

初期スペクトル分析法を 開拓した人びと

中 崎 昌 雄

はじめに

1. Wollaston (1802), Fraunhofer (1814) による太陽スペクトル暗線の発見
2. Brewster, Herschel, Talbot による着色炎スペクトル研究 (1822-26)
3. Talbot 「スペクトル観測による化学分析」(1834) と Wheatstone 「電気火花スペクトル研究」(1835)
4. Foucault D 暗線研究 (1849) と光速度「決定的実験」(1850)
5. Kirchhoff 「フラウンホーファー線について」(1859)
6. Kirchhoff-Bunsen 「スペクトル観測による化学分析」(1860)
7. Kirchhoff-Bunsen 「スペクトル観測による化学分析」第2報 (1861)
新アルカリ金属元素セシウム, ルビジウムの発見

おわりに

付 録

Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen

von G. Kirchhoff und R. Bunsen

Poggendorff's Ann., **110**, 166-189 (1860)

「スペクトル観測による化学分析」(翻訳)

はじめに

私はここ数年にわたって中京大学「教養論叢」に「化学史からみた初期写真史」研究を発表させてもらっている。これからすると今回の「初期スペクトル分析法を開拓した人びと」はこの線から外れているように見えるかも知れない。しかし実はそれほど外れてもいないのである。「初期スペクトル分析法」の開拓者の大部分は Niépce や Daguerre のようないわば素人科学者は別とすると「初期写真術」開拓者とほぼ重なる。これは当然かも知れない。スペクトル分析法も写真術も光と物質との関わりの上に成り

立っているからである。この両方の分野の重なりを解き明かすのがこの小論の目的の一つでもある⁽¹⁾。

1. Wollaston (1802), Fraunhofer (1814) による太陽スペクトル暗線の発見

光が3角柱ガラス（プリズム）に当たると屈折されて虹の色が出るのは古代から知られていた⁽²⁾。Johannes Kepler (1571-1630) は3角柱プリズムを使ってこれを研究しているし⁽³⁾，René Descartes (1596-1650) も色光の屈折率との関係から論じて，虹の成因についての理論を立てている⁽⁴⁾。しかし，この現象を実験的に詳細に研究して，細部にわたって記述し発表したのは，一時代あとのIsaac Newton (1642-1727) である⁽⁵⁾。Newtonがプリズムによる太陽光の分析に手をつけたのは，まだケンブリッジ大学 Trinity College にいたころ (21 歳, 1664) らしい。後年の金属反射望遠鏡の製作 (1868) から分かるように Newton は手先の器用な実験家だったから，始めはプリズムなども自作して使ったのであろう。光学研究はこのあとも続け，1669年10月 Lucas 教授職については光学講義を始め，このための講義草稿を作った。しかし自分の研究をはじめて王立学会に送って，その成果を世に問うことにしたのは，1772年2月になってからである。その主目的を「色の研究」報文の始めで次のように述べている⁽⁶⁾。

「非球面レンズを磨いていた1666年の始めに，私はあのよく取り上げられている光の現象 (Phoenomena of Colours) を研究する目的で3角柱ガラス・プリズム (Triangular glass-Prisme) を手にいれた。」この論文を審査した Robert Hooke (1635-1703) から反論が出た。Hooke は化学者 Robert Boyle (1627-91) の助手のとき有名な「ボイル気体法則」(1662) の実験を手伝ったことがある。そして1665年には大著「Micrographia (顕微鏡誌)」を刊行して，そのグロテスクなまでの拡大図で世間を驚かせていた。ただし，この本の題は必ずしもその内容を正確に表現してはいない。この中には Hooke の光学を始めとする多方面にわたる研究の成果も報告されていた。Newton の説には，この中の自分の説で説明できる物があるというのが Hooke の反論であった。これから 1675

