

銀塩とその感光性研究史

歴史的展望と写真術への応用

中 崎 昌 雄

はじめに

1. 古代から Agricola 「De re metallica」 (1556) まで
2. Fabricius 「De metallicis rebus」 (1565) 中の「つの銀」鉱石
3. 合成「つの銀」と「つの銀」鉱石との同定
4. 硝酸銀、塩化銀の光による変色についての観察
5. Schulze とその「Lichtschreibekunst」 発明 (1727)
6. Wedgwood 「写真研究」 への序章 (1) - Lewis と Priestley
7. Wedgwood 「写真研究」 への序章 (2) - Scheele と Senebier
8. Thomas Wedgwood 写真研究 (1802) - Wollaston と Young
9. Wedgwood (1802) から Daguerre, Talbot (1839) まで

はじめに

銀塩の中で硝酸銀と塩化銀の製法は古くから知られていたし、その示す奇妙な感光性も人びとの注目するところであった。しかし、これを「写真」感光剤として応用する試みをしたのは Thomas Wedgwood が最初であろう⁽¹⁾。彼の研究は友人の Humphry Davy と共著の形で「王立研究所紀要」第1巻 (1802) に発表された。彼等は硝酸銀や塩化銀を皮、紙に浸み込ませた形で使用した。しかし、いずれも感光性が小さくて、太陽光を光源にする太陽顕微鏡の映像ならなんとか写せたが、「カメラ」の作る映像は「あまりに弱くて、かなりの時間をかけても硝酸銀に作用をおよぼすに至らなかった。」彼等はまた「定着」にも成功しなかった。

「この複写やプロフィールで黒くならなかった部分が、さらに光の作用を受けないようにする試みは、いろいろ行ったが今のところ成功していない。」

この報文の初めの部分には脚注があって、そこでは Scheele (1777),

Senebier (1782) が行なった塩化銀の感光性に関する研究結果の概要が説明されている。そして、これに W. Herschel (1800) の赤外線発見, Ritter, Böckmann (1801), Wollaston (1802) の紫外線発見の短い記載が続く。内容はこれだけであって、一体この硝酸銀, 塩化銀の感光性を最初に発見, 報告したのは誰かなどの詮索は全くなされていない。

これを 16 世紀まで遡られたのが 1839 年 7 月 6 日 Arago がフランス国会下院でした「ダゲール年金法案」審査委員会報告である⁽²⁾。これに付けた脚注で Arago は Fabricius 「De rebus metallicis」1566 年印刷 (中崎注: 1565 年が正しい) の中の記載を持ち出す。この中に角 (つの) に似た色と半透明性を持ち, 柔く融けやすい銀鉱石の一種「つの銀」(argent corné) のことが書いてあると言う。それによるとその感光性は次ぎのようである⁽³⁾。

「1566 年印刷の Fabricius 『De rebus metallicis』には, すでに『つの銀』(argent corné) と呼ばれた, ある種の銀鉱石についての長い記載がある。これは『つの』(角) に似た色と透明さ, ロウと同じ融けやすさと柔らかさを持っているので, こう呼ばれたのである。この物質は光を当てると, 黄灰色または紫色に変わり, 長時間あてるとほとんど黒色になる。これが自然『つの銀』である。」

これは Arago の思い違いであって, この 16 世紀の鉱山の本には, 明るい「つの色」をした半透明で柔らかな銀鉱石のあることだけが述べられてあるに過ぎない。この誤りは始めてオーストリア写真研究家 J. M. Eder によって彼の「写真史」第 1 版 (1881) の中で指摘された。この本の中で Eder はさらに新しく自分が発掘した Heinrich Schulze の「写真」研究 (1727) を紹介した。そして, ここで Schulze を「写真術の発見者」と主張した。

「かくしてドイツ人 Schluzze こそが写真術の発見者 (Erfinder der Photographie) と看做されるべきである。」

この所説は Eder 「写真史」第 2 版 (1890) でも繰り返された。この本の中の「Pre-Daguerre」期の光化学研究史は詳細を極めた物で, 彼は第 3 版「序文」の中で「これまでの写真史家はほとんどと言ってよいほど, 自分の第 2 版の材料を使用している」と豪語している⁽⁴⁾。ただ Schulze が「写真

術の発見者」だとする断定には違和を感じる人も多かった。Eder「写真史」第2版の中のこの記載に気が付いたイギリス人 Litchfield もその一人である。Wedgwood の親類筋にあたる男であるから当然であろう。彼の反論は「イギリス写真学会誌」1898年10月号に発表され、これとほとんど同じ内容が彼の死後に刊行された「Tom Wedgwood—世界最初の写真家」(1903)に再録された⁽⁵⁾。

この年にはまたイギリス写真研究家 Waterhouse が古い文献を広く漁り、独自の立場から調査した労作「銀塩とその感光性研究史」を「イギリス写真学会誌」1903年6月号に発表した⁽⁶⁾。Waterhouse はすでにその増感色素研究(1875)⁽⁷⁾で知られていたし、写真史の方でも「カメラ発達史」(1901)⁽⁸⁾、「望遠レンズ系発達史」(1902)⁽⁹⁾など優れた業績があった。

1905年にはEder「写真史」第3版が世に出たが、その中のEderの主張は変わらない。この第3版は第4版(1932)が出るまでの4半世紀の間、もっとも信頼できる標準的写真史として評判の高かった物である。

1913年になるとEderは「銀塩とその感光性研究についての古典原典集」とでも称すべき著作を刊行した⁽¹⁰⁾。その序文によると刊行の動機は次ぎのようである。Aragoに始まる塩化銀の感光性に関する誤った伝説が、自分の1881年以來の主張にもかかわらずEder「写真史」第3版の1905年までそのままの形で横行している。これは銀塩研究に関する古典原典が一般の人の手に入り難いのが一因であろう。それで写真化学に関係のある8つの原典を集録し、原典がドイツ語でない物にはドイツ語訳を付けて刊行することにした。1917年にはまた彼のいう「写真術の発見者」Schulzeの生涯と業績をまとめた1冊を書いた⁽¹¹⁾。

フランス写真史家 Potonniée も「ドイツ人 Schulze」を写真術の発見者として認めたくない一人である。彼は自分の「写真史」(1925)の中でEderの所説を攻撃した⁽¹²⁾。そのうえ Arago の犯した Fabricius 誤伝の誤りを初めて指摘したのは、EderではないとEderの優先権に「ケチ」を付けた。Ederも黙っていない。「写真史」第4版(1932)の中でPotonniéeの所論に対して激しく抗議した。

以上のような「銀塩とその感光性研究」の歴史については、私もいままで中京大学「教養論叢」に発表した「Johann Heinrich Schulze とその光

化学研究(1988)⁽¹³⁾」「Thomas Wedgwoodの生涯と業績」(1988)などの中で触れておいたが、これらは必ずしも系統立った記述ではなかった。それで今回は、これら Eder, Waterhouse, Potonniée などの調査研究を踏まえた上で、新しく「銀塩とその感光性研究史」「歴史的展望と写真術への応用」についてまとめる事にした。

1. 古代から Agricola 「De re metallica」(1556) まで

古王国時代(BC2700 ころ)のエジプト人がすでに硝酸銀を知っていて、これを神聖文字を書くのに使ったらしいと言う報告がある。イギリス Bristol 市の W. Herapath が「Bristol Philosophical Institution」所蔵のミイラを解体したところ、これを包んだ包帯の上にインキのような物で書かれた神聖文字を発見した(1852)⁽¹⁴⁾。この部分を切り取って吹管分析したところ銀粒が得られた。硝酸銀水溶液でシャツに符号を書き入れるのは現在でも洗濯屋が行なっている方法である。

もっとも、この神聖文字が銀を含む溶液で書かれているのが正しいとしても、それが Harapath の主張するように硝酸銀水溶液であったかどうかは分からない。硝酸銀を作るのには硝酸が要る。その硝酸を作るのには硝石に硫酸を加えて蒸留しなければならない。エジプト人は硝石は知っていたが、硫酸を知っていたという証拠は見当らない。

それで碩学 J. R. Partington もその浩瀚な大著「応用化学の起源と発達」(1935)の中で別に意見を加えずに、この Herapath の研究を紹介するに止めている⁽¹⁵⁾。

「千夜一夜物語」ハルン・アル・ラシッド大王治政のバグダッドに住んでいたアラビア錬金術者 Jabir ibn Hayyan (AD720-813) が硫酸、硝酸の製法を知っていたという言い伝えがある⁽¹⁶⁾。しかし彼の物と伝えられるアラビア語写本は、全て曖昧な秘儀の言葉で書かれていて正確なことは全く分からない。こののち13世紀にいたる長い期間、主にヨーロッパでは数えられないほど多くの人びとが鉛を金に変えるという不毛の企てにその精力と資材を費やした。この目的はもちろん達成されなかったが、結果として多くの化合物の製法、その性質や反応、化合物を取りあつかう化学操作についての多くの知識が蓄えられた。

これらの知識がより生産的な目的に利用され始めたころのイギリス哲学者 Francis Bacon (1561–1626) はその著「De augmentis scientiarum」(学問の進歩) (1623) の中で錬金術の功罪をイソップ物語に出ているブドウ園の2人の息子の行為に譬えている⁽¹⁷⁾。2人は父が埋めたと言う金を求めてブドウ畑を掘り返したが金は出て来なかった。だが掘り返されたブドウ畑は、金にかわる豊かな収穫を次ぎの年にもたらしたという物語である。卑金属を金に変えるという錬金術の企ては不毛に終わった。しかし、その代償として人類は膨大な化学知識を蓄えることができた。

このような錬金術者の収穫の最大の物が硫酸 (H_2SO_4) の発見であろう。彼等はこれを明バンや硫酸銅 (vitriol) を強熱して得たので、古くは硫酸を「oleum vitrioli」と呼んだ。この硫酸に硝石 (KNO_3) を加えて蒸留すると硝酸 (HNO_3) ができたし、硫酸に食塩を加えて蒸留すると塩酸 (HCl) が採れた。硝酸は銀を溶かすので「強い水」(aqua fortis) と呼ばれた。しかし金を溶かすことはできない。この性質は金と銀の合金 (古来の金は多くの銀を含んでいた) から両者を分離するのに利用された。ドイツ語で古く硝酸のことを「分離水」(Scheidewasser) と呼んだのはこのためである。

金を溶かすするには硝酸の中に塩酸か食塩を加えればよい。こうして出来た酸は「強い水」硝酸より強いというので「王水」(aqua regia) と呼ばれた。このような知識は古くから錬金術者が知っていて、誰が始めて発見したかなどは全くわからない。

アラビア錬金術者 Jabir ibn Hayyan は中世ヨーロッパでは訛って「Geber」と呼ばれるようになった。その Geber「De inventione veritatis」(1545) の中には、こんな知識が集大成されている。もっとも、この本は彼の名前を騙った「偽 Geber」の著作とされている。この本に硝酸銀 (AgNO_3) の作り方が書いてある⁽¹⁸⁾。

「次ぎにいつもの方法で灼熱した銀を硝酸の中に溶かす。それから細口長頸のフラスコの中で数日のあいだ煮沸して水を3分の1にしてから、冷所におくと融ける水晶のような粒が析出する。」

あとで硝酸銀は皮膚に対する腐蝕性から「luna caustic」と呼ばれるようになった。「苛性の月」という意味である。銀は錬金術で占星術の月に関係づけられ、三日月の記号で書かれたからである。硝酸銀のことをドイツ語

で「Höllenstein」(地獄の石) というのもその苛烈な性質に由来している。

「偽 Geber」の著作の中にはまた、銀に酢と塩化アンモニウム (NH_4Cl) を作用させて青色顔料を作る方法も書かれている。この顔料はおそらく光で変色した塩化銀のことではなかろうかと Waterhouse は想像している⁽¹⁹⁾。

Albertus Magnus (1193–1280) 「偉大なアルベルト」は本名を Albrecht, Graf von Bollstädt と呼び、その博学のゆえに「Doctor universalis」(万能博士) と称された。彼の著作集「Opera omnia」(1651年ライデン版, 21冊本)の中の「Compositum de compositis」の大部分は「偽 Geber」からの引用であるが、その中に硝酸について次のようである。

「これは銀を溶かし、これを金から分離する。また水銀と鉄を溶かす。それは人間の皮膚を黒く染め、これは取り除き難い。」

従来この個所は硝酸銀の作用をさすとされていたが、Waterhouse の意見では文脈からして硝酸その物の作用とする方が妥当ではないかと言う⁽²⁰⁾。

Georgius Agricola (1490–1555) このラテン名はドイツ語の「Georg Bauer」である。彼の鉱石に関する本「Natura fossilium」(1546, 10冊本)第10巻には銀と水銀とに酢と塩化アンモニウムを作用して作る青色顔料の記載があるそうである⁽²¹⁾。彼の著作の中でもっとも有名なのは、金属の生産を広くあつかった「De re metallica」(1556年バーゼル版, 12冊本)であろう。この本の序文はこれよりさき1550年に書かれている。英訳(1912)はアメリカ第31代大統領 H. C. Hoover 夫妻の手になることで有名である。この「Book V」に11種類の銀鉱石のラテン名とそれに対応するドイツ名が挙げてあるが、「つの銀」に該当する鉱石は見当たらない。また銀鉱石の中で光に当てると黒化する性質を持つものの記載もない⁽²²⁾。

2. Fabricius 「De metallicis rebus」(1565)の中の「つの銀」鉱石

Georgius Fabricius (1516–1571) 彼のドイツ名は「Georg Goldsmied」である。彼の著作「De metallicis rebus」(1565)は Agricola の本のように世間に知られていなかったが、1839年7月6日 Arago 講演

の中の誤りから写真界に広く知られることになった。Arago に端を発する誤伝は Eder が歎いているように拡散する一方である。たとえばフランス写真史家 Gaston Tissandier (1843–1899) 「Les Merveilles de la Photographie」(1874) の例を挙げてみよう。この本の英訳「A History and Handbook of Photography」は 1876 年に出版され、再版が 1878 年に出ている⁽²³⁾。編訳者はシナを始めとする極東の写真集で有名な John Thomson (1831–1921) である。

「あるとき彼 (中崎注: Fabricius) は少量の食塩を硝酸銀 (nitrate of silver) 溶液の中に加えて沈殿を得た。これは当時の錬金術者が『つの銀』(luna cornea) とか『つの銀鉱石』(horn silver) と呼んでいた物である。このミルクのように白い物質を集めていて、これに太陽光を当たるや否や急に黒くなったのを発見したときの彼の驚きときたらなかった。Fabricius はこの驚異的な性質の研究を続け、1556 年刊行の彼の著書『金属について』(Book of the Metals) の中で次ぎのように述べている。ガラス・レンズによる像をこの『つの銀』の表面の投射したところ、よく照されていたところ、散光だけの当たったところに従って黒色から灰色までの画像が現れた。」

このように Tissandier の本では Fabricius が硝酸銀から塩化銀を作り、その感光性を発見したことになっている。それどころではなく、レンズによる映像をこの塩化銀の上に投射して画像まで得たとなっている。W. J. Harrison 「A History of Photography」(1887) は簡潔に書かれた写真史の好著であるが、その冒頭にこれとほとんど同じ内容の記述がある⁽²⁴⁾。この本の出版は Eder が Arago の誤りを指摘した「写真史」第 1 版が出てから 6 年もあとのことである。

次ぎに「De metallicis rebus」(金属のこと) の出版事情から説明しよう⁽²⁵⁾。Fabricius は 1516 年ザクセン地方 Chemnitz に生まれた。始めイタリアなどで教師をしたが、あとでザクセンの Meissen にもどり、長くここの公立学校 (Fürstenschule) の校長を勤めた。詩人としても有名で 1570 年には桂冠詩人の称号を得たと言うが、その詩作の方は忘れられて現在では鉱物に関する著作だけが記憶されている。彼の生国ザクセンは鉱山で有名であったから、Fabricius も鉱物に関心を持っていた。その彼に

チューリッヒ市の医師 Konrad Gesner (1516–1565) から鉱物の事を書いてくれと頼みがあった。Gesner は広く旅行をして知識を集め、その博識から「ドイツのプリニウス」と称されていた。Gaius Plinius (23–79) はその「自然誌」(Naturalis historia) (37 巻) で知られたローマの博物学者である。

この Gesner が「宝石, 玉, 金属など鉱物一般」に関する集成を出版しようと計画して, Fabricius に協力を求めた。その結果生まれたのが世に言う「De metallicis rebus」である。ただし, この本の本当の名前はもっと長い⁽²⁶⁾。

「De metallicis rebus ac nominibus observationes variae et eruditae, ex schedis Georgii Fabricii: quibus ea potissimum explicantur, quae Georgius Agricola praeteriit」(金属の応用と術語: Georg Fabricius の著作から冶金術とその術語の要約, とくに Geoge Agricola が触れなかった事柄についての説明。)

この本は 1865 年チューリッヒ (Tiguri) から出版された。最初 Fabricius の原稿は兄弟の Jacob から同じザクセン地方 Torgau の医師 Johann Kentmann (1518–1574) に送られた。このときの手紙が序文の形で本文の前に記載されている。Kentmann 自身もこの地方の鉱物に興味を持ち, Gesner 集成の一部として「マイセン地方の鉱物」(1565) を出している。

Fabricius 「De metallicis rebus」には金, 銀, 水銀, 銅, 鉄, 鉛などの鉱石が 11 章に分けて記載されている。Eder 「写真原典」はこの第 2 章「Argentum」(銀) のラテン語原文とそのドイツ語訳を集録している。始めの方に次のようにある。

