

Hermann W. Vogel と増感色素の発見

パンクロ乾板への道

中 崎 昌 雄

はじめに

1. 写真感光材の色感光性と色感覚のずれ
2. Vogel ベルリン「実業学校」入学 (1852 年)
3. 色素化学工業の始まりと有機化合物構造論 (1856 - 1865 年)
4. Vogel 「増感色素」発見 (1873 年) ころのベルリン「実業学校」
5. 「増感色素」第 1 報 (ベルリン, 1873 年 10 月)
6. Vogel 実験結果に対する反論 (1874 年 3 月 - 7 月)
7. 「増感色素」詳報 (ベルリン, 1874 年 8 月)
8. Vogel 「シアニン」(1875 年) と Waterhouse 「エオシン」(1876 年)
9. Vogel 「アザリン」(1884 年) - パンクロ乾板への道

おわりに

付 録

Vogel 「増感色素」(第 1 報) (翻訳)

「化学的に作用がないと言われる色素に支配される
臭化銀の感光性について」(1873 年)

はじめに

Daguerre の「銀板写真」、Talbot の「光写生」(photogenic drawing) が 1839 年に発表されたとき、人びとはこの「自然の鉛筆」が描き出す画像の精緻さに驚嘆すると同時に、それが単なる白黒のスケッチであるのに失望した。

これには自然を飾っている豊麗な色彩が全く欠けていたのである。

しかし当時は一般人はもとより、科学者までが「カラー写真」の時代がすぐ来るに違いないと、この点に関しては不思議と楽天的であった。現在のようなカラー写真の大衆化時代が来るまでに、100 年以上もかかるうとは誰も思わなかったのである。

現在の様式のカラー写真が一般化するまでに、われわれに親しかった天然色と言えは三色刷りによるカラー印刷であろう。いずれにしても、これらカラー印刷、カラー写真が実現されるためには、始めに選択する三原色の比較的狭いスペクトル幅の範囲だけに感光する感光材の開発が不可欠である。これを可能にする要因の最大の物が色増感効果の発見である。

増感色素を用いることによるこの現象の発見は1873年 Hermann W. Vogel (1834-1898) によってなされた。

このように色増感現象の発見は写真発達史の中で重要な位置を占めている。それにもかかわらず増感色素発見の経緯に関する項が、従来の写真史の本の中に占めるスペースは極端に小さいのが実状である。たとえば全599ページにもおよぶ大冊 Gernsheim 「The History of Photography」 (1969) は僅か1ページしかこの説明に割いていない⁽¹⁾。

この現象が一般の人には馴染みの少ない化学的なものであって、その理解には色素の化学構造式などの化学知識が要求されると言うのが主な原因であろう。

幸いなことに私の写真史小論は「化学史からみた」を標榜している。構造式などを加えた多少は専門にわたる以下の私の解説も、この理由からその存在が許されるであろう。本当を言えばこれら専門的方向を省略したために、かえって従来の写真史のこの部分が分かり難くなっていたとも考えられるのである。

1. 写真感光材の色感光性と色感覚のずれ

われわれ人間は黄色とか赤色を明るく感じ、反対に青色とか紺色を暗く感じる。おそらく人類が太古から慣れ親しんで来た暖かい焚火の炎の色などに関係があるのであろう。ところが Daguerre のヨウ化銀を感光材とする銀板や、Talbot の塩化銀感光紙はともに紫、青の色光に強く感じるが、赤や黄の色光にはほとんど感光しない。だからこれらを陽画にすると紫、青の領域は明るく写り、赤、黄の色彩のところは暗く写った画像を与えることになる。われわれの眼に暖かく明るく感じられるリンゴやオレンジが、冷たくて暗い感じに写るのであるから人間の感覚と反対である。このような画像が奇異な感じを与えるのは否めない。

ハロゲン化銀のいろんな色光に対する感光性の差異は、写真発明より60年も前に Carl W. Scheele (1727-1786) がすでに発見していた⁽²⁾。

「Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer」(空気と火について化学的研究)(1777)

この本の第66章にこの実験が記載されている。窓にプリズムをおいて、太陽光スペクトルを地面に投射させる。ここに塩化銀粉末を撒いた紙をおくと、紫色のところは最も早く黒くなった。フロジストン学派の Scheele はこれを紫色光は粒子が細かくて、赤色光より多くのフロジストンを含むからだとして解釈した。

これをより詳しく研究したのが Jean Senebier (1742-1809) である。

「Memoires physico-chimiques sur l'influence de la lumière solaire pour modifier les être des trois régnes de la nature」(自然の3界に存在する諸物に与える太陽光の影響の物理化学的研究)(1782)

この中の報告によると青、紫色は塩化銀紙を15秒そこそこで黒くするのに、黄、橙色では数分を要すると言う。しかも青、紫色のように完全に黒くはならないのである。

ドイツ人 W. Ritter (1776-1810) はこの現象を利用して紫外線の存在を証明した。白紙の上に新しく沈殿させた塩化銀を塗って検べると太陽光スペクトルの紫より外の領域でも黒化が見られたのである。Ritter はこれを1801年に発表した。イギリスの W. H. Wollaston (1776-1828) も独自に同じ発見をしていたが発表は1802年になった。Wedgwood-Davy が彼等の写真研究を発表したのと同じ年である⁽³⁾。Wollaston の報告には Wedgwood-Davy の仕事は引用されていないが、同じロンドンの研究者仲間であるから、おそらく Davy からでもその研究を聞いて参考にしたのであろう。

赤外線の方は天王星発見(1781)で有名な William Herschel (1738-1822) によって1年前にその存在が確かめられていた(1800)。彼はそれを検出するのに温度計液柱の上昇を利用した。

Daguerre 銀板写真の完成までには、これらから40年もの歳月を必要としたのである。さてハロゲン化銀感光材の色光に対する感光性と人間の色感覚の差から生じる不都合さは、銀板写真発表の当時からすでに Dague-

reによっても指摘されていた。たとえばパリ週刊誌「Gazette de France」1839年1月6日号(日)に載った。H. Gaucheraud記者のスクープ記事の中にそれがある⁽⁴⁾。

物理学者 Arago の肝入りで銀板写真特許をフランス政府が買上げて、その見返りとして Daguerre と Isidore Niépce に年給を支給しようという事になったのが1838年暮のことである。それにはまず科学学士院の同意を取りつけるのが先決である。この説明が1839年1月7日に行なわれることになっていた。7日は月曜日で科学学士院例会の日である。説明は Arago がすることになっていたが、この内容が事前に漏れて1日前の6日のスクープ記事となった。ただこのスクープ記事と科学学士院紀要(Compt. rend.)に記録されている Arago 講演を比較すると、その間にかなりの差があるのに気が付く。スクープ記事の方がより技術的で、実際に撮影を行なった人間でないと気付かないような細部にわたる記載を含んでいる。おそらく Daguerre が宣伝効果を狙って直接に Gaucheraud 記者に流した物だろうと推定される根拠がここにもある。

その1つがヨウ化銀銀板の色感光性の特徴である。

「樹木はちゃんと写るのだが、その色が邪魔をして太陽光はこれを建物や緑以外の色をしている物と同じ速さで写さない。このため風景を撮るのは難しい。樹木とか緑色のものはちゃんと写せても、緑色でない全てのものは同じ露出ではそうは行かないのである。こうして建物がうまく行くと樹木は写らないし、樹木がうまく撮れると建物の方は行き過ぎてしまう。」

銀板は緑色に感度が低いから、これを撮るのには建物などの時より長い露出を必要とする。こうして樹木に適正な露出では建物に過度となり、建物に適正な露出では樹木は写らなくなってしまう。だが残念ながらこのスクープ記事から銀板写真の手法について分かるのは「Daguerre氏が用いたのは紙ではない。彼は磨いた金属板(plaques de métal poli)を利用する」という情報だけである。

「Gazette de France」1月6日号のスクープ記事がイギリスで紹介されたのはロンドン週刊誌「Literary Gazette」1月12日号(土)が最初である。5年も前から写真研究をしていた Talbot は驚いたに相違ない。彼

が自分の成果を正式に発表したのは1月31日(木)王立学会例会である。ただ彼もこの報告の中で自分の手法の具体的内容について触れるところが全くない。「感光紙」(sensitive paper)とあるからDaguerreの金属板と違って紙を支材にするだろうと分かる程度である。この報告の「§7. ガラス絵 (Paintings on Glass)」に次のようにある⁽⁵⁾。

「ガラス絵の絵具は真黄色とか赤色ではいけない。紫色光だけが有効なのだが、これらの色はこの紫色光を遮ってしまうからである。」

ガラス絵はガラス板の上に油絵具で描いた絵で、この下に感光紙をおいて太陽直接光による密着焼き付けで複写したのである。

Talbotの友人John Herschel (1792-1871)は写真騒動の前年1838年4月に4年間滞在していた希望峰から帰って来ていたが、Talbotと同じように1839年正月そろそろのパリからの報道に接してすぐに研究を開始した。Herschelは20年も前の1819年にハイポ(チオ硫酸ナトリウム)を発見し、その水溶液がハロゲン化銀を「水が砂糖を溶かすように」溶かすことを報告していたのである⁽⁶⁾。だから写真術に対するこの応用を思いついて当然である。彼の写真研究はTalbotの発表より2ヵ月遅れて3月14日王立学会で発表された⁽⁷⁾。この中でHerschelは塩化銀感光紙を用いる自分の手法をかなり具体的に報告している。たとえばハイポ、黄血塩、ヨウ化カリウムによる定着などである。とくに硝酸銀紙の色光に対する感光紙について詳しい。Herschelが使用したのは各種の色ガラスで、この下に硝酸銀感光紙をおいて密着焼き付けして色効果を検べた。そしてこの方面を詳しく研究するためにはFraunhofer回折格子による太陽スペクトルの各色光の黒化作用を調べるのが良いと示唆している。

この3月14日の発表はHerschelが要請して王立学会「報文集」(Transactions)への掲載を取り下げたから、その要旨だけが「紀要」(Proceedings)に発表された。この年の「英国科学振興会」は8月バーミンガム市で開催され、TalbotもHerschelもここで自分たちの写真研究を発表した。このときの報告が便船「British Queen」号で紐育に運ばれ、Herschelらの仕事のことを知ったDraperは早速「Phil. Mag.」誌に手紙を書いた⁽⁸⁾。この1839年11月28日付手紙は「Phil. Mag.」誌翌年(1840)2月号に載せられた。John William Draper (1811-1882)は紐育市立大学化学教授

で、3年も前の1837年から太陽光の塩化銀紙に対する光化学反応を研究していた。この研究で彼はいろいろな着色溶液を通過させた太陽光を感光紙にあててみた。たとえば硫酸銅-アンモニア水、重クロム酸カリウム、塩化鉄、塩化金、塩化白金水溶液などである。

硫酸銅-アンモニア水を通った青色光は、ほとんど熱がないのに感光紙をすぐに真黒にする。ところが重クロム酸カリウム水溶液を通った黄色光は、熱くて非常に明るいのにほとんど黒化作用を示さなかった。

このDraperの報告が印刷されているころHerschelの方は、1840年2月20日王立学会例会であとで有名になる「大論文」を発表していた⁽⁹⁾。

この報告の多岐にわたる内容については私が中京大学「教養論叢」に書いた小論を見てもらうことにして、ここでは彼の言う「太陽スペクトルの化学分析」(chemical analysis of the solar spectrum)の部分だけ紹介するに止めよう。Herschelは友人のBabbageと1824年大陸旅行をしたが、このときミュンヘンでFraunhoferから美事なプリズムをもらった。このプリズムで太陽光を分散し、そのスペクトルを大型色消レンズで集めて塩化銀感光紙の上に投射した。絞ると暗くなるという理由からであろうスリットは使用しなかった。このとき感光紙上の太陽像は直径6mmで可視部スペクトルの長さは46mmであった。最初の実験で彼は感光紙の上に太陽スペクトルがほぼ天然色に近く再現されるのを発見して驚いた。

スペクトルの橙黄色のところは煉瓦色、緑色のところが暗緑、青緑色のところがくすんだ青などとなったのである。ただ黄色のところだけは不明瞭な緑がかかった赤になった。この結果をTalbotに知らせたが、この手紙の中でHerschelは天然色写真の将来について楽観的である⁽¹⁰⁾。

「天然色写真 (coloured photographs) の課題を解くのに大いに明るい希望が持てます。」「虹のように微かなのですが、それでも間違いなくスペクトルの可視全領域で色対色の対応が見られます。」

これに対してTalbotの方は懐疑的である⁽¹¹⁾。定着されてないうえに、黄色が全く再現されていないではないか。Herschelはこの装置を使って赤色光より外にある写真感光性の極赤色光 (extreme red) の存在を指摘したり、いわゆる「Herschel効果」を発見したりした。

一方「ダゲレオタイプ教本」を入手したDraperはあとで電信機発明で

有名になる同僚 Samuel Morse (1791–1872) などと共に 1839 年暮から 1840 年にかけて肖像写真撮影の研究をした。1840 年 3 月 31 日付で「Phil. Mag.」誌編集者に送った手紙には露出 20–40 秒で成功したとある⁽¹²⁾。そして 7 月になると Herschel に自分の姉 Dorothy を撮った銀板写真を送った。空に少し雲があったが露出は 65 秒でよかった。この写真が「現存する世界最古の肖像写真」となる運命にある⁽⁸⁾。このような Draper の肖像写真撮影に関する研究成果は同じ年 1840 年「Phil. Mag.」誌 9 月号に掲載された⁽¹³⁾。

次ぎの年に Draper はもとの太陽スペクトルの化学作用の仕事にもどり、その結果を「Phil. Mag.」誌 1841 年 9 月号に発表した。この中で彼は次ぎのように言う⁽¹⁴⁾。

「光線による化学作用は感光材によって、これらの光線が吸収されることによって起こるのである。」(the chemical action produced by the rays of light depends upon the absorption of those rays by sensitive bodies)

Draper は知らなかったのであるが、同じことはすでに 14 年も前にドイツ人 T. F. von Grothhus (1785–1822) によって提唱されていた。37 歳で自殺した多才なこの科学者は 1817 年に次ぎのように発表している⁽¹⁵⁾。

「吸収された光線だけが化学変化を引き起こすのに役立つのである。」(nur die absorbierten Lichtstrahlen für die Hervorbringung einer chemischen Veränderung wirksam seinen)

1840 年「大論文」に続く Herschel 写真研究第 3 報は 1842 年 6 月 16 日王立学会で読まれた⁽¹⁶⁾。

「植物色素に対する太陽スペクトルの作用と新しい写真処方について。」あとの方の「新しい写真処方」というのは、鉄塩を使った「青写真」のことである。前半の植物色素に対する太陽スペクトルの作用の研究は、おそらく天然色写真への利用を頭に入れた物であろう。しかし実際は植物色素の光退色には時間がかかり過ぎて実用的にはならなかった。退色する植物色素の色と、その作用のある太陽スペクトル色光との関係について Herschel は Grothhus, Draper と同じ結論を得ている。

「ある植物色素の分解に効果的な光線は、その分解される色に対して補

色的な (complementary) 光線である。」(the rays which are effective in the destruction of any given vegetable colour are those which by their union produce a tint complementary to the colour destroyed)

残念なことに、ここでも Herschel は Draper と同じように Grotthus の業績を引用していない。

同じ年、1842年9月26日 Draper は「Phil. Mag.」編集者に手紙を書いた⁽¹⁷⁾。この夏、彼は南部の Virginia 州に旅行し、ここの強烈な太陽光を用いて太陽スペクトルの銀板写真を撮るのに成功した。この銀板写真を同封するから Herschel 卿に届けてほしいと要請している。この2ページほどの短い手紙は11月号に掲載された。Herschel がこれを検べた報告が次の年、1843年「Phil. Mag.」3月号に掲載された⁽¹⁸⁾。銀板その物の大きさ 7.6×8.9 cm, 全スペクトルの長さ 8.4 cm, 幅は 0.2 cm であった。Draper の実験装置については記載がないから分からないが、おそらく例のようにスリットは使っていないのであろう。だから幅 0.2 cm というのは太陽像の直径であろう。このスペクトル写真の図は銅版画で付録として巻末に出ているが、波長との関係がよくわからない。もちろん陽画であるから感光性の大きな領域は白く出ている。この太陽スペクトル銀板写真は現在ロンドン「科学博物館」に「perfect condition」で保存されていると言う。

初期の感光材のこのような「色盲」は1850年代のコロジオン湿板期に入っても続いた。感光材の色盲という欠点をもっとも痛切に感じられたのはカラー写真の研究においてである。光の電磁波説で有名な Clerk Maxwell (1831–1879) は1861年5月17日王立研究所で光感覚についての Young-Helmholz 説を実証するための公開実験を行なった⁽¹⁹⁾。

それが余り完全な成功とは言えなかったので、その原因について次のように弁解している。

「これらを重ねると色彩のある画像を見ることができた。もし赤と緑とが青と同じように完全に写されたら、リボンの忠実なカラー映像を与えたことであろう。将来これらの屈折率の小さな光線(中崎注:赤,緑色)に対するもっと感度の良い写真感光材が発見されたら、着色物の色再現は大いに改善されるであろう。」

Young-Helmholz 説によると人間の色感覚は赤, 緑, 紫 (blue-violet) なる 3 原色に対する感覚の総合である。それなら天然の色彩をこれらの 3 原色に分解して撮影してから, 白色のスクリーンの上にこれらを重ねて投射したら元の色彩が再現されるはずである。Maxwell は写真家 Thomas Sutton (1819-1875)⁽²⁰⁾ に頼んでこの 3 原色に対応する 3 種の金属塩水溶液を通して派手な縞模様の色リボンを撮影してもらった⁽²¹⁾。この時代のことであるからヨウ化銀コロジオン湿板であるのは間違いない。これから陽画のスライドを作った。もちろん白黒である。実演のときにはこれらのスライドの映像にそれぞれの金属塩水溶液をとおして色を与えてから, これを白色スクリーンの上に重ねて投射して見せた。その結果が余り満足のゆく物でなかったのが上の弁解となった。Sutton の言うところによると Maxwell も実験の成功に自信がなくて, 別にもう 1 枚黄色フィルターで撮影した物を用意したそうである。