年まで4年間にわたる2人の論争が始まる。嫌気がさした Newton は動力学研究に移り、その成果が1687年「プリンピキア」刊行となった。このあと1699年(56歳)には造幣局長官となり、1701年に Lucas 教授職を辞任した。Hooke が死亡したのが1703年3月3日で Newton 「Opticks (光学)」はこれを待っていたように次の年1704年に刊行された。これは始めから英語版であった。プリズムによる太陽光の分析は「命題2」「定理2」「太陽光は屈折率の異なる光線 (rays) からなる」に記載されている。その実験による証明「実験3」は次のように始まる⁽⁷⁾。

「非常に暗くした部屋の窓板に明けられた3分の1インチほどの丸孔に、私はガラス・プリズムをおいて、この孔から射し込む太陽の光束 (beam) が上向きに屈折されて部屋の反対側の壁の上に太陽の色像 (colour'd image) を投射するようにした。」

このとき壁面に出現した色光は「堇 (violet)」「藍 (indigo)」「青 (blue)」「黄 (yellow)」「橙 (orange)」「赤 (red)」であった。このように Newton の使った細孔は直径8mmと大きかったから Fraunhofer 暗線を見ることができなかった。Newton は実験の光源に太陽光と白色光を主に使用している。ただ「命題1」「定理1」「色の違う光線は屈折率も違う」を証明する「実験2」の挿絵 (図12) を見るとロウソクが使われているが、本文には「これは夜の実験だから」と断わり書きがある。Newton 「光学」ではいろんな光源からの光のスペクトルを比較した実験はなされていない。

炎の中に金属塩をいれると炎の色が変わるのを初めて記録したのは Thomas Melvill だと言われている。このスコットランド人神学者は、これを発表した次の年1753年、27歳で死亡している。彼が使ったのはアルコール燈である⁽⁸⁾。

「私は眼とアルコール燈の炎の間に丸い穴を開けたボール紙をおいた。これで視野を限って輪郭をつけたのである。そしてプリズムでこれらいろんな光を調べた。私の発見したところによると、塩化アンモニウム (sal ammon), 炭酸カリウム (potash), ミョウバン, 硝石, 食塩をアルコール燈に入れると、あらゆる光線が出たが強度はすべて同じではなかった。黄色は他のどれよりも顕著で、赤色は緑色や青色よりずっと弱かった。他の色よりずっと強い明るい黄色はおそらく決まった屈折率を

もっているに違いない。この黄色から隣の弱い色へは次第に移るのではなくて、ポン (immediate) と跳ぶのである。」

表現は明確ではないが、これらの金属塩が特有の輝線を与える事実は観察しているようである。このあと 1758 年になって A. S. Marggraf はナトリウム塩とカリウム塩の炎に与える色の差を利用して、これらの金属塩が見分けられると報告している⁽⁹⁾。

18 世紀の最後の年、1800 年に William Herschel (1738–1822) が赤外線を発見した。彼が天王星を発見したのが 1781 年で、口径 49.5 インチ (124cm) の金属鏡大反射望遠鏡を完成させたのが 1789 年である。赤外線の検出には、球部を黒く塗った温度計を太陽スペクトルの各色光のところにおいて、その温度上昇速度を比較した⁽¹⁰⁾。しかし Herschel の赤外線発見はすぐには認められなかった。Johann Wilhelm Ritter (1776–1810) が紫外線を発見したのは次の年、1801 年である⁽¹¹⁾。この検出には湿った塩化銀を塗った紙を使った。

紫外線の発見は Ritter と独立に William Hyde Wollaston (1766–1828) によってもなされている (1802)。この「genius of fingertips」と呼ばれた巧妙な実験家は、写真の方でも「ペリスコピック (periscopic) レンズ」の発明 (1812) で貢献している。老眼鏡の凹面を外側に向けて装着するこの方式のレンズは Daguerre が初期に発売したカメラに取り付けられている。