「全ての金属の中で銀ほど自然の巧みに恵まれて, その鉱石の色彩が多様な物はない。ある鉱石は半透明で赤色または肝臓色であり, 他の物はルビーのようで, 第 3 番目は明るい角 (つの) 色 (lucem corneam) で紅玉髓 (sarda) に似ている。」「私の金属に関する本の中では肝臓色の鉱石について触れている。これは鉛のように柔らかく, ロウソクの炎で融ける。これを石膏の上に流すと浸み通ってしまう。その薄いものは角 (つの) のように半透明で, もっとも薄いのは氷に似ている。」

この中に「私の金属に関する本」とあるが, Waterhouse の調査ではまだ

発見されていないと言う。

このように Fabricius は自分の本の中で「明るい角 (つの) 色をした」銀鉍石があり、これとは別に「肝臓色をした鉛のように柔らかくてロウソクの炎で融ける」銀鉍石があることを述べているにすぎない。塩化銀 (AgCl) は融点 455°C であるからロウソクの炎でも融ける。第 2 章「銀」の最後に 18 種の銀鉍石の名前がラテン語とドイツ語で列挙してある。その第 14 番目に「Argentum cornei coloris translucidum」(半透明で「つの」色の銀) というのが Arago の「argent corné」に該当するのであろうが、ここにはそのドイツ名が並記されていない。記載はこれだけで Arago の言う光による変色はどこにも書かれていないのである。

この Arago の勇み足はすでに述べたように Eder 「写真史」第 1 版 (1881) で始めて指摘され、第 2 版 (1890)、第 3 版 (1905) でも繰り返し指摘された。Eder はさらに 1913 年には「写真原典」を出版し、この中に Fabricius 「銀」のところを集録した⁽²⁷⁾。

この Eder の Arago 攻撃に対して、Arago と同国人フランス写真史家 Georges Potonniée (1862–1949) が自分の「写真史」(1925) で答えた⁽²⁸⁾。同じ指摘は Eder より前に Edmond Becquerel 著「La Lumière」(1867) 第 2 部、45 ページに出ていると言うのである。この Becquerel (1820–1871) は放射能の研究で Curie 夫妻と一緒に、1903 年ノーベル物理学賞をもらった Henri (1852–1908) の父親である。

Potonniée はまた Fabre 著「Traité Encyclopédique de Photographie」(1889) にも Eder と同じ主張があると脚注に付け加えた。Potonniée が Fabre の本 (1889) を持ち出したのは、おそらく Potonniée が Eder 「写真史」第 3 版 (1905) しか見ていない証拠である。Eder も黙ってはいない。1932 年「写真史」第 3 版で反論した。「こんな Becquerel の『vagen Äußerung』(曖昧な意見) などに人は耳を貸していない⁽²⁹⁾。現に Arago の誤伝がいまだに通用しているではないか。また Fabre に手紙を書いて確かめたところ彼は私の優先権を認めた。」

16 世紀の鉍山に関する本の中に「つの銀」の記述を捜した Waterhouse の調査を続けて紹介しよう⁽³⁰⁾。例の Kentmann 「マイセン地方の鉍物」(1565) には 84 種の銀鉍石の記載があり、ザクセン地方 Marienberg 産の

銀鉍石の中に「黄色で角(つの)のように透明でロウソクの炎で融ける物」があると出ている。ただし、その光による変色については触れられていない。

銀鉍石の光による変色について書かれているのは H. Modestin Fachs 「Probier Buchlein」(鑑定教本)(1567)が始めであるという。ここでは「Horren Silberertz」(つの銀鉍石)について次ぎのようにある。

「馬の櫛に使う角(つの)に似ている。ロウのように切ったり、つぶしたりできる。銀含量は大きい。このような角(つの)鉍石は錆びた鉛(bley nichter)色に変色する傾向にある。」

宗教家 Martin Luther (1483-1546) の友人でもあった Johann Mathesius (1504-1565) の「Bergpostilla」(鉍山通信)(1578)にも同じような銀鉍石のことが出ている。

「最近ザクセン地方 Marienberg で発見された銀鉍石の中に、角(つの)のように透明でロウソクの炎に融ける物がある。」

ここでも光による変色については触れられていない。以上のような記載から見るとヨーロッパで「つの銀」らしい銀鉍石を生産するのはザクセン地方に限られるようである。よく知られた E. S. Dana 「A Textbook of Mineralogy」第4版(1932)には「つの銀」(horn silver)の学名は「cerargyrite」(ギリシャ語 cera, つの)であり⁽³¹⁾、光で紫色から褐色に変色すると書かれている。このようにヨーロッパでの生産地は主としてザクセン地方であるが、世界でもっとも大きな生産地はチリ Atacama 地方らしい。

このほか17世紀の本で鉍物のことに詳しい Ulysee Aldrovandus (1522-1605) 「Museum metallicum」(1648) や有名な Athanasius Kircher (1601-1680) 「Mundus subterraneus」(地下世界)(1665)の中にも「つの銀」らしい鉍石の記載は発見されないそうである⁽³²⁾。

3. 合成「つの銀」と「つの銀」鉍石との同定

いままで述べてきた「つの銀」は全て鉍山から掘り出された「つの銀」鉍石(Hornertz, horny silver ore)であった。この銀鉍石は角(つの)に似た色と半透明さを持ち、柔らかくて融けやすい。またその銀含量

(75.3%) の大きいことでも注目されていた。これに似た銀の化合物が硝酸銀から作り出せることを始めて発表したのが Croll である。

Oswald Croll (1560–1609) Croll はヘッセン地方出身の医師で、その化学書「*Basilica chymica*」(化学の殿堂) (1608) は彼の死の 1 年前にフランクフルトから出版された。この本の金と銀に関する章のドイツ語訳が Eder「写真原典」の中に集録されている。その最後の部分に次のようにある⁽³³⁾。

「銀を硝酸 (aqua fortis) に溶かし、食塩水で沈殿させるのは容易である。底に白粉が沈殿するが、これを 3–4 回水で洗ってから、坩堝に入れて炎で融解する。これを注ぎ出すと角 (つの) のようになる。この角状の未だかつてなかった銀 (luna cornea) はナイフで切ることができる。」硝酸銀水溶液の中に食塩水を加えると、白い沈殿が析出することは古くから多くの錬金術者が観察していたに相違ないから、Croll がこの事実の最初の発見者とは言えない。しかし錬金術特有の神秘的な表現から離れていけば「科学的に」、この現象を報告したのは Croll が始めてであると言えよう。17 世紀ともなると Paracelsus (1493–1541) に始まるとされる「医療化学」(iatrochemistvy) 時代となり、錬金術もこれまでの秘儀の衣を脱いでその蓄えた化学知識を実用に振り向ける時代となる。この傾向は「つの銀」の作り方に続く Croll の文章からも酌みとれる。ここで彼はこの鉛に似て融けやすい合成「つの銀」を錬金術 (transmutation) の詐術に悪用してはならないと警告している。ただし Croll はこの合成「つの銀」が「つの銀」鉱石と同じであるとは言っていないし、当然観察したであろう合成「つの銀」の光変色について触れるところがない。

この両者の同一性を始めて記載したのはストックホルム市鉱山技術家 Axel Fredric Cronstedt 著「*Försök tiel Mineralogieuus elles Mineral-Rikets upställning*」(鉱物学研究) (1758) らしい⁽³⁴⁾。Waterhouse によるとこの本の英訳は 1770 年に出版され、英訳第 2 版は Magellan の手になる物が 1788 年にある。この英訳第 2 版の註には合成「つの銀」、*「つの銀」* 鉱石が共に太陽光によって紫がかかった褐色に変色することも述べられているそうである。「つの銀」鉱石の化学分析と、その結果の合成「つの銀」との比較が行なわれたのは 1776 年になってからである。この結果は Peter

Woulfeによってイギリス王立学会に報告されたが、この報文の中でもこれら「つの銀」の光による変色については触れられていない⁽³⁵⁾。

4. 硝酸銀、塩化銀の光による変色についての観察

硝酸銀が皮膚につくと、そこが黒く染められ、しみが取れ難いことの記述は Albertus Magnus が最初であるというのが通説であった。これが Waterhouse の言うように、文脈からすると硝酸銀の作用でなくて硝酸のそれを指すと考える方が正しいのかも知れない。しかし硝酸銀をあつかった人間が必ず気付くに相違ないこの顕著な性質は、古くから多くの錬金術者によって観察されていたのは疑いない。逆にこれが余りにも周知の事実であったから、誰も特別にこれを書き残さなかったというのが事実かも知れない。

Giovanni Battista Porta (1538–1651) ナポリ生まれの博採家 Porta 著「Magica naturalis」(自然の魔術)(20冊本, 第2版, 1589)は当時の通俗科学に関する百科事典としてヨーロッパ中で持て囃された⁽³⁶⁾。当時のベストセラーである。この第10巻には硝酸の作り方から、これを利用して金と銀を分離する方法が説明されている。また王水の作り方の記述もある。第16巻には硝酸銀水溶液を秘密インキに利用して、これで皮の上に通信文を書く方法が述べられているし、毛髪や皮膚に塗って変装する方法までが書いてある⁽³⁷⁾。

インキや顔料の製造について詳しいこのころの本にベニス医学教授 P. M. Caneparius 「De atramentis」(インキについて)(1619)がある。この中には「偽 Geber」が述べているような銀から酢と塩化アンモニウムによって青色顔料を作る方法が紹介されているが、硝酸銀水溶液を秘密インキに利用する方法についての記載はない⁽³⁷⁾。

Angelus Sala (1576–1637) このベニス生まれの医師は長くドイツに住み、あとスイスに帰国してから領主の侍医を勤めた。彼の著書「Opera medico-chymica」(医化学)(1648)には硝酸銀が皮膚を黒く染めることが書かれているし、硝酸銀水溶液から硝酸銀結晶を析出させる方法も述べられている。彼はこの結晶のことを「lapis lunaris」(月の石)と呼んだ。この結晶の粉末を紙に包んで1年間放置すると紙が黒くなる。また粉末を太

陽光に曝すとインキのように真黒となる⁽³⁸⁾。

「粉にした硝酸銀 (lapis lunearis) は太陽光で真っ黒になる。」「君が粉にした硝酸銀を太陽光に当てるとインキのように黒くなる。」

Johann Rudolph Glauber (1604–1668) Glauber は当時活躍した応用化学者で硫酸ナトリウム (芒硝, Na_2SO_4) を発見し、これを医療に使ったことで知られている。それで現在でも硫酸ナトリウムを「グラウバー塩」と呼ぶのである。彼の化学書「Opera chymicae」(1658) の中に納められている「Explicatio miraculi mundi」(1653) には硝酸銀の作り方、それが硬木を黒く染めることだけでなく、毛皮、羽毛などを染めることが記載されている。さらに食塩を加えて沈殿させた塩化銀がアンモニア水に溶けることまで記述している⁽³⁹⁾。

「硝石と硫酸から硝酸を蒸留して、この中に少量の銀を溶かし、雨水で硝酸を薄めると溶液ができる。これは全ての硬木を黒檀のように染めるだけでなく、毛皮や羽毛を純黒に染める。」「食塩で沈殿させてから洗いで乾燥する。この灰色の物 (calx) は弱い炎で融ける。また尿、塩化アンモニウム (sal ammoniak), 角, 琥珀, 煤, 毛髪などの精 (中崎注: アンモニア水) の中にたやすく溶ける。これは良好な医薬品となる。」

不思議なことに Glauber は硝酸銀による変色に対する光線の役割に気が付いていないし、塩化銀にいたってはこれが光で黒くなることにも触れていない。

Robert Boyle (1627–1691) アイルランド人 Boyle は I. Newton (1642–1727) とほぼ同時代の人で、2人が活躍したのは日本では比較的平和な元禄時代に当るが、イギリスでは Cromwell (1599–1658) の清教徒革命で国中が騒然としていたころである。

Boyle は化学の方ではその著「Sceptical chymist」(1661) によって始めて近代的な元素観を樹立したとして名があるが、博識で文章家でもあったから自然科学の広い分野に渡って多くの著作がある⁽⁴⁰⁾。その1つに色に関する観察や自分の実験をまとめた若いときの本がある。「Experiments and considerations touching colours」(1663) がそれで、そのラテン語版は4年後の1667年に出版された。この中の「Experimental history of colours」第3部の中に「Experiment」が49項にわたって記載されて

いる⁽⁴¹⁾。その36番目に塩化銀の作り方と、その変色の説明がある。Eder「写真原典」はこの個所をラテン文で集録し、これにドイツ語を付けている⁽⁴²⁾。さすがにBoyleの時代ともなると錬金術風の曖昧な表現は姿を消し、文章こそ少し古風であるが記述は明瞭である。「実験36」だけでもかなり長いから塩化銀に関するところだけを次ぎに示す。

「良質の銀を硝酸 (aqua fortis) に溶かす。それを『塩の精』 (spirit of salt, 中崎注: 塩酸) で沈殿させる。液を傾瀉して残ったものは真っ白である。蓋をしないで暫くおくと、空気に触れたところが、その白さを失うだけでなく非常に黒くなり、ついには真っ黒になってしまう。空気に触れたところと言ったが、その理由は黒いところを静かに除くと、その下はまだ白いからである。しかし、これも暫く空気に曝すと、同じように変化を受ける。」

文中の「空気に触れたところ」の原文は「part what was contiguous to air」である。このようにBoyleは変色が光による物と考えていない。30年もあとで書いた別の本「General history of the air」(1692)にも同じような記載がある⁽⁴³⁾。

「硝酸 (aqua fortis) に良質の銀を溶かした濃い溶液を、多量の塩酸 (spirit of sea-salt) で沈殿させると粉末を得る。始めは非常に白いが、液体を傾瀉してから、しばらく空気 (air) に触れさせると表面が暗色に変化する。よく見るとその色合いは多様で、これはそのとき空中にある塩気 (saltness) に支配されるからである。」

ここでは塩化銀の変色が塩気による物とされている。この他にもBoyleは銀塩や金塩によって皮膚が黒く染まる現象を説明しているが、ここでもこれが光の作用による物とは気が付いていない。

Nicolas Lémery (1645–1715) フランス人Lémeryは当時よく知られた化学者で、その著作「Cours de chymie」(化学教本)(1675)は広く読まれた。この中に硝酸銀溶液に食塩を加えると沈殿が析出するが、同じような沈殿は銅を加えても析出すると言っている⁽⁴⁴⁾。

「この沈殿は食塩からでも銅からでもできる。乾燥してから日陰でも黒くなる。これは疑いなく混在している少量の銅によるものである。」

硝酸銀水溶液の中に銅片を加えると、銅片の上に銀が析出して黒くなる。

この黒くなった部分が塩化銀と同じようだと言うのであるから、Lémeryは光で黒くなった塩化銀と比較しているのであろう。彼によると塩化銀は日陰でも黒くなる。この変化を彼は銀に含まれている少量の銅に原因があるとしている。Lémeryはさらに、この塩化銀を「尿の精」(アンモニア水)に溶かして、医薬品「lunar tincture」(月チンキ)を作る処方も記載している。これはGlauberの処方を真似た物であろう。塩化銀(luna cornea)が冷アンモニア水に溶けることはA. S. Marggraf (1709–1782)「Chemischer Schriften」(1761)の中にも述べられている。ここではアンモニア水が「尿の精」(spiritum urinosum)となっている⁽⁴⁵⁾。

Wilhelm Homberg (1652–1715) Hombergが化学を研究するようになったのは「マグデブルグの半球」実験(1654)で知られたマグデブルグ市長Otto von Guericke (1602–1686)に奨められたからだと言う。1691年にパリ学士院会員に推挙された。「太陽王」ルイ14世の治世である。Hombergはパリ学士院1694年9月4日例会で変った大理石模様の小箱を展示した。牛の骨で作られている。

このときの記録に次のようにある⁽⁴⁶⁾。

「彼(Homberg)は牛の骨から作った大理石模様の小箱を展示した。銀をうすい硝酸に溶かしてから、これに骨を浸け太陽の光に当てて黒くした。これを旋盤にかけて大理石模様にした。」

旋盤にかけると表面の黒化した部分に、その下の白いままの部分が混ざり大理石模様を与えたのである。この実験についてEderは、光の当らなかつたところが白いままだとHombergは言っていないから、彼は光の作用に気が付いてないのだと主張している。

パリ学士院の記録は抄録であるから詳しいことは分からないが、Hombergは骨を全面にわたって黒くするのに、太陽光を万遍なく当てたであろうことは想像に難しくない。

C. F. Du Fay (1698–1739) 同じパリ学士院で1728年に発表されたDu Fayの仕事ではHombergの骨の代わりに「メノウ」石を使う。彼はこれを硝酸銀水溶液に浸してから、湿っているうちに太陽光に当てて縞模様を作った。金塩やビスマス塩でも同じような実験をした⁽⁴⁷⁾。

5. Schulze とその「Lichtschreibekunst」発明 (1727)

Johann Heinrich Schulze (1687–1744) Schulze の生涯とその業績については、私が中京大学「教養論叢」に発表した小論の中に詳しい⁽⁴⁸⁾。またこの小論には Schulze の 1727 年報文と、Priestley による抄録 (1772) の翻訳も付け加えてある。

