 等の陽性基が導入されたものに比べて日光に対して弱くなるという Kienle²⁷⁾ らの実験結果を説明することができる。又同様に Atherton^{11, 12)} らの実験結果をも説明し得る。但しここでは基質の差を考慮しない。

(2) 物理的構造 Bean 及び Rowe⁶⁾ によれば纖維素纖維に不溶性アゾ染料を用いた場合, ソーピング又はスチーミング処理によつて結晶の生長を惹きおこすと日光堅牢度が著しく向上する。

ナイロンに建染染料を使用した場合, 纖維素系纖維に

使用した場合よりも日光堅牢度が著しく低下することが知られている。これはナイロン上では染料の粒子径が小さいため¹⁰⁾, 従つて堅牢度を向上させる手段としてナイロン纖維を膨潤させて粒子の生長を可能にする手段が考えられる¹⁾。

後述するように Chipalkatti¹²⁾ らは基質のちがいに基づく日光堅牢度のちがいをしらべ, 化学的及び物理的原因を考えた。前者は基質が褪色反応に関与する場合で, 後者は染料の物理的状態が褪色反応に影響する場合である。Baxter ら⁵⁾は染料濃度と日光堅牢度との間の関係を定量的にしらべ, 基質上での染料の物理的状態について, 染料濃度増大に伴う粒子成長の様子を示す理論模型を仮定して解析した。先ず褪色速度(褪色により10%濃度減少を起すまでの時間 t_F)と染料濃度(曝光前の濃度 C_0)との関係を示す“CFO”(Characteristic Fading Order)曲線(第3図)を描いてしらべた。正規の

第3図

光化学法則に従うとすれば低濃度では横軸に平行し濃度増大と共に徐々に上昇する曲線を描くはずであるが, 多くの実験結果はコロジオン膜中に染料(メロシアン)が分子状に分散して固溶体をしている場合以外は正の傾きを持つ直線となつた。このことは染料が基質中で独立した粒子又は集合体として分布していると考えることによつて説明される。そこで纖維上の染料の光褪色は染料と空気との界面近くで起り, 染料の表面積/重量の比(S/W)が褪色の律速因子であると考え次の理論模型を想定した。

a) 等粒度分布系 第4-A図に相当し S/W は一定で或る一定割合の染料が褪色するに要する時間も一定, 従つて一次反応で CFO 曲線は水平の直線となる(第3-a図)。

b) 一定粒子数分布系 第4-B図に相当し粒子の形が変わらずに濃度増大と共に粒子は同一形で大きくなる。表面積は染料の重量の2/3乗に比例して増加し CFO 曲線は方向係数0.12の直線となる(第3-b図)。このA及びBの系は二つの極限の形態で更に照射光の方向によつて次の模型が考えられる。

第 4 図

c) 非対称成長粒子系 第4-C図に相当し全染料濃度の増加と共に各粒子は一方方向にのみ成長し、酸素、水蒸気は大きさを増さない粒子の側面(第4-C図中→方向)にのみ接触し従つて濃度が増加しても褪色する染料の全量是不変である。この場合は零次反応で CFO 曲線は方向係数 1.4 である(第3-c図)。

第3図の p, q_1 を与える系に化学変化を与えないで染料粒子の聚合度を増すような処理を行つたとすると S/W は減少し、各濃度に於ける日光堅牢度は増大する。従つて CFO 曲線は一般に上方に移行し方向係数は①減少②増大③不変の各場合をとる。①は高濃度範囲で粒子の大きさが或る限界に達する場合②は濃度増大に従つて急激に聚合が容易になる場合③は濃度の如何を問わず聚合の傾向が齊一である場合である。これらの理論模型を実験によつて直接的、間接的に確めた。

カチオン性固着剤処理と防黴処理とは繊維上の直接染料の日光堅牢度を低下させることが知られている。後者については染料、繊維、ホルマリン(例えば)の間に化学反応がおこるためとも考えられるが CFO 曲線によれば、物理的に樹脂によつて孔が充填されて聚合体の粒子の大きさを小さくすると解することもできる。固着剤処理は染料の結晶成長の阻害によるものと考えられる。