Wollaston が 1802 年 6 月 24 日王立学会で読んだ報告の主題は全反射を利用して屈折率を測定する工夫である。この 16 ページにおよぶ報告の最後の 3 ページに付けたりのように、太陽光スペクトル中に発見された暗線について報告がなされている。紫外線の報告はこの脚注にある⁽¹²⁾。

「分散に関するこれらの観察を終えるに当たって、私は次の事実に言及しない訳にはいかない。すなわち白色光は屈折によって、ふつう虹に見られるように 7 色に分離するのではなく、またある人の言うように常に 3 色に分離するのでもない。非常に狭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い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 (yellowish green)、青、堇色 (violet) 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。しかし緑と青の領域の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いうから、私はプリズム形の容器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も変化した。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、その理由は良く分からない。」
スリット幅は約 1.3mm で、図 3 をみると 3 角柱プリズムは頂角を下にして、眼の直ぐ前におかれている。これで赤が上、堇が下になるから、暗線 A は上、暗線 E は一番下となる。暗線 C を挟んで f と g があるがスペクトル全体は A から E までの暗線 5 本によって 4 つに区分され、これが斜線で区別されている。このようにして Wollaston は太陽スペクトルの中に初めて暗線を発見したのであるが、彼はまたロウソクの炎や電気火花のスペクトルも観察している。このとき Wollaston が使用したプリズムはミュンヘンの名工 Joseph Fraunhofer (1787-1826) の作品であったことは Mary Somerville の回想録から分かる⁽¹³⁾。Somerville 夫人は Herschel の友人でもあり、光の磁気作用について奇妙な報告をしている⁽¹⁴⁾。

「ある晴れた朝 Wollaston 博士が Hanover Square の私どもの家を訪ねてきました。『太陽スペクトルの中に暗線を 7 本見つけたので、見せてあげようと思って。』窓のシャッターを下ろして、狭い光だけが通るようにしてから、彼は私に小さなガラスのプリズムと手渡して、どうしたら見えるかを教えてくださいました。私がこれらの線を本当に初めて見た一人とは言えないかも知れませんが、最初の何人かの一人には入るでしょう。これが天文学の素晴らしい発見の元になったのです。これによって地球上の物質の多くが太陽、星、さては星雲の成分であることまで知れたのでした。Wollaston 博士は私にプリズムも下さいました。これは二重の意味で貴重品です。これはミュンヘンの Fraunhofer の作品で、彼の暗線表はこの方面の科学の標準になっております。これには、これまで多くの有名な人びとが参加しておりますが、Bunsen と Kirchhoff がこれを完成したのです。」

Wollaston が発見したこの暗線はこれから 12 年もして、このプリズムの製作者 Fraunhofer によって独立に再発見された (1814)。Fraunhofer は色消しレンズを設計するのに各種のガラスのいろんな色光に対する屈折率を精密に測定する必要に迫られた。石油や獣油のランプを光源にし、その光をスリットを通してプリズムで分析してみた。このときは Wollaston のように肉眼ではなく望遠鏡で観測したのである。その結果、いつも同じ位置に明るい黄色の 2 重線があるのに気が付いた。おなじ 2 重線はアル

コール, イオウの炎の中にも発見され, 明るくて位置が変わらないので屈折率の測定に便利に利用できた。そこで Fraunhofer はこの 2 重線が太陽光スペクトルにもあるかどうか調べることにした⁽¹⁵⁾。

「私が知りたいと思ったのはランプ光のスペクトルで観測されたと同じような, 1 つの強いバンドが太陽光スペクトルの中にもあるかどうかである。しかし私が望遠鏡を通して見たところ, これではなくて, ほとんど無数と言ってよいほどの強, 弱の垂直の暗線があった。これらは背景の (中崎注: 連続) スペクトルよりも暗く, ある物は完全に暗黒であった。」