Schulze が 17 歳で入学した Halle 大学には Georg Ernst Stahl (1660–1734) がいて、Schulze は彼から化学の初歩を学んだ。燃焼に関する「フロジストン学説」で有名な Stahl の著書「Fundamenta chymiae」(1723) や、そのころ同じように名の知れた化学者 Johann Kunckel (1630–1703) 著「Laboratorium chymicum」(1716) の中には多くの銀化合物が記載されているが、これらの光化学反応については触れられていない⁽⁴⁹⁾。Schulze が 25 歳のときに、これも有名な医学者で化学者でもあった Friedrich Hoffmann (1660–1742) が Halle 大学に赴任して来た。Hoffmann は広くヨーロッパを遊学し、ロンドンでは Boyle と親交があったが、同じ大学の Stahl とは仲が悪くてよく論争をしたそうである。

Schulze が偶然の機会から光化学研究を始めたのは、Altdorf 大学に移ってからである。ここでは 1720 年にレオポルド・カロリン王立科学学士院会員に選ばれた。彼の光化学研究が発表されたのはこの学会の発表誌である。研究は 1725 年ころから始められ、これが 1727 年に印刷になった。Eder 「写真原典」はこのラテン語原文とそのドイツ語訳を集録している。その題名は当時の習慣に従って長い⁽⁵⁰⁾。

「Scotophorus pro phosphoro inventus: seu experimentum curiosum de effectus radiorum solarium」(発光体のかわりに発見された暗黒体: または太陽光の奇妙な効果についての実験)

報告の始めに当って Schulze はこの「発光体のかわりに発見された暗黒体」という奇妙な表題について言訳をしている。始め彼は Balduin 「燐光体」(phosphorus) を作ろうと思って実験したのに、反対に黒くなった「暗黒体」(scotophorus) を発見してしまった。これをジョークとして表題にしたのである。

化学史上で 17 世紀後半は「燐エポック」と呼ばれるほど、この時期に人びとは暗闇でも光る燐光体を求めて狂奔した。Kunckel や Boyle など

この中に入る。やがてドイツ人 C. A. Balduin (本名 Baldewein) (1623–1682) が新しい燐光体を発見した。彼は「宇宙の精」を閉じ込めようと考えて石灰石 (CaCO_3) の粉末であるチョーク (白墨) に硝酸を加え、これをレトルトの中で灼熱したところ、夜になってレトルトの内部が光を放っているのを見て驚いた。Balduin が 1676 年に発表したこの光る石は「Balduin 燐光体」と呼ばれることになった。この Balduin の報告のラテン語原文とそのドイツ語翻訳は Eder「写真原典」の中に収めてある⁽⁵¹⁾。錬金術者 Henning Brand が人尿から燐元素を発見したのも同じころ (1675) である。

Schulze はこの「Balduin 燐光体」を作ろうと考えて仕事を始めた。

「私は Balduin 法でするように、この硝酸でチョークを湿らせた。私はこれを開いた窓のところでやっていて、そこには強い太陽光が射し込んでいた。このとき私は表面の色が暗赤色に変わり、さらに紫青色になりつつあるのを見て驚いた。しかし、もっと驚いたことに、太陽光の当たらなかった部分は全く変色していなかったのである。」

友人が原因は太陽光でなくて、熱なのかも知れないと言うので、これを試してみた。

「まず瓶を燃え盛っている『かまど』の近くにおいて、十分に熱くなるまでにした。このとき前に太陽光に当たらなくて、そのため変色しなかった側を『かまど』の方に向けるようにした。瓶は炎によって、ほとんど手で触ることができないほど熱くなったのに、これでは変色は見られなかった。これだけで熱がなんの役目もしていないことを立証するに十分であるが、私はさらに同じ目的に向かって別の実験を試みた。」

Schulze はさらに、この現象を利用して字を書かすと言う面白い実験をしている。

「あるいは、よくしたことだが、紙に文字や文章を書いて、この書かれたところを、よく切れるナイフで注意深く切り抜いた。このようにして切り抜かれた、穴あき紙を蠟でガラス瓶に貼りつけた。太陽光が紙の穴あけのところから、ガラス瓶を通過して、チョークの沈殿の上に文字や文章を書くのに、そう時間はかからなかった。それは非常に正しく、そして明瞭に書かれたので、この実験の本当のことを知らない人びとは、こ

の結果をありとあらゆる魔術のせいにした。」

このように白地の上に黒く抜けた文字が「正しく、明瞭に書かれた」。Schulzeはこの黒化の原因が硝酸に含まれている銀に関係があるのではないかと疑った。彼はすでに銀を溶かした硝酸に太陽光を当てるとすぐに暗赤色となり、ついには青黒色になることを観察していたからである。彼が上の「Balduin 燐光体」を作るのに使用した硝酸には銀が加えてあった。当時の硝酸はそれほど純粋でなく、ふつう少量の食塩などを含んでいた。すると塩素が発生して硝酸が王水になってしまう。これでは金と銀を分離するのに使う「分離水」としては役に立たない。それで当時の化学者はこの塩素を除くために少量の銀粒を加えてよく振ってから使用した。

この事に気がついた Schulze は薬局から購入したばかりの銀を含まない硝酸を験したところ、予想どおり光による黒化現象はおこらなかった。逆に多量の銀を加えた硝酸では光による黒化が顕著に見られた。現在の知識で言えば、このときの感光剤は硝酸銀と石灰が反応して生じる炭酸銀 (Ag_2CO_3) である。

Schulze は報文の最後に、この現象が銀の検出法として鉍物や金属の研究に利用できるかも知れないと付け加えている。彼の実験が今までの銀塩の変色研究の中で特に重要なのは、彼が少なくとも銀塩について、その黒化が「熱」でなく「光」に原因があることを強調した点である。この事は彼の死後1年して C. C. Strumpff がその遺稿から編集した「Chemische Versuche」(1745) からも伺える⁽⁵²⁾。

「溶かした銀を皮膚、木、骨に塗り太陽光を当てると黒くなる。沈澱硝酸(中崎注:銀を含む硝酸をこう呼んだ)をふつうの水で薄めてから、石灰に混ぜて太陽光に当てると変色がおこる。これに関して2つの事実が注意される。1. これは熱に関係しない。なぜなら大変に熱い竈の火が変色させないからである。2. 太陽光は直接に当てただけでなく、鏡や白い壁で反射されたものも有効である。私にはこの『黒化』(scotophorum) 実験が暗示的に思える。少なくともこれは次ぎの事実の明白な証明になるであろう。太陽光すなわち光は、熱とは無関係に作用する。私の知る限り物理学者は、いままでこれに注意を払っていないようである。」

Schulze はその報文から見限り、この研究を他の人から独自にしかも偶

然の出来事から始めたようである。ところが奇妙な事にこの発表の5年前に彼の師 Hoffmann がその著「Friderici Hoffmanni observatonum physico-chymicum」(1772)の中で同じような実験を報告している⁽⁵³⁾。

「銅を含まない純粹の銀は無色である。これを硝酸に溶かし、溶液をチョークの上に注ぐとチョークは溶ける。この溶液は自然にでも、また特に大気と日光に曝すと紫水晶の色に変わる。」

Eder は両者全く無関係であると言う意見であるが、そうは言い切れない疑いが残る。さらに Eder はドイツ人 Schulzeこそ「写真の発見者」だと主張する。写真「Photographie」を分解すると「photo」(光)「graph」(描く)となる。ドイツ語になおすと「Lichtschreibekunst」である。Schulze は文字を切り抜いた紙を当てた瓶の中に、太陽の「光」で文字を明瞭に「書かせた」ではないか。だから「写真」を発見したのである。これには多くの反論が寄せられたのは言うまでもない。この「写真の発見者」をめぐる長い熱い論争については、私が中京大学「教養論叢」に書いた小論を見てほしい⁽⁵⁴⁾。

Schulze の実験はあとで多くの本に取り上げられた。Eder への反対者が主張するように、この実験が写真術発達に全く貢献しなかったとまで言うのは、これまた極論であろう。Eder の意見は行き過ぎだとしても、Schulze の功績はその価値どおりに認めなければならない。

6. Wedgwood「写真研究」への序章(1) - Lewis と Priestley

Jean Hellot (1685-1766) パリ科学学士院会員 Hellot は 1737 年学士院で「Sur une nouvelle encre sympathique」(新しい秘密インキについて)と題する報告を読んだ。この報告のフランス語原文とそのドイツ語訳は Eder「写真原典」に収録されている⁽⁵⁵⁾。

「銀を硝酸 (eau-forte) に溶かし、金のと看と同じように雨水で希釈すると、同じように見えない文章ができる。これは良く密閉しておくとも 3-4 ヶ月間はそのままにおける。しかし、これを太陽光に当てると 1 時間で出現する。これは酸が蒸発するからである。」

ここにあるように Hellot は硝酸銀だけでなく、他に金やコバルトの塩も利用している。Hellot によると変色の原因は酸の蒸発とともに硝酸の中に

不純物としてある硫黄分が、銀と反応して黒くなるのである。この Hellot の試みは感光剤を紙に施した最初として注目されよう。この秘密インキのアイデアは瓶の中に文字を書かず Schulze の実験と共に、あとで多くの通俗科学書の中で説明されることになった。

Giacomo Battista Beccaria (1716–1781) Beccaria は 1748 年からトリノ (Turin) 大学物理学教授で、当時流行した電気学の研究をまとめた著書で知られていた。これをアメリカ独立運動の交渉でロンドンにいた Benjamin Franklin (1706–1790) が大変に評価し英訳して出版された。しかし、イタリアではボロニア大学医学教授 Jacopo Bartolomeo Beccari (1682–1766) の方が有名であった。いつもは正確なはずの Waterhouse が 2 人を混同しているのはこのためであろう⁽⁵⁶⁾。

Beccaria は塩化銀の黒化反応を研究した。新しく沈殿させた塩化銀は白色であるが、暫くおくと表面が紫色となり次第に黒くなる。この原因について Boyle は空気に触れるから (1663) とか、塩気による (1692) のだとした。これに対して決定的にその原因を光だとしたのが Beccaria である。彼は同僚の物理学者 Gotthard Bonzius に奨められて研究を始めた。Bonzius の方は花などの色素の退色の興味を持っていた。2 人は共同で仕事をしたが Bonzius が若くて死亡したので、Beccaria が 2 人の結果をまとめて連名でボロニア学士院に報告することになった。これはラテン文であるから著者名は Beccarius となっている。Eder 「写真原典」はこのラテン語原文とそのドイツ語訳を収録している。表題は例のように長い⁽⁵⁷⁾。

「光自身により、色を変色させるだけでなく、色はそのままにしておいて、物質の性質を変化させる方法について。」(De vi quam ipsa per se lux habet, non colores modo, sed etiam texturam rerum salvis interdum coloribus immutandi)

Beccaria が新しく沈殿させた塩化銀 (luna cornea) をガラス瓶の中に封じて窓際においたところ、窓側の部分だけが紫色に変わった。瓶の一部を黒紙で覆った別の実験では、そこだけが白いままに残り光の当たった部分が黒くなった。

Bonzius の方の仕事はいろいろな色に染めた絹リボンの日光による退色に関するもので、退色は紫色のリボンがもっとも早く、バラ色、青色、緑色

の物がこれに続いたなどを報告している。

J. G. Wallerius (1709–1785) ウプサラ大学化学教授で Bergman の前任者である。彼はその著「*Chemia physica*」(1765)の中で銀塩の性質について詳しく記述し、硝酸銀で大理石、メノウなどを黒く染め、赤髪を黒髪に変えることなどを説明している。また Schulze の実験にも触れ、硝酸銀を塩化銀に変えても光変色がおこることを確かめた⁽⁵⁸⁾。ただし、この発表は Beccaria のそれより 8 年も遅い。

William Lewis (1708–1781) Lewis には応用化学に関する多くの著作がある。その中でもよく名が知られているのは「*Commercium philosophico-technicum*」(1763)である⁽⁵⁹⁾。この中で Lewis は象牙、骨、木材、石などを黒く染める方法を説明している⁽⁶⁰⁾。

「銀を硝酸 (aqua fortis) に溶かした物は、始め水のように無色である。これを白い骨とか動物質の上に滴下しても始めは色につかない。太陽光に当てると、その時間にもよるが、しばらくすると溶液で湿らされた所が赤紫色となる。これは次第に褐色となり、最後には黒色となる。」

Lewis は Schulze の実験を紹介し、石灰粒の代わりに木灰、骨灰などを使う試みをしている。また別に王水に溶かした金、白金の溶液で植物質、動物質の物を光の作用で黒く染める方法も紹介しているが、奇妙なことに塩化銀の感光性については触れるところがない。

Lewis の助手を 30 年も勤めたのが Alexander Chisholm である⁽⁶¹⁾。彼はそのラテン語、ギリシャ語など古典語に詳しいところから Lewis に見出されたのであると言う。1781 年に Lewis が死亡すると、Chisholm は新興の工業家で産業革命の担い手の 1 人でもある Josiah Wedgwood (1730–1795) の Etruria 陶器工場に主任技術者として迎えられた。このとき Josiah は実験ノートを含む数多くの Lewis の遺稿を購入した。Chisholm はまた Josiah の 4 男「世界最初の写真家」Thomas Wedgwood (1771–1805) の家庭教師をも兼ねることになった。

Joseph Black (1728–1799) Thomas (Tom) Wedgwood は 1786 年 15 歳ですでに兄が在学していたエジンバラ大学に進学した。この大学で有名だった Black の最終講義は 1796–97 年の冬学期と言うから、Tom は彼の化学講義を聴講したはずである。Black が 26 歳のときに提出した学

位論文は空前絶後の物として賞讃された。これは石灰や炭酸マグネシウムの中に共通に存在する二酸化炭素 (CO₂) に関する画期的な研究であった。Black は 1756 年にグラスゴー大学に移り、ここでは経済学者 Adam Smith, 工学者 James Watt と知り合いになった。ここでは水の相転位における「潜熱」の研究をした。この結果が Watt の蒸気機関改良の理論的基礎となったのは言うまでもない⁽⁶²⁾。エジンバラ大学に移ったのは 1766 年になってからである。大学では 30 年間化学の講義をしていたが、この化学講義録「Lectures on the elements of chemistry」(2 冊本, 1803) は Black の死後 John Robinson が編集して出版した。Black の草稿は 1796 年には完成していたと言う。

この中で銀鉍石、塩化銀の光による黒化、硝酸銀水溶液を用いる有機質、鉍物質の染色法などが説明されている⁽⁶³⁾。Black の講義が Tom の写真研究への誘因の 1 つになった事は十分に想像できる。

Joseph Priestley (1733-1804) Tom の写真研究に助言したと想像される 1 人に酸素の発見 (1774) で知られた宗教家 Priestley がある⁽⁶⁴⁾。Priestley は 1761 年 9 月からリバプール市に近い非国教派 Warrington 学院で語学を教えた。彼が始めて化学実験の手ほどきを受けたのは、この学院で化学を教えていた Matthew Turner からだという。Turner 博士は外科医でもあって、子供のころから右膝が不自由な Josiah Wedgwood の診察をした。Priestley は Turner 博士を介して Wedgwood 家と親しくなった。彼が大著「電気学の歴史と現状」(2 冊本, 1767) を書いたのはこの学院時代である。当時ロンドンに駐在していた Franklin から資料提供などの援助を受けたが、たった 1 年間で 700 ページにも及ぶ大作を完成した能力とその精力、精励ぶりには感心させられる。Warrington 学院には 6 年いて、1767 年 9 月からは故郷に近い Leeds 市に牧師となって赴任した。ここにいた 6 年間でもまた多くの著作を手がけた。大部分は神学関係であったが、その中に 800 ページの著書「The History and Present State of the Discoveries relating to Vision, Light and Colours」(視覚, 光, 色彩に関する発見の歴史と現状) (1772)⁽⁶⁵⁾がある。前の「電気学」の評判が良かったので、自然科学の全分野で同じような「歴史と現状」物を仕上げるという大計画を立て、その第 2 作がこれである。もっとも、こ

の大計画も第2作が出版されただけで後が続かなかった。出版費用が大変だったのである。この「光学史」はカメラ、望遠鏡などの光学機器から始まり光に関する広範な分野を取り上げた野心作で、数多くの挿絵を付けたから、出版費用は膨大な物になった。そのため予約購入者を募集した。予約者の氏名が本の始めに記録されているが、その中の Tom の父 Josiah Wedgwood の名前もある。

銀塩の感光性に触れたところは「Period VI, Sec. I, Chap. II」であって、ここに燐光体ポロニア石の発見に始まる燐光体研究が要領よくまとめられ、Du Fay や Beccarius の仕事も紹介されている。Schulze の「暗黒体」報告が抄録されているのは最後の方である。この抄録と Schulze の全文とを比較すると、Priestley の抄録がいかに要領よい物であるかが分かる。頭脳の回転の早さは、筆の早さに劣ってはいない。

巻末には Priestley が所蔵し、かつ参考にした 300 冊に近い本のリストがあって、この中に Boyle 著作集や Lewis 「工業化学」も入っている。しかし不思議なことに Priestley は Boyle の塩化銀に関する観察に触れず、Lewis の本にある Schulze 実験の個所にも触れるところがない。このころは未だ彼は化学に対する関心が少なかったのであろう。