天然色写真 (カラー写真) の成功のためには Vogel による色増感現象の発見が不可欠であるのを, この Maxwell の言葉は象徴的に物語るものと言えよう。

2. Vogel ベルリン「実業学校」入学 (1852 年)

Maxwell の公開実験のころにはすでに光化学反応に関する Grotthus-Draper-Herschel 原理が実験的な確認を得ていたのであるから, この時期に誰かがこの原理を応用して次ぎのような実験を試みたとしても不思議ではなかったのである。この原理によると赤色光に感光させるためには, 感光材に赤色光を吸収する能力を与えればよい。そのためには感光材を青色の色素で染めたらよいだろう。そもそも青色色素が青く見えるのは補色である赤色光を吸収するからである。Vogel がこの事に気付くまでには, Maxwell 公開実験からでも 10 年以上の歳月が経っていた。

化学者 Vogel がこの現象発見の糸口を掴んだのは偶然の機会からである。彼がこれを発展しいわゆる「色素増感」(Farben-sensibilisierung) 原理を確立するまでには数多くの化学実験を必要とした。このような実験はもはや素人では無理である。かつての写真術開拓者のほとんど全て, Niépce, Daguerre, Talbot, Herschel などは化学実験に関して素人であ

った。しかし写真術をさらに開拓するには化学や化学実験について正規の訓練を受けた化学者を必要とする時代になってきた。

Talbot や Herschel の時代、化学を志す若者には薬局で徒弟修行をするか、頼んで有名化学者の個人研究室に入門させてもらう以外の道は開けていなかった。この閉塞状況に突破口を開いたのが Justus Liebig (1803–1873) である⁽²²⁾。

彼が 22 歳 6 ヶ月の若さでギーセン大学化学正教授に任用されたのが 1825 年 5 月である。Liebig はあとで全ヨーロッパの模範になる化学実験室をこの大学に創設し、化学実験とくに有機化学実験を組織的に指導する体制を作り上げるのに成功した。やがて Liebig の弟子たちがドイツ各地の大学で同じような化学教育を始めた。そして Vogel がベルリン「実業学校」(Gewerbe-Akademie) で本格的に写真研究を始めたころにはベルリンがドイツにおける実験有機化学研究の中心的地位を占めていた。ベルリン大学では 20 年間のイギリス滞在を切り上げて帰国した A. W. Hofmann (1818–1892) が 1865 年 2 月から有機化学を講じていた。また Kloster 街「実業学校」ではその 5 年も前から Adolf von Baeyer (1835–1917)⁽²³⁾ が精力的な研究活動を開始していた。ドイツ化学会は 1867 年 11 月 Hofmann の肝入りで創立された。工業新興国ドイツが化学工業の分野で世界に覇をとる日はもうそこまで来ている。

写真術開拓の分野でも、それは素人写真家の手を離れて、大学で正規の化学教育を受けた化学者の手に委ねられる時代になった。「色素増感」がこの時期に化学者 Vogel によってベルリン「実業学校」で発見されたのは、このような時代の推移を反映したものと言えよう。

次ぎに Vogel が 1873 年にこの発見をするまでの彼の経歴を、この時期のドイツにおける化学研究発展の動向と重ね合わせて展望することにしよう。Vogel 追悼記には彼が 1898 年 12 月 17 日ベルリン市で死亡した次ぎの年、1899 年 1 月 17 日ウィーン写真学会で Josef Maria Eder (1855–1944) が行なった物がある⁽²⁴⁾。Eder はながく増感色素の研究をしていて Vogel と親交があった。またベルリン「工科大学」(Technische Hochschule) での Vogel の後継者である Erich Stenger (1878–1957) の「写真史」(1939) もかなりのページを Vogel の経歴に割いている⁽²⁵⁾。しかし、

もっとも詳しいのは大冊 Eder 「Geschichte」 (第4版, 1932) にある物であろう⁽²⁶⁾。以下の紹介は主としてこれによる事にする。

Vogel は 1834 年 5 月 26 日東ドイツ低 Lausitz 地方 (Niederlausitz, エルベ河とシュプレー河の間の地方) の小さな町 Dobrilugk の雑貨商の息子として生まれた。14 歳で初等教育を終えてから, 家業を継がせようとする父の意向に従って, 1849 年しばらくの間ベルリンへ見習に行った。そのあと, あるイタリア人の世話で近くの町 Torgau でドアボーイのような事をした。もともと Vogel は学問好きで自然科学系の学校に入ることを願っていたが父親に反対され, 機械工になりたいという志望も許されず, ついに外国航路のボーイに雇われることになった。ところがこの件は Vogel の突然の発病で取止めになった。これは彼にとって幸運だった。あとでこの船の乗組員のほとんどが黄熱に感染して死亡したからである。

このあとも Vogel は上級学校への進学を諦めず独学を続けたが, 仲に立つ人があって父親を説得してくれてフランクフルト (オーデル河畔) 「実業学校」 (Gewerbeschule) に入学できることになった。このときの試験成績が良かったのでプロシヤ政府から奨学金が出て, これでベルリン「実業学校」へ進学することにした。ベルリンに着いたのが 18 歳のとき 1852 年 5 月 2 日である。

ここでは化学と物理学を専攻したが, それ以外にも自然科学の広い分野に興味をもって勉強した。卒業研究の出来がよくて, この結果はあとで物理学専門雑誌 Poggendorff 「Annalen der Physik und Chemie」に掲載された⁽²⁷⁾。

卒業してからしばらく製糖工場に勤めたが, 1858 年からはベルリン大学教授 C. F. Rammelsberg (1813–1899)⁽²⁸⁾, H. W. Dove (1803–1879)⁽²⁹⁾ の助手として仕事をした。ベルリン大学では Rammelsberg が無機分析と鉱物学, Dove が物理学を教えたが, 2 人とも「実業学校」での授業をもっていた。あとで Kekulé と有機化合物構造論で優先権を争うことになるスコットランド人 A. S. Couper (1831–1892)⁽³⁰⁾ もパリの Wurtz 研究室に移るまえ, 1854 年から 1856 年夏までベルリン大学に在籍していて, この Rammelsberg の講義を聴いている。Couper と Vogel は齢もそう違わない。この 2 人の若者たちは同じころベルリン大学の化学教室で勉強してい

たのであるから、あるいは同じ化学講義室で顔を合わせる事があったのかも知れない。

Vogelはこのあと2年ほどでベルリン大学鉱物博物館に移り、ここで鉱物学者 Gustav Rose (1798–1873)⁽³¹⁾ の助手を勤めることになった⁽⁶⁶⁾。これは1864年まで続いた。Gustavは「Rose ルツボ」で知られる同じベルリン大学教授分析化学者 Heinrich Rose (1798–1864)⁽³²⁾ の弟であり、1829年には von Humboldt 探検隊に加わってウラル、アルタイ地方へ調査旅行に行ったこともある。Vogelが写真研究を始めたのはこの鉱物博物館での仕事が動機になっている。Roseに命ぜられた隕石切片の顕微鏡拡大図を描くのに写真撮影を利用したからである⁽³³⁾。

1863年に彼が「Ann. Physik」誌に発表した長文の報告は1864年(30歳)に Erlangen 大学に提出されて学位論文となった⁽³⁴⁾。

「塩化銀、臭化銀およびヨウ化銀の光化学反応と写真の理論」(Ueber das Verhalten des Chlorsilbers, Bromsilbers und Jodsilbers in Licht und die Theorie der Photographie)

学位論文の提出がこの時代として少し遅いのは Vogel が「Gymnasium」から「Universität」という正規の学歴を辿らなかったのに関係があるのだろう。また、これは単なる推測であるが、あとで有名になった彼の「論争好き」もこんなコンプレックスに由来するのかも知れない。

Vogelはこれより先の1863年に自分が音頭をとって「ベルリン写真協会」(Photographische Verein zu Berlin)を創設し、1864年には「写真通信」(Photographische Mitteilungen)を創刊している。同じ1864年には「実業学校」に写真化学講座が新設され、Vogelは新しい実験室と写真スタジオを主宰することになった。

だが彼の色増感現象の発見までには、これからでもほぼ10年の歳月を待たねばならない。そしてこの前後の10数年の間に有機化学構造論は大躍進を遂げ、この基礎の上に合成染料工業という新しい化学工業がドイツを中心に築かれた。

3. 色素化学工業の始まりと有機化合物構造論 (1856–1865年)

合成色素化学工業は18歳になったばかりの W. H. Perkin (1838–

1907) が 1856 年復活祭の休日を利用して自宅の改造実験室で行なった素朴な実験から始まったと考えてよい。Perkin は 15 歳で Hofmann が主宰する「王立化学学校」(Royal College of Chemistry) に入学を許されたが、成績がよかったのですぐに助手としての仕事を委された。「王立化学学校」はすでに Perkin が入学する 8 年前の 1845 年 7 月 29 日に発足していた⁽³⁵⁾。始めは「College of Chemistry」だけだったのを Victoria 女王が許可して 11 月 17 日から「Royal」を付けて呼ばれるようになった。

この新しい学校の設立は Liebig イギリス訪問によってイギリス朝野に湧き起こった「化学熱」に関係がある。Liebig は 1839 年ころから研究の方向を転換して応用化学に関心を持つようになった。1837 年「英国科学振興会」に招かれてした講演から始まると言われている。この方面の彼の研究の 1 つに農芸化学がある。Liebig は肥料の改良にも手をつけていた。彼が 1842 年 2 度目のイギリス訪問をしたときは、まるで凱旋将軍でも迎えるように各地で歓迎された。これらが契機になって従来ほとんど関心が持たれていなかった有機化学研究をイギリスに導入して、これによって農業改革を推進しようという気運が盛り上がってきた。そして地主の貴族たちが中心になって大陸に負けないような新しい化学の研究、教育センターをロンドンに設立しようと熱心に運動をした。これには Victoria 女王の夫、ザクセン出身の Albert 公の後押しもあった。

この新しくできた学校に迎えられたのが Liebig の弟子 Hofmann である。始めは 2 年契約であったが、27 歳で着任した彼がベルリン大学教授として 1865 年帰国するときは 47 歳になっていた。

20 年間もロンドンに居たことになる。

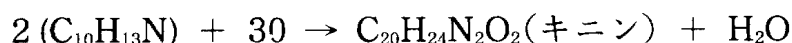
王室からの後援もあって Hofmann はすぐにロンドン社交界の名士となり、1854 年 12 月 18 日-20 日「Talbot-Laroche」写真裁判では Talbot に頼まれて Talbot 側の証人として法廷に立った⁽³⁶⁾。このとき Laroche 側が証人に頼んだのはイギリス人化学者 John Stenhouse (1809-1889) である。Stenhouse が Liebig のところで学んだのは 1837-1839 年であるから Hofmann の時代より少し前になる。Stenhouse は当時ロンドン St. Bartholomew 病院で化学を教えていたが、ここには前年 1853 年から A. Kekulé が助手として勤めていた。

Kekulé の晩年の回想によると、彼が4価炭素原子を中心とする脂肪族有機化合物構造論の構想の芽を得たのは、この当時夜のロンドン乗合馬車最終便の屋上席で見た夢が基になっているという⁽³⁷⁾。

Kekulé はロンドンに2年いて1856年2月からハイデルベルグ大学 Robert Bunsen (1811-1899) のところで私講師 (Privatdozent) にしてもらった。Liebig はすでに Vogel が実業学校に入学した1852年に、27年もいたギーセン大学を辞めてミュンヘン大学に移っていた。

私講師にしてくれたものの Bunsen はこの理屈が多いわりには実験が下手な私講師に実験室を使わせてくれなかった。仕方がないので Kekulé は町の中に私設の実験室を作って、ここで実験を始めた。6歳下の A. Baeyer がカコジールの仕事をするからと言うのでこの実験室に入って来たのはこの時のことである。

1856年 ロンドンにもどって、この年の復活祭に始めた Perkin の実験の話が続けよう。彼の実験目標は野心的な物でキニンの合成である。これについて Hofmann はすでにアリルトルイディン ($C_{10}H_{13}N$) を酸化したらキニン ($C_{20}H_{24}N_2O_2$) ができるかも知れないという意見を発表していた。



Perkin の実験はこの線に沿ったものである。当時のことでキニンはもちろんトルイディンの構造も分かっていないのだから無茶な話である。

しかし、この当時は化学方程式の左右が合いさえすればよいと言うのも合成における指導原理の1つだった。Perkin 自信の表現によると、この方法は「the then popular additive and subtractive method」だったのである⁽³⁸⁾。

実際に重クロム酸カリウムを使って酸化してみると汚い赤褐色沈殿が得られた。この反応に興味を持った Perkin は出発物をもっと単純なアニリンに替えて酸化実験を行なってみた。当時のことであるからトルイディンを不純物に含むアニリンである。これをクロム酸酸化すると、やはり黒い沈殿が得られたが、この中にアルコールに溶ける赤紫色の色素が混っているのを発見した。夏休み中に弟 T. D. Perkin を助手にして少し多量にこの色素を作り、これを染料会社に頼んで試験してもらったところ染料として有望だと言う報告を得た。それで特許を申請し、父親も後援してくれる

ことになって郊外の Greenford Green に工場を作り大規模に生産することにした。10月になってからこの計画を Hofmann に相談したところ、とても大変な事業になるから中止した方がよいとの意見であった。Perkin はこの忠告に従わず学校を辞めて新しい事業に専念することにした。

なにしろ全く初めての経験である。まずアリニンの原料になるベンゼンの確保から始めなければならない。それでも次ぎの年、1857年12月には染料として市場に出せるようになった。始めは大した反響はなかったが、やがてフランスに輸出され「モーブ」(mauve, mauveine) と名前がついてから爆発的な人気となった。一時は同じ重さの白金と同じ価格で取り引きされたと言う。

ただし最初の間はアルコール溶液としてだけ市販された。

1858年 4価炭素原子の鎖状結合概念を中心に据えた Kekulé の画期的な有機化合物構造論が発表されたのが1858年5月19日発刊「Annalen」誌上である⁽³⁰⁾。論文の最後に「Heidelberg, 16 März 1858」とある。同じ内容であるがより明快な A. Couper 「新しい化学理論について」の方は1ヵ月ほど遅れて6月14日フランス科学学士院月曜日例会で Dumas によって読まれた。Couper は先生の Wurtz に早く発表してくれるように頼んでいたのだが、Wurtz がグズグズしていて Kekulé に先を越される結果となった。ただ Kekulé も Couper も現在の半分の原子量 $C=6$, $O=8$ を採用している。当時まだ分子量を知る決め手がなかったため、これが解決されるまでにはこれからでも数年かかる。

Couper はこの年の暮にスコットランドに帰ったが、翌年から精神状態が不安定となり廃人同然になってしまった。Kekulé の方は秋学期からベルギー Ghent 大学正教授に迎えられた。稔り多い9年の始まりである。ここではフランス語で講義をしなければならなかった。Baeyer も Kekulé に従って Ghent に移った。

Peter Griess (1829–1888)⁽³⁹⁾ は Kekulé と同年の29歳であるが、この年の夏 Hofmann の招きで Marburg 大学 H. Kolbe (1818–1884) のところから移りロンドン Hofmann 研究室で仕事をするようになった。Kolbe のところで発見していたジアゾ化合物の化学が、やがて染料化学の中で重要な位置を占めることとなるとは誰も思わなかったに相違ない。

Vogel (24歳) が「実業学校」を出て助手として採用されたのもこの年である。

1859年 この年のもっとも注目すべき業績は Bunsen 「スペクトル分析法」の完成であろう⁽⁴⁰⁾。この分野は30年も前から Talbot, Herschel などが手を付けていたのだが、完成には彼等の手にあまる化学的訓練を必要とした。一方、染料工業の方では Perkin 「モーブ」が評判になり、多くの人びとがこの種の色素合成を試み始めた。たとえば Perkin の工業界入りに反対だった Hofmann までこの分野に参入して来ている。もっともコールタールの中のアニリン(1843)、ベンゼン(1845)を発見したのは Hofmann 自身であり、彼にとってアニリンは「my first love」だった。⁽⁴¹⁾

この方面で新しい色素の合成に成功したのはフランス人 Verguin である。彼は Perkin と同じように粗製のアニリンを出発物として、これを四塩化スズ (SnCl_4) で酸化して、美しい赤色色素「フクシン」(fuchsin, rosaniline, magenta) を得た⁽⁴²⁾。これは Perkin 「モーブ」より鮮麗で収量も良かったから、やがてリヨン市 Rénard 兄弟社から市販されるようになった。このように色素工業が有望だと分かって来たので、訓練された多くのドイツ人化学者が Griess の例にならってイギリスに出稼ぎに行き始めた。H. Caro (1834–1910)⁽⁴³⁾, C. A. Martius (1838–1920) などがその例である。Caro は Vogel と同じ歳で、ベルリン「実業学校」に入学したのも同じ年である。1859年に勤めていた Mülheim の染料工場を辞めて渡英し、マンチェスター市の化学工場 Roberts & Dale に入り、ここで Martius と協力して多くの染料を市場に出した。Caro と Martius は共にあとでドイツ化学工業界の立役者となって活躍する。

1860年 この年の5月には Kekulé と共に Ghent へ行った Baeyer (25歳) が呼びもどされて、Caro や Vogel の母校ベルリン Kloster 街「実業学校」化学正教授として迎えられた。ここには Strassburg 大学に移るまで12年間いた。ここで本格的に始めたのが尿酸とインジゴの研究である。Baeyer は13歳のとき小遣いでインジゴを買い、硝酸で酸化して赤色イサチンを作っていたというから、Baeyer にとってインジゴが「meine erste Liebe」だったのである。この年はまた Karlsruhe 「化学者会議」の年でもある。9月 Kekulé が音頭をとって開催したこの会議での最大の収穫は最

後の日に配布されたイタリア人 S. Cannizzaro (1826–1910) の手になる小冊子「Sunto」(要約)であろう。この中で Cannizzaro は同国人 A. Avogadro (1776–1856) の所説を整然とした形にまとめて提供した⁽⁴⁴⁾。これが契機となって分子量、原子量の概念が明確となり、始めて分子構造解明への道が開けたのである。

1861年 この年の5月の Maxwell 天然色写真公開講演についてはすでに述べた。この年はまた Bunsen, Kirchhoff による太陽スペクトル「Fraunhofer 暗線」の解明の年として記念される⁽⁴⁰⁾。これによって始めて遠い星の成分について知ることができるようになった。