彼はこの 574 本にもおよぶ暗線の主なもの 8 本に, 赤領域から順番に A から H までの符号を付けて一覧図表を作った。この中の D₂ 重暗線は石油ランプの炎の中に発見した明るい黄色 2 重線と同じ位置にあった。Fraunhofer によるとこれらの暗線は「太陽光それ自身に固有の性質」なのである。彼はさらに月, 金星, 火星のスペクトルを観測して, これらにも D, E, b, F のような濃い暗線があることを確かめた。しかし恒星のそれは太陽や惑星とは完全に違っていた。たとえばシリウス (大犬座) では緑のところに強い輝線が 1 本と青に 2 本があり, これはカストル (双子座) のスペクトルにもあった。明るい D 線はポルックス (双子座), ベテルギウス (オリオン座) のスペクトルにも発見された。Fraunhofer はまた針金で作った回折格子でこの 2 重線の波長を測定した (1821)。これには 0.05mm から 0.69mm ピッチのネジを利用して, この間に径 0.04mm から 0.6mm の針金を張って格子を使った。測定の結果は平均で 0.0005882mm (5882Å) という値を得た。これらに対して現在, 認められている値は $D_1 = 5896\text{Å}$, $D_2 = 5889\text{Å}$ であるから, 針金で作った格子を使っただけの値としては立派な物である⁽¹⁶⁾。あとでは, もっと細かい線を刻んだガラス格子を使って測定した (1823)。

2. Brewster, Herschel, Talbot による着色炎スペクトル研究 (1822-26)

David Brewster (1781-1868) も自分の光学研究に単色光源を必要とした 1 人で, その探求の結果を 1822 年 4 月 15 日に発表した⁽¹⁷⁾。彼はす

でに万華鏡 (kaleidoscope) (1816) を発明していたが、後で写真の方でも簡便な立体鏡を発明してその普及に貢献した (1849)⁽¹⁸⁾。水で薄めたアルコールを使用したランプが多量の黄色光を発生することを認めて、この単色光源用のランプを設計した。

「苦労が多く失望も多かった多くの実験の結果、私は燃焼が不完全なとき全ての物質、たとえば紙、リンネル、木綿などが純粋な黄色光の勝った光を出すのを発見した。この黄色光はこれらの物質の湿りかたが大きいほど増す。」「黄色光は不完全燃焼の結果出るように思えたので、私は水で薄めたアルコールの方が薄めない純粋のアルコールよりずっと多くこれを発生するだろうと考えた。そして実験してみた結果、予想をはるかに超えて大成功を収めた。」

Brewster は光学方面で偏光、2軸性結晶の研究によってもっとも知られているが、生涯にわたって光の「粒子説」を擁護した。「光を創り出すのに神がエーテルで空間を満たすような拙劣な仕掛をするはずがない」と言うのが持論であった⁽¹⁹⁾。

Brewster の報文は 444 ページで終わり、続く 445 ページから John Herschel (1792-1871) の報文が始まる。

この報文の内容は Brewster の報告と同じように炎のスペクトルや、色ガラスの吸収能に関するものである⁽²⁰⁾。

「イオウがいつもように、弱い炎で燃えるときには、全ての光線を放射するが、それは主として紫と青である。(白熱した坩堝の中に投入したときのように) イオウを激しく燃焼させると、出る光は完全に単一で1本の明るい純粋な黄色である。」「種々の塩類がアルコール燈の炎に与える色合いのことはよく知られている。ただし、これまで正確に記載された例はないが、なかには大変に顕著なものがある。塩化ストロンチウム (muriate of strontia) を溶かすと (中崎注: アルコールの中に)、炎は美しいカーミン赤色を呈する。これを、いつものように注意して光束幅を狭くしたプリズムでみると、幅広くて明確な赤帯と幅狭い黄帯がよく分離して現れる。その間には赤帯とほとんど同じ幅の不明瞭な黒い空隙 (black space) がある。」「ホウ酸 (boracic acid) はアルコール炎に強い緑色を与えるのでよく知られている。これをプリズムでみると炎は6