Priestley が気体の研究を始めたのは Leeds 市に移ってからである。始めは家の近所のビール醸造所から発生する二酸化炭素ガス (fixed air) を水に溶解させる実験であった。これに当時イギリス政界で名のあった Shelburne 卿が興味を持ち、1773 年 6 月から Priestley 一家の生活の面倒を見てくれることになった。全ての時間を化学研究に使えるようになった Priestley は持ち前の器用さと勤勉で仕事に打ち込んだ。1774 年 8 月に酸素ガスを単離し、その新種ガスであることを確認してから王立学会に報告した。この報告は 1775 年 3 月 23 日に読まれた。これらの気体研究の成果は「Experiments and Observations on Different Kinds of Air」(第 1 巻, 1774) の中にまとめられた。これに第 2 巻 (1775), 第 3 巻 (1777) が続いた。Priestley 自身はあまり光化学実験は行なっていない。それでも第 3 巻には硝酸の光変色に関する報告がある。暗室で加熱しても赤くならない硝酸が、これに光を当てるとすぐに赤色となることを取り上げている。Priestley は生涯フロジストン学説信奉者であったから、これを

光の中に含まれているフロジストンによる物とした。

1780年にはパトロン Shelburne 卿と政見が合わないというので、彼と別れてバーミンガムに移住した。ここでは科学研究をほとんどしなかったが「Lunar Society」(月の会)の長老として尊敬された。この会の会合は毎月、満月の近くの月曜日と決めてあった。夜になって帰宅のとき月があると便利だと言うのがその理由である。Josiah Wedgwood, James Watt, 医師 Erasmus Darwin (進化論 Darwin の祖父) などの名士が常連であった。

Thomas Wedgwood は前から光と熱の関係について興味を持っていて、1791-92年にかけてこれを2報にまとめて王立学会に報告していた。Tom が近くに住んでいる Priestley に助言を求めて当然である。Priestley 「科学的書簡集」には彼が Tom に宛てた手紙5通が収録されており、この中の3通までは光に関する内容である⁽⁶⁶⁾。

1791年6月、バーミンガム市より。

「あなたの実験計画は大変に結構だと思います。これは、いままで知られていなかった領域に新しい光を投げかけるものでしょう。われわれは光と熱について知るところが少ないのです。」

1792年2月25日、ロンドン市より。

「その点についてお役に立ちそうなことは何も思い出しません。ただ Scheele 『空気と火』の中には何かあったように思います。」

あとの手紙がロンドンからなのは、1791年7月14日「バーミンガム事件」で家を焼かれ、Priestley 一家はロンドンへの逃亡を余儀なくされていたからである。この日、フランス革命2周年を祝うというので急進的な人びとが Thomas Dadley ホテルに集まった。これが火種となって、2000人もの暴徒が市内外の非国教派の家に放火してまわった。Priestley が手紙で言っている Scheele 「空気と火」は、かつて Priestley が教えたことのある Warrington 学院の化学教師 J. R. Forster が英訳(1780)を完成していた。ただし、このような Tom と Priestley の交換書簡が写真研究に関係した物かどうかは分からない。

ロンドンに逃亡した Priestley は以前からの過激な言動が祟ってイギリスに居りづらくなった。そして1794年4月にすでに2人の息子が移住し

ていたアメリカに向った。彼がこの地で死亡したのは1804年2月6日である。

娯楽本の中に紹介された Schulze の実験 筆を使わないで瓶の中に文字を書くという Schulze の実験がマジックとして娯楽本の中に取り入れられて当然である。たとえばイギリスで出版された William Hooper「Rational Recreations」(4冊本, 1774)がある⁽⁶⁷⁾。Priestley「光学史」の2年あとで出たこの本は評判が良くて、あと1775, 1787, 1794年版と版を重ねた。1774年版, 第4巻「Recreation XLIII」でSchulzeの実験は「Writing on Glass by the Rays of the Sun」となっている。この個所はKearsley「Pocket Ledger」の中にそのまま取り入れられている。ただしGernsheimの調査によると, Hooperの本はフランスで出版されたGuyot「Nouvelles Récréations」(4冊本, 1769-1770)の翻訳であると言う⁽⁶⁸⁾。この本にはドイツ語版もある。

Eder「写真史」はこの外にもSchulzeの実験を奇術として説明している本を挙げている。

Wiegleb「Natürliches Zauberlexikon」(1784)では, Heliotの秘密インキの説明に続いて, 木を黒檀のように黒くする方法, はては顔に塗って黒人に化ける方法まで書いてあるという。次ぎの2つの科学娯楽の本にはどちらもガラス瓶の中に文字を書く術が説明してある。

J. S. Halle「Magie: oder Die Zauberkräfte der Natur」(1784)

Poppe「Neuer Wunder-Schauplatz」(1839)

フランスの医者で文筆家 Tiphaigne de la Roche (1729-1774) の空想小説「Giphantie 国物語」(1760) が世に出たのも Priestley「光学史」のころである。その第1巻18章「嵐の海」, 19章「画廊」には写真らしいアイデアが顔を出している⁽⁶⁹⁾。ここでの感光剤は非常に粘り塗料で, これを塗ったキャンバスを対象物に向けると塗料が固まって, その印象(impression)が写しとれると言うのである。もちろん単なる空想にすぎないが, Schulzeの実験で文字が画像になったら風景が撮れるかも知れないと言う, 人びとの願望がこのような空想を誘発したのに相違ない。

7. Wedgwood「写真研究」への序章(2) – Scheele と Senebier

Torbern Olof Bergman (1735–1784) 植物学者 Carl von Linné (1707–1778) がいたころのウプサラ大学化学教授が Bergman である。この Bergman のところへ日本の貨幣が長崎から送られて来ている。これは出島にいた Thunberg が Bergman に頼まれて分析用に送ったのである⁽⁷⁰⁾。Thunberg はあとで Linné の後継者となる植物学者であるが、1775 (安永2年) に長崎に到着、次ぎの年には江戸参府に従い、その年の内に日本を去った。江戸では桂川甫周、中川淳庵に会っている。解体新書 (1774) が刊行されたばかりの年である。

Bergman は砂糖を酸化してシュウ酸 (蓚酸) を得て、この酸の性質についての報告を「De acido sacchari」(1776) の中に発表した。ここにはシュウ酸の水銀塩、銀塩が光の作用で黒くなることの記録がある⁽⁷¹⁾。

Carl Wilhelm Scheele (1742–1786)⁽⁷²⁾ Scheele は当時スウェーデン領であったポメラニア地方に生まれ、13歳でスウェーデン本土の Gothenburg で薬局の見習徒弟に出された。これが化学に親しんだ最初で、26歳 (1768) のときにウプサラに来た。ここの薬局には6年ほどいて、大学の Bergman の知遇を得た。Scheele の化学的業績の大部分はこのウプサラ時代の産物である。彼の主著「Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer」(空気と火に関する化学的研究) が出版されたのが1777年である。これには Bergman が序文を書いてくれた。この本の中で有名な個所は Priestley と独自に発見した酸素に関する実験 (1773) であろう。彼は Priestley と同じくフロジストン学説信奉者であった。Eder「写真原典」はこの「空気と火」の中の § 59 から § 80 をドイツ語原文のまま再録している⁽⁷³⁾。しかも「写真原典」の中でドイツ文が「ひげ文字」でなくてローマ字なのはここだけである。

次ぎにこの § 59 から § 80 の中で光反応に関する部分の要点だけを説明しよう。⁽⁷⁴⁾

光について

§ 59. 「光が熱と同じようにある種の物質であることに間違いはないが、両者が同一物とは考えにくい。多くの観察はこの反対のことを示してい

る。次ぎにこれを明らかにしよう。」

光の中に燃素 (brennenbare Principii) の存在の証明

§ 60. ここで Scheele が燃素と言っているのは, Schulze の師 Stahl が唱えたフロジストン (phlogiston) のことである。この § 60 で Scheele は Schulze 実験をそのまま書いているが, ただこんなことが「知られている」とだけあって Schulze の名前も文献も引用していない。Schulze の実験は, それほど広く知られていたと考えるべきであろう。チョークと銀を含んだ硝酸のこと, 白い壁からの反射による黒化, 熱とは無関係なことなどが挙げられている。そして最後に, この黒い色は本当に銀なのだろうかとの疑問を提起している。これには § 63 の実験で解答が与えられる。

§ 61. 第1実験 ここは余り光化学に関係がない。

§ 62. 第2実験 (a) (b) とともに酸化水銀や塩化金の反応。(c) 純硝酸 (Salpetersäure) に対する光の作用。これで赤い蒸気が発生する。熱ではこうならない。Scheele は知らないが Priestley も同じ観察をしている。

§ 63. 第3実験 (a) 硝酸銀溶液と塩化アンモニウム (NH_4Cl , Salmiak) から塩化銀の沈殿を作り, よく洗ってから乾燥する。白紙の上において2週間太陽光に当てる。表面が黒くなると直ぐかき混ぜる。この上に濃いアンモニア水 (Kaustische Salmiakspirit) を注いで浸すと, 大部分の塩化銀 (Hornsilber) は溶けて, あとに細かい黒色の粉末が残る。この粉末の大部分は純硝酸にとける。すなわち黒色のものは還元されて出て来た銀である。チョークの上に出て来たものも, これと同じ銀である。

ここから先は Beccarius の実験と同じ塩化銀は熱によって変色しないことの実験が書いてある。自分のした実験のようになっていて Beccarius の名前はない。

(b) 塩化銀の光反応では銀の外に塩化水素 (Meersalzsäure) が副生しているに違いない。これを験すために Scheele は沈殿した塩化銀のよく洗ったものを, 水の底において2週間太陽光に当て, ときどき振りまぜた。上澄液を濾してこの中に硝酸銀溶液を加えたら塩化銀が析出した。塩酸が生成しているのである。(c) 塩化銀の上に硝酸を注ぎ太陽光に当てたが黒くならなかった。Scheele はこれを § 62. 第2実験 (c) に関係づけて, 硝酸が分解するせいにしてしている。

1816 年 5 月 19 日付で Nicephore Niépce がパリにいる兄 Claude に写真研究の進展について書き送った手紙がある。この時分は塩化銀紙を感光剤に使っていたらしい。「この種の画像は中和していない硝酸の作用 (par la réaction de l'acide nitrique) で光から保護しても、時間とともに変わるようです。」この手紙の中の硝酸について、いままでの写真史家は注意を払ってないように見える。私は Nicéphore が Scheele のこの実験のことを知っていて、硝酸を定着剤として利用したのではないかと考えている。

§ 64. 第 4 実験 王水に溶かした金溶液を蒸発して塩化金を作る。日光にあて、2 週間すると金の粒子がピカピカと析出しているのが観察された。

§ 65. 第 5 実験 マンガン化合物の光反応。

光は単体でも元素 (einfaches Wesen oder Element) でもない。

§ 66. Scheele は、この節の長い抽象的な議論のあとで、塩化銀の黒化とスペクトル色との関係を検べた実験を簡単に述べている。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。ここに塩化銀の粉末を振りまいた紙をおく。すると紫色のところ、もっと早く黒くなった。この結果から Scheele は紫色は粒子が細かくて、赤色より多くのフロジストンを含むものと結論づけている。(引用終わり)

Scheele は光を単なる燃素またはフロジストンとっていない。それでは光とは何か。フロジストンとは何か。火とは何か。などの推論がこのあと § 75 まで続く。結論として Scheele は光はフロジストンと熱の複合体だと考えているようである。このように Scheele の銀塩に対する光の作用の研究は光の本性を探るための研究の一環だったのである。

この本の英訳は 1780 年に J. R. Forster によってなされた。この人は Priestley も居たことのある Warrington 学院の化学教師である。この本には当時の著名なアイルランドの化学者 Richard Kirwan のノートと、Kirwan に宛てた Priestley の手紙が付いている。このノートの中で Kirwan は Scheele 「光 = フロジストン + 熱」説に疑問を投げかけている。いずれにしても、この時代の化学者の最大の関心の 1 つは「燃焼」「熱」「光」の相互関係だったのである。

塩素の発見 (1773)⁽⁷⁵⁾ Scheele は塩素の発見を Bergman の弟子であった J. G. Gahn への手紙 (1773 年 3 月 28 日) で知らせる。黒マグネシア (magnesia nigra, 二酸化マンガン, MnO_2) に「塩の精」(spiritus salis, 塩酸) を加えると暗褐色となり, 蒸留すると黄緑色の気体が発生した。これは王水に似た臭気があり, コルクや金属を侵す。またソーダと反応して食塩を与えた。二酸化マンガンはフロジストンを奪う性質がある。それで塩酸 (海酸) からフロジストンを除いた結果発生したと言うので, この気体を「脱フロジストン化海酸」と呼んだ。これが Lavoisier の時代には「酸化海酸」(muriates oxigenes) と呼ばれることになる。彼の酸の現論によると全ての酸は酸素を含んでいなければならない。Lavoisier は塩素を元素と考えないで, 別の未知元素の酸化物だと考えていたのである。これが 1808 年に始まる Davy の研究によって, それ自身で一つの元素であることが証明された。Davy は前年の 1807 年 11 月に電気分解によるカリウム, ナトリウムの分離に成功して, ヨーロッパ科学界に衝撃を与えていたばかりの時である。Davy はその黄緑色にちなんでこの元素に英語で「chlorine」という名前を与えた。彼はまたフッ化物 (fluoride) もまた未知の元素の化合物だと判断して, この元素に「フッ素」(fluorine) という名前を提案した。

Jean Senebier (1742-1809) 始め神学を学びジュネーブの牧師になったが, 1773 年にここを辞めてジュネーブ市図書館主事になった。彼も Priestley や Scheele と同じフロジストン派で, 1782 年に書いた多くの物質の光変化に関する大冊で知られている⁽⁷⁶⁾。

「Mémoires physico-chimiques sur l'influence de la lumière solaire pour modifier les être des trois régnes de la nature」(自然の 3 界に存在する物に変化を与える太陽光の作用に関する物理-化学的研究) (1782)

調べた植物性のものの中には, 木材, ゴム質, 樹脂, テレピン油, 葉緑素, その他の色素がある。樹脂の中にはグアイヤク樹脂もある。これは Niépce があとで彼の「ヘリオグラフ」に使用したものである。動物質の中には Dippel 油がある。Dippel が 1711 年に作った骨油で, Niépce は「ヘリオグラフ」にラベンダ油を使う前はこの方を使った。

Senebier はまた紙、ガラス、水層を次第に厚くして、光の作用が減殺されるのを確かめた。塩化銀 (luna cornea) の色変化については Schulze, Beccaria, Scheele の仕事を引用している。この本の中で最も有名なのはどの写真史の本にも引用してある次ぎの表であろう。これは塩化銀のスペクトル色光による黒化を Scheele より定量的に調べたものである。

青紫色	15 秒以内	
紫 色	25 秒以内	
青 色	29 秒以内	
緑 色	37 秒以内	
黄 色	5½分	} ともに紫色のときのように 黒くはならない。
橙 色	12 分	
赤 色	20 分	

この結果は Herschel, Ritter の新しい光線の発見と共に Wedgwood-Davy 報文の脚注に引用されている。Senebier にはあとで油脂の劣化に対する光の研究 (1790) がある。ここでは空気に触れさせた方が劣化の早いことを確かめている。

Giovanni Antonio Scopoli (1723-1788) パビア大学で鉱山学を教えた Scopoli の黄血塩に対する光の作用の報告はこの方面の最初であろう⁽⁷⁷⁾。酢酸に溶かした黄血塩に太陽光を当てると 15 分ほどで緑色となり、太陽光の当たった方だけに青色のプロシア青が析出する。この反応は暗所で 60°C に加熱してもおこらなかった。John Herschel の「青写真」(1842) に先行する仕事であるが、Herschel の報文はこの Scopoli の実験に触れていない⁽⁷⁸⁾。

Claude Louis Berthollet (1748-1822) Berthollet は Lavoisier が「化学要論」(1789) をまとめるときに、その基礎となる化合物命名法 (1787) で協力した。彼はフランス革命急進派に睨まれていたのに Lavoisier のような悲運に会うことなく激動期を切り抜けた。砲工学校 (École polytechnique) の創設に尽力し (1795), 1798 年にはナポレオンのエジプト遠征に加わった。1804 年にレジョン・ドヌール勲章と爵位を授けられ、化学界の重鎮としてフランスのみならず全ヨーロッパの学界から尊敬された⁽⁷⁹⁾。

彼の光化学研究は 1785 年に発表した「De l'influence de la lumière」に始まる⁽⁸⁰⁾。この中で Berthollet は塩素水に光を当てると酸素が発生することを報告している。この現象はあとで Saussure がその光量計 (1788) の製作に利用した。1786 年には水中の塩化銀に光を当てて、ここからも酸素の発生を見たと報じた。これは Scheele の観察と違う。また Scheele は塩化銀が銀になったと考えたのに、Berthollet はこれが「subchloride」か「oxysubchloride」になるものとした。

この実験は有名な Lavoisier 「Traité élémentaire de chimie」(化学要論) の中でも取り上げられた。Lavoisier は熱素と光素は別の物だと考えている。そして、この酸素の発生について次のように言う。

「光を構成する物は、酸を作る物 (中崎注: 酸素) に強い親和力を持っている。それで光は始めこれと結合し、さらに熱の構成物と結合してこの気体を発生するのである。」