增量絹に於ける日光堅牢度が未增量絹に比べて低下することは基質が多孔質な程、粒子は大きくなり得て日光に対する堅牢性を増すことを示すものである。直接染料のビスコース織物上の日光堅牢度が木綿に於けるよりも一般によいこと⁽¹⁰⁾も基質の多孔性から説明されよう。

(3) 基質の種類、状態 同一染料を用いた染色物の日光堅牢度が繊維基質の相異によつて著しく異なる例がいくつか知られている。Bancroft 及び Ackerman⁽¹¹⁾によれば染料を一定とした場合、基質に対する親和力が大きい程その日光堅牢度は大きくなるのは親和力が大きい程化学ポテンシャルが減少するためである。これを解するに基質との結合が強固である程、励起エネルギーの基質への遷移消費が行われ易く染料自体は安定な基底状態に戻り易いことが考えられる。

Chipalkatti ら⁽¹²⁾は簡単なフェニルアゾナフタリン染料を用いて、陽極化したアルミニウム、アスベスト、セルロース(木綿、紙、粉末)、コロジオン、ゼラチン、メチルエチルセルロース、ナイロン、ポリグリシン、絹、羊毛、タイル、CMC 膜、ポリメチルメタアクリレート膜、ポリビニールアルコール膜等の基質に染色し又は染料を保持させてそれぞれの場合について相対褪色速度(Relative Fading Rate)を Hammett の σ 値で比較し基質の及ぼす影響を検討した。結果を要約すれば、基質は蛋白系と非蛋白系とに分類され各々について相対褪色速度— σ 値の直線関係がそれぞれ正負逆の方向係数をとる。例えば第5図参照。このことは両基質上の褪色反応機構のちがいを予想させる。又絶対値の大小は基質上の染料の聚合状態のちがいに基づくものと考えられる。

第 5 図

非蛋白系基質は褪色反応に化学的に何等関与せず単にその多孔度のちがいがだけ影響する(既述)。蛋白系基質の場合は直線の傾きの符号が変わるだけでなく一般に非蛋白の場合よりも褪色がおそいことが知られる。符号のちがいは基質が褪色反応に与ると考えないと説明し得ない。そしてこの場合は蛋白系基質中のヒスチジン、チロシンによる還元作用と考えるのが妥当であろう。

IV. む す び

上述のようないろいろな報告から、空気に曝された状態での染料の光褪色には一般に光酸化が原因となつており、アゾ染料については $-N=N-$ 結合の破壊を伴うことが確からしく思われるが、褪色の全機構を明確に説明するまでには至らない。染料の物理的構造、基質が堅牢性に及ぼす影響については確証を伴つた実験の裏付けが更に必要であろう。