Vogel もやがてこれらのスペクトル分析の手段を写真化学の分野に導入して増感色素発見の手掛りを掴むことになる。

色素化学におけるこの年の収穫は、青色の色素が始めて人工的に合成されたことであろう。フランス人 C. Girard, G. de Laire がフクシンにアニリンと安息香酸を作用させて作った⁽⁴²⁾。これはやがて「アニリン青」(aniline blue)「リヨン青」(Blue de Lyon) の名前で売り出された。初めてのアゾ色素が発見されたのもこの年である。Hofmann 研究室の Griess がアニリンのジアゾ化反応で偶然に黄色色素 (あとで *p*-アミノアゾベンゼン, *p*-aminoazobenzene と分かる) を得た。Griess は次ぎの年に Allsopp & Sons ビール会社に就職したが、彼の色素は 1863 年から「アニリン黄」(aniline-yellow) という名前で市場に出ることになる。アゾ色素はやがて Caro や Martius の手で「Manchester Brown」(1865)「Chrysoidine」(1875) などの有名な色素が創り出されるにおよんで、色素工業の重要な 1 分野を占めるようになった。

1862年 ベルリン大学鉱物博物館から Vogel の「顕微鏡写真撮影」についての報文が出たのがこの年である。福沢諭吉「西航記」には彼ら文久 2 年遣欧使節は 7 月 22 日ベルリンに到着したとある⁽⁴⁵⁾。この年には初めての緑色色素「アルデヒド緑」(aldehyde green) が Cherpin によって発表された。フクシンにアセトアルデヒドと硫酸を作用すると青色になるが、この上にさらにチオ硫酸ナトリウム (ハイポ) を加えると緑色の色素が得られた。この色素はあとで Hofmann (1870) が研究してイオウを含む複雑な組成の物質と判明した。Vogel もこれを増感色素の 1 つとして研究して

いる(1873)。しかし色合いが純粹でなく組成もはっきりしないので、次第に後続の緑色色素「Iodine Green」(1866)「Methyl Green」(1873)などによって取って替られた⁽⁴⁶⁾。

1863年 この年に Erlangen 大学に提出された Vogel の学位論文と、彼が創設した「ベルリン写真協会」についてはすでに述べた。Hofmann は例のフランス人によって合成された「アニリン青」を調べて、アニリンはフクシン色素と加熱するとアンモニアを放出して色素のアミノ基をフェニル化することを突きとめた⁽⁴⁷⁾。この研究はやがてハロゲン化アルキルを使ってアルキル化した「Hofmann Violet」⁽⁴⁸⁾ など1群の色素生産に発展する。

1864年 Vogel はこの年に「Photographische Mitteilung」を創刊し、ベルリン「実業学校」に写真化学講座と研究室を創った。

1865年 この年、Kekuléが7年間の沈黙を破って、有機化合物構造論に残された最大の謎「ベンゼン環」を解明した論文を発表した。ただこの年のはフランス語で書かれた短い物であったが、翌年にはこれが「Annalen」誌に長い論文となって現われた⁽³⁷⁾。

1890年ベルリンで開催された「ベンゼン祭」の祝辞で、Hofmann はこの業績について次ぎのように言っている。

「化学の海を航海する者がだれも感謝の瞳で見上げる星座 (Sternbild) である。」

この Kekulé の発表のときまで「モーブ」を始めとして多くの色素が合成されていたが、それらの構造式は全く知られていなかったのである。当然のことながら、その合成計画と言っても Perkin 「モーブ」の例に見るように全く「on simple arithemathical lines」(Armstrong) に頼る以外に方法はなかった⁽⁴⁹⁾。このような混迷の中にあって Kekulé 構造論が合成計画を導く確実な指針として歓迎されたのは言うまでもない。もっとも「ベンゼン環」の構造が分かったからと言って、これらの色素の構造がすぐに分かった訳ではない。Otto Fischer, Emil Fischer らの手によってフクシンの構造が解明されたのが1878年⁽⁵⁰⁾、モーブのそれは1888年までかかった⁽⁵¹⁾。このときモーブは20年も前に市場から姿を消していた。

この Kekulé 「ベンゼン環」の年(慶応元年)5月に Hofmann が20年にわたるロンドン滞在に終止符を打ってベルリン大学教授として帰国し

た。1863年2月に死亡した Mitscherlich の後任である。イギリスでは大分まえから「化学熱」が醒めて Hofmann も居づらくなっていた。Martius も Hofmann に従って帰国し、次ぎの年には Caro がこれに続く。Caro はしばらくハイデルベルグ大学にいたが、1868年に「Badische Anilin-und-Soda-Fabrik」社 (Ludwigshafen 市) に入社し、ここで Carl Glaser と協力してこの会社を世界最大の染料工場とする。この会社は1865年に作られていたが、そのときの従業員は僅か30名であった。Kekulé「ベンゼン環」論文の最後に、実験を手伝ってくれた「Herr Dr. Glaser に感謝する」とあるのが、Caro のここでの協力者 Glaser である。

4. Vogel「増感色素」発見(1873年)ころのベルリン「実業学校」

ベルリン大学教授になったものの実験室はまだ整備されていない。もともと不器用で実験が下手だった Hofmann はこんな細ごました仕事に向いていない。それでベルリン大学の学生で有機化学実験を志す学生の多くは、Kloster 街「実業学校」で実験させてもらった。ここは設備が良いうえに指導者に卓抜な実験技術を持つ Bayer を載っている。さらに Baeyer 研究室には有能な助手が揃っていた。まず Carl Graebe (1841-1927)⁽⁵²⁾ である。Graebe は Bunsen の助手をしたあと、一時 Höchst 市染料会社に勤めたが、ここを辞めて1865年から Baeyer のところの助手をしている。もう1人 Graebe より1歳年下の Carl Liebermann (1842-1914) も同じような経歴である⁽⁵³⁾。彼は Bunsen のところで勉強してから「実業学校」Baeyer 研究室で学位をとった。そのあと4年ほど染料工場で働いたが1867年から Baeyer のところにもどって研究生となっていた。

この1867年秋 Kekulé は9年間いたベルギー Ghent 大学から Bonn 大学に移った。ここは Hofmann が来るはずになっていて、建築好きの彼の設計になる宮殿のような教室がすでに完成していた。33歳となった Vogel の最初の著書「Handbuch der Photographie」(1867-1870) がこの年から刊行され始めた。

全てのドイツ化学者にとって1867年における最大の関心事は「ドイツ化学会」設立であろう。これは Hofmann が主となってイギリス化学会(1841)に倣って作った。

設立総会は11月11日(月)ベルリンGeorgen街7番地「Gewerbe-Museum」広間で夕刻7時から始まった。このとき総則の承認のあと投票で12名の常任委員(Comité-Mitglieder)を決めた。この中にHofmann, Baeyer, Martius, Rammelsbergなどのメンバーに混ってVogel(33歳)も選ばれている。工業化学を代表しての人事であろうが、当時ベルリン化学界でVogelが隠然たる勢力を持っていたことがこれからも分かる。

次ぎの設立会合は年を越して1868年1月13日(月)午後7時にあった。今度は場所を変えてLustgarten1番地「鋌山学校」(Berg-Academie)とした。おそらくベルリン地区の会合だからであろう。このとき会長Hofmann, 副会長Baeyerら4名, 総務(Secretäre)Martiusら2名, 副総務(Vice-secretäre)Graebeなど2名が決まった。会員名簿には名誉会員3名Bunsen, Liebig, Wöhler, ベルリン地区会員95名, 他地区会員8名, それに学生会員1名の住所と職業がアルファベット順に記録されている。この中から、われわれに関心のある人物だけを抜き出すと次ぎのようになる。

Baeyer, A., Prof. Schellingstr. 9.

Graebe, C., Dr., phil. Assistent, Dorotheenstr. 55.

Hofmann, A. W., Prof. Dorotheenstr. 10.

Liebermann, C., Dr. phil. Köpnickerstr. 153.

Vogel, H., Dr. phil. Dozent, Krausnickerstr. 8.

Ulrich, K., Dr. phil. Assistent. Gewerbe-Akademie.

Weyl, O., Dr. phil. Assistent, Gewerbe-Akademie.

これを見ると同じ「実業学校」に勤めているBaeyer(33歳)の「教授」に対して、1歳上のVogelが「講師」(Dozent)である。8年前の1860年に25歳のBaeyerが始めから「教授」で迎えられたことを思えば、やはり正規の経歴を持たずに工業化学的な研究をしているVogelは傍系と見なされているのであろう。Graebe(27歳)の方はこれより下の「助手」であり、Liebermann(26歳)は助手にもなっていない。

次ぎの会合からはこれを論文の発表などを行なう通常例会とし、開始を夜7時30分からと決めた。

ドイツ化学会第1回月曜日通常例会は規定どおり1月27日夕刻7時30

分から始まった。

このときの座長は Hofmann で、最初の発表者は Baeyer である⁽⁵⁴⁾。

「インジゴ青の還元について」(Ueber die Reduktion des Indigoblaus)

この総合講演の中で Baeyer は 1 昨年を得たインジゴの母体インドールについて報告した。インジゴを酸化すると赤色の結晶イサチン ($C_8H_5NO_2$) が得られ、これを還元するとオキシインドール (C_8H_7NO) となる。これから酸素原子を除いて母体インドール (C_8H_7N) にするのに、Baeyer は亜鉛末と乾溜するという斬新な手法を考案した⁽⁵⁵⁾。

このころドイツ化学会例会は 2 週間に 1 回あったらしく、次ぎの月曜日例会 2 月 10 日には Graebe が「ナフタリンについて」報告した⁽⁵⁶⁾。彼はキノン (quinone) の構造に興味を持っていて、この報告ではナフトキノンの構造について発表した。Graebe はこれらキノンの性質との比較から西洋アカネ (*Rubia tinctoria*) の色素「アリザリン」(alizarin) はこのナフトキノンの誘導体ではなかろうかと推論した。中世からヨーロッパで愛用されて来た染料「トルコ赤」(Turkey red) はこの西洋アカネの浸液である。Graebe も Liebermann も共に染料をあつかった経験がある。それで Graebe が誘って 2 人でこの色素の構造を解明することにした。Kekulé 「ベンゼン説」から 2 年も経っていないのに、有機化学はすでにこんな段階にまで達していたのである⁽⁵⁷⁾。2 人の研究成果はドイツ化学会月曜日第 3 例会で発表された⁽⁵⁸⁾。Graebe の前の報告から 2 週間しか経っていない。彼等が Baeyer の指示に従ってアリザリンに亜鉛末乾溜を施したところアントラセンが得られた。アリザリンが「ジヒドロキシアントラキノン」(dihydroxyanthraquinone) であることが分かる。この成果には指示した Baeyer も驚いたことであろう。Liebig も Kolbe への手紙の中で有機化学の目覚ましい進歩に対する驚異の念を隠さなかった。もっとも当時はまだアントラセンとフェナントレンの区別ができていなくて、Graebe らの考えたアントラセンの構造は現在のフェナントレンの物に相当している。この程度の段階でアリザリン研究を始めたのも大胆と言う他ないが、それより大胆なのは彼ら 2 人がすぐに今度はアリザリン自身の合成にとり掛ったことである。もっともこの方はそう簡単にはいかず、成功の発表は約 1 年あとのドイツ化学会 1869 年 1 月 11 日例会となった⁽⁵⁹⁾。このときは合成標

品とそれで染めた布も展示した。天然色素が人工的に合成された最初である。まずアントラセンを酸化してアントラキノンとし、ついで臭素化してジブロム体とする。これをアルカリ溶融して臭素原子をヒドロキシル基に置換した。Graebe と Liebermann はこの方法に特許（ドイツ特許 No. 3850）をとり、Caro が自分の工場で工業化すると言うので、Graebe がベルリンから Mannheim に移って協力することにした。しかしこの方法では工業化が困難であることがすぐに分かった。まず臭素が高価である。またアルカリ溶融のような操作を大規模にするのは工場に不向きである。ただ彼等にとって幸いなことに、5月になって Caro が偶然にアントラキノンをスルホン化するのに成功した。生成したスルホン酸をアルカリ溶融するとアリザリンが得られた。この方法なら工業化できる⁽⁶⁰⁾。

Graebe, Liebermann の合成成功を聞いた Perkin も、臭素化を使わない別の合成法を研究し始めた。Perkin にとってアントラセン誘導体は初めての経験ではない。「王立化学学校」で Hofmann 教授から最初に命ぜられた仕事がアントラセンをそのアミン誘導体に変えることであった。このときの実験は成功しなかったが、この10年前の経験を生かして Perkin も Caro と同じようにスルホン化法を発見して工業的合成の道を開いた⁽⁶¹⁾。

Perkin と Graebe, Caro は同じ1869年6月にイギリス特許を申請したので競合することになったが、おそらく Hofmann が仲に入って市場を分けることで折り合いをつけた。

Caro の Ludwigshafen 工場では早くも1871年1月からアリザリン生産がフル稼働されている。しかし本当はアリザリンの構造はもちろん母体アントラセンの構造すら、当時まだ分かっていなかったのである。アントラセン自身の構造がなんとか解明されたのは、これから3年あとの1874年である⁽⁶²⁾。ただ皮肉なことに Graebe, Caro, Perkin が自分たちの合成中間体であるジブロム体やスルホン酸の構造を知っていたら、始めからアルカリ溶融法は放棄していたに違いない。それはこの過程には常識で予測されないような複雑な転位や酸化反応が伴うからである。

1870年には Vogel 第2番目の著書「Lehrbuch der Photographie」が刊行された。この本は評判が良くて4版を重ね英語訳も出た。

学究肌の Graebe には工場が向いていないので、その年の内にベルリン

に帰り Kekulé の世話で Leipzig 大学私講師を経て、翌年の 1870 年に Königsberg 大学に移った。Graebe のあとは Liebermann が継いで Baeyer 研究室の助手になった。このころ Baeyer 研究室には 19 歳で Bunsen のところで「最優秀」(Summa cum laude) 学位をとったばかりの俊英 Victor Meyer (1848-1897) が入って来ている⁽⁶³⁾。

26 歳の長井長義 (1845-1929) がベルリンに到着したのが 1871 年 (明治 4 年) である。彼は 1884 年 (明治 17 年) 39 歳で帰国するまでベルリン大学 Hofmann 研究室で仕事をした⁽⁶⁴⁾。

1872 年秋には Baeyer (37 歳) が 12 年もいた「実業学校」を辞めて、新設の Strassburg 大学化学教授に迎えられた。昨年のプロシア-フランス戦争の結果 Strassburg はドイツ領になっていた。ここには Liebig の後を襲ってミュンヘン大学に移るまで 3 年間いた。

Emil Fischer (1852-1919) が従兄弟の Otto (1852-1932) を誘って Baeyer 研究室に入ったのはこの時のことである⁽⁶⁵⁾。

「実業学校」では Liebermann (30 歳) が教授となって Baeyer のあとを継いだ。次ぎの年、1873 年に Vogel (39 歳) が発表した「増感色素」第 1 報の中に色素「Korallin」は「Herr Professor Liebermann」の好意で入手したとあるのはこのためである。Liebermann は Vogel と同じように終生「実業学校」(1879 年工科大学「Technische Hochschule」に昇格した) を離れることはなかった。

5. Vogel 「増感色素」第 1 報 (ベルリン, 1873 年 10 月)

ベルリン大学鉱物博物館時代に Vogel が発表した簡易顕微鏡写真撮影装置 (1862) と彼の学位論文 (1863) についてはすでに触れておいた。学位論文はかなり長い物で「Pogg. Ann.」誌に印刷されたとき 56 ページにもなっている。この中の主要テーマはハロゲン化銀に添加してその感光性を増大する増感物質 (Hervorrufung Mittel) についてである。これらの物質には水、硝酸銀水溶液、タンニン、亜ヒ酸などがある。このテーマは 1865 年「Pogg. Ann.」誌でも再び取り上げられている⁽⁶⁷⁾。Vogel の意見によると、これら増感物質は全てハロゲン化銀が光反応によって放出する遊離のハロゲンと結合する性質を持つ物質である。たとえばコロジオン湿板

の表面に残っている硝酸銀水溶液がそうであるし、フェノール母体を持つタンニン、没食子酸、モリフィンなどがそうである。Vogelはこの性質が増感作用を発揮するのだと考える。ただ彼のこの時代の研究はどちらかと言うと定性的な物で、太陽スペクトルの波長との関係については研究されていない。

1867年暮にドイツ化学会が設立された。会員でベルリン在のVogelは1868年からここで発表し始めた。同じ「実業学校」のBaeyer研究室にいる自分よりずっと若手のGraebe-Liebermannの華ばなしい活躍に刺激されたのであろう。Vogelのドイツ化学会における最初の発表は1868年3月9日月曜日通常例会においてなされた⁽⁶⁸⁾。これは印刷されて4ページの短い物で、かなり実用的な内容である。彼の興味は現在の言葉で言えば、光物理化学的である。

「化学的光線の強度測定に関する新装置」(Ueber ein neues Mittel zur Bestimmung der chemischen Lichtstärke)

この3月9日例会はこの年の1月27日に始まった第1回例会から数えて4回目にあたる。例のGraebe-Liebermannがアリザリンのアントラセン骨格について発表したのが、Vogelの報告より2週間前の2月24日第2回月曜日例会であった。このころの例会の座長はずっと会長のHofmannが勤めている。報文には全部通し番号が付いていてGraebe-Liebermannのは「NO. 11」、Vogelのは「NO. 14」である。ついでに言うと、この1868年「Berichte」誌は全282ページの小冊子で、この中に雑報も含めて報告が「NO. 97」まで掲載されている。2週間ごと月曜日開催の通常例会は8月-9月の夏休み中を休会にしてこの年は17回あった。

1868年「Berichte」誌上発表のVogel報文はこの1報だけである。

次ぎの年、1869年ドイツ化学会におけるVogelの発表はなく、1870年の1報⁽⁶⁹⁾、1871年の2報⁽⁷⁰⁾はいずれも短い物である。1872年にはBaeyerが「実業学校」を辞めて新設のStrassburg大学に移り、助手のLiebermannがそのあとの教授になった。Vogelが「Berichte」誌に多くの報文を発表し始めるのが次ぎの年、1873年から6年間ほどである。