Berthollet の数ある著作の物で最も世に知られたのは「Essai de statique chimique」(1803) であろう⁽⁸¹⁾。この中で彼は 1780 年の報告で塩化銀から酸素が出たとする実験の誤りを認めた。これは吸着されていた空気だったのである。しかし別の実験では塩化銀の黒化はその上に空気を流すだけでおこるとした。この実験もあとで誤りだと判明した。彼の流した空気には煤が混じっていて、これで塩化銀が黒くなったのであった。Berthollet はまた黄血塩の光変化を研究して、青い沈殿が析出すると同時にシアン化水素 (青酸) が発生することを確かめた。

H. B. de Saussure (1740-1799) Saussure は Senebier と同じスイス人で物理学者であり、アルプス登山家でもあった。彼の記念碑はシャモニー溪谷に立っている。彼の塩素水を利用した光量計についてはすでに述べておいた。Saussure は山の高さと同太陽光の強度との関係を検べるのに Beccaria と同じような絹の色リボンを使った。もちろん山の上の方が早く退色する。その順序は赤系統が最も早く退色し、青色がこれに続き、緑色リボンがもっとも遅い⁽⁸²⁾。

Elizabeth Fulham 夫人 この人の生涯についてはロンドンの医師の妻だという以外に詳しいことは分かっていない⁽⁸³⁾。そして彼女の化学上の業績に関しても次ぎの一風変わった題の小冊子で知られるだけである。

「An essay on combustion, with a view to a new art of dying and painting, wherein the phlogistic and antiphlogistic hypotheses are proved erroneous」(新しい染色と画法からする燃焼の研究; フロジストン説および反フロジストン説がともに誤りとする見解) (1794)

Fulham 夫人の最初の目的は絹布に金属で地図を描くことであった (1780)。この地図では河は銀に、市街は金に彩られる。報告の第 8 章「Reduction of metals by light」にこの実験が書いてある。絹糸を硝酸銀溶液に浸した物に光を当てると黒色となり、金塩溶液に浸した物では始め紫色となるが、1 時間で美しく輝く金粒子が析出した。硝酸銀溶液のときには銀粒子が析出するまでにずっと時間がかかった。どちらの場合も湿っている必要がある。乾いていたので光による変化がほとんど認められない。彼女は水の役割を重視する。これらの実験から Fulham 夫人は光が金属塩を還元するのは、光がフロジストンを放出するからではないと結論した。彼女はまた没食子酸、酒石酸、ギ酸 (蟻酸) による銀塩の還元にも触れている。没食子酸は Talbot が「カロタイプ法」(1841) で最初に使った現像剤である。Priestley はロンドン逃亡中に夫人から実験を見せてもらっている。

Fulham 夫人の実験は Schulze の実験のように化学マジックとして通俗科学本の中に取り入れられることになった。W. M. Toulmin 「Rational amusement」(1882) がその例である。ここでは絹リボンの上に金や銀の花模様を描く方法として説明されている。

Rumford 卿 (Benjamin Thompson) (1753–1814) 熱の運動説で有名な Rumford 卿も Fulham 夫人の奇妙な実験に刺激された 1 人で、1798 年王立学会で次ぎの報告を提出した⁽⁸⁴⁾。

「An inquiring concerning the chemical properties that has been attributed to light」(従来は光による物とされた化学的性質に関する研究)

彼の意見によると光の作用はそれ自身が物質と直接に反応した結果でなくて、物質との相互作用によって発生する熱によるのである。Rumford 卿はこのころ王立研究所の創設準備で忙しかった。この研究所は次ぎの年、1799 年に開設され 2 年あとの 1801 年 2 月には、23 歳の Davy が雇われ

て来た。Davy もすでに熱と光に関する仕事を発表していた⁽⁸⁵⁾。

「An essay on heat, light and the combination of light」(1799)

Louis Nicolas Vauquelin (1763–1829) 金属元素クロムはこのフランス人化学者 Vauquelin によって 1798 年発見された。彼はこれをシベリア産赤鉛 (PbCrO_4) の中に見出し、この元素の多くの化合物が濃く着色しているところから「chome」(ギリシャ語、色) と名付けた。しかも彼はクロム酸銀 (Ag_2CrO_4) を作って、この化合物が光によって美しい赤色から紫色に変化するのを観察した⁽⁸⁶⁾。またこのとき彼が作った重クロム酸カリウム ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) はあとで Talbot がゼラチンと組み合わせて「写真印刷」(コロタイプ) として利用することになる⁽⁸⁷⁾。Vauquelin はまた化学研究における純試薬の必要性を認め、このために製薬工場をパリに作った。Niépce もシャロンの田舎で手に入らない薬品をこの工場に頼んでいる。

赤外線と紫外線の発見

William Herschel (1738–1822)⁽⁸⁸⁾ 天王星の発見 (1781) で有名な Herschel はハノーバー侯国の生まれである。父の職業を継いで軍楽隊に入ったが、19歳のとき七年戦争が始まり徴兵をのがれるために兄と一緒にイギリスに逃亡した。生まれつき自然科学が好きで、イギリスの保養地で楽団の指揮をしたり音楽を教えながら天文学や数学を自習した。反射望遠鏡を作り始めたのが 1773 年 9 月からで、1780 年には金属鏡口径 6 インチ、焦点距離 7 フートの物を完成した。天王星を発見したのは 1781 年 3 月 13 日夜、場所は双子座である。この業績で王立学会会員に推薦され、George 3 世は王室天文学者に指名してくれた。1785 年からは王の援助でその当時世界最大の望遠鏡の建造にかかり、その完成に 4 年を費やした。口径 49 インチ、焦点距離 40 フートという巨大な物である。

この建造に忙しくしていた最中の 1788 年 5 月に結婚した。50 歳の晩婚であるが、4 年経って 1 人息子の John (1792–1871) が生まれた。あとの事になるが John は 1819 年に「ハイポ」(チオ硫酸ナトリウム) を始めて作り、この水溶液が塩化銀を「砂糖が水に溶けるように」溶かすことを発見した。1839 年 1 月に Daguerre の発明の報を聞いてからすぐに研究を始め、数日の内に「ハイポ」が定着剤として有効であることを突きとめた。William が赤外線の発見を報じたのは 1800 年、John が 8 歳のときで

ある。王立学会に提出した報文の題目は次ぎのとおりである⁽⁸⁹⁾。

「Experiment on the refrangibility of the invisible rays of the sun」(太陽光の中の不可視光線の屈折率について)

彼は太陽光スペクトルを多くの細孔をあけた板の上に投射した。孔のところに黒く塗った温度計をおいて、その温度上昇を比較したところ、そのもっとも大きかった場所は赤色光より外の、目に見えない領域であった。こうして「赤外線」(infrared ray)が発見された。ただし、これには始めかなり反対があった。あとで息子の John はこの赤外線の存在を確かめる仕事をしている。

J. W. Ritter (1776–1810) 「紫外線」(ultraviolet ray) は Herschel の赤外線発見より 1 年あとの 1801 年に Ritter によって発見された。この報告「Versuch über das Sonnenlicht」は始め短いノートとして Gilbert's 「Annalen」に発表された⁽⁹⁰⁾。

「(1801 年) 2 月 22 日に私はまた太陽光線の紫側で、それを越えて光線があるのに気が付いた。これは塩化銀 (Horn Silber) で検出した。この光線は紫色光より還元性が大きく、これより広く広がっている。」

Ritter は新しく沈殿させた塩化銀を丈夫な紙の上におき、これを水で湿らせてから刷子で表面に拡げた。暗室でこの上に太陽スペクトルを投射すると、紫色光より外の方が紫のところより早く黒くなった。そして黄や赤のところは長時間おいても白いままであった。Scheele の実験では紙の上に塩化銀の粉末を振りかけただけの物を使用した。彼が紫外線の存在に気が付かなかったのはこのためであろう。Ritter は太陽光スペクトルの両端を電池の両極に関係づけて考えた。彼はすでに新しく Volta によって発見された電池 (1800) による水の電気分解を試み、電池の両極に反対の化学作用があるのを認めて、これらを酸化側 (oxydierend), 還元側 (reduzierend) と区別して呼んでいた。これを太陽スペクトルの両端に拡張して、塩化銀を銀に還元する紫色側が還元性なら、その反対の赤色側は酸化性に違いないと考えた。酸化性なら光によって還元された銀をもとの塩化銀にもどすはずである。Ritter は実験によってこの推定を確かめた。紙に塗った塩化銀に予め散光を当てて少し黒くした物を作り、この上に太陽スペクトルを投射して見たところ、赤色光の当たった所では次第に色がうすくな

り、15分で元の白色にもどった。しかも、この作用は赤外部でもっとも大きかった。

長波長の光が写真潜像を破壊する効果は、あとで John Herschel が詳しく研究した。それで「Herschel 効果」と呼ばれているが⁽⁹¹⁾、本当は「Ritter-Herschel 効果」と言うのが正しいのだろう。Ritter はこの時代になってもまだフロジストン説を信奉していて、Fulham 夫人の説に賛成している。

8. Thomas Wedgwood 写真研究 (1802) – Wollaston と Young

William Hyde Wollaston (1766–1828)⁽⁹²⁾ この時代のイギリス科学者は Young, Wheatstone, Brewster, John Herschel, Talbot など多才で多方面の人が多く、Wollaston はその典型的な 1 人で、そのうえ自分の発明発見を巧みに実用化するのに成功している。始めロンドンで開業医をしたが、1800 年からこれを辞め裏に実験室を作って、科学研究に専念した。「Genius of the fingertips」と呼ばれるほどに実験が器用で、化学実験などは非常に少量の試料で行なった。彼が最初に成功したのは白金製化学器具を作る技術である。これで 3 万ポンド稼いだと言う。この研究の続きで 1802 年には白金原料の中に新元素パラジウムを発見し、すぐにロジウムも発見した。次ぎの年には断面が三日月型をした現在の老眼鏡、近眼鏡の原型「ペリスコープ型レンズ」(periscopic lens) を考案した。この型のレンズはあとで「カメラ・オブスキュラ」(camera obscura, 暗箱写生器) に応用された (1812)。ペリスコープ型老眼鏡の凹面を外側に向けて装着するのである。この方法は 1839 年に Daguerre の創案として売り出された初期の「ダゲレオタイプ」カメラに使用されている。当時の暗箱写生器はもっぱら風景写生の補助手段として使われたが、Wollaston が 1807 年に考案した「カメラ・ルシダ」(camera lucida) は全く別の原理を使う写生補助器具である。John Herschel はこれを愛用して、これで描いた多くのアフリカ風景写生を残している。

このように多彩な Wollaston の業績の中に、Ritter と独自にしかもほとんど同時になされた紫外線の発見がある。1802 年 6 月 24 日王立学会で読まれた報文に脚注として添えられたのがそれである。この報文の大部

分は、現在でもよく物理学生実験でやらされる全反射を利用した屈折率の測定に関する物で、その表題は次ぎのとおりである⁽⁹³⁾。

「A method of examining refractive and dispersive powers, by prismatic reflection」(プリズム反射を利用した屈折率と分散能測定の一方法)

この16ページの報文の最後の2ページ半で、Wollastonは屈折率測定とは全く関係のない太陽スペクトルの中に観察された5本の暗線について報告している。紫外線の発見はこれに付けられた脚注の中に述べられているのである。発見はRitterと同じように白色塩化銀 (white muriate of silver) を使ってなされた。

「分散に関するこれらの観察を終えるに当たって、私は次ぎの事実に言及しない訳にゆかない。すなわち白色光は屈折によって、ふつう虹にみられるように7色に分離するのでもなく、またある人の言うようにいつも3色に分離するのでもない。非常に細かい光束を使うとプリズム・スペクトルの中に明確に4つの大区分が見分けられる。これはまだ誰も観察してない事実であると信じる。

20分の1インチの隙間を通して暗室の中に昼色光を導入し、これを10-12フィート離れたところから、完全なフリント・ガラス製プリズムを眼に当てて見ると、光線が次ぎの4つの色にだけ分離しているのが観察される。これらは赤、黄緑、青、紫色であり、その領域は図版3に見るとおりである。スペクトルの赤色を区切るA線 (line A) はあまり明瞭ではない。おそらく赤色を見分ける視力が弱いためであろう。赤と緑を分けるB線の方はプリズムの一定の位置に明瞭に見分けられる。紫のところを挟むD線とE線もそうである。しかし緑と青の境界のC線は他のと違ってそう明瞭ではない。このC線の両側にはf線、g線という2つの明瞭な暗線 (dark lines) もあり、これはうっかりすると青と緑の境界と間違えるかも知れない。これらの色帯がもっとも明瞭に分離するのは、入射線に対してプリズムの両側がほとんど同じ角度で交わる位置のときである。このときAB、BC、CD、DEの占める幅はほぼ16、23、36、25であった。

Blair 博士によるとこれらの色の幅の比はプリズムの材質によって変化すると言うから、私はプリズム形容器の中にいろんな物質を入れて、その色帯を比較してみた。入れたのは彼がもっとも差が出ると主張する無色の濃硝酸、蒸留したテレピン油、非常に淡い色のササfras油、同じくほとんど無色のカナダ・バルサムであった。このどれについても、プリズムの同じような位置に、同じ順序で4色帯が私の判断する限り同じ割合に観察された。しかし、色の分離を大きくしようとしてプリズムの傾斜を変えると幅の割合は変化した。たとえば AC と CE の比は 39 対 61 であったものが、42 対 58 になるといった具合である (*)。

ロウソク炎では別のパターンが見えた。ロウソク炎の下部の青色部だけのごく細い幅を同じようにしてプリズムを通して観察すると、連続したいろんな色帯が見える代わりに5つの像に分離したスペクトルが見えた。第1は幅広い赤で、その端は明るい1本の黄色の線で終わる。第2, 第3はともに緑で、第4, 第5は青である。第5は太陽スペクトルの中の青と紫を分ける D 線 (図版 3) に相当するものと思えた。

電気火花の青色線を見ると、スペクトルは数個の像に分かれて見えた。しかし、これらの様子はすでに述べた物となにか違っているようだった。これは詳しく説明しても仕方がないだろう。それは、これらが光の強さによって変化するからで、その理由はよく分からない。

(*) (脚注) 私が以上に述べてきたプリズム・スペクトルの全ては可視部の (visible) ものであったが、その両端には眼に見えない他の光線が存在する。Herschel 博士の実験 (Phil. Trans., 1800) によって、スペクトルの一方の端には赤より屈折率の小さな、熱を引き起こす眼に見えない光線のあることを知っている。

また別の端には紫より屈折率の大きな眼に見えない別の光線も存在する事を私自身が観察した (Ritter 氏によっても同じ事が指摘されている)。この存在が発見されたのは、その化学性質によってのみである。そして現在までのところ、その存在を知るもっとも鋭敏なテストは白色塩化銀 (white muriate of silver) である。他にも重要な発見があるが、熱と光を初めて明確に区別したのは Scheele (Traité de l'Air et du

Feu, § 56, 57) である。また彼はふつうのプリズム・スペクトルを塩化銀に投射すると紫色が他の色よりも強く塩化銀を黒化することを示した (§ 66)。この実験を繰り返して私はこの黒化が紫の領域を超えるだけでなく、それと同じ幅だけ眼に見えない領域にも広がっているを見出した。またプリズムに入る光束を細くすることによって、黒化をほとんど紫を超えた領域にだけ起こすようにすることが出来た。これらから次ぎの事が分かる。ふつう光線によるとされている、これらの効果や他の効果は眼に見えている光線によるのではなく、それに伴っている眼に見えない光線によるのである。太陽光線を屈折によって分散すると、この眼に見えない2つを加えて、これを全体として6つの光線に分けることが出来るようである。」

2年あとの「Nicolson's Journal」(1804)に出した報文の中で Wollaston は Ritter の還元性光線という言葉に反対している。Wollaston の実験によるとグアイアク樹脂はこの紫外線によって酸化されて美しい緑色に変わる。そこで Wollaston は酸化、還元に関係なくこれを「化学線」(chemical rays) と呼ぶ事を提案している。この名前は John Herschel が報文の中でよく使っている。

Thomas Wedgwood (1771-1805) Tom (彼は家族の間でこう呼ばれていた) の生涯と業績、とくに Tom と Priestley, Davy との交渉, Chisholm を介しての Lewis との関係などについては私が中京大学「教養論叢」に書いた小論に詳しい⁽⁹⁴⁾。それでここでは Tom の写真研究だけに限って考察することにする。Tom が写真研究を始めた動機は分かっていない。この時分ちょっとした家庭なら暗箱写生器があったし、ましてや Tom の父親 Josiah はこれを利用して陶器図案を作っていた位だから、子供のころから暗箱写生器に親しんでいたに相違ない。レンズが写し出す精妙な自然の姿を目にした人間は誰でも一度は、これを手で写し取るのではなく、何らかの化学的手段で固定できないかと考えるであろう。現に Talbot は 1844 年に刊行した写真画集「自然の鉛筆」(The pencil of nature) の序文でこう語っている⁽⁹⁵⁾

「これらの自然の映像を消えないように捺しつけて、紙の上に残せたら

何んと素晴らしいことだろう。」

Talbotは1833年10月新婚旅行に出かけたコモ湖畔で写生に暗箱写生器を使って「一瞬の間だけ作られ、たちまち消滅すべく運命づけられた幻の絵」を眺めてこの感慨にとらわれたのである。またH. P. Brougham (1778-1868)⁽⁹⁶⁾も1871年に刊行された自叙伝の中で自分の若いころのアイデアを書き残している⁽⁹⁷⁾。あとで政治家になった後のBrougham卿はYoungの光波動説に激しく反対したので有名であるが、1794年ころには流行の光と色の研究をしていて、その結果を1795年王立学会に提出した。この報告は次ぎの年に印刷されたが、彼の書いた写真のアイデアの部分は削られている。