つに分離する。弱い赤色1つ, 明るい黄色1つ, 緑色2つ, 大変に弱い青緑色1つ, さらにほとんど消えそうな紫色1つ。」

この塩化ストロンチウムの他に彼は 塩化カルシウム, 塩化バリウム, 塩化水銀 (昇汞), 塩化銅, 硝酸銅などの炎の色も試験している。そしてこの結果を 1827 年「百科辞典」(Encyclopaedia Metropolitana) に書いた「光学」にも引用した⁽²¹⁾。

「燃焼が急激のときは単一で (homogeneous) 純粋で特徴的な黄色光が大量に出る。たとえば石油ランプに吹管で空気を吹き込むとき (Fraunhofer 法), アルコール燈の上部を使うとき, 灼熱したルツボの中にイオウを投入したときなどである。とくにイオウのときは全炎がこの色である。Brewster 博士はまた水で薄めた酒精を加熱して点火したときも, おなじ黄色光が出るのを認めている。」

John は William の一人息子で, すでに 1819 年「ハイポ」(チオ硫酸ナトリウム) を合成して, これが塩化銀を「砂糖が水に溶けるように」溶かすことを報告している。1839 年初頭 Daguerre の写真成功の報を聞くとすぐに実験を始め, ハイポを写真定着に利用して成功した⁽²²⁾。

この Herschel と Brewster の友人であった William Henry Fox Talbot (1800-77) は 1821 年にケンブリッジ大学を卒業し, あとしばらく数学の論文を書いていたが, この友人らの仕事に刺激されて流行の光学研究を始めた。それもジレットの彼らしく化学と光学に関係するテーマである。化合物を添加することによって変化する炎の色の研究がこれで, 1826 年に Brewster が編集長をしていた雑誌に発表された⁽²³⁾。

Talbot はアルコール燈の木綿芯にいろんな化合物の水溶液を浸み込ませて, その炎の色を観察した。たとえば硝石 (nitre, 硝酸カリウム) のときは赤色炎となる。これをナトリウムのときの黄色炎と比較して, この炎色が化学分析に利用できるのではないかと示唆する。

「(この赤色光線は) 弱くてプリズムを使って始めて検出できるとはいえ, ナトリウム (soda) 塩の黄色光線と同じようにカリウム塩の特色と言えるだろう。これが正しいとすると, 私はさらにこれを拡張して次のように言いたい。プリズムによって炎の中にある色の純粋 (homogeneous) 光線が検出されたら, この光線はある特定の化学物質 (chemical

compound) の生成または存在を意味するのである。」「もしこの意見が正しいと認められて、これがほかのある特定の光線にも当てはまるなら、その検出に手間のかかる化学分析を必要とする物質 (substance) を含んでいるかどうかは、その炎のスペクトルをプリズムを通して一目みるだけで分かるようになるかも知れない。」

このように Talbot は正しい方向に向かっているように見えるが、化合物 (chemical compound) と言ったり、物質 (substance) と言ったり、曖昧な表現に終始している。しかも悪いことに「この黄色の光線はナトリウムが存在しているとは考えられない場合にも現れることがあった」と言う。たとえば木材、象牙、紙が燃えるときにも出る。これらとソーダの共通点と言えば水だけではないか。しかし水が原因だとするとイオウが燃えるときの黄色炎の説明ができない。