1873年(4報)、1874年(4報)、1875年(5報)、1876年(5報)、1877年(11報)、1878年(6報)

まず 1873 年 1 月 15 日通常例会で発表された報文から見てみよう⁽⁷¹⁾。これは 4 ページの短い報告である。

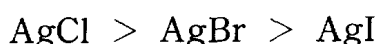
「Berichte」誌も発刊から 6 年目になると全 1673 ページの大冊となり、収録報文も年間 419 件と飛躍的に増大している。色素工業を中心に据えたドイツ化学工業界の躍進がこれからも分かる。

また発表形式も整って来て、とくに Hofmann が発表している物などでは、現在のように「理論の部」と「実験の部」がかなり明確に分離している。実験の記述もかなり詳細である。それに較べると Vogel の報文は後年に至るまでお粗末である。ほとんど全ての報文に「実験の部」がなく、記述の内容もゴタゴタしている。内容に実用的な面が多いから止むを得ないのかも知れないが、当時の人びと例えば Hofmann などに好印象を与えなかったであろうことは想像できる。これが Vogel の昇進の遅さに影響しているのかも知れない。

さて 1873 年 1 月 15 日発表の報文の題は次ぎのとおりである。

「アルカリ現像におけるハロゲン化銀の感光性について」(Ueber die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze unter alkalischer Entwicklung)

新しく沈殿させたハロゲン化銀の光に対する黒化で測った感光性の順番は次ぎのとおりである。



ところがコロジオン湿板にして酸性現像をするとこの順序は逆転する。



Vogel が問題にしようとするのは 8 年前からアメリカで流行し始めたアルカリ性現像でこの順序がどう変わるかである。

Vogel が使用したアルカリ性現像液はピロガロール (1), 水 (200) に 1% 水酸化カリウム (AetzkaliLösung) 6 滴を加えた物である。

結果は次ぎのようになった。

白色光 (Weisses Licht) に対して: $\text{AgBr} > \text{AgCl} > \text{AgI}$

着色光 (farbigen Licht) に対して: $\text{AgBr} > \text{AgCl} > \text{AgI}$

ここで着色光というのは紫とインジゴ色光の欠けた光である。また酸性現像コロジオン湿板には AgI (5) AgBr (1) の組合せがよく、酸性現像コロ

ジョン乾板では AgI (1) AgBr (1) がよい。このように、この報告は全くといってよいほど実用的な内容である。

1873年「Berichte」誌, Vogel 2 番目の報告が問題の「増感色素」に関する物である⁽⁷²⁾。

「化学的に作用がないと言われる色素に支配される臭化銀の感光性について」(Ueber die Lichtempfindlichkeit der Bromsilber für die sogenannten chemisch unwirksamen Farben)

報文の末尾に「Berlin, im October 1873」とあり、同じ報文がこの年の「Pogg. Ann.」誌に再録されている。Vogel のこの方面の研究の切っ掛けは Schultz-Sellack の発表した 1871 年報告のチェックからである。

Schultz-Sellack は太陽スペクトルに対するコロジオン湿板の感光性を次ぎのようだと報告していた⁽⁷³⁾。

塩化銀コロジオン湿板—紫外線からフラウンホーヘル H 線(紫)と G 線
(インジゴ)の間まで。

ヨウ化銀コロジオン湿板—紫外線から G 線まで。

臭化銀コロジオン湿板—紫外線から F 線(青)まで。

しかし、たとえば Herschel 1840 年報告では塩化銀紙は少なくとも橙色までは感光性があると言っている⁽⁹⁾。おそらく Vogel は Schultz-Sellack が使った物よりも、もっと明るいスペクトル光を長時間作用させたら、さらに長波長の色光まで感光させることができると考えたのであろう。その上に Vogel はいわゆる増感物質と露光波長との関係を調べたかった。このころベルリン科学院 (Berliner Akademie der Wissenschaften) の好意で小型分光器を購入することができた。この小型であることがかえって Vogel に有利に働いた。分解能は小さいがスペクトルはこのために明るくなる。Vogel はこの当時のことを、あとで自分の後継者 Stenger に次ぎのように物語っている⁽⁷⁴⁾。

「1873年に私は太陽スペクトルの写真作用を研究しておりました。そして、このときイギリス製のいわゆる乾板(臭化銀-コロジオン乾板)を使用する機会がありました。この乾板はガラス面からの反射によるいわゆるハレーションを防止するために私の知らないある色素で黄色に染めてありました。この乾板を使って色の付いた対象物を撮りましたが、普通

の乾板と全く変わるところがありませんでした。青を明るく、黄と赤を暗い調子に再現するのです。しかし太陽スペクトルを撮ってみますと差が出ました。太陽スペクトルに対する臭化銀の感光性は青から緑に向けてなだらかに減少しますが、この乾板では緑のところでは感光性の増大が認められたのでした。これから私はすぐに、これは加えられた色素によって影響されたのであると判断いたしました。事実、色素を洗い出した乾板では、このような異常性が失われておりました。

以上のような実験から臭化銀は確実にどんな色にでも感光性を持たせられると言う結論に達しました。臭化銀に化学的に作用して目的の色を吸収させる試薬を加えればよいのです。

もちろん、この方法を写真に実際に適用するのには、まだ多くの実験が必要でした。ただ原理は確かなのですから、間違いなくこれによって写真術のもっとも不都合な欠点を克服できるはずです。すなわち白黒写真が正しい諧調を与えないと言う欠点です。このようにして写真術の未来に希望のある新しい展望が開けたのでした。」

この Vogel 1873 年報告の全訳が小論の末尾に載せた「付録」である。

「Berichte」誌上では 4 ページと短い。内容について解説の必要はないと思うが、例によって説明がゴタゴタしている。これを順序立てて要約すると次のようになるだろう。

従来の写真感光材は赤、黄、緑には感光しないので、ブロンドの毛髪とか赤い頬などは不自然に再現される。同じような理由で絵画の複製も困難である。Vogel は新しく臭化銀コロジオン板について、その太陽スペクトルに対する感光性を検査することにした。用いた分光器は直視型で、スリット幅を 0.25 mm とし、太陽スペクトルは Steinheil 製色消レンズを介してカメラの中に導入した。感光材の上に投射させた太陽スペクトルの幅はフラウンホーヘル暗線 D 線 (黄) と G 線 (緑) の間隔が 25 mm であった。この装置全体を Foucault 型ヘリオスタットの上に載せて太陽の動きを追尾させた。露出は比較の便のために全て雲のない日に限り 11 時から 12 時の間とし、露出時間は 10 分間とした。露出後の現像には硫酸第 1 鉄 (FeSO₄) による酸性現像を用いた。

使った臭化銀コロジオン板は湿板と乾板の 2 種類である。臭化物を含ん

だコロジオン液をガラス板に塗り、これを硝酸銀水溶液に浸けてから引き上げて、濡れたままでカメラに入れて撮影するのが湿板である。乾板の方はこの湿板を水洗して余分の硝酸銀を除いてから乾燥した。

この両者を比較すると、湿板は紫外部からたかだか D 線 (黄) までしか感光を示さないのに、乾板の方は D 線を 2 mm ほど超えてほとんど C 線 (橙) にまでおよんでいた。両者の差はこの感光領域だけでなく強度についても現われる。湿板では感度が G 線 (インジゴ) と F 線 (青) の間が最高である。乾板はこの青の領域ではその感度が湿板に劣るが、感光性は D 線 (黄) を超えて C 線 (橙) にまで達している。このように湿板が青の領域で強い感光性を示す原因を Vogel は湿板に付着している硝酸銀水溶液による物と考えた。この水溶液が青の色光をより強く吸収するのである。

次に Vogel はイギリスから輸入した Wortley 社臭化銀コロジオン乾板に太陽スペクトルを投射してみた。この乾板にはいわゆる「保存剤」(Präservative)⁽⁷⁵⁾ として硝酸ウラニウム、アラビアゴム、没食子酸などが加えてある上に、ハーレーション (Lichthof) 防止のためにある黄色色素も加えてあった。実験の結果、驚くべきことにこの乾板は E 線 (緑) のところで F 線 (青) と同じ位の感光性を示した。Vogel はこの結果をハーレーション防止に加えた、未知の黄色色素によるものと判断した。

この色素は青よりも緑のところを大きく吸収するのであろう。実際にアルコール水で Wortley 乾板を洗って色素を除くと、このような緑色感光性は失われてしまった。

次に Vogel のしたことはこの結果を利用して、黄色光に感光する乾板を作ってみることである。このためには黄色光を吸収する色素で感光板を染めたらよいだろう。ただし Vogel の理論によると、この色素は「保存剤」でもある必要がある。すなわち光反応の結果、臭化銀から遊離する臭素と結合する性質も兼ね備えていなければならない。有機物で言えばその構造に没食子酸、モルフィンのようなフェノール母体を持っていると好都合である。おそらく Vogel は同僚の有機化学者 Liebermann に相談したのであろう。黄色色素「コラリン」(Korallin) を試すことにした。この色素の光吸収を分光器で調べると D 線 (黄) と E 線 (緑) の間に吸収帯があり、濃い溶液ではこれが D 線の領域にまで入る。この色素を加えると臭化銀コ

ロジオン液は赤色に染まった。これから作った赤色の臭化銀コロジオン乾板は予想どおり黄領域にインジゴ領域と同じ強度の感光性を示した。

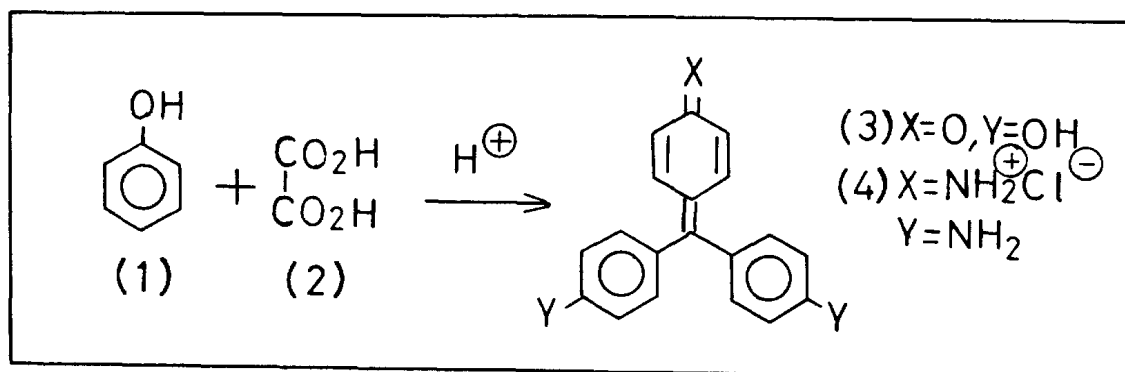
この結果を利用して Vogel は面白い実験をしている。黄色の紙の上に青色の帯をおいて写真を撮ると、従来のヨウ化銀感光材では黒い地の上に白い帯が写る。これでは人間の色感と反対である。次ぎにこれをコラリン臭化銀乾板で撮る。これは黄と青の区別ができないのだから、青帯の存在が分からない。ところが黄色フィルターを通して撮ると、フィルターは青色光を吸収し、黄色光はそのまま通過させるから、少し露出を長くすると明るい地の上に青の帯が黒く写った。

Vogel はこれらの結果を延長して、さらに赤色光まで撮れる臭化銀コロジオン乾板を作るのに成功した。これには赤色光を吸収する緑色色素を利用すればよい。ある緑色アニリン色素 (grün Anilinstoff) の中にこの性質の物があって、この色素は D 線 (黄) と C 線 (橙) の間に吸収帯があるが、黄、緑、青のところにはほとんど吸収がない。そして実際にこの色素を使用して赤までの撮影が可能となった。

Vogel は次ぎのように明言する。

「上記の実験から、私はかなり確実に次ぎのように結論できると信じている。臭化銀に任意の色に対する感光性を持たせる事ができるようになった。」「こうして、現在の紫外線を撮るように赤外線も撮れるようになるだろう。」

Vogel がここで使用した色素「コラリン」は古く F. F. Runge (1795–1867) が石炭タール成分を研究したときに始めて得た物である (1834)。Runge は粗製フェノールを酸化して赤色物質を得、この赤色にちなんでこれを「ロゾール酸」(Rosolsäure, 英 pararosolic acid) と命名した⁽⁷⁶⁾。この化合物を純粋な形で合成したのが H. Kolbe & R. Schmitt である (1861)⁽⁷⁷⁾。彼らはフェノール (1) とシュウ酸 (2) を硫酸の存在下に縮合させて赤色物質を得て、これを Runge の「ロゾール酸」と同じ物であろうと推定した。この化合物の構造が (3) であると決定されたのは、これから 20 年もあとのことで、このとき Emil & Otto Fischer 従兄弟コンビは「フクシン」の母体である「パラロザニリン」(Pararosanilin) (4) と関係づけた (1880)⁽⁷⁸⁾。



だから1873年Vogel報告のころ「コラリン」の構造については、フェノール母体を持つだろう以外は何も分かってはいなかった。「ロゾール酸」はあとでその色から「オーリン」(Aurin, 金)と呼ばれ、また赤サンゴ(Koralle)に似ていると言うので「コラリン」(Korallin, 英 corallin)と商品名で呼ばれるようになった。Vogelはこの色素を使用した動機について次ぎのように言う。

「そこで私は黄色光に対する感光性を増大する目的で、黄色光を優先的に吸収し、かつ遊離するヨウ素や臭素と結合する物質で臭化銀を染色することを試みた。私が選んだのは(ich wählte)「Korallin」(コラリン)で、これはLiebermann教授のご好意で入手できたものである。」

Vogelはここで「私が選んだ」と言っている。Wortley乾板の処方は秘密なのだから、この黄色色素の本体は不明である。Vogelは報文の中でときどき化学記号を間違っている位で、そう化学に強いとは思えない。ましてや特殊な化学的訓練を必要とする有機化学研究には不慣である。イギリス乾板からアルコール水で抽出できる色素は当然ごく微量である。これがすぐに「コラリン」とVogelに分かるはずがない。そこで同僚の有機化学者Liebermannのところへ試料を持って行って相談したのであろう。

Liebermannは染料工場に勤めた経験がある。「コラリン」は指示薬としての性質があり、酸性では黄色であるがアルカリ性になると赤色となる。こんな性質からLiebermannが「コラリン」ではなかろうかと教えたのかも知れない。ただ私は次ぎのような事情がより真相に近いのではないかと想像している。

Vogelはフェノール性でD線(黄)まで吸収するような色素はなかろうかとLiebermannに尋ねた。それに対してLiebermannがそれなら

Kolbe がフェノールから合成した「ロゾール酸」(コラリン) ではどうだろうと示唆したと考えるのである。

とにかく Vogel は「選んだ」のである。ところが従来の写真史では Wortley 乾板が「コラリン」を含有していたので、Vogel がこれを使用したとする記述が多い。Eder 「Geschichte」⁽⁷⁹⁾, Gernsheim 「History」⁽⁸⁰⁾などがこれである。しかも、これらの本にはそうだとする根拠が示されていない。

次に注目すべきなのは Vogel が「コラリン」について述べているのはこの報文だけで、以後の報文には全くこれに触れていないと言う事実である。おそらく「コラリン」による成績が不確実だったためであろう。その原因に「コラリン」が酸性色素であって、コロジオン液を染めるのに不適當なことが上げられる。Vogel は報文の中でコロジオン液が赤色に染ったと述べている。ところが Vogel が使用した硝酸銀浴は過剰の硝酸を含んでいて酸性のはずである。現に Vogel 賛成派の Waterhouse ですら、自分が「コラリン」で染めたコロジオン板は Vogel の言うように赤色でなく黄色から橙色であったし、その結果も不確実であったと証言している⁽⁸¹⁾。

いずれにしても「コラリン」が酸性色素というのが良くないのであろう。Vogel がこれ以後の報告で使用する色素が、ほとんど塩基性色素に限られているのはこのためであろう。

6. Vogel 実験結果に対する反論 (1874 年 3 月-7 月)

年が明けて 1874 年早そうのドイツ化学会 1 月 12 日例会で短い報告をした⁽⁸²⁾。この中で Vogel が発表したのは太陽スペクトルによる臭化銀コロジオン板の黒化が太陽高度、気圧、水蒸気圧によってどのように変化を受けるかを調べた結果である。報告には図があって、これでフラウンホーヘル H 線 (紫) と B 線 (赤) 間の黒化がこれらの条件に支配される様子を示している。一般に黒化の幅は変わらないが、条件によってこれが全体として紫側か赤側に移動する傾向にある。特にこれは太陽高度によって左右されるから、実験は午前 11 時から正午付近で行なうように努めた。

この年の 3 月から 7 月にかけて、昨年 10 月に発表した Vogel 「増感色素」第 1 報に対して批判が出始めた。なにしろ「臭化銀に任意の色に対す

る感光性を持たせる事ができるようになった」と豪語する画期的な発表であるから当然である。1875年と言うとイギリスでは臭化銀ゼラチン乳剤研究が盛んなころで、これに関する報告の多くが写真誌「British J. Phot.」に発表されていた。このためもあってか Vogel 批判の主な物はこの「British J. Phot.」誌に発表されている。

その第1号が3月6日号⁽⁸³⁾に掲載された米国フィラデルフィア市写真家 Carey Lea (1823-1897)⁽¹²¹⁾の報告である。Carey Lea は写真潜像と没食子酸によるその現像発見の優先権について質問状を、J. Reade (1801-1870) に送り、Reade からの返事を7年前に同じ「British J. Phot.」誌に発表していた⁽⁸⁴⁾。Reade は1870年に、また J. Herschel は1871年に死亡しているから、この「増感色素」批判の年、1875年まで生存している写真開拓者は Talbot (1800-1877) ただ1人と言うことになる。

さて Carey Lea の Vogel 実験追試であるが、Vogel 自身がまだ自分の実験の詳細について発表していない時期であるから、厳密に考えれば追試そのものが不可能とも言える。それでも、あえてしようと言うなら、できるだけ Vogel の条件に近い状況で行なうべきであろう。だが Carey Lea はこんな簡単な注意も守ってはいない。