「しかし当時の王立学会総務 Charles Blagden 卿が、その箇所は科学と言うより芸術に属すると言う意見で、これを削除したいと希望いたしました。これは大変に残念でした。私は暗室の窓に小孔を開けると、白紙の上に風景が写るのを観察して、紙の代わりに硝酸銀を塗った象牙を使うと画像が永久に固定できるはずだと提案していたからです。これによって絵画の改良が期待できるはずでした。これが写真 (photography) の始めです。もしこの提案が1795年の報文にそのまま掲載されていたら、他人が研究を始めていて、写真は半世紀も前に完成していたところでした。」

もっとも硝酸銀を象牙に塗っただけの感光材ではその感度は知れた物だし、その上に暗箱写生器も使用しないのでは成功する見込みはまずない。おまけに定着に関しては何の配慮もなされていない。これでは、たとえ1795年に掲載されていても、これにより写真術が50年も早く完成したであろう可能性は全くないと言ってよい。現にもっと具体的な Wedgwood-Davy の研究が1802年に発表されていながら、1839年 Daguerre, Talbot が一応完成した写真術に到達するまでに約40年もの歳月が経っているのである。

Tom の写真研究が1799年ころにはかなり進んでいたことを、協力した友人の外科医 Anthony Carlisle が書いている。これは Daguerre の成功がパリから伝わってすぐの1839年1月に雑誌に投稿した物で40年前のことを回想して次ぎのように言っている⁽⁹⁸⁾。

「私たちは皮の表面に画像のコピーを得ました。だが、これは一時的な物で、すぐに光の作用で（中崎注：黒くなって）見えなくなりました。」
家族の者も Tom の研究成果を知らされている。Tom の兄 Josiah 2 世に Wedgwood 家と親しい James Watt が書いた手紙でそれが分かる。この手紙には「木曜日」とだけあるが、現在では 1799 年に出された物と判明している。手紙の始めの方に写真に関係した所があり、あとの大部分は工場の機械設備に関する物である。

「銀絵 (silver picture) のやり方についてのご教示ありがとうございます。家に帰ってから少し実験してみましよう。」

この「silver picture」はおそらく硝酸銀を利用した方法であろう。Tom から教えられていた長兄 Josiah 2 世が Watt に教えたのである。

このころ Tom は西インド諸島に旅行中で、ここに半年ほどいて帰って来たのは 1800 年 8 月になった。帰国してすぐの 1800 年 11 月 18 日に友人の化学者 John Leslie がロンドンの Tom に書いた手紙が残っている。

「数日前に太陽顕微鏡用の対物レンズと薄い筒、それに数枚の色ガラスを York 街において来ました。お気に入ればよいと思います。私はまだ余分を持っていますから、いつでも言って下さい。」

「St. James Square」York 街には Wedgwood 社のロンドン展示室があった。このころ Tom はまたよく大陸旅行をしているから落ち着いてロンドンで実験をしたとは思えない。おそらく写真の仕事は Priestley との手紙の交換からも分かるように 1792 年ごろに着想を得て、1795 年ごろに開始し、1800 年暮にはかなり形を整えていたと見るべきであろう。

ちょうどそのころ王立研究所でも初めて「紀要」を出す事になり、古くからの知り合いの Davy が物理学の同僚 Young と共同してその編集を委された。それで Davy に頼んで内容を見てもらい発表の形式にまとめてもらった。Davy はこのとき Tom のアイデアで行なった自分の実験結果を後半に付け加えて 1802 年創刊第 1 号に連名の形で掲載した。

Tom が Davy を知ったのは友人 Gregory Watt (1777-1804) を介してである。Gregory は Watt の再婚で生まれた子で、Tom とは年齢も近く科学や文学への趣味が同じで仲の良い友人であった。Gregory が結核療養のために気候のよい南部 Penzance に冬を過ごし、Davy の母親のやって

いた下宿に滞在した。このとき薬局見習の Davy と親しくなり、Penzance で一冬を過ごした Tom も Davy 一家と親しくなった。Davy はこのあと Beddoes 「気体研究所」に雇われ、ここで「笑気」(laughing gas, 亜酸化窒素, N_2O) の奇妙な生理作用を発見して一躍有名になった。まだ 21 歳の若さである。

この仕事で 1799 年に創立されたばかりの王立研究所に招かれた。1802 年 1 月には化学講師, 5 月 21 日には化学教授に昇格された。23 歳の教授である。物理学の方の教授は Thomas Young (1773–1829) であった。Wedgwood 家はすでに Beddoes 「気体研究所」に金を出して援助していたが, 王立研究所の創立にも 100 ポンドを拠出して応援していた。Davy にしてみたら, かねがね世話になっている Wedgwood 家の一人 Tom に頼まれたのだから協力したのであろう。報文の題は次ぎのとおりである。

「An Account of a method of copying Paintings upon Glass, and of making Profiles, by the agency of Light upon Nitrate of Silver. Invented by T. WEDGWOOD. ESQ. With Observations by H. DAVY.」(硝酸銀に対する光の作用によって, ガラス絵の複写およびプロフィールを作る一方法についての報告)

この 5 ページほどの小論文の全文には, 私が中京大学「教養論叢」に発表した翻訳がある⁽⁹⁹⁾。次ぎに要点だけを順を追って説明しよう。まず始めに硝酸銀の溶液で湿らせた白い紙, 白い皮の感光性の説明があり, 赤色光はほとんど作用がないのに「黄色光および緑色光はこれより作用が強く, 青色と紫色光に至ってはもっとも決定的で強い作用を発揮する」と書いている。ここに次ぎのような脚注がある。

「上記の事実は, ずっと前に Scheele が観察し Senebier によって確かめられたものに近い。Scheele はスペクトル分散光の中で赤色光が塩化銀におよぼす作用は非常に弱く, ほとんど目につかないほどであることを発見した。それが紫色光では直ぐに黒化する。Senebier によれば, 塩化銀が赤色光によって黒くなるのは 20 分, 橙色光で 12 分, 黄色光で 5 分 30 秒, 緑色光で 37 秒, 青色光では 29 秒を要するのに, 紫色光にいたっては 15 秒を要するだけだと言う。“Senebier sur la Lumière”, vol. iii. p. 199.

太陽光線の中に目には見えない熱線が存在することに関する Herschel 博士の発見の結果、この分野で最近に新しい実験が行なわれた。それはドイツでは Ritter および Böckmann 博士、イギリスでは Wollaston 博士によるものである。

スペクトル分散光についての実験から、赤色側にあってもっとも屈折率の小さな、目に見えないこの熱線は、塩化銀に対して全く作用しないことが確かめられた。一方、紫色の領域を超えた外のところでは、塩化銀は明白にそして強烈に作用を受けるのである。“Annalen der Physik, siebenter Band,” 527 を見よ。——D.]

最後の署名「D.」はもちろん Davy である。Davy は Scheele 「空気と火」を読んでいるのである。報告はちょうど真中のところで記述の調子が変わる。前半には主語「私」は全く出て来ないが、後半になって初めて「私がこの方法をさらに追求して」などと「私」が登場する。この「私」は Tom の硝酸銀 (nifrate of silver) を塩化銀 (muriate of silver) に変えたり、定着の試みの失敗に理論付けをしたりしている。この「私」は明らかに Davy その人である。だから、この報告は Tom が書いた前半はそのままにして、Davy が後半の部分を付け加えたと考えるのが正当であろう。Davy が書いた後半の始めに「この映像（中崎注：暗箱写生器の）を固定するのが、この方面における Wedgwood 氏の当初の目的であって」とあることから、Tom の目標としたところが分かる。しかし Tom はこの試みに失敗した。それで成功したガラス絵 (paintings upon glass) の光複写から説明を始めている。この当時ガラス絵は流行だったのである。この目的には紙に硝酸銀を塗った物より、これを皮に塗った物の方が成績が良かった。ただし、こうして密着焼き付けした物も明るい所で見ることができない。すぐに全体が黒くなってしまふからである。水で繰り返して洗っても駄目であった。

「この複写やプロフィールで黒くならなかった部分が、さらに光の作用を受けないようにする試みは、いろいろなされたが、今のところどれも成功していない。」

太陽光を使って複写ができるのはガラス絵の外に、銅版画、木の葉の網目模様、昆虫の翅などである。

最後に Tom はカメラを用いての失敗を告げる。

「暗箱写生器の作る映像はあまりにも弱くて、かなりの時間をかけても (any moderate time) 硝酸銀の上に作用をおよぼすに至らなかった。」ここで前半の Wedgwood 報告が終わり、ここから「私」(Davy) の補足実験の記述が始まる。Davy はカメラの代わりに太陽の直射光を光源とする太陽顕微鏡を使ってみた。この映像はずっと強いから、これを利用して拡大像を写すのに成功した。感光剤に何を使用したのか明記してないが、文章の続きからすると紙に硝酸銀溶液を塗った物であろう。このあと Davy は塩化銀の方が硝酸銀より感光性に優れていることを告げ、どちらも湿っているときに感度が良いと付け加えている。塩化銀紙を作るのには硝酸銀溶液で湿らせた紙を、うすい塩酸 (muriatic acid) の中に浸せばよい。Davy も結局、定着には成功しなかった。彼はその失敗の原因について、次ぎのように考察している。

「硝酸銀、塩化銀両方とも金属塩の一部がその酸部を失って動物質、植物質と結合し、その結果溶けないものになっているのかも知れない。」

報告の最後は次ぎのように締めくくられている。

「この目的に向っての実験はいろいろ考えており、これらの結果の報告はこの『紀要』の将来の号に、おそらく出ることになるだろう。この手法を有用であると同時に素晴らしいものにするのに欠けているものと言えば、絵の未露光の部分が日光に当って黒化しないようにする方法の発見だけである。」

このように期待をもたせているものの、Davy はあとで何の報告もしていない。おそらく Davy は Wedgwood の試みの「化学」面だけを見てこれを低く評価し、その大きな「実用的」将来性に対する洞察に欠けていたのである。この Tom-Davy 報文は「Davy 全集」(1839) 第2巻に収録されている⁽¹⁰⁰⁾。編集した弟 John (1790-1868) はこれを兄の仕事と考えていたのかも知れない。そして脚注に次ぎのようにコメントを加えている。

「近年になってこの描写の方法は、わが国の Talbot 氏のよってさらに研究が進められ、これはかなりの成功を収めているようである。」

兄思いの John のことであるから、兄がこの方面で何らかの成績を挙げていたら、それをここで付け加えないはずがない。結局はこのあと何もしな

かったのが真相であろう。また Davy が最後に「この目的に向っての実験はいろいろ考えており」と書いた事が、写真発明を遅らせたとする人もある。この人たちは Talbot の例を引く。Talbot は 1839 年 1 月 7 日の Arago 報告を聞いてから、慌てて自分のそれまでの結果を 1 月 31 日王立学会例会で発表した。この中で「私の友人のある科学者」のことにして、この人が写真研究を諦めた理由について次ぎのように言っている⁽¹⁰¹⁾。

「Humphry Davy 卿ほどの実験家が『全ての実験は失敗に終わった』と見放したのでは、これ以上に追求するのを全く断念して当然である。」

Talbot などは後の「Sir」Davy の輝かしい成功に幻惑されている。この 1802 年報告のとき Davy は田舎の研究所から出て来たばかりの駆け出し化学者で 23 歳になったところである。つぎに Tom, Davy の試みた定着について考えてみよう。Tom は硝酸銀ではニスを塗ったり水で繰り返し洗っても駄目だったと言う。Davy は自分の失敗の試みを具体的に書いてはいないが、失敗の理由として「硝酸銀、塩化銀両方ともその銀塩の一部がその酸部を失って」皮や紙の繊維と結合して除けなくなるのだとしている。すでに引用しておいた「脚注」からも分かるように Davy は Scheele 「空気と火」を読んでいる。ここには黒化した塩化銀にアンモニア水を作用させると、未変化の塩化銀が溶けて銀粒子が残ると書いてある。Davy がこのアンモニア水を定着に使ってみたかどうかは書いてないから分からない。しかし使って見て満足に行く結果が得られなかったので書かなかったとも考えられる。Berthollet の実験によるとアンモニア水は黒くなった部分まで溶かす性質があるという。Talbot 時代の写真家 Robert Hunt もそう言っているし、Waterhouse の追試でもそうだという。Talbot はその「光写生」処方を発表した、1839 年 2 月 21 日付け Christie 宛の手紙の中で、次ぎのように言っている⁽¹²⁹⁾。「『画像の定着法』(method of fixing the images) アンモニアを始めとして他の数種の試薬を試みたが、いずれも成功とは言えなかった。」定着については Davy がそう身を入れて仕事をしなかったという疑いも残る。彼はすぐにロンドン社交界の花形となり、毎晩のように夜会に招かれている。23 歳の若さだから無理もない。

「Tom Wedgwood, the first photographer」(1903) の著書 Litchfield はこの本の中で Davy の態度を責めている。Tom が自分の写真研究の発

表を Davy に頼んだのが、そもそも「不幸な誤り」(unlucky mistake) である。Davy の書き方がいい加減である。

「はっきりと書いてはあるが dull, dry そして rigid である。」「義理で書いているから真実を述べるだけで、それ以上はなるべく書きたくないといった調子である。」「想像力に欠ける。」「表題も誤解を招きやすい表現になっている。」

Litchfield はまた Tom の仕事が広く知られてない理由を、「紀要」の流布の狭さに求めている。もともと、この王立研究所「紀要」は学術誌と言うより新しく出来たばかりの研究所の PR 誌である。そのため発行は不定期で印刷部数も少なく、またすぐに廃刊になった。あとで復刊されたが、あまり人の知らない雑誌で、図書館で探してもなかったと Litchfield はボヤいている。現在では少し大きな写真史の本に必ず集録されているこの報文も、1902 年ころには「Davy 全集」第 2 巻から採るより外なかったと言う。これが Litchfield が自分の本の中にこの全文を集録している理由である。このように「紀要」の流布範囲の狭かったのは確かであるが、Gernsheim の調査によると Tom-Davy 実験自身はかなり広く知られていたようである。⁽¹⁰²⁾。たとえば当時よく読まれた「Nicolson's Journal」(1802 年 11 月号) に抄録が出ているし、Brewster が編集した「Edinburgh Review」(1802 年 12 月号) にも抄録されている。また当時よく読まれた教科書 Fredrick Accum (1769-1838) 「System of theoretical and practical chemistry」(2 冊本, 1803), John Imison の教科書 (1803) にも詳しく説明されているそうである。

Tom が撮った写真や、James Watt の撮った写真が残っているという伝説がある。また Daguerre の成功は彼が子供の時分にイギリスに行き、Wedgwood 工場で Tom の写真研究を見たり聞いたりした結果だとする伝説もある。全て根拠のない説であるが、詳しくは私の中京大学「教養論叢」の小論を見てほしい⁽¹⁰³⁾

Thomas Young (1773-1829)⁽¹⁰⁴⁾ あとでエジプト象形文字の研究 (1817) までした多才な物理学者 Young も、始めは Wollaston と同じようにロンドン開業医であった。王立研究所には Davy の同僚として 1801-1803 年いたが、もっぱら光学の研究をした。色感覚の三原色説 (1801),

光の波動説 (1803) などである。彼の波動説は縦波説であったが、研究をまとめてこれを 1802 年 11 月 24 日王立学会 Baker 講演として発表した。これは 1803 年になって印刷された⁽¹⁰⁵⁾。

「Experiments and calculations related to physical optics」(物理光学についての実験と計算)

最後の章は「Experiment on the dark rays of Ritter」となっている。紫外線も可視光線と同じ波動であることを干渉によるニュートン環で証明しようとする実験である。この個所の全文を次ぎに掲げる。

「**実験 6** 太陽光線の中に、その化学作用によってのみ検知される、紫色より屈折率の大きな光線のあることは、始めて Ritter によって実証された。この大陸でなされた仕事を知らずに Wollaston 博士は直ぐ後で同じ実験をした。

この光線はプリズム・スペクトルの紫色領域を超えて、さらにこの紫色とほとんど同じ幅に広がっている。この光線と可視光線との比較をさらに完全にす目的で、私は空気の薄層からの反射によってよく知られた色素 (ring of colours) (中崎注: ニュートン環) が発生するかどうかを調べようと思った。私はこの目的のために、すでに「Journal of the Royal Institution」誌に報告した装置を装着した太陽顕微鏡を用い、色環の像を作った。この像を太陽顕微鏡から 9 インチの距離においた、硝酸銀 (nitrate of silver) 水溶液を浸み込ませた紙の上に投射した。1 時間経つと 3 つの黒い環が非常に明瞭に出現した。これらは可視部のもっとも明るい環よりずっと小さく、その大きさは紫色ガラスを通して作った紫色光の環と極めて近かった。

私はこれらの黒い環が紫色光の環よりやや小さいように思ったが、その差はとても小さくて正確には測れなかった。それは大きくても直径の 30 分の 1 から 40 分の 1 程度であろう。この差がこんなに小さいからと言って驚くに当たらない。紫色光の環は赤色部におけるほど急速に小さくならないからである。太陽の運動によって像の位置が少し移動するから、非常に正確に実験を行うのはヘリオスタットが必要であろう。また塩化銀 (muriate of silver) を浸み込ませた皮の方が、より鮮明な効果を現わすだろう。