「だが、それではポタッシュ (potash, 中崎注: カリウム) の塩などのとき、なぜ出ないのか説明ができない。木材、象牙、紙などをガス炎に入れると明るい炎に加えて、すでに述べたと同じ性質のこの黄色炎が、多かれ少なかれ出る。これらの、いろんな物質 (bodies) がソーダと共通にもつ唯一の成分 (principle) は水である。しかし私には水の生成とか存在が、この黄色光の原因とは考えられない。なぜなら燃えるイオウは全く同じ炎を出すか、このものが水に共通する (analogy) ところは全くないからである。(脚注: おそらく偶然だろうが次のことを指摘しておこう。イオウの比重は 1.99 で、ほとんど正確に水の倍である)」「ただ蓋のない容器の中とか、金属芯でアルコールが燃えるときは極少量の黄色光しか出さない。しかし木綿の芯を使うと大きくなり、これがいつまでも続く。(別の機会に私はある物質では減ることなく、ただそれが存在するだけで炎の色を変える例を発見している。たとえば、アルコール燈の芯に入れた 1 粒の塩化カルシウム ((muriate of lime)) は、ほとんど減るとは見えないのに 1 晩中大量の赤と緑の炎を出し続けた。)」

Kirchhoff-Bunsen のスペクトル分析法や Fraunhofer 暗線の成因に関する成果は、それが余りにも鮮やかであっただけ、その優先権について論議が沸き起こった。これに対して Kirchhoff は執拗なまでに反撃した。この論争が一応の収束を見たところを見計らって Kirchhoff は「スペクトル分析

と太陽大気分析の歴史について」なる題のかなり長い論文を書いた（1862年11月）⁽²⁴⁾。これについては後でも触れるが、この中に Talbot や Herschel の仕事に関する批判もある。これは相当に手厳しい。

「彼 (Talbot) はこの報告のあとの方で黄色線は、あるときはナトリウム塩に、またあるときはイオウによるのだと言っている。こんなことでは、上記のよく出てきた黄色線が炎の中のナトリウム化合物の存在を確実に示すのだという主張は、Herschel や Talbot の研究からはとても出てこないと言わざるを得ない。」「反対にいろいろな方法でこの線が出るのなら、これが炎の化学成分 (chemischen Bestandtheil) に関係なく、非常に離れた化学元素 (chemischen Elementen) について、あるときは容易にあるときは渋しぶと出す、なにか性質不明の過程によるのではないかと結論した方がましである。」

そして最後に次のように決めつける。

「もしこの黄色線について、このような見解を受け入れたら、他のあまり研究のできていない炎スペクトルの中の線についても同じことを言わねばならない。」

このころ Talbot は将来の目標を模索していた。これは勝気な母親には怠慢と見える。彼女は息子を「ブラブラして怠けている」と責めている⁽²⁵⁾。

しかし Talbot はやがて 1830 年に始まる「創造の季節」を迎える。

Fraunhofer 暗線の方は難問である。Brewster は「英国科学振興会」報告 (1831-32) の中で Herschel の意見として次のように言ってる⁽²⁶⁾。

「太陽や星の光の中の欠損部は、光がこれらの (中崎注: 天体の) 大気を通過するときに吸収されて生じるのだと考えても無理ではなかろう。」

同じ意見を Talbot は 1833 年 5 月 31 日付 Herschel 宛の手紙に書いている⁽²⁷⁾。

「(吸収は) 明らかに地球の大気によるものではありません。大気によるなら、どの星もそのスペクトルに同じ線を示すはずですが、どの星も違っております。とは言え太陽の大気がどんな気体から構成されているのかを知るのは、とても出来そうにありません。それは吸収力が非常に弱いので、ものすごく厚い層を通過して始めて、やっと効果が現れるのでしょうから。」

同じ年の「Phil. Mag.」誌に Talbot は「色の化学変化についての考察」と言う 2 ページの報文を公表した⁽²⁸⁾。Talbot の悪い癖で雑多な観察を統一なく列挙したものである。しかし意気込みだけは盛んである。化学変化で色が変わる「これらは物質 (bodies) の究極的構造に深く根ざしていると思える。」たとえば青色の硫酸銅を加熱すると灰白色の粉末に変わるが、これに水を加えると元の青色に復する。これを Faraday に見せたら始めて見たと言った。