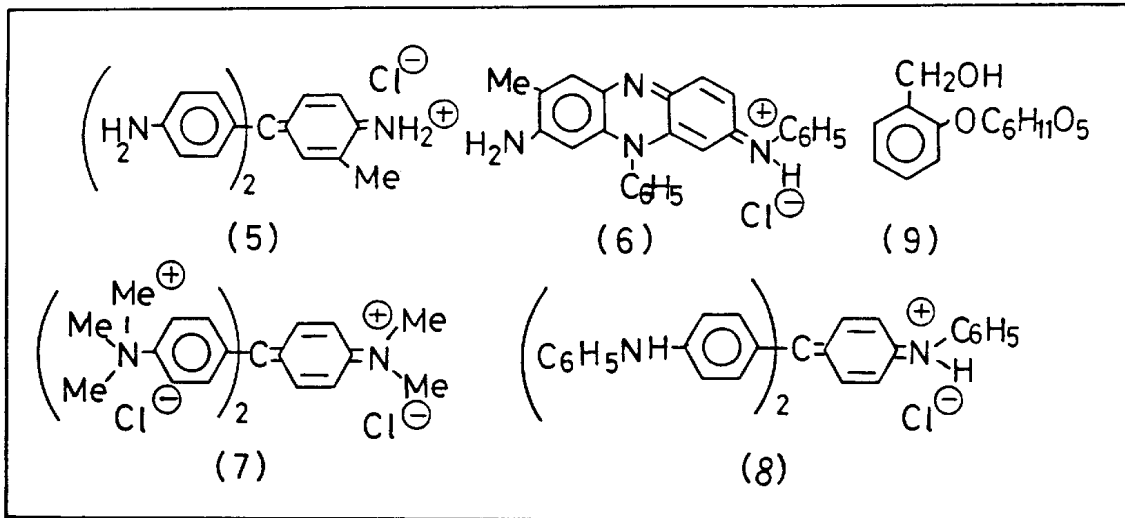
さらに緒言のところでは次ぎのように言う。

「黄色光を吸収する物質はスペクトルの黄色部で臭化銀の感光性を増大する（この黄色物質が臭化銀と結合したら）」（下線：中崎）

この記述で見る限り Carey Lea は黄色物質とは黄色光を吸収する物だと理解しているとしか思えない。Vogel は顔をしかめたであろう。

Carey Lea は太陽スペクトルを光源に用いない。その代わりに市販の色ガラス板を $10 \times \frac{5}{8}$ インチの短冊に切って、これを紫から赤まで並べ、その下に感光紙をおいて太陽光に当てる。適当な色ガラス板がない時は、色素を透明なニスに溶かしてガラス板の両面に塗った物を使う。感光紙には第2鉄塩、重クロム酸カリウム、赤血塩、硝酸ウラニウムなど Vogel の報告にない物まである。肝心の塩化銀、ヨウ化銀、臭化銀感光紙の作り方の詳しいことは書いてない。塩化銀紙のときは露光後現像をしないが、ヨウ化銀、臭化銀紙のときに限って没食子酸-硝酸銀液で現像した。

使用した色素は赤系統で「フクシン」(5) (rosaniline と呼んでいる。以



下綴字は Carey Lea のまま, 「コラリン」(3) (coralline), 酢酸で赤くした「リトマス」。紫から青系統では「モーブ」(6) (mauveine), 「アニリン緑」(7) (aniline green), 「アニリン青」(8) (aniline blue), 「オーリン」(aurine) であった⁽⁸⁵⁾。記述がゴタゴタしていてまとめ難いが, 「コラリン」の作用に関する限り Vogel の結果とは違っていたと報告している。たとえば「コラリン」は塩化銀のすべての色光に対する感光性を増大する。とくに紫色, 青色に対してその効果が大きい。ヨウ銀では黄色光に対する感光性はかえって減少した。さらに臭化銀では青色光側の感光性を増大するが肝心の赤色光側では減少させる効果がある。臭化銀は特に重要な感光剤だと言うので, これら色素以外の物質の効果も調べた。たとえば柳樹皮の苦味配糖体「サリシン」(salicine), 茶, トウガラシ, 紅花の浸液などである。これらの中で Carey Lea が特に興味を持って報告しているのは無色の配糖体「サリシン」(9) の示す作用である⁽⁸⁶⁾。この物質は臭化銀の感光性を青色側, 赤色側両方で増大する。Carey Lea の考えによると, どこにも光吸収のない無色の物質にこんな作用があること自身が Vogel の理論に反するのである。もちろん現在のわれわれは「サリシン」が紫外部に大きな吸収帯を持っていることを知っている。たとえ持っていなかったとしても, これが Vogel への反論にはならないだろう。

この Carey Lea の批判に対して, Vogel は7月に書いた報文の中で反論を展開している⁽⁸⁷⁾。その主な点は次ぎのとおりである。色ガラス板を通過した色光は太陽スペクトルのように純粹ではない。また太陽スペクトルにおける黄色光の強度は青色光の100倍にも達する。Carey Lea はこの修

正を忘れている。

この7月の報告の前のドイツ化学会で Vogel は別に短い報告を発表した⁽⁸⁸⁾。4月13日であるから、まだ Carey Lea の反論のことは知っていない。印刷されて5ページの短い物であるが、この報文の目立った特徴は始めて「感光スペクトル」曲線で各色光における感光性を表現したところにある。横軸にフラウンホーヘル暗線の位置を使い、感光板の黒化度を縦軸に盛る。Vogel はまず新しい増感色素「ナフタリン赤」(Naphtalinroth) の効果について紹介する。この赤色色素で染めた塩化銀コロジオン乾板は感光性がG線(青)に向って大きく拡がる。その分だけ赤色部の感光性は小さくなるが、D線(黄)のところには大きな極大が現われる。

Vogel によると次ぎのとおりである。

「こうして私は人間の眼にはほぼ近い感光性をもつ写真感光材を発見した。

この赤色塩化銀コロジオン板は黄色に強く、青色に弱く感じる。」

報告はまた「モルフィン」の写真作用についても触れている。ヨウ化銀-臭化銀(1:1)コロジオン板を0.08%モルフィン水溶液に浸けて乾燥したものは感光性が赤色に向かって延びる。ただし極大点はない。こんなに稀い溶液がこんなに大きな効果を発揮するのは驚異である。

5月になると今度はイギリス写真家 John Spiller (1833-1921) が自分の実験結果を「British J. Phot.」誌5月29日号に発表した⁽⁸⁹⁾。Spiller は Hofmann「王立化学学校」卒業者で Crookes と組んで「保存剤」の研究を発表したことがある(1854)。彼は化学者だけあって Carey Lea が混同していた「オーリン」と「コラリン」が同一物であることを知っている。それで報文の中に「aurine (coraline)」(綴字はそのまま)と書いている。臭化銀コロジオン板を水洗してから「オーリン」水溶液を塗り乾燥する。この上に暗室用橙色ガラス板2枚をおいて20分間太陽光に当てる。現像は鉄塩でしたが何の作用もなかった。これは色ガラス板の上においた木片の像が写らなかった事から分かる。「アニリン緑」を塗った臭化銀乾板で行なった結果も同じであった。「オーリン」溶液を塗った塩化銀感光紙では1時間露出しても何の効果もなかった。「サリシン」の試料が入手できなかったらこれの追試はしてないが、以上の結果から Spiller は Carey Lea の意見に全面的に賛成で Vogel の結果には否定的である。

同じ「British J. Phot.」誌6月19日号にオランダ写真研究家 D. van Monckhoven (1834–1882) がまた Vogel 反論を発表した⁽⁹⁰⁾。彼はオランダ Ghent 市にある自分の研究所で臭化銀ゼラチン乳剤の研究をしていた。金持の van Monckhoven が使用した分光器は Vogel の直視型分光器とは較べ物にならないほど凝った物である。太陽光を頂角 45° のプリズム 4 個で分散して、これを焦点距離 90 cm のレンズでカメラの中に導入した。可視部のスペクトル幅は 40 cm もあり、スリット幅を $\frac{1}{30}$ mm に絞った。2% 臭化物を含むコロジオン液の中に「コラリン」を溶かし、これを塗ったガラス板を 18% 硝酸銀溶液の中に浸ける。湿板のままカメラに入れて、この上に 5 分間太陽スペクトルを投射した。現像は鉄塩で行なったが、感光膜は定着後も赤いままであった。感光膜を検査すると H 線 (紫), F 線 (青) などの暗線は黒地に白く写っているのに、D 線 (黄) のところには何も写っていなかった。

湿板を臭化銀コロジオン乾板に代えて、これを「コラリン」, 「ビスマルク黄」(Bismarck yellow), 「フクシン」で染めた物でも結果は同じであった。van Monckhoven は自分以外にも Vogel に反対の人間が多いと言ってこれを列挙している。

Bunsen 研究室 (Heidelberg), フランス国立高等師範学校 (École Normale), フランス国立工芸学院 (Conservatoire des Arts et Métiers), 天文学者 Lockyer 氏, Spiller 氏, Wortley 氏, Carey Lea 氏。

van Monckhoven によると Vogel 実験の欠点はその広いスリット幅にある。Vogel は $\frac{1}{4}$ mm 幅を使用しているが、自分のは $\frac{1}{30}$ mm 幅である。Vogel もせめて $\frac{1}{20}$ mm 幅を使用しなければならない。

Vogel は上に触れた 7 月の「Berichte」誌上でこれに反論する⁽⁸⁷⁾。

van Monckhoven の装置では太陽スペクトルの強度が弱すぎる。自分の直視型分光器からの物の $\frac{1}{30}$ 程度であろう。だから自分の 3 分間と同じにするなら、150 分の露出を与えねば比較にならない。

以上はすべて Vogel に反対の結果ばかりであったが、7 月 27 日になって始めて Vogel 説への援軍が現われた。Edmond Becquerel (1820–1891) がフランス科学学士院で読んだ報告である⁽⁹¹⁾。Edmond は Curie 夫妻と共に 1903 年ノーベル物理学賞をもらった Antoine Henrie (1852–

1908)の父親である。彼は国立工芸学院で助手 Deshaies と協力して臭化銀、ヨウ化銀コロジオン板に対する「コラリン」(coraline)の効果を調べた。その結果は Vogel の発表を支持する物であった。Becquerel はさらに「クロロフィル」(chlorophylle, 葉緑素)について試験してみた。用いた感光材は臭化銀、ヨウ化銀コロジオンの湿板と乾板であった。この中に葉緑素を加えると E 線(緑)のところまで写せた。加えない物はもちろんここまで届かない。さらに長時間露出しピロガロール現像をすると E 線(緑)を超えて B 線(赤)にまで届いた。事実、分光器で調べると葉緑素には C 線(橙)と B 線(赤)の間に強い吸収帯が検出された。

7. Vogel 「増感色素」詳報(ベルリン, 1874年8月)

1873年10月 Vogel 「増感色素」第1報に続いて、次ぎの年1874年1月、4月、7月とドイツ化学会で読まれた Vogel の報文についてはすでに触れておいた。この中で4月13日発表の物は速報的な内容で⁽⁸⁸⁾、新しく「ナフタリン赤」とモルフィン水溶液の写真効果を報じている。7月発表のも同じく速報的内容であるが、3月、5月、6月と続けて Vogel 理論に対して反対を表明した Carey Lea, Spiller, van Monckhoven などに対する反論の部分がある。ただし、この7月報文はこれだけでなく他に重要な内容を含んでいるのでそれを説明しておこう⁽⁸⁷⁾。

第1はコロジオン乳剤の中の色素濃度に関してである。これは「多ければ多いほど良い」(viel hilft viel)ではない。

Vogel は Hofmann 教授からもらった「ナフタリン赤」について濃度効果の実験例を挙げている。もらったアルコール溶液を稀めた物の成績の方がよかった。同じことは「アルデヒド緑」(Aldehydgrün), 「メチルロザニン・ピクリン酸塩」(Methylrosanilinpicrat) についても見られた。Vogel はこの現象を次ぎのように解釈する。色素分子は光を吸収すると振動(Schwingung)を始め、これを「隣りの」(benachbarte) 臭化銀に伝える。ところが色素濃度が大きいと、上層部の色素がその波長の光を吸収してしまうから、その波長の光が臭化銀の隣りの色素分子にまで届かない。

第2の重要な発見はこの色素の吸収する光の波長と増感効果の現われる個所の波長との関係である。増感効果は色素の吸収波長より長いところに

現われる。すなわち、より赤に移動するのである (etwas mehr nach Roth hin liegt)。Vogel はこれを「ナフタリン赤」「メチルロザニリン・ピクリン酸塩」で確かめている。「ナフタリン赤」で言えば、その吸収極大は E 線 (緑) から D 線 (黄) に向かって $\frac{3}{4}$ だけ進んだところ ($E\frac{3}{4}D$) にある。ところがこの色素で染めた塩化銀、臭化銀コロジオン板はより赤側の D 線 (黄) のところに感光性極大を示し、これはさらに C 線 (赤) の領域にまで広がっている。

さて以上に説明して来た 1873 年 10 月に始まる Vogel 「増感色素」関係の報告はいずれも短い速報形式の物であった。これらの中には肝心の色素濃度も示めされていない。これでは追試もできないし、反論も的はずれになってしまう。おそらく Vogel に色素試料を提供している先輩の Hofmann 教授や同僚の Liebermann にこの点を注意されたのであろう。頑固な Vogel も外国からの反論が集中して来た 1874 年 8 月になって始めて、科学論文らしく「実験の部」を備えた報文を発表する気になった。

これが「Pogg. Ann.」誌に発表された報告である⁽⁹²⁾。この末尾に「Berlin im August 1874」とある。

「ハロゲン化銀に対する太陽スペクトルの化学作用について」(Ueber die chemische Wirkung des Sonnenspectrums auf Silberhaloid-salze)

印刷されて 31 ページと長く、この中に 3 つの「感光スペクトル」図がある。内容は 3 章に分けられていて、第 1 章はいわゆる増感色素を含まない臭化銀、塩化銀、ヨウ化銀を単独に、または混合して含むコロジオン湿板、乾板に対する「感光スペクトル」の研究を記述している。Vogel の結論によると、これらは全て Schultz-Sellack の結果よりはるかに赤色側まで感光性を示す。この第 1 章の脚注で始めて Vogel は自分の使った湿板、乾板、現像液の処方をも明らかにする。酸性現像には硫酸第 1 鉄を使い、アルカリ性現像にはアンモニア水を加えたピロガロール水溶液を使う。中に「KBr」を「KB」としたり、「CdBr₂」を「CdBr」と誤ったところがあるが、それより困るのは硫酸、硝酸、アンモニア (Ammoniak) の濃度が書いてないことである。

続く第 2 章がもっとも長くて「増感色素」のところである。

「光吸収剤を混在させることによって、特定の色に対するハロゲン化銀の感光性を増大すること」(Ueber die Steigung der Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze für gewisse Farben durch beigemischte Absorptionsmittel)

第2章の始めには1873年「第1報」の緒言をそのまま切って貼ったところがかかなりある。この所は省略して始めの部分をまとめると次ぎのようになるだろう。

イギリス製 Wortley 乾板の試験から黄色色素の増感作用に気付いた Vogel は Liebermann 教授と相談して「コラリン」を選んだ。この色素は稀い酒精溶液のときはD線(黄)とE線(緑)の間に吸収帯があるが、これは濃くするとD線(黄)を超えて橙にまで延びる。「コラリン」の熱酒精飽和溶液を作り、その16滴を臭化物コロジオン液15gに加える。これから作った臭化銀コロジオン乾板は赤色に染まり、この上に太陽スペクトルを投射したところ予想どおりの結果を与えた。G線(インジゴ)のところの大きな感光性は長波長に向かって次第に減少するが、E線(緑)のところから上昇に転じ、黄色部ではインジゴ部と同じ感光性を示した。

こうして今までもっとも感光性の小さいとされていた黄色部で、もっとも感光性の大きいインジゴ部におけると同じ感光性を持つ乾板を作るのに成功したのである⁽⁹³⁾。

ところが臭化物コロジオン液は酸性であるから、残念なことに「コラリン」はこの中で直ぐに変化して黄色を帯び、もはや黄色部に吸収を示さなくなる。そこで、もっと安定した赤色色素を探していたところ Hofmann 教授から「ナフタリン赤」の提供を受けた。Vogel が次ぎにしたのは、さらに長波長である赤色部に感光性を持つ乾板を作ることである。そのためには、この赤色部に吸収を持つはずの緑色色素が有効であろう。さらにこの緑色色素に遊離の臭素原子と結合する能力が備わっているのが望ましい。このような緑色色素として「メチルロザニリン・ピクリン酸塩」が入手できた。Liebermann 研究室で助手をしていた Chojnacki 博士の好意による物である⁽⁹⁴⁾。

この色素の酒精溶液はD線(黄)とC線(橙)の間に大きな吸収帯を持っていた。熱酒精飽和溶液を作り、この2mlを臭化物コロジオン液16ml

に加えて24時間放置した。これをガラス板に塗り硝酸銀浴に浸けてから水洗, 乾燥すると緑色の乾板ができた。この乾板の感光性はインジゴ部から長波長に向かって次第に減少するが, 黄色部から次第に増大しはじめ赤色のところで大きな感光性を示した。

このような予備的実験の記載のあとで, Vogel はこの報告の増感色素の部分大きく次ぎの3つに分けて, それぞれについて詳細に説明する。

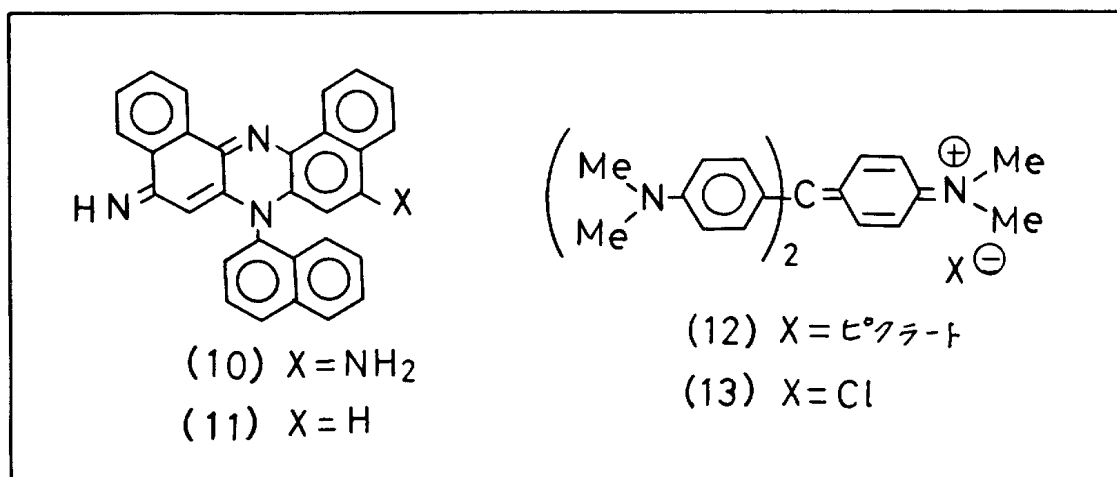
1. 「ナフタリン赤」, 2. 「フクシン」(ロザニリン)