この実験はこれだけでも不可視 (invisible) 光線と可視 (visible) 光線が完全に類似していて、ともに同じ一般則 (色環はこれら2種類の光の干渉から発生する) に従うことを示すのに十分である。そして、これこそがこの報告の主目的であった。

もし十分に敏感で繊細な温度計が手に入ったら、Herschel 博士が発見した不可視の熱線 (rays of invisible heat) について、これよりもっと興味深い情報を同じような方法で得ることが期待できるだろう。しかし残念ながら現在のところ、とてもそんな実験は実行不可能だろうとする十分な理由がある。」

ここで Young の使った感光剤は「硝酸銀水溶液を浸み込ませた紙」であり、これより「塩化銀を浸み込ませた皮」の方が有効であったと言っている。これらのアイデアは同僚の化学者 Davy に教えられたに相違ない。

9. Wedgwood (1802) から Daguerre, Talbot (1839) まで

「光と熱」の本質に関する研究はこの当時の物理、化学、植物学者などの中心課題であった。ペテルブルグ自然科学学士院が1804年8月22日に「光に関する」懸賞論文を募集したのはこんな気運を背景にしている。賞金は500ルーブルで、締切は2年先の1806年とした。賞を受けたのは2名のドイツ科学者である。その1人 H. F. Link (1767-1854) は Rostock 大学教授で、もう1人は Regensburg 大学で哲学や自然科学を教えていた Placidus Heinrich (1758-1825) である。2つの論文は合せて1808年ペテルブルグから出版された。「Über die Natur und den Eigenschaften des Lights」(光の本質とその性質について) という表題である⁽¹⁰⁶⁾。広い分野をまとめた総説で、これは1834年に出版された G. Landgrebe 「Über den Licht, vorzugsweise über die chemischen und physiologischen Eigenschaften」(光について。とくにその化学的、生理学的作用について) とともに、Eder など写真史を書く人びとによってよく利用された⁽¹⁰⁷⁾。

Thomas Seebeck (1770-1831)⁽¹⁰⁸⁾ 始めは医学志望でベルリン大学、ゲッチンゲン大学で医学を学んだが、あとで自然科学研究に志望を変えた。1802-10年は Jena 大学にいた。ここでは哲学者 Schelling (1775-1854), Hegel (1770-1831) が花形教授で、物理学には Ritter がいた。隣

りの町 Weimar にはまだ Goethe (1749-1832) が元気で、反ニュートン説の「色彩論」(Zur Farbenlehre) (1810) の執筆中であった。Goethe は物理学方面では隣り町 (東 30km) Jena の Seebeck を頼りにした。「色彩論」の中で「私は隣市の一物理学者の助力を仰ぎ、この実験装置の結果を吟味して貰うことにした」とあるのは、Seebeck のことである⁽¹⁰⁹⁾。Seebeck に頼んで書いてもらった「Von der chemischen Aktion des Lichts und der farbigen Beleuchtung」(光と色光照射の化学作用について) を Goethe は「色彩論」の付録に付けている⁽¹¹⁰⁾。

塩化銀の上に太陽光スペクトルを投射すると、塩化銀はそれと同じ色になるという面白い実験がこの中にある。

「私は窓のところの 5-6 リーニエ (10-12 ミリ) の隙間の前に傷のないプリズムをおいて、前面の入射角と背面の出射角が等しくなるようにした。そして (太陽光) スペクトルを黄色から青色までの全てが入るような距離においた紙の上に投射した。この上にはまだ湿った白色の塩化銀 (Hornsilver) が塗ってある。適当な装置で 15-20 分間同じ場所に投射すると、塩化銀が次ぎのように変化するのが観察された。紫色光のところは赤褐色 (あるときは紫がかり、あるときは青がかった) になり、この変色はすでに説明しておいた紫色光の領域より外に広がった。ただし、その変色は紫色光のところほどは大きくなかった。スペクトルの青色光のところでは塩化銀は青色その物になった。そしてこの色は緑に向かって次第に淡くなりつつ広がって行った。黄色光のところでは塩化銀はほとんど変色しなかったが、それでも私には前よりは少し黄色がかったように見えた。それと反対に赤色光とそれを越えたところでは、ほとんどバラ色か赤アジサイ色になった。別のプリズムではこの赤色化はもっと赤色光の外にあった。ここは熱効果の最大のところである」「灰色になったが未だ湿っている塩化銀の上に太陽スペクトルを投射すると、紫色と青色のところは上と同じように変色したが、それと反対に赤色と黄色のところは淡くなった、といってもほんの少しだが。スペクトルの赤とそれを少し越えたところの赤色化はこの時も認められた。」

この珍しい現象は 1840 年 2 月 20 日 John Herschel 王立学会報告の中にもある。Herschel はこれを 1839 年 7 月 7 日の手紙で Talbot に知らせ

た⁽¹¹¹⁾。彼は Seebeck の実験を知らないのである。

「天然色写真 (coloured photography) 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。」

また Seebeck 報文の後半には、すでに Ritter も報告しているいわゆる「Herschel 効果」や赤外線感光性についての観察もある。ただし Herschel はこの 1840 年報文の中で Ritter の研究はもちろん、この Seebeck の研究についても触れることがない。

ヨウ素の発見 (1811)⁽¹¹²⁾ フランス人ソーダ業者 Bernard Courtois (1777-1838) はノルマンディー海岸に打ち上げられる海藻を焼いた灰を浸出してソーダを製造していた。1811 年のある日、この浸液の中に多量の濃硫酸を加えたところ紫色の蒸気が発生した。これは塩素のような刺激臭を持ち、冷所では金属光沢を放つ褐色の結晶になって輝いた。この試料について Gay-Lussac (1778-1850) が研究したが、1813 年中にはその元素性について明確な結論を得なかった。Courtois はこの蒸気の美しい紫色から、この物質に「iode」(ギリシャ語、紫) という名前を与えた。彼の試料の一部は A. M. Ampère (1775-1836) に渡り、これが折からパリに滞在していた Davy に与えられた。Davy は前年 1812 年 4 月 8 日に「ナイト称号」を授けられ、4 月 11 日に金持の未亡人 Appreece と結婚した。M. Faraday (1791-1867) が王立研究所に採用されたのが次ぎの年 3 月で、10 月には Davy 夫妻の新婚旅行のお供をしてヨーロッパに向かった。当時イギリスはナポレオンのフランスと交戦中であったが、この敵国フランスを通過してイタリアまで行こうという計画であった。パリには 2 ヶ月ほど滞在した。11 月 23 日 Ampère から試料をもらった Davy は携帯用の簡便な実験器具を使って実験をし、2 週間ほどでこの物質の元素性について確証を得た。彼が王立学会に送った「1813 年 12 月 10 日、パリ発」の報告は次ぎの年 1814 年 1 月 20 日に読まれた⁽¹¹³⁾。その始めは次ぎのようである。

「Ampère 氏は親切にもこの物質の少量をくれた。そして Clement 氏も私にこれを分析してみてくれるように要請した。私は若干の実験を試みた結果、私の調べた限りこれは分解不可能 (undecomposed) な新物

質であると信ずるにいたった。これから生じる酸は塩酸 (muriatic acid) ではないが、これによく似た新しい酸である。

Gay-Lussac 氏 (Clement 氏はこの人にも試料を渡して、2人で少し実験した結果を報告した) は12月6日 (中崎注: 1813年) に学士院に論文を発表した。彼はまたこの物に水素を作用して生じる酸は珍しい性質を持つと報告している。

またこの新物質 (中崎注: ヨウ素) の生成について興味ある事実を述べ、その性質を酸化塩酸 (oxymuriatic acid) すなわち塩素と比較して2つの仮説を提供した。新しい分解不可能物質か、ある酸素の化合物であろう。Gay-Lussac 氏はまだこの物質についての実験を続けており、彼の能力と学識をもってすると、この物質の全貌は遠からずして明らかになるであろう。

しかし、この物質の製法は化学界に知れ渡っているし、またこの物質の反応と性質には広い分野の研究が残され多くの人びとの関心を引いている。さらにこの発見者自身と最初の研究者が研究から手を引いている際でもあるから、私はためらうことなく、自分が行った研究の成果を王立学会に提出するものである。私はこれを恥ずべきことと思っははいない。それは私の研究は独自の物であり、これから得られた結果について、化学の一般理論上で興味があり、新しい有効な応用面が開けるものと王立学会が判断して下さると思うからでもある。

この物質について私が始めに行った実験は、この物の水またはアルコール溶液から塩化銀 (muriate of silver) 様の物質が出来るかどうかを確かめることである。この溶液を硝酸銀 (nitrate of silver) 溶液と混合すると、うすいレモン色をした重い沈殿が生じた。この物質を濾して調べたが、少し赤熱すると融けて赤色を呈した。これを熔融水酸化カリウム (fused hydrate of potassa) に反応させると、直ぐに分解して酸化銀と全く同じ性質を持つ固体を与えた。

濾過して得た水に溶ける方の物に硫酸を加えると、元の物質 (中崎注: ヨウ素) が得られた。沈殿 (中崎注: ヨウ化銀) を水酸化カリウム水溶液と加熱してから、硫酸を作用させても元の物質 (中崎注: ヨウ素) を与えた。この沈殿 (中崎注: ヨウ化銀) は光に当てると塩化銀よりずっと早く

黒化した。だから明らかにこれ（中崎注：塩化銀）とは別の物質である。」このように Davy はヨウ化銀を作り、これが塩化銀よりずっと早く黒化することを認めている。あとで Talbot はこれが正反対であることを発見して驚いた。「自然の鉛筆」序文の中で次ぎのように言っている。1834 年秋、ジュネーブ滞在中のことである⁽¹¹⁴⁾。

「以前にさしたる用事もなく、ちょっと会ったことのある H. Davy 卿の言葉を思い出した。ヨウ化銀は塩化銀より感光性が大だというのである。それでこのヨウ化物を試してみることにした。実験してみると驚いたことに事実は全く反対なのである。ヨウ化銀は塩化銀より感度が低いだけでなく光に全く感じない。」

Talbot によるとこれは Davy が硝酸銀を過剰に使った結果であって、ヨウ化物の方を過剰に使うと Davy のとは反対の結果となる。この発見がヨウ化カリウムを使用する Talbot の初期の定着法の開発につながる。

Davy はこの報文のあとの個所で、すでに彼が命名していた「chlorine」「fluorine」（フッ素、これはまだ単離されていなかった）に合せて、英語ではこの新しい元素を「iodine」と呼ぶことを提唱している。

Talbot が発見して驚いたヨウ化銀の不感光性は、すでに 20 年も前に Henrick Steffens (1773-1845) によって発見されていた⁽¹¹⁵⁾。1814 年パリに寄ったとき Steffens は Gay-Lussac から当時はまだ珍しかったヨウ素の試料を少しもらい実験して見たのである。ヨウ化銀は臭化銀-アルカリ性現像の組み合わせ (1870) が広く用いられるようになる時代まで、「ダゲレオタイプ」「カロタイプ」「コロジオン湿板」時代をとおして長く感光剤として使用された⁽¹¹⁶⁾。

Christian Johann Dietrich von Grotthuss (1785-1822)⁽¹¹⁷⁾ この 37 歳で自殺した天才的科学家はイタリア留学中、20 歳ですでに水の電気分解の理論に関する画期的な業績を挙げていた。父親の領地 Kurland（ロシア）に帰ってからは光化学研究に転じ、1819 年に論文「Über die chemische Wirksamkeit des Lichtes und der Elektrizität」（光と電気の化学作用について）を発表した。この中で彼は Ritter の赤色光（酸化性、陽極）、紫色光（還元性、陰極）とする説に反対した。Grotthuss によると光は自身が（+）と（-）に分極して作用するのである。この論文の中で

最も知られているのは「吸収された光線のみが化学変化をおこすのに有効である」という考えであろう。この考えはあとで J. W. Draper (1811–1882) が独自に発見して、長く「Draper 吸収則」(1841) と呼ばれていた⁽¹¹⁸⁾。Grotthuss の業績を発掘して世に知らせたのは W. Ostwald (1853–1932) である。

John Herschel (1792–1871) 彼は父親大 Herschel の後を継いだ天文学者としてだけ知られることが多いが、自然科学の広い分野にわたって卓抜した業績を残している。当時のヨーロッパで最も名の知られた科学者で、その名声はかつての Einstein に匹敵するとまで言う人がある。John は始め化学志望であったが年老いた父親の願いを入れて、1817 年から天体観測を始めた。観測の合間を見て行った仕事で最初に報告になったのが 1819 年ハイポ研究である。報告は第 3 報まであり、この中で彼はチオ硫酸塩(当時は次亜硫酸塩と呼ばれていた。hyposulphite) の初めての合成を告げ、それらの奇妙な性質を報告した。ナトリウム塩(現在の式で $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) は「ハイポ」と呼ばれ、現在でも広く定着剤として使用されているが、この物の性質については次ぎのように報告している⁽¹¹⁹⁾。

「新しく沈殿された塩化銀は、この塩の少し濃い溶液の中に多量に、そしてほとんど砂糖が水に溶けるようにたやすく溶ける。」

後年、1839 年 1 月 Daguerre の成功を聞いた John はすぐに実験を始め数日の内に「ハイポ定着」に成功した。2 月 1 日に訪ねてきた Talbot にこの方法を教えてやった。Talbot はこれを 3 月 1 日付け Biot 宛の手紙で知らせ、これが 3 月 4 日フランス科学学士院月曜日例会で読まれた。それまで食塩水で定着していた Daguerre はすぐにハイポ定着に転向したが、Talbot はこのあと長く自分のヨウ化カリウム定着法に固執している。

臭素の発見 (1825)⁽¹²⁰⁾ 臭素はフランス化学者 A. J. Balard (1802–1876) によって発見された。彼は海水中のヨウ素の含量を試験していたが、やがて海藻、魚の中のヨウ素含量の研究に向かった。海藻灰の浸液、天日塩の残渣の中に塩素を通じ、これに殿粉を加えると下層はヨウ素の存在のために青色を呈したが、上層は濃い黄色になった。この層を蒸留して暗赤色で刺戟臭の液体を得た。Balard は試験の結果これが塩素、ヨウ素に近縁の元素であることを知り、1825 年 11 月 30 日に科学学士院に封印報告し、翌年 1826 年 7

月3日に口頭発表した。始めBalardはこれを「海素」(muride) と呼んだが、Gay-Lussacなどの奨めに従って「brome」(ギリシャ語, 悪臭) に変えることにした。英語では「bromine」となる。

Balard によると臭化銀は塩化銀より感光性が低い。J. Liebig (1803–1873) も Kreuznach 地方の岩塩の残渣の中から臭素を得ていたが、これを塩化ヨウ素 (ICI) を考えて、このラベルを瓶に貼っていた。彼はあとでこの容器を「失敗の棚」の中に収めた。

没食子酸, ピロガロールによる銀塩の還元⁽¹²¹⁾ Gay-Lussac の協同研究者であった L. J. Thenard (1777–1857) は過酸化水素の発見 (1818) でも知られている。J. L. Casaseca はこの Thenard の弟子で 1826 年に、硝酸銀に対する有機還元剤の作用を研究して発表した。彼が試したのは砂糖, 殿粉, 小麦粉, ブドウ酒, アルコール, カフェイン, 没食子酸などであり, これらはアルカリ性のときに還元力が大きい。1831 年になると Henry Braconnot が没食子酸を加熱脱炭酸してピロガロールを始めて純粹の形に分離し, この物の硝酸銀に対する還元性を試している。それによるとピロガロールの方が没食子酸より還元性が大きい。没食子酸は Talbot 「カロタイプ」(1841) に, ピロガロールは Archer 「コロジオン法」に, とともに酸性現像剤として使用されることになる。

Gustav Wetzlar (1799–1861) Wetzlar は 1828 年に総説「Beiträge zur chemischen Geschichte des Silbers」(銀の化学的博物史) を発表した。その前の年 1827 年 10 月に塩化銀の感光性に対する食塩の奇妙な作用について報告している⁽¹²²⁾。

「硝酸銀 (Hornsilber) は全ての銀塩の中で最も光に敏感であるのに, 食塩との化合物が強烈的な太陽光によって全く変化を受けないのは驚くべきことである。その上にこの複塩 (Doppelsalz) の水溶液も光によって全く変化を受けない。」

Talbot や Daguerre が苦勞して発見した食塩水定着法も, 彼らがよく捜しておれば 10 年も前のこの報告の中で遭遇するはずであった。John Herschel もそうだが, この時分の科学者は文献調査を怠り, また自分の研究に先立った先蹤者の業績を引用することがない。