尚終りに本稿を書くにあたり、関戸助教授の有益な助言を多く頂いたことを深く感謝申し上げる。

文 献

- 1) Atherton, Peters : *J. Soc. Dyers & Colourists* **68**, 64 (1952)
- 2) Atherton, Seltzer : *ibid.* **65**, 629 (1949)
- 3) Bamford, Dewar : *ibid.* **65**, 674 (1949)
- 4) Bancroft, Ackerman : *Proc. Nat. Acad. Sci.* **18**, 147 (1932) ; *J. Phys. Chem.* **36**, 780 (1932)
- 5) Baxter et al : *J. Soc. Dyers & Colourists* **71**, 213 (1955)
- 6) Bean, Rowe : *ibid.* **45**, 67 (1929)
- 7) Bogoslovskii et al : *J. Appl. Chem. U.S.S.R.* **26**, 399 (1953) ; *C.A.* **48**, 13223 (1954)
- 8) Blaisdell : *J. Soc. Dyers & Colourists* **65**, 618 (1949)
- 9) Bolis : *Rev. gén. mat. color.* **12**, 289 (1908)
- 10) Bowen : *J. Soc. Dyers & Colourists* **65**, 613 (1949)
- 11) Breare : *ibid.* **65**, 693 (1949)
- 12) Chipalkatti et al : *ibid.* **70**, 487 (1954)
- 13) Cooper, Hawkins : *J. Soc. Dyers & Colourists* **65**, 586 (1949)
- 14) Couper : *Textile Res. J.* **21**, 720 (1951)
- 15) Desai, Giles : *J. Soc. Dyers & Colourists* **65**, 639 (1949)
- 16) Douglas : *ibid.* **67**, 133 (1951)
- 17) Dickey et al : *Ind. Eng. Chem.* **45**, 1730 (1953)
- 18) Eaton et al : *J. Soc. Dyers & Colourists* **68**, 394 (1952)
- 19) Gebhard : *ibid.* **25**, 305 (1909)
- 20) Gebhard : *ibid.* **34**, 74 (1918)
- 21) Gillet, Giot : *Compt. rend.* **176**, 1402, 1558, 1894 (1923)
- 22) Haller, Ziersch : *Melliand Textilber.* **10**, 951 (1929) ; *Z. angew. Chem.* **43**, 209 (1930)
- 23) Hammett : "Physical Organic Chemistry" (1940) p.188
- 24) Harrison : *J. Soc. Dyers & Colourists* **28**, 225 (1912)
- 25) Hibbert : *ibid.* **43**, 292 (1927)
- 26) Kautsky et al : *Ber.* **66 B**, 1588 (1933)
- 27) Kienle et al : *J. Phys. Chem.* **50**, 363 (1946)
- 28) 小池 (中译) : 日本學術振興会 116 委員会業績報告 [2], **4**, 64 (1951)
- 29) 小池 : 有合化 **12**, 254 (1954)
- 30) Landolt : *J. Soc. Dyers & Colourists*, **65**, 659 (1949)
- 31) Lead : *ibid.* **65**, 723 (1949)
- 32) Livingston : *ibid.* **65**, 781 (1949)
- 33) Meuly : *Helv. Chim. Acta* **6**, 931 (1923)
- 34) Morton : *J. Soc. Dyers & Colourists* **65**, 597 (1949)
- 35) Niederhauser : *Bull. inst. textile France*, No.20, 47 (1950) ; *C.A.* **46**, 1260 (1952)
- 36) Nordhammer, Gralén : *J. Soc. Dyers & Colourists* **65**, 741 (1949)
- 37) 小方 : "物理有機化学解説" (昭 22) p.179
- 38) Schaeffer : *Melliand Textilber.* **32**, 617 (1951)
- 39) Scharwin, Pakschwer : *Z. angew. Chem.* **40**, 1008 (1927)
- 40) 関戸 : 有合化 **14**, 228 (1956)
- 41) Speiser : *Am. Dyestuff Reprtr.* **41**, 349 (1952)
- 42) Toussaint, Zuber : *Bull. inst. textil France* No.12, 29 (1949) ; *C.A.* **44**, 11099 (1950)
- 43) Vickerstaff, Tough : *J. Soc. Dyers & Colourists* **65**, 606 (1949)
- 44) 吉田 : 化学 **9**, 130 (1954)

50 年式典晩餐会における諸名氏 (26, July, 1906)

1. Dr. Leo Baekeland *American Delegate*
2. Rt. Hon. Lord Kelvin. O.M., G.C.V.O.
3. Geheimrath Professor Dr. Emil Fischer *President German Chemical Society*
4. Sir William Henry Perkin. PH.D., F.R.S.
5. Professor R. MELDOLA, F.R.S. *President of the Chemical Society.*
6. H.S.H. Prinz Wilhelm zu Stolberg Wernigrode *Representing the German Embassy.*
7. Hofrath Dr. Heinrich Caro
8. General the Hon. R.J. Wynne *Consul-General of the United States*
9. Rt. Hon. Lord Rayleigh, O.M. *President of the Royal Society.*
10. Professor Dr. Cari Duisberg
11. Sir Henry E. Roscoe, F.R.S.
12. E. Bevan. Eso.
13. Professor Dr. G. Schultz
14. Dr. E.F. Armstrong
15. Professor Henry E. Armstrong. F.R.S.
16. Dr. J.C. Cain. *Assist. Hon. Sec.*
17. Dr. J.F. Thorpe
18. Sir William Ramsay, K.C.B., F.R.S. *Foreing Secretary Chemical Society.*
19. Sir James Dewar. F.R.S.