3. アニリン系緑色色素

「ナフタリン赤」 この色素は Hofmann 教授からもらった。Hofmann は5年前からこの赤色色素について報告を出していた(1869)⁽⁹⁵⁾。

始めウィーン市 Schiendl (1868) が「 α -ナフチルアミン」(α -naphthylamine) を酸化して得た物であるが, Vogel の報告のころには構造不明である。構造は25年もあとになって Otto Fischer(1895) が明らかにした⁽⁹⁶⁾。Fischer の研究によると, この色素は「マグダール赤」(Magdalroth) (10) に (11) が約7%混じった物である。Hofmann 教授からもらったのは酒精溶液で, おそらく飽和溶液らしい。この色素は酸性にして変色しない。少し稀めた酒精溶液の吸収スペクトルは図1(1)のようである。

色素溶液を臭化物コロジオン液に加えると赤色に染まった。これをガラス板に塗り, 硝酸銀浴に浸けてから水洗, 乾燥して作った乾板は蛍光を持たなかった。1873年11月23日この上に太陽スペクトルを投射したところ, 17分間の露光では目的のD線(黄)のところに感光性が見られなかった。そこで稀めた方が良く気が付いて, 臭化物コロジオン液40 ml に色



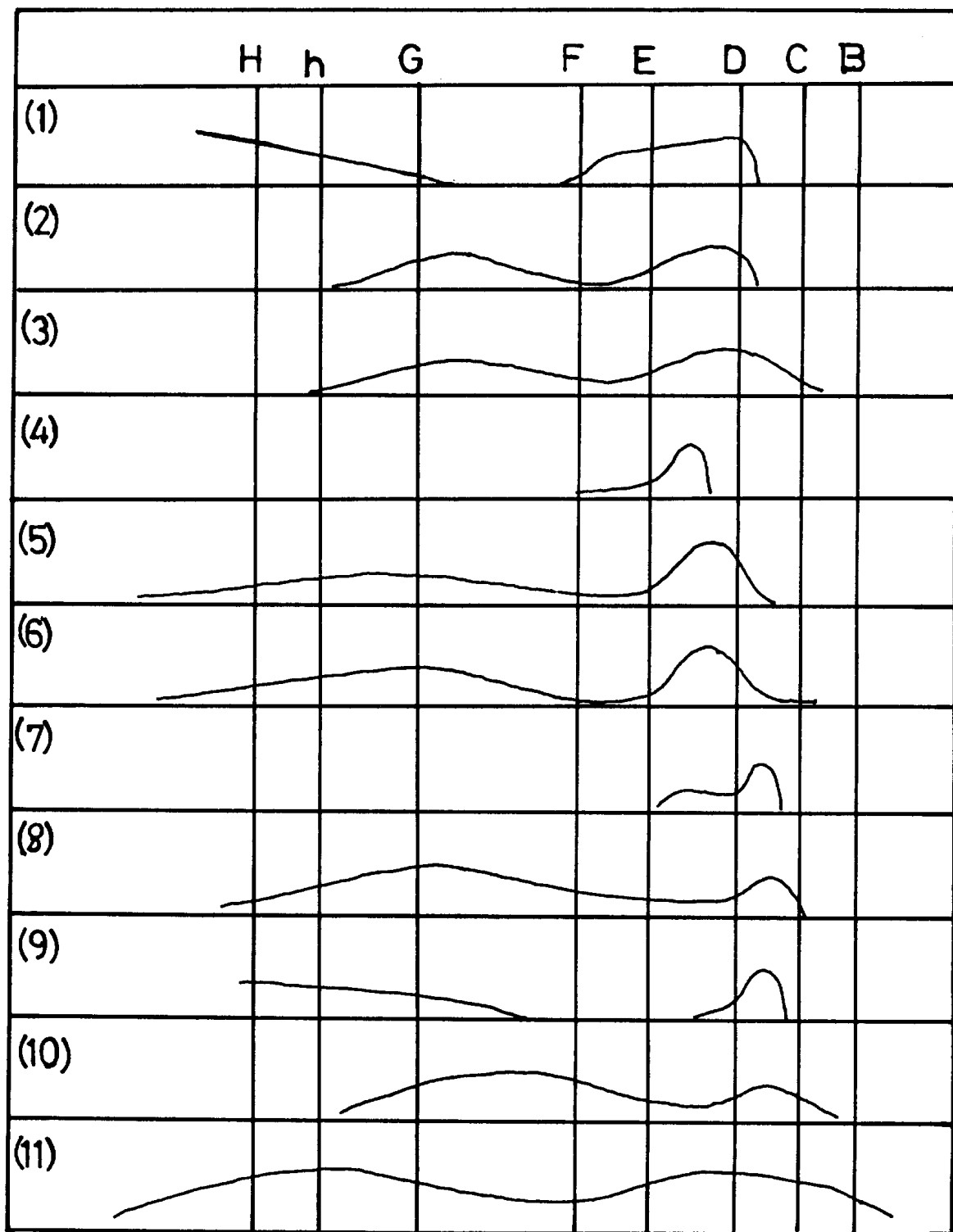


図 1. 増感色素の吸収スペクトルと感光スペクトル
(Vogel, 1874 年)

素溶液 14 滴と 7 滴を加えた 2 種類のコロジオン液を作った。これから乾板を作り、これらの上に太陽スペクトルを 15 分間投射した。その結果が図 1(2) と図 1(3) である。明らかに稀めた物の方が赤色部に感光性が拡がり強度も増大している。ただし臭化物コロジオン液 80 ml に 7 滴加えた物から作った乾板の感光スペクトルは図 1(3) とそう変るところがなかった。

この実験で特に注目すべき点は、これらの感光スペクトルが色素その物の吸収スペクトルより赤色に移動している事実である。Vogel の報告には、このあと「ナフタリン赤」と塩化銀、塩化銀-臭化銀、臭化銀-ヨウ化銀乾板の組み合わせなどが記載されている。

「フクシン」(5) Vogel はこの報告でこの色素を「ロザニリン」と呼んでいるが、1 回だけ「アニリン赤」(Anilinroth) と書いている個所がある。「フクシン」を選んだのは、これが「ナフタリン赤」と同じ赤色色素で比較し都合がよかったからである。「フクシン」も酸性にして変色しない。この酒精溶液の吸収スペクトルが図 1(4) である。「ナフタリン赤」と違って青、紫領域に吸収帯がない。

「フクシン」0.15 g を酒精 15 ml に溶かし、この 7 滴を臭化物コロジオン液 80 ml と 240 ml に加え、これから 2 種類の臭化銀コロジオン乾板を作る。これらの上に 15 分間太陽スペクトルを投射して得た感光スペクトルが図 1(5), 図 1(6) である。希釈の効果は「ナフタリン赤」のときほど大きくはないが、ともに黄色部の感光性が G 線 (青) のところよりはるかに大きいという特徴がある。

「アニリン系緑色色素」 緑色色素の中で Vogel が試験したのは「メチルロザニリン・ピクリン酸塩」(12) と「アルデヒド緑」の 2 種類である。Chojnacki 博士から提供されたと言う「メチルロザニリン・ピクリン酸塩」のはっきりした構造は分からないが、その母体はおそらく当時 Hofmann が「フクシン」を始めとする塩基性色素にハロゲン化アルキルを作用して作っていたアンモニウム塩であろう。(12) はこのようなアンモニウム塩である「メチル紫」(methylviolet) からのピクリン酸塩であるが、Vogel が使ったのはこれに近い構造をした不純な色素であると思われる。Vogel はこの報告の中でこれを「ピクラー特緑」と略して呼んでいるので、

以下ではこれに従うことにする。

「アルデヒド緑」の方はもっとその構造が曖昧である。始め Cherpin (1862) によって発見され、あとで Hofmann (1870) が研究した⁽⁹⁷⁾。「フクシン」にアセトアルデヒドと硫酸を作用すると青色色素「アルデヒド青」(Aldehydblau) になる。これにチオ硫酸ナトリウムを反応させたところ緑色色素に変わったので、これを「アルデヒド緑」と呼んだのである。Hofmann は元素分析値 $C_{22}H_{27}N_3S_2O$ を与えているが、おそらくアルキル化フクシンを主体とする複雑な組成をもつ物質の混合物であろう。

「ピクラート緑」の酒精溶液の吸収スペクトルが図1(7)である。「ピクラート緑」の熱酒精飽和溶液を作り、この1 ml を臭化物コロジオン液 40 ml に加える。これから作った臭化銀コロジオン乾板の感光スペクトルが図1(8)である。

次に「アルデヒド緑」の酒精溶液を作る。その吸収スペクトルが図1(9)である。酒精飽和溶液 5 滴を臭化物コロジオン液 20 ml に加えて、これから臭化銀コロジオン乾板を作る。この物の感光スペクトルが図1(10)である。

これらの図からアニリン系緑色色素は「ナフタリン赤」「フクシン」よりずっと長波長のところに感光性を持たせていることが分かる。

最後に Vogel はこの両緑色色素の混合物の効果を調べてみた。両者で染めた臭化物コロジオン液から作った臭化銀コロジオン乾板は美しい青色になった。この乾板の感光スペクトルが図1(11)である。確かに感光域の増大が認められる。

ついでであるが Eder 「Geschichte」では「ピクラート緑」と「Anilingrün」を同じ色素だとしている⁽⁹⁸⁾。Vogel がここで言う「Anilingrün」はアニリン系緑色色素一般のことであって、ある特定の色素を指すのではない。Vogel が試験したのは、この「Anilingrün」に属する「ピクラート緑」と「アルデヒド緑」の2種類である。Vogel も Eder も共に有機化学は余り得意ではなかったようである。

1874 年は 40 歳になった Vogel にとって、1873 年から引き続いて研究成果の挙がった多産な 1 年であった。しかし論争に明け暮れた 1 年でもあった。この年 Vogel が出版した写真解説書はすぐに英訳され、ドイツ語

版とともに長く版を重ねた。

「Die Chemische Wirkungen des Lichts und die Photographie」
Brockhaus, Leipzig, 1874 (英訳 The Chemistry of Light and Photography)

イギリスでは染料工場の衰退が目立ちはじめ、この年は金持になった Perkin が 36 歳の若さで工場を手離して化学研究にもどっている。着実な化学の基礎研究の上に立った新興の化学工業立国ドイツに太刀打できなくなったのである。

Kekulé 「有機化合物構造論」は Kolbe からの痛烈な批判にもかかわらず確実に根付いた。これをさらに強固な物にしたのが、この年に独立に発表されたオランダ van't Hoff (22 歳)、フランス Le Bel (27 歳) による光学活性体「不斉炭素原子説」である⁽⁹⁹⁾。Emil Fischer による輝かしい糖類研究とブドウ糖合成の偉業 (1884-1890) はこの基礎の上に樹立された。

8. Vogel 「シアニン」(1875 年) と Waterhouse 「エオシン」(1876 年)

明けて 1875 年 1 月 25 日 Vogel がドイツ化学会例会で読んだ報告は例のように短い速報的なものであった⁽¹⁰⁰⁾。この報文の主な内容は増感色素の作用がハロゲン化銀の種類によって違ってくる事実を指摘したところにある。たとえば「ナフタリン赤」について言えば、この色素が黄色光に対して感光性を増大する効果は臭化銀より塩化銀においてより著しい。

このような効果を「フクシン」「モルフィン」「ピロガロール」などについて調べた。最後に新しい色素「Nachtblau」の増感作用について報告している。Chojnacki 博士からもらった物であるが、これには増感作用が認められなかった。「Nachtblau」は明らかにフランス語「Bleu de Nuit」のドイツ語訳であって、構造は「アニリン青」(8) その物か、それに近い物であろう。

この年もまた「British J. Phot.」誌は Carey Lea の Vogel 理論批判を掲載している。その始めが 5 月 21 日号であり、これは次ぎの年の中頃まで 4 報ほど続く。そのゴタゴタした内容を紹介するのはあまりに煩わしいので、最後の「文献と注」欄にその出所だけを挙げるに止める⁽¹⁰¹⁾。これらに対する Vogel の反論はプロシア風学者に特有な「歯にきぬ (衣) を着せぬ」

ところがある。Carey Lea も感情的になって Vogel の論調を「sometimes in a singularly discourteous way」とその無礼をなじっている。

Vogel からすると「化学も知らない癖に余計な口出しをするな」と腹の中に含むところがあるのだろう。

9月になると同じ「British J. Phot.」誌にも Vogel 理論支持の報告が出始めた⁽¹⁰²⁾。カルカッタ駐在イギリス陸地測量部武官 J. Waterhouse 大佐 (1842-1922) による物である。大佐はやがて帰国して中将となり、1897 年からはイギリス写真学会会長を勤めた。彼には写真史の方でも「カメラ・オブスキュラ」, 「光学レンズ系」についての労作がある。

この増感色素の報文には処法の詳細は書いてないが、彼が報告しているのは「ロゼイン」(roseine) の酒精溶液である。「ロゼイン」は「フクシン」の別名である。これを保存剤「グルセリン卵白」の中に加えて臭化銀コロジオン湿板を作る。この湿板にはアルカリ性現像、定着後でも色素のピンク色が残っていた。

Waterhouse が使用した分光器は Vogel が使った物に近い簡単な単プリズム分光器で、これで分散した太陽スペクトルをカメラに導入して湿板の上に投射した。1分間の露出では少し不足で、2分間露出したところ D 線 (黄) と C 線 (橙) の間に大きな感光性が認められた。これは C 線のところに向けて急に落ちるが C 線はまだ明瞭に写っていた。感光性はおそらく B 線 (赤) の領域まで続いているのであろう。

Waterhouse 大佐はこの結果から「Dr. Vogel is correct in his theory」と Vogel 支持を表明している。Vogel によると Waterhouse の成功は自分と同じ簡単な分光器を使ったのと、カルカッタの強烈な太陽光のせいだと言う。

Waterhouse はさらに 12 月 10 日号⁽¹⁰³⁾で 10 種におよぶ人工、天然色素についての実験結果を報告して Vogel を支持した。使用したのは臭化銀コロジオン乾板で、これをアルカリ性現像した。今度の実験ではタンニンのような「保存剤」は一切使用せず、色素は臭化物コロジオン液に加えるか、あとで乾板に塗った。色素の中で「Judson's red」「Judson's orange」のように商品名で呼ばれている物はその構造が不明であるが、「ナフタリン赤」, 「フクシン」(roseine), 「コラリン」など Vogel の報告した物があ

り, Becquerel の「クロロフィル」についても試験している。

2月15日ドイツ化学会例会で Vogel は最近3ヵ月間に自分が研究した成果をまとめて報告した⁽¹⁰⁴⁾。1ページ半の短い「抄録」のような内容は4箇条に分けてある。細かな改良法も説明されていて、従来は臭化物コロジオン液に加えていた色素を、酒精溶液にして臭化銀コロジオン乾板の表面に塗っても良いなどとある。膜面にある硝酸銀や酸と反応して変化しやすい色素のときはこの方が好都合であろう。また前報で Vogel は色素濃度が大きいのは逆効果をもたらすと報告していた。これは上層の色素がその光吸収によって邪魔をするからである。これを防ぐのにはガラス板の裏側から露光すればよいと示唆している。新しく試験した色素の中で次ぎの物には増感作用が認められなかった。

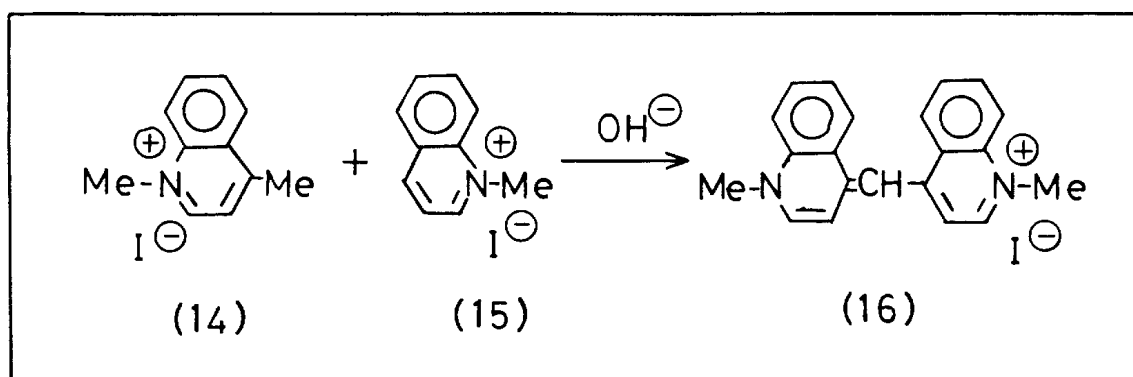
ピクリン酸, アニリン青, Nachtblau, Pencéelack,

インジゴ, プルプリン (Purpurin)

新しく増感作用が見付かったのは Chojnacki 博士からもらった「メチル紫」(Methylviolett) (13) と, Hofmann 教授から提供を受けた「シアニン」(Cyanin) (16) である。特に「シアニン」は橙色のところで作用が大きい。ここに始めて現在の増感色素の主流を占める「シアニン色素」(cyanine dyes) の原形が登場する。この意味でこの短い報告は記念されるべきであろう。もちろん当時この色素の構造は分かっていない。当時この青色色素は「シアニン青」(cyanine blue), 「キノリン青」(独 Chinolinblau, 英 quinoline blue) などいろんな名前と呼ばれている。まぎらわしいので以下には「シアニン青」で統一することにする。