Johann Wolfgang Doebereiner (1780–1849) 1810 年から Jena 大

学の化学、物理学教授で Seebeck と同じように隣り町の Weimar に住む Goethe に化学を教えた。Doebereiner の最も大きな業績は「3組元素 (Triads) 説」の提唱であろう。彼は (Ca, Sr, Ba) (S, Se, Te) (Cl, Br, I) など性質の近い3組の元素に注目して「3組元素説」(1829)を提唱した。これは Mandeleev 周期律 (1869) に先行する彼の輝かしい業績に数えられる⁽¹²³⁾。1831年になって Doebereiner は珍しい光化学反応を報告した⁽¹²⁴⁾。シュウ酸第2鉄(3価)の濃い水溶液は暗所では100°Cに加熱しても何の変化も見られないのに、太陽光に当てるとすぐに細かい泡が発生し、発酵しているようである。この泡は二酸化炭素(CO₂)である。液は次第に黄色になって、容器の底にはキラキラと輝く小さな結晶が析出する。これはシュウ酸第1鉄(2価)で、ボヘミア泥炭地に産出する鉄鉱石「Humboldtine」(FeC₂O₄・2H₂O)と同じ物である。Doebereiner は白金のシュウ酸塩についても光反応で二酸化炭素の発生することを観察した。この報告の抄録がイギリス科学雑誌「Phil. Mag.」に出たのを知らされた John Herschel は、旅先のハンブルグから6月12日付けの手紙を書き、これが1832年6月23日オックスフォード「英国科学振興会」総会で読まれ、のちに「Phil. Mag.」誌に掲載された⁽¹²⁵⁾。この報告の中で John は「ほとんど2年前」にこの仕事をしたと言う。白金を王水(nitro-muriatic acid)に溶かした溶液に石灰水を加え、太陽光に当てるとすぐに乳白色となり多量の白色沈殿を生じた。暗所でこの反応は見られない。析出した白色沈殿は硝酸に溶ける。溶けた溶液の中に硝酸銀を加えると濃いオレンジ色の沈殿ができる。Herschel によるとこれは塩化銀でなくて白金酸銀(platinate of silver)である。

「この物を塩化銀と区別するのは容易である。それは色だけでなく、この物は次亜酸塩水溶液(liquid hyposulphite)に溶けないからである。」この実験をちょうど1年前の1831年6月26日にロンドン Babbage 邸の朝食会で Herschel が招待客に実験して見せた。この客の中に Talbot がいた事は Herschel の日記にも書いてあるし、「Phil. Mag.」誌報告の中にも Brewster, Babbage と並んで Talbot の名前がある。このようにして Talbot は1831年6月26日の段階ですでに Herschel から塩化銀がハイポ水溶液に溶けることを教えられている。しかし Talbot はこれを忘れて

しまって、1839年2月1日に Herschel 家を訪問したときに教えてもらうまでは、ハイポを写真定着に利用する手段を思い付かなかっただろう。

Gustav Suckow (1803年生まれ) クロム化合物の光反応はすでにクロム元素の発見者 Vauquelin (1798) によって報告されている。クロム酸銀 ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) の美しい赤色が光によって紫色に変化するといふのである。ただこの化合物は銀を含んでおり、銀化合物の感光性は古くから知られている。クロム化合物の中に銀を含まないでも面白い光反応を呈する物のあることは Suckow の研究で明らかにされた。Suckow は Doebereiner と同じ Jena 大学化学教授である。彼が 1832 年にまとめた「Die chemischen Wirkungen des Lichtes」(光の化学作用) の中に、重クロム酸カリウム水溶液の中に有機物 (たとえば砂糖) を加えて光に当てると緑色に変化すると書かれている⁽¹²⁶⁾。この反応は青、紫ガラス板をとおした光でおこるが、黄ガラス板をとおした光ではおこらない。ただこの反応はこのままでは写真に応用できない。

クロム化合物を始めて写真に応用したのは Mungo Ponton (1801–1880) である⁽¹²⁷⁾。写真騒動の 1839 年 1 月から僅か 4 ヶ月しか経っていない 5 月 20 日に発表されたこの報告の中で、Ponton は重クロム酸カリウム水溶液を紙に塗った物の上に銅版画などを載せて光に当てるといふ複写法を説明している。光が当たったところだけが、始めの黄色から橙色に変色する。これを水で洗うと、光の当たらなかつた黄色の部分だけが水に溶けるから、画像は橙色の地の上に白色の陰画として現われる。太陽スペクトルの紫色のところだけに作用がある。この原因の解明は Edmond Becquerel によってなされ、Talbot がこれをゼラチンと組み合わせて写真印刷 (1852) に応用した。

Justus Liebig (1803–1873) 1833 年というとは Niépce が死亡した年である。この年 Liebig は奇妙な報告をしている⁽¹²⁸⁾。もっとも彼はときどき軽い思い付きも発表する習慣であった。彼の目的は硝酸銀がついて黒い「しみ」となった布から、この「しみ」を除くことである。「しみ」の上に塩素水を塗ると、「しみ」を構成する銀粒子は白色の塩化銀に変わる。これを水洗後アンモニア水で洗って溶かすのである。このアンモニア水処理を忘れると、もとの黒い「しみ」にもどってしまう。

この「写真史シリーズ」論考を書くにあたって、いつものように富士フィルム株式会社 足柄研究所 安達慶一および武田薬品工業株式会社 創薬第3研究所 青野哲也の両氏に大変お世話になった。文献の収集では大阪大学附属図書館 参考掛 南谷照子, 西 知子, 東田葉子, 中京大学附属図書館 清水守男, 田中良明の諸氏から多大な援助を賜った。この機会に, これらの皆様に厚く感謝の意を表する次第である。

文 献 と 注

- (1) 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)
- (2) 中崎昌雄「ダゲレオタイプとジオラマ—手法の歴史と実際—解説と翻訳(上)」第32巻, 第2号(通巻95号) 535 (1991)
- (3) フランス語原文は次ぎのとおりである。

Dans l'ouvrage de Fabricius (*De rebus metallicis*), imprimé en 1566, il est déjà longuement question d'une sorte de mine d'argent qu'on appelait argent corné, ayant la couleur et la transparence de la corne, la fusibilité et la mollesse de la cire. Cette substance, exposée à la lumière, passait du gris jaunâtre au violet, et, par une action plus longtemps prolongée, presque au noir. C'était l'argent corné naturel.

- (4) J. M. Eder (E. Epstean trans.), *History of Photography* (以下にEder「History」と略す) Dover Pub. Inc., New York, 1978, p. vi.
- (5) R. B. Litchfield, *Tom Wedgwood, the First Photographer*. (以下にLitchfield「Tom」と略す) Arno Press Repr., New York, 1973.
- (6) James Waterhouse, *Phot. J.*, **43**, 159 (1903) (以下にWaterhouse「銀塩」と略す)
- (7) 中崎昌雄「Hermann W. Vogelと増感色素の発見—パンクロ乾板への道」中京大学「教養論叢」第33巻, 第3号(通巻100号) 569 (1992)
- (8) James Waterhouse, *Phot. J.*, **25**, 270 (1901)
- (9) James Waterhouse, *Phot. J.*, **26**, 4 (1902)
- (10) J. M. Eder, *Quellenschriften zu den Frühesten Anfängen der Photographie bis zum XVIII Jahrhundert* (以下にEder「写真原典」と略す) Arno Press Repr., New York, 1979.
- (11) J. M. Eder, *Johann Heinrich Schulze, der Lebenslauf des Erfinders des ersten photographischen Kopierverfahrens*, Wilhelm Knapp, Halle, 1917.
- (12) G. Potonniée (E. Epstean trans.), *The History of the Discovery of Photography* (以下にPotonniée「写真史」と略す) Arno Press Repr., New York, 1973.

- (13) 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「シュルツェ」と略す) 1 (1988)
- (14) W. Herapath, *Phil. Mag.* (4 Ser.) **3**, 528 (1852); T. J. Herapath, *Phil. Mag.* (4 Ser.) **5**, 339 (1853)
- (15) J. R. Partington, *Origins and Development of Applied Chemistry*, Ayer Co. Pub. Inc., Salem, 1988, p. 149.
- (16) 安田徳太郎訳, 編「ダンネマン大自然科学史」第3巻, 三省堂, 1985, p. 99.
- (17) 山岡 望「化学史伝」(脚注版)内田老鶴圃新社, 1986, p. 10.
- (18) Eder「History」p. 22.
- (19) Waterhouse「銀塩」p. 161.
- (20) Eder「History」p. 24; Waterhouse「銀塩」p. 163.
- (21) Waterhouse「銀塩」p. 161.
- (22) Georgius Agricola (H. C. Hoover & L. H. Hoover trans.), *De Re Metallica*, Dover Pub. Inc., New York, 1950, p. 109.
- (23) G. Tissandier (J. Thomson trans.), *A History and Handbook of Photography*, Arno Press Repr., New York, 1973, p. 7.
- (24) W. J. Harrison, *A History of Photography*, Arno Press Repr., New York, 1973, p.8.
- (25) Eder「History」p. 24.
- (26) Waterhouse「銀塩」p. 161.
- (27) Eder「写真原典」p. 35.
- (28) Potonniée「写真史」p. 50.
- (29) J. M. Eder, *Geschichte der Photographie*, Arno Press Repr., New York, 1979, p. 36.
- (30) Waterhouse「銀塩」p. 162.
- (31) E. S. Dana, *A Textbook of Mineralogy* (Modern Asian Edition), 1949, p. 461.
- (32) Waterhouse「銀塩」p. 162.
- (33) Eder「写真原典」p. 50.
- (34) Waterhouse「銀塩」p. 163.
- (35) *Phil. Trans.*, **66**, 608 (1776)
- (36) 中崎昌雄「カメラの原型『カメラ・オブスキュラ』(暗箱写生器) 発達小史」中京大学「教養論叢」第33巻, 第2号(通巻99号) 293 (1992)
- (37) Waterhouse「銀塩」p. 164.
- (38) Helmut Gernsheim, *The Origins of Photography* (以下にGernsheim「Origins」と略す), Thames & Hudson, London, 1982, p. 19; Eder「写真史」p. 23.

- (39) Waterhouse 「銀塩」 p. 164.; Eder 「写真史」 p. 23.
- (40) 原 光雄 「化学を築いた人々」 (自然選書) (以下に「化学を築いた人々」と略す)
中央公論社, 昭和48年11月, p. 14.
- (41) Robert Boyle, *The Works* (以下に「ボイル全集」と略す), Vol. 1, Georg Olms, Hildesheim, 1965, p. 755.
- (42) Eder 「写真原典」 p. 57.
- (43) 「ボイル全集」第5巻, p. 632.
- (44) Eder 「写真史」 p. 31; Waterhouse 「銀塩」 p. 165.
- (45) Waterhouse 「銀塩」 p. 169.
- (46) Eder 「写真史」 p. 31; Gernsheim 「Origins」 p. 19.
- (47) Waterhouse 「銀塩」 p. 166.
- (48) 中崎 「シュルツェ」 p. 14.
- (49) Waterhouse 「銀塩」 p. 165.
- (50) Eder 「写真原典」 p. 91.
- (51) Eder 「写真原典」 p. 73.
- (52) Eder 「写真史」 p. 82.
- (53) Eder 「写真史」 p. 67.
- (54) 中崎 「シュルツェ」 p. 9.
- (55) Eder 「写真原典」 p. 107.
- (56) Waterhouse 「銀塩」 p. 166.
- (57) Eder 「写真原典」 p. 119.
- (58) Eder 「写真史」 p. 93.
- (59) J. R. Partington, *A History of Chemistry* (以下に Partington 「化学史」と略す), Vol. 2, Macmillan, London, 1961, p. 762.
- (60) Eder 「写真史」 p. 92; Gernsheim 「Origins」 p. 21.
- (61) 中崎 「世界最初の写真家」 p. 839.
- (62) J. G. クラウザー, 鎮目訳 「産業革命期の科学者たち」 岩波書店, 昭和39年10月, p. 11.
- (63) Waterhouse 「銀塩」 p. 172.
- (64) 「化学を築いた人々」 p. 34.
- (65) 1981年 Kraus Co. 複製版がある。
- (66) H. C. Bolton ed., *Scientific Correspondence of Joseph Priestley*, Kraus Repr., New York, 1969, p. 195.
- (67) Waterhouse 「銀塩」 p. 168; Eder 「写真史」 pp. 94, 106.
- (68) Gernsheim 「Origins」 p. 22.
- (69) Potonniée 「写真史」 p. 42.
- (70) 「ツンベルグ日本紀行」 (異国叢書) 雄松堂書店, 昭和41年9月, p. 193.
- (71) Eder 「写真史」 p. 95.

- (72) Partington 「化学史」第3巻, p. 205.
- (73) Eder 「写真原典」 p. 153; 英訳は次ぎにある。L. Dobbins trans., *The Collected Papers of Carl Wilhelm Scheele*, Kraus Repr., New York, 1971.
- (74) 中崎 「シュルツェ」 p. 32.
- (75) Partington 「化学史」第3巻, p. 213.
- (76) Eder 「写真史」 p. 102; Waterhouse 「銀塩」 p. 169.
- (77) Eder 「写真史」 p. 107.
- (78) 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「ハーシェル写真研究」と略す) 64 (1990)
- (79) Partington 「化学史」第3巻, p. 496.
- (80) Eder 「写真史」 p. 107; Waterhouse 「銀塩」 p. 170.
- (81) Waterhouse 「銀塩」 p. 170; Eder 「写真史」 p. 143
- (82) Eder 「写真史」 p. 112
- (83) Partington 「化学史」第3巻, p. 708; Waterhouse 「銀塩」 p. 171.
- (84) *Phil. Trans.*, **88**, 449 (1798); Waterhouse 「銀塩」 p. 172; Eder 「写真史」 p. 118.
- (85) 中崎 「世界最初の写真家」 p. 854.
- (86) M. E. Weeks, *Discovery of the Elements* (7th Ed.) (以下に Weeks 「元素発見史」と略す), J. Chem. Ed., Press, 1968, p. 271.
- (87) 中崎昌雄 「Talbot 『写真印刷』の発明と晩年の研究」中京大学「教養論叢」第31巻, 第4号(通巻93号)(以下に中崎「写真印刷」と略す) 1553 (1990)
- (88) 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『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) 670 (1989)
- (89) *Phil. Trans.*, **2**, 255 (1800); T. H. Pearson & A. Ihde, *J. Chem. Ed.*, **28**, 267(1951)
- (90) Eder 「写真史」 p. 128; Waterhouse 「銀塩」 p. 173.
- (91) 中崎 「ハーシェル写真研究」 p. 834.
- (92) *Dictionary of National Biography* (以下に「DNB」と略す), **21**, p. 782; *Dictionary of Scientific Biography* (以下に「DSB」と略す) **14**, p. 486.
- (93) *Phil. Trans.*, 379 (1802)
- (94) 中崎 「世界最初の写真家」 p. 834.
- (95) 中崎昌雄 「世界最初の『写真画集』-Talbot 『The Pencil of Nature』」中京大学「教養論叢」第28巻, 第3号(通巻80号)(以下に中崎「世界最初の写真画集」と略す) 702 (1987)
- (96) 「DNB」 **2**, p. 1356.
- (97) Gernsheim 「Origins」 p. 23.

- (98) Gernsheim 「Origins」 p. 25.
- (99) 中崎「世界最初の写真家」 p. 869.
- (100) John Davy ed., *The Collected Works of Sir Humphry Davy* (以下に「デーヴィ全集」と略す) Vol. 2, Johnson Repr., 1972, p. 245.
- (101) 中崎昌雄「写真発達史における1839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) 300 (1988)
- (102) Gernsheim 「Origins」 p.28.
- (103) 中崎昌雄「James WattとThomas Wedgwoodが撮ったとされている『世界最初の写真』」中京大学「教養論叢」第29巻, 第1号(通巻82号) 89 (1988)
- (104) 「DNB」21, p. 1308; 「DSB」14, p.562.
- (105) *Phil. Trans.*, 1 (1804)
- (106) Eder「写真史」 p. 145; Waterhouse「銀塩」 p. 172.
- (107) Eder「写真史」 p. 180.
- (108) 「DSB」12, p. 281.
- (109) ゲーテ著, 菊池栄一訳「色彩論—色彩学の歴史」(岩波文庫) 岩波書店, 1987年4月, p. 370.
- (110) Kürscher's National Litteratur No. 117, *Goethe Werke*, 36II, Union Deutsche Verlag, Stuttgart, p. 156.
- (111) 中崎「ハーシェル写真研究」 p. 40.
- (112) Weeks「元素発見史」 p. 708.
- (113) *Phil. Trans.*, 74 (1814); 「デーヴィ全集」第5巻, p. 437.
- (114) 中崎「世界最初の写真画集」 p. 705.
- (115) Eder「写真史」 p. 164.
- (116) 中崎昌雄「コロジオン湿板からゼラチン乾板へ—写真感光材の進化」中京大学「教養論叢」第33巻, 第1号(通巻86号) 55 (1989)
- (117) 「DSB」5, p. 558; Eder「写真史」 p. 166; Partington「化学史」第4巻, p. 715.
- (118) 中崎昌雄「現存する『世界最古』の肖像写真—J. W. Draperとその光化学研究」中京大学「教養論叢」第33巻, 第1号(通巻86号) 55 (1989)
- (119) 中崎「ハイポ」 p. 694.
- (120) Weeks「元素発見史」 p. 719.
- (121) Eder「写真史」 p. 174.
- (122) Schweigger's, *J. f. Chemie und Physik*, 51, 371 (1827); Eder「写真史」 p. 176.
- (123) Weeks「元素発見史」 p. 625.
- (124) Schweigger's, *J. f. Chemie und Physik*, 62, 86 (1831); Eder「写真史」 p. 177.
- (125) 中崎「ハイポ」 p. 703; *Phil. Mag.*, 1, 58 (1832)

- (126) Eder 「写真史」 p. 178.
- (127) 中崎 「写真印刷」 p. 1554.
- (128) Eder 「写真史」 p. 180; *Ann. Pharmacie*, 5, 290 (1833) (J. L.と署名がある)
- (129) 中崎昌雄 「写真発達史における 1839 年という年—H. Talbot の場合」 中京大学「教養論叢」第 29 卷, 第 2 号 (通巻 83 号) 314 (1988)