この色素は始め 1856 年イギリス人 G. Williams がキナアルカロイド「シンコニン」の分解物から、その第4アンモニウム塩を作りこれをアルカリ処理をして得た。あとで Hofmann (1862) が研究して、この分解物の中には「キノリン」(quinoline) 以外に、その4-メチル体である「レピディン」(lepidine) も含まれていることを確かめた⁽¹⁰⁵⁾。それらに対応する第4アンモニウム塩が (15) と (14) である。

「シアニン青」(16) はその美しい青色で注目されたが、原料が高価なことと、光に極端に弱いことなどで実用にならなかった。Hofmann 追悼講演 (1896) で Perkin が語るところによると、1862 年ロンドン第4回万国



博覧会ではこの色素を感光紙に応用したデモンストレーションがあったと言う。「シアニン青」を塗った感光紙を陽画ガラス写真の下において太陽光に当てると、すぐに青い陽画ができて人びとを驚かせた⁽³⁸⁾。ただしこの追悼講演の中で Perkin は Vogel の仕事について触れるところは全くない。「British J. Phot.」誌 1876 年 6 月 30 日号⁽¹⁰⁶⁾で Waterhouse は Vogel から送ってもらった「シアニン青」試料について試験した結果を報告し Vogel の見解を支持した。この同じ報告の中で Waterhouse は新しい赤色色素「エオシン」(eosin) (20) の増感作用も報告している。この速報はすでにロンドン写真学会 1 月 14 日例会で読まれていた⁽¹⁰⁷⁾。

「写真スペクトルに対するエオシンの効果について」(On the Action of Eosin on the Photographic Spectrum)

「エオシン」は現在でも赤インキの原料として使用されているが、増感色素としてはもはや使用されていない。ただ、そのヨウ素体である「エリトロシン」(erythrosin) (21) の方は 1884 年 Eder によって導入され⁽¹⁰⁸⁾、現在でもシアニン系色素以外に増感色素として使用されているほとんど唯一の化合物である。

「エオシン」, 「エリトロシン」の母体である「フルオレセイン」(fluorescein) (19) は、まだ「実業学校」で研究を続けていたころに Baeyer が発見した (1871)⁽¹⁰⁹⁾。「レゾルチノール」(17) を「無水フタル酸」(18) と 200°C に加熱して作り、その強い蛍光にちなんでこの名前を与えた。その当時、構造は不明であったが Baeyer が Liebig の後任としてミュンヘン大学に移ってから発表した 133 ページにもおよぶ大論文 (1880) の中で「トリフェニルメタン」に関係づけてこれを決定した⁽¹¹⁰⁾。

1884年である⁽¹¹³⁾。緑から黄、橙と広い範囲にわたって調和のとれた諧調を与えると宣伝された。Vogelはこれにドイツ特許 (No. 39779) をとり、処法は秘密にして酒精溶液として発売した。Eder「Geschichte」にはこの年Vogelがこれから作った乾板を持参してEderを訪問したときの事が載っている⁽¹¹⁴⁾。Eder立会いの下でLöwyスタジオで絵画を試写してみた。黄色フィルターを付けて赤、橙の諧調が美事に再現されたと言う。

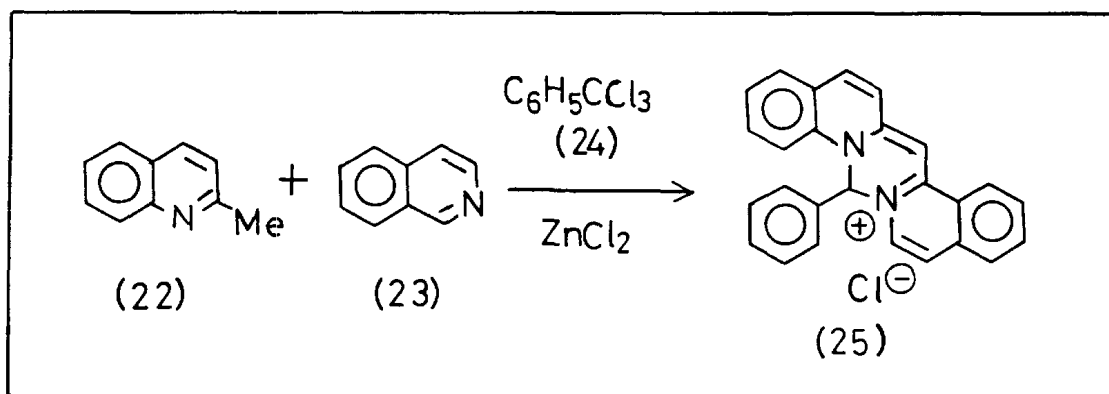
さらにEder「Geschichte」には、ウィーン市写真家F. MallmannとCharles Scolikの2人がこの「アザリン」の秘密処法を解明した挿話を紹介している。2人はアメリカ在住と偽って、アメリカで「アザリン」を多量に売りたいから試料を送るようにとVogelに手紙を書いた。Vogelが送った試料はアメリカを経てウィーン市に届き、これを2人が分析したと言うのである。

2人の分析結果は1886年5月4日ウィーン写真学会で報告された⁽¹¹⁵⁾。彼等は色素の酒精溶液に水を加えてこれをエーテルで抽出して、エーテルに溶ける物と溶けない物に分離した。エーテルに溶ける物から紫色の色素が得られた。これは酸、アルカリに対する反応や吸収スペクトルなどから「シアニン青」(16)であると推定された。一方、エーテルに溶けない方の色素も、その吸収スペクトルや濃硫酸に対するキノリン色素特有の呈色反応などから、これを「キノリン赤」(Chinolinrot) (25)と推定した。

事実「シアニン青」「キノリン赤」10対1の混合物を作り、これから臭化銀ゼラチン乾板を作って験してみたところ、Vogel「アザリン乾板」と同じ物ができた。こうしてVogel「アザリン」成分の解明に成功したと言うのである。

ただし、この報告を読むと本当にこんなに旨く事が運んだのであろうかと疑いたくなる。なるほど「シアニン青」はすでにVogelの報告にもあり、名の知れた青色色素であるが、「キノリン赤」の方は4年前の1882年にE. Jacobsenがドイツ特許 (No. 19306) を取ったばかりの色素である。とくに目立った特徴もないからそう知られているはずがない。こんな事からMallmannなどには予めEderあたりから成分のヒントが与えられていたと考えるのが自然ではなかろうかという気がする。

Jacobsenの合成法は偶然に発見された物で収量もよくなかった。彼は



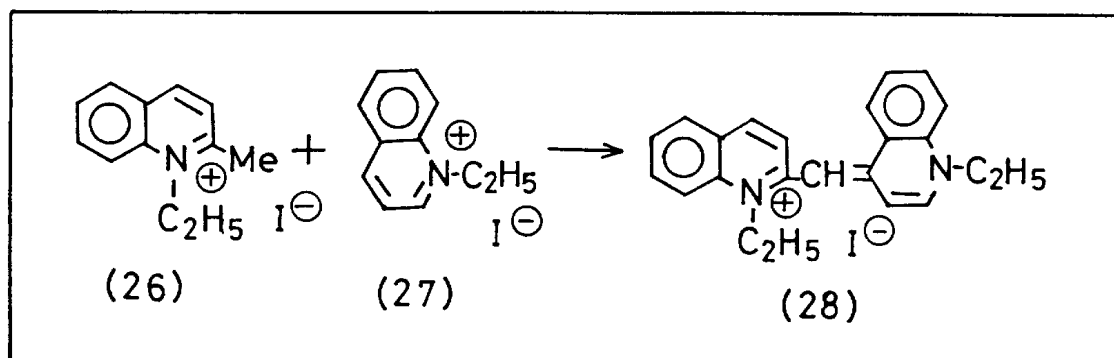
石炭タールのキノリン成分に「ベンゾ三塩化物」(benzotrichloride) (24) を反応させて作った。これを Vogel の発表のあとで Hofmann (1887) が研究して、反応には「キナルディン」(quinaldine) (22) と「イソキノリン」(isoquinoline) (23) が関与していることが突止められた⁽¹¹⁶⁾。Perkin の言うところによると、この研究が Hofmann の色素研究の最後の物だそうである。もちろん当時はまだその構造が分かっていない。これは 1922 年になって W. König が (25) であると決定した⁽¹¹⁷⁾。ただ「アザリン」増感色素は Vogel が宣伝した割には、Eder の「エリトロシン」のようには長続きしなかった。

「アザリン」発表の次の年、1885 年に Vogel は自分の 10 年間の増感色素研究をまとめて 1 冊の本にした。

「正しい諧調に着色物を撮る写真術」(Die Photographie farbiger Gegenstände in den richtigen Tonverhältnissen, Oppenheim, Berlin, 1885)

シアニン系色素を写真に最初に導入した功績はもちろん Vogel に帰すべきであるが、「シアニン青」(16) を主体とする「アザリン」製品には臭化銀ゼラチン乾板をカブらせる欠点があって、広く使用されることはなかった。この欠点のないシアニン系色素として始めて実用になったのは A. Miethe (1862-1927), A. Traube (1878-1948) のコンビのよって導入されたイソシアニン系色素 (isocyanine) の「エチル赤」(Äthylrot) (28) である⁽¹¹⁸⁾。

この 2 人は共に Vogel, Liebermann が最後まで勤めた「工科大学」の研究者で、彼等のドイツ特許 (No. 142926) は Vogel の死後 5 年の 1903



年5月6日に申請された。合成には「シアニン青」のときの「レピディン」第4アンモニウム塩(14)の代わりに、位置異性体の2-メチル体「キナルディン」(quinaldine)第4アンモニウム塩(26)を使う。彼等はこの色素を始めて合成したと思っていたが、本当は20年も前にW. Spalteholzが合成していた⁽¹¹⁹⁾。

「エチル赤」を加えた臭化銀ゼラチン乾板はTraubeの指導でミュンヘンPerutz社から「Perchromoplatte」の名で市販された。カブリが小さく増感効果が優れていたもので、これが始めて成功した増感乾板と言われている。Miethe, Traubeが開拓したイソシアニン色素系の仕事を引き継ぎ拡張したのが「Farbwerk Höchst」社のErnst König(1869-1924)の業績である⁽¹²⁰⁾。こうして現在の「パンクロ乾板」への道が拓けた。

おわりに

Vogelが増感色素の本を刊行した1885年にRobert Koch(1843-1910)がベルリン大学に招かれた。この2年あとの1887年(明治20年)に25歳の森林太郎(鷗外)(1862-1922)がミュンヘン大学Pettenkopfer(1818-1901)研究室から、この新設のKoch研究室に移って来た。

Kekulé(61歳)「ベンゼン構造説」発表25年を記念して「ベンゼン祭」が催されたのが1890年(明治23年)3月11日である⁽⁴¹⁾。ベルリンに1年ほどしかいなかった鷗外はすでに帰国していた。

夕方7時から始まった祝賀会で開会の辞を述べたのは72歳のドイツ化学会会長Hofmannである。彼は33年間に14回も会長を勤めていた。

このときは元気だったHofmannも2年後には死亡して、後任にEmil FischerがWurzburg大学から招かれた。彼はすでにブドウ糖合成を仕上

げていて、ベルリン大学では新たに次ぎの生体物質アミノ酸、タンパク質の研究を開始する。Hofmann の後を追うようにして、ボンの Kekulé (67 歳) が 4 年後の 1896 年 7 月に死亡した。

Graebe が「実業学校」の Baeyer 研究室で仕事をしていたころ Kekulé が Baeyer を訪ねて来た。このとき Kekulé と話をした Graebe はそのときの感激を両親に書いて知らせた⁽³⁷⁾。若いころの Kekulé は明朗でウイットに富み、その魅力は人を捕らえて離さなかった。Graebe も魅力にとり憑かれた 1 人である。しかしその Kekulé も晩年には耳が遠くなり気難しくなった。Vogel は若いときから気難しかったが、老年になってこれが余計にひどくなった。この原因の 1 つが不眠症である。1869 年 O. Liebreich が導入した催眠剤抱水クロラルを始めて服用した患者の 1 人が Vogel だったと言われている。不眠症が彼を気難しくし、論争に駆り立て疑い深くそして孤独にした。1886 年からは糖尿病で苦しんだ。

Vogel が死亡したのは Kekulé の死から 2 年あとの 1898 年 (明治 31 年) 12 月 17 日である。64 歳であった。

この「写真史シリーズ」の論考を書くにあたって、いつものように大庭成一博士、富士写真フイルム株式会社 足柄研究所 安達慶一および武田薬品工業株式会社 化学研究所 青野哲也の諸氏に大変にお世話になった。文献の収集では大阪大学付属図書館 参考掛 南谷照子、東田葉子、西 知子、中京大学付属図書館 清水守男、田中良明の諸氏から多大のご援助を賜った。この機会に、これらの皆さまに厚く感謝の意を表する次第である。

付録

「化学的に作用がないと言われる色素に支配される 臭化銀の感光性について。」

Hermann Vogel, „Ueber die Lichtempfindichheit des Bromsilbers für die sogenannten chemisch unwirksamen Farben”

Ber., **6**, 1302 (1873); *Ann. d. Physik u. Chemie*, **150**, 453 (1873)

よく知られているように赤、黄、緑のような色は写真的に弱く、あるいは全く作用しない。この事情は単に着色した対象物 (たとえば油絵) の撮

影だけでなく、肖像写真をも困難にする。ここでは、いろいろな色の着物のみならず、黄色、ブロンドの髪の毛、紅い頬などが不自然に再現されるからである。

このように明るく見える黄色の物では、陰画を修正することによって始めて明るくでき、なんとかこの不都合が切り抜けられるのである。

写真感光板の示すこのような異常な色感光性は、とくにスペクトル色光において顕著に現れる。すなわち、紫色には強い作用があるのに—これまでの研究によると—可視部スペクトルではE線の緑色までは届かない (Schultz-Sellack, Ber., 1871, s. 211 を見よ)。

しかし、私が新しく臭化銀について研究したところによると、この感光性は単に著しく拡がるだけでなく、ある種の助剤の助けにより赤色の方に移動させられるのが示された。すなわち、写真術において今まで暗黒が支配していた領域へである。

私は英国から臭化銀乾板の数枚を手にいれた。これは Wortley 社から一部秘密にされている手法で製造販売された物である。これをスペクトルに露光したところ、驚いたことに、これはF線に相当する明るい青色と同じようにE線にあたる緑色にも感光するのであった。すなわち、これまでの経験とは反対に、いままで化学的に作用の弱いとされていた色に対して、いつも強く作用していた光に対するよりも強く作用したのである。この発見から、すぐに私はスペクトル色光に対する臭化銀の感光性をより詳しく研究することを始めた。スペクトル色光は直視分光器のプリズムから Steinheil レンズを介して写真カメラへ直接に導入した。太陽光は Foucault 型ヘリオスタット (友人 Zenker 博士の御好意による) で入れ、スリット幅 0.25 mm, D線とG線に間隔のスペクトル映像は 35 mm であった。比較のために露光は、この季節にはあまりないのだが、雲の全くない日だけで、しかも 11時から12時の間に限った。露光は原則として10分とした。露光後の現像は硫酸鉄(II)を用いた。⁽¹⁾

最初の実験ですぐに私は臭化銀の感光性が Schultz-Sellack 博士の示したのよりも、ずっと広いことを観察した。彼によるとこれは紫外部からF線青領域まで作用するだけであるのに、私の実験では空気の透明度に支配されるものの、多少の差はあれ感光性は全てF線を超えていた。⁽²⁾

私が実験に使った臭化銀は次ぎの 2 種類である。

- (1) いわゆる湿板, すなわち感光性を与えるために浸けた硝酸銀溶液から引き上げたばかりで, 付着した硝酸銀水溶液で濡れているもの。
- (2) 乾板, 硝酸銀溶液を水洗してから乾燥したもの (詳しくは Ber., 1873, s. 89 を見よ)

この両者では様子が違う。

乾燥臭化銀は硝酸銀溶液が付着している臭化銀より感光性の幅が広い。すなわち湿板は酸性現像で E 線と D 線の間, ほとんど D 線近くまでの感光性しか示さないのに, 乾板では D 線を 2 mm 超えてほとんど橙色の領域にまで入っていた。

このように両者の感光性は定性的には大きな差異が認められた。臭化銀湿板は G 線と F 線の間で (インジゴと青) の所で作用が最高, F 線の近くで急激に減少し, 弱い感光性が E 線を超えるあたりまで続く。反対に乾板では青の領域で湿板より作用がずっと弱いが, すでに説明したようにこの作用は次第に減少しつつも D 線を超えるのである。

こうして, 臭化銀乾板は屈折率の小さな光線に対して感光性が大きく, 臭化銀湿板は可視光線の中のより屈折率の大きな青色光に対して感光性が大きい。

ふつうの写真感光板に対して硝酸銀溶液は強力な「増感剤」(Sensibilisator) となる (Ber., 1877, s. 88)。露光によって発生したヨウ素または臭素とそれが化学的に結合するから感光性が増大するのである。この作用は主として青の領域で起こるから, 湿板では青の色光が乾板より強く吸収されることで説明がつくであろう。⁽³⁾

すでに見たように, 臭化銀乾板の感光性は青から赤にかけて, 極めてゆっくりと減少して行く。ところが上記の英国製臭化銀乾板での著しい現象は, 私が自作した臭化銀感光板では全く見ることはできなかつた。すなわち, 紫から青にゆくに従っての感光性の減少と, 青から緑に行くに従っての増大がである。さて私はすでに説明した臭化銀に対する硝酸銀溶液の効果の説明から次ぎのように推論した。すなわち, 英国製臭化銀感光板は青よりも緑をより強く吸収する物質を含有しているのに違いない。

いままで人は, ヨウ素や臭素と結合する物質で, しかも増感的に作用す

るもの、没食子酸、カフェイン、モルフィンなど各種の物質を乾板に塗っている。また「化学作用」のある青色光を吸収させるために黄色色素を加えたこともある。しかし、これらのいわゆる「保存剤」(Präservative)の写真的性質はほとんど知られてないし、それらが有効に作用したといっても、疑いのない訳ではない。

Wortley 乾板は硝酸ウラニウム、アラビアゴム、没食子酸の他に添加物として黄色色素を含有している。これらの添加物が作用するのかもしれないと思って、私はこの乾板をアルコールと水で洗ったところ、緑領域での大きな感光性をもはや持たない乾板を実際に得たのであった。そこで私は黄色光に対する感光性を増大する目的で、黄色光を優先的に吸収し、かつ遊離するヨウ素や臭素と結合する物質で臭化銀を染色することを試みた。

私が選んだのは「Korallin」(コラリン)で、これは Liebermann 教授のご好意で入手できたものである。この高希釈溶液は分光器によると E 線と D 線との間に吸収帯があり、濃厚溶液では吸収帯は D 線まで広がり、反対に青色領域はかなり大きく F 線にまで拡がる。

私がコラリンをアルコールに溶かして、これを臭化物コロジオンを加えたところ、強い赤色に染まった。このコロジオン溶液で臭化銀乾板を作ると、これも赤く着色していたが、スペクトルに露光すると私の推測どおりになった。すなわちこの乾板はインジゴで感光性を示し、これが青に向かって減少して F 線で弱くなるが、再び強くなり黄領域はほとんどインジゴの所と同じ強度となった。

かくして臭化銀乾板に加えて、これを今まで化学的に作用しないと考えられていた色、すなわち黄色に感光させるようにする物質が発見されたのである。しかも、これは今まで化学的に最も作用が大きいとされたインジゴと同じほど強く作用するのである。

以上の実験から、臭素と結合しかつ赤色光を強く吸収することによって、臭化銀の赤に対する感光性を増大させる物質が期待できる。このような物質を私は、緑色アニリン色素 (unter den grünen Anilinstoffen) の中に発見している。これは D 線と C 線の間で赤色光を強く吸収し、高濃度では D 線にまでおよぶが、黄、緑、青はほとんど吸収しない。事実この緑色染料で染めたコロジオンは赤に至るまでの感光性を示す。この感光性は

インジゴから黄色に向かって減少し、それから増大して上記の吸収帯のところ、赤に対して大きな作用を示すのである。

上記の実験から、私はかなり確実に次ぎのように結論できると信じている。臭化銀に任意の色に対する感光性を持たせる事ができるようになった。言い替えればある特定の色に対して感光性を増大させられるのである。そのためには、臭化銀の化学変化を促進する物質で、その色は吸収するが、他の色は吸収しない物質を加えるだけでよろしい。

こうして、現在の紫外線を撮るように赤外線も撮れるようになるだろう。そして今まで写真の障害となっていた、ある色に対する不感症が克服されるかも知れない。

それが、どこまで実現されるかは、次ぎの実験から分かる。

黄色の地の上に青の帯をおいて写真に撮る。今までのヨウ化銀コロジオン板では黒地の上に白い帯だけ撮れた。ところが臭化銀-コラリン板では青と黄は同じように反応するから、ほとんど何も写らない。そこで、この上に黄色ガラス板をおくと、これは青色を吸収し、黄色をそのままに通過させる。そこでかなり長く露出すると、本当に明るい地の上に暗い帯が写った。

このような事実は単に技術的だけでなく、学術的にも興味がある。今まで銀ハロゲン塩は自分の強く吸収する光線とだけ化学的に反応して (Schultz-Sellack, Ber., 1871, s. 211), 「増感剤」 (Sensibilisatoren) の影響は全く受けないのだと信じられていた (Schultz-Sellack, Phot. Mitt., 7, s. 301)。ところが私の研究によると、写真感光板の感光性においては、感光性銀塩自身の光吸収だけでなく、加えた物質の光吸収性も大きな役割を演じるのだと分かった。

この方面の研究は進行中である。

-
- (1) 現像については次ぎを見よ。Ber., 1873, s. 88.
 - (2) この影響については別に報告するつもりである。
 - (3) 私は昨年夏のヨウ化銀についての実験から次ぎの事実を知っていた。ある物質がヨウ化銀の感光性を上げるのは単に遊離したヨウ素を化学的に結合するだけでなく、化学作用をもつ光線を吸収して初めておこる。この結果、ヨウ素と結合するピロガロールは乾板では「増感剤」 (Sensibilisator) として大いに良好で

あるのに溶液では全く作用がない。溶液状態では化学光線を通過させるからである (Phot. Mitt., 9, s. 133)。だから、ある物質が「増感剤」として作用するためには光学的と化学的との作用が協力しなければならない。

文献と注

- (1) Helmut & Alison Gernsheim, *The History of Photography* (以下に「History」と略す) Thames & Hudson, London, 1969, p. 332.
- (2) 中崎昌雄「『Lichtschreibekunst (Photography)』の発明—Johann Heinrich Schulzeとその光化学的研究」中京大学「教養論叢」第29巻, 第1号(通巻82号)(以下に中崎「シュルチェ」と略す) 34 (1988)
- (3) 中崎昌雄「世界最初の『写真家』—Thomas Wedgwoodの生涯と業績」中京大学「教養論叢」第28巻, 第4号(通巻81号)(以下に中崎「世界最初の写真家」と略す) 829 (1988)
- (4) 中崎昌雄「写真発達史における1839年という年—W. H. F. Talbotの場合」中京大学「教養論叢」第29巻, 第2号(通巻83号)(以下に中崎「1839年」と略す) 296 (1988)
- (5) 中崎「1839年」p. 305.
- (6) 中崎昌雄「だれが初めて『ハイポ』(チオ硫酸ナトリウム)による写真『定着』を発見したのか？」中京大学「教養論叢」第30巻, 第3号(通巻88号)(以下に中崎「ハイポ」と略す) 663 (1989)
- (7) 中崎昌雄「1839年3月14日 Herschel『写真研究』発表—Talbotとの交渉をめぐって」中京大学「教養論叢」第30巻, 第4号(通巻89号)(以下に中崎「Herschel 写真研究」と略す) 1179 (1990)
- (8) 中崎昌雄「現存する『世界最古』の肖像写真—J. W. Draperとその光化学的研究」中京大学「教養論叢」第30巻, 第1号(通巻86号)(以下に中崎「世界最古の肖像写真」と略す) 55 (1989)
- (9) 中崎昌雄「1839—1842年におけるJohn Herschel 写真研究—青写真と『Herschel 効果』の発見」中京大学「教養論叢」第31巻, 第1号(通巻90号)(以下に中崎「青写真」と略す) 13 (1990)
- (10) H. J. P. Arnold, *Henry Fox Talbot* (以下に「Talbot」と略す) Hutchinson Benham, London, 1977, p. 125.
- (11) E. Ostroff, *J. Phot. Sci.*, **27**, 77 (1979)
- (12) *Phil. Mag.*, **16**, 535 (1840)
- (13) 中崎「世界最古の肖像写真」p. 56; *Phil. Mag.*, **17**, 217 (1840)
- (14) *Phil. Mag.*, **19**, 195 (1841); J. W. Draper, *Scientific Memoirs*, London, 1878 (Arno Press Repr., 1973) p. 197.
- (15) J. R. Partington, *A History of Chemistry*, Vol. 4, Macmillan, London, 1962, p. 715; *Dictionary of Scientific Biography* (以下に「DSB」と略す) **5**,

- 558.
- (16) 中崎「青写真」 p. 58.
 - (17) *Phil. Mag.*, **21**, 348 (1842)
 - (18) *Phil. Mag.*, **22**, 120 (1843)
 - (19) *Brit. J. Phot.*, 270 (1861)
 - (20) Van D. Coke ed., *One Hundred Years of Photographic History*, Univ. New Mexico Press, Albuquerque, 1975, p. 64.
 - (21) T. Sutton, *Phot. Notes*, June, 1861.
 - (22) 田中 実「化学者リービッヒ」(岩波新書) 岩波書店, 昭和 26 年 9 月。
 - (23) 桑田 智「アドルフ・フォン・バイヤー」広川書店, 昭和 30 年 11 月。
 - (24) *Photographische Correspondenz*, **461**, 68 (1899)
 - (25) Erich Stenger, *The History of Photography*, 1939 (Arno Press Repr. 1979)
 - (26) J. M. Eder, *Geschichte der Photographie* (以下に「Geschichte」と略す) Wilhelm Knapp, Halle, 1932 (Arno Press Repr. 1979) p. 642.
 - (27) *Ann. Physik*, **111**, 634 (1860)
 - (28) 「DSB」**11**, 270.
 - (29) 「DSB」**4**, 174.
 - (30) 中崎昌雄「『搜』化学者 Archibald Scott Couper の生涯と業績」中京大学「教養論叢」第 28 卷, 第 2 号 (通巻 79 号) (以下に中崎「搜」と略す) 299 (1987)
 - (31) 「DSB」**11**, 539.
 - (32) 「DSB」**11**, 540.
 - (33) *Ann. Physik*, **117**, 629 (1862)
 - (34) *Ann. Physik*, **119**, 497 (1863)
 - (35) J. Bentley, *Ambix*, **17**, 153 (1970)
 - (36) 中崎昌雄「Talbot 写真裁判と化学者たち—A.W.Hofmann ロンドン時代」中京大学「教養論叢」第 31 卷, 第 2 号 (通巻 91 号) (以下に中崎「Talbot 裁判」と略す) 485 (1990)
 - (37) 中崎昌雄「ケクレとベンゼン祭」化学, **20**, 963 (1965)
 - (38) Perkin の初期実験については彼による Hofmann 追悼記に詳しい。 *J. Chem. Soc.*, **69**, 596 (1896)
 - (39) 山岡 望「化学史談 (1) ペーター・グリースの生涯」内田老鶴国, 昭和 26 年 9 月。
 - (40) W. McGucken, *Nineteenth-Century Spectroscopy*, Johns Hopkins Press, London, 1969.
 - (41) 山岡 望「化学史談 (5) ベンゼン祭」内田老鶴国, 昭和 41 年 7 月, p. 154.
 - (42) J. F. Thorpe & R. P. Linstead, *The Synthetic Dyestuffs* (以下に「Cain & Thorpe」と略す) Charles Griffin Co., London, 1933, p. 143.
 - (43) 「DSB」**3**, 84; A. Bernthsen, *Ber.*, **45**, 1987 (1912)

- (44) H. M. Leicester & H. S. Klickstein, *A Source Book in Chemistry*, 1400–1900, Harvard Univ. Press, Cambridge, 1952, p. 406.
- (45) 「福沢諭吉選集」第1巻, 岩波書店, 1981年3月, p. 44.
- (46) 「Cain & Thorpe」 p. 153.
- (47) *Compt. rend.*, **56**, 945 (1863); **57**, 25 (1865)
- (48) 「Cain & Thorpe」 p. 153.
- (49) H. E. Armstrong, *J. Chem. Soc.*, **69**, 637 (1896)
- (50) *Ann.*, **194**, 242 (1878)
- (51) *Ber.*, **21**, 2617 (1888)
- (52) 「DSB」 **5**, 488; C. Liebermann, *Ber.*, **44**, 551 (1911); P. Duden & H. Decker, *Ber.*, **61**, 9 (1928)
- (53) 「DSB」 **8**, 328; O. Wallach & P. Jacobsen, *Ber.*, **51**, 1135 (1918)
- (54) *Ber.*, **1**, 17 (1868)
- (55) *Ann.*, **140**, 296 (1866)
- (56) *Ber.*, **1**, 36 (1868)
- (57) アリザリン研究をめぐっての物語は次ぎを見よ。L. F. Fieser, *J. Chem. Ed.*, **7**, 2609 (1930); Fieser-Fieser, *Introduction to Organic Chemistry*, 丸善, 昭和57年2月, p. 568.
- (58) *Ber.*, **1**, 49 (1868)
- (59) *Ber.*, **2**, 14, 332 (1869)
- (60) *Ber.*, **3**, 359 (1870)
- (61) *J. Chem. Soc.*, **23**, 133 (1870); この報文の最初のページに向い合って彼の「artificial alizarin」で染めた布の美しい標品が貼ってある。
- (62) A. Behr & W. A. van Dorp., *Ber.*, **7**, 578 (1874); H. von Pechmann, *Ber.*, **12**, 2127 (1879)
- (63) 桑田 智「ヴィクトル・マイヤーのおもかげ」広川書店, 昭和38年1月; R. Meyer, *Victor Meyer*, Akademische Verlag., Leipzig, 1917.
- (64) 金尾清造「長井長義伝」日本薬学会, 昭和35年2月。
- (65) フィッシャー著, 桑田訳「一化学者の想出」平凡社, 昭和18年11月。
- (66) 森 鷗外「独逸日記」明治20年8月31日に「金石博物館に至る」とあるのがこの博物館であろう。「鷗外全集」第35巻, 岩波書店, 昭和50年1月, p. 170.
- (67) *Ann. Physik*, **125**, 329 (1865)
- (68) *Ber.*, **1**, 62 (1868)
- (69) *Ber.*, **3**, 901 (1870)
- (70) *Ber.*, **4**, 90, 825 (1871)
- (71) *Ber.*, **6**, 88, (1873)
- (72) *Ber.*, **6**, 1302 (1873); *Ann. Physik*, **150**, 453 (1873)
- (73) *Ann. Physik*, **143**, 161 (1871)

- (74) 文献 25, Stenger 「写真史」 p. 34.
- (75) 中崎昌雄「コロジオン湿板からゼラチン乾板へ」中京大学「教養論叢」第 33 巻, 第 1 号 (通巻 98 号) 39 (1992); W. J. Harrison, *A History of Photography*, Arno Press Repr., New York, 1973, p. 50.
- (76) *Ann. Physik*, **31**, 70 (1834)
- (77) *Ann.*, **119**, 169 (1861)
- (78) *Ber.*, **13**, 2204 (1880)
- (79) 「Geschichte」 p. 635. 鎌田はこの箇所を引用して「ボルトレーに訊き合せたところ」「コラリン色素を少量添加してあるむねの回答があった」としている。しかし Eder 「Geschichte」にはそんな記述は全くない。鎌田弥寿治「写真発達史」共立出版, 昭和 31 年 4 月, p. 153。
- (80) Helmut & Alison Gernsheim, *The History of Photography*, Thames & Hudson, London, 1969, p. 332.
- (81) *Brit. J. Phot.*, 283 (1876)
- (82) *Ber.*, **7**, 88 (1874)
- (83) *Brit. J. Phot.*, 109 (1874)
- (84) 中崎昌雄「だれが初めて没食子酸による『潜像』の『現像』を発見したのか？」中京大学「教養論叢」第 30 巻, 第 2 号 (通巻 87 号) 327 (1989)
- (85) 綴字がふつうの化合物命名法と違う物がある。また「コラリン」と「オーリン」とは同一物である。おそらく Carey Lea は薬局から購入した瓶のラベルを見て書いているのであろう。これらの色素の構造については「Cain & Thorpe」を参照せよ。
- (86) I. Heilbron ed., *Dictionary of Organic Compounds*, Vol. 2, Oxford Univ. Press, New York, 1953, p. 340.
- (87) *Ber.*, **7**, 976 (1874)
- (88) *Ber.*, **7**, 545 (1874)
- (89) *Brit. J. Phot.*, 255 (1874)
- (90) *Brit. J. Phot.*, 292 (1874)
- (91) *Compt. rend.*, **79**, 185 (1874)
- (92) *Ann. Physik*, **153**, 218 (1874)
- (93) この報文には「コラリン」の感光スペクトルは示されていない。この図は次ぎに出ている。「Geschichte」図版 193, p. 638.
- (94) Chojnacki と Liebermann 連名の報文は次ぎに報告されている。*Ber.*, **4**, 194 (1871); **6**, 825 (1873). また当時の Liebermann 研究室の様子については Liebermann 追悼記に詳しい。O. Wallach, *Ber.*, **51**, 1143 (1918)
- (95) *Ber.*, **2**, 374, 412 (1869)
- (96) *Ber.*, **26**, 2235 (1893); *Ann.*, **286**, 235 (1895)
- (97) *Ber.*, **3**, 761 (1870)

- (98) 「Geschichte」 p. 639; 図版 194 にもそう表記されている。
- (99) 中崎昌雄「立体有機化学」(日本化学会編「化学の原典」11 巻) 東京大学出版会, 1975 年 4 月, p. 187.
- (100) *Ber.*, **8**, 95 (1875)
- (101) *Brit. J. Phot.*, 245 (1875); 28, 29, 303 (1876)
- (102) *Brit. J. Phot.*, 450 (1875)
- (103) *Brit. J. Phot.*, 594 (1875)
- (104) *Ber.*, **8**, 1635 (1875)
- (105) *J. Chem. Soc.*, 351 (1862); 構造は W. König, *Ber.*, **55**, 3309 (1922)
- (106) *Brit. J. Phot.*, 304 (1876)
- (107) *Brit. J. Phot.*, 29 (1876)
- (108) *Phot. Korr.*, 95, 121, 311 (1884); 「Geschichte」 p. 650.
- (109) *Ber.*, **4**, 658 (1871)
- (110) *Ann.*, **202**, 36-140 (1880)
- (111) 「Geschichte」 p. 643; 文献 25, Stenger 「写真史」 p. 34.
ただし「工科大学」昇格を 1882 年とする説が多い。「DSB」**8**, 328; Liebermann 追悼記, O. Wallach, *Ber.*, **51**, 1146 (1918)
- (112) 「Geschichte」 p. 652.
- (113) *Phot. Mitt.*, **21**, 50, 60, 106 (1884)
- (114) 「Geschichte」 p. 640.
- (115) *Phot. Korr.*, 331 (1886)
- (116) *Ber.*, **20**, 4 (1887)
- (117) *Ber.*, **55**, 3309 (1922)
- (118) *Ber.*, **37**, 2008 (1904)
- (119) *Ber.*, **16**, 1849, 1851 (1883)
- (120) 増感色素研究の新しい展開については次ぎの総説を見よ。F. M. Hamer, *Quart. Rev.*, **4**, 327 (1950)
- (121) Mathew Carey Lea の伝記などについては次ぎを見よ。 *Dictionary of American Biography*, Vol. 6, p. 71; R. Taft, *Photography and American Scene*, 1938, Dover Reprint 1964, New York. この本はまた Vogel が当時のヨーロッパ写真事情についてフィラデルフィア写真協会に知らせた多くの手紙を収録している。