この Talbot の報告は 360 ページで終わり、このあとに続いて Brewster の「波動説から見た特定の光線の吸収について」が載っている⁽²⁹⁾。

その報文の最後の方で Brewster は「亜硝酸ガス」(nitrous acid gas) の示す顕著な暗線を報告して、これは Fraunhofer 暗線に匹敵するほどの物だと言う。

「われわれが、この気体 (中崎注: 亜硝酸ガス) の非常に薄い層に光を通したところ、光は 2000 箇所以上ものところで、この気体により止められ、残りの 2000 箇所では自由に通った。奇妙なことに同じ物質が液体のときはその能力がなく、気体が阻止するこれら 2000 箇所を自由に通すのである。」

Brewster はこの暗線を Fraunhofer 暗線と関係づけて、かなり長い報文をエジンバラ王立学会で報告した (1834)⁽³⁰⁾。

「太陽光スペクトルの線についての観察、および地球大気と亜硝酸ガスによる線について。」

この報文の最初で Brewster は Talbot と同じような研究方針を宣言している。

「私の研究の最初にして究極の目的は、スペクトルの特定の位置に作用をおよぼす性質を利用して、純物質や化合物 (simple and compound bodies) を特徴づける化学分析の一般原理を発見するにある。これは現在も続けられている。」

ただし亜硝酸ガスによる暗線の意味するところを理解するまでには数百年もかかるだろうと悲観的である。

「この実験の結果は今まで正しそうに見えた仮説を根本から覆すもので、全く異常とも言える現象を提示した。これは光に対する論争 (中崎注:

粒子説と波動説）に深く関わり、光学研究者の領域を広げ、原子説の根元に迫るもので、この中から新しい研究領域が開かれるものと考えざるを得ない。この解決に科学者は数百年も頭脳を傾けなければならないだろう。」

このあと彼は Wollaston と Fraunhofer の業績を紹介した上で、自分の実験の結果を説明する。彼が使ったのは岩塩プリズムで、また別に Fraunhofer 作のガラス・プリズムも使った。これは Talbot の好意による物である。

「以上が私が亜硝酸ガスについて上記の実験を始めたころの状況である。見事な岩塩のプリズムを分散のもっとも大きな角度（約 78° ）で使って、この気体の非常に薄い層（ごく弱い黄緑色の）を通してランプの火を見て驚いた。数百本もの線またはバンド（lines or bands）が太陽スペクトルのそれよりずっと明瞭に見えたのである。暗線は紫と青の領域でもっとも鋭くて濃いが、緑色部で弱くなり、黄と赤の領域では非常に弱くなる。」

亜硝酸ガスの暗線は必ずしも Fraunhofer 暗線と一致しない。

「気体スペクトルの主要な線のあるものは、太陽スペクトルの主要なものとは一致した。しかし多くの場合に一方の弱くて狭い線が、他方の強くて広い線と一致した。また気体スペクトルの広く強い線で Fraunhofer スペクトル図に対応する線がないのもあった。彼のスペクトル図はこれまでの私の研究において基準としたものである。このギャップは始め私を悩ました。しかし Fraunhofer が彼の優秀な装置で測定し書き込んだスペクトル図を眺めていると、両者の一致に関する一般論を引き出すのは無理だと思えた。こうして私はこの一致の方が誤っていて実験では確かめられないと考えるのか、それとも Fraunhofer のスペクトル図の方が誤りだと考えるかの選択に迫られた。」

Talbot は Fraunhofer の測定から 10 年以上も経っているから、太陽光に変化がおきたのかも知れないと言う意見を出した。あまり、はっきりしないまま Brewster の報文は次のように締めくくられている。

「以上の大気スペクトルに関する報告は、亜硝酸ガスの中にあると同じ吸収要素（absorptive elements）が太陽大気および地球大気の中にも

あるだろうと言う注目すべき事実を示唆するが、これはさらに惑星スペクトル研究からも大変に興味ある結果が得られるだろうことを期待させる。Fraunhofer はすでに金星と火星のスペクトルの中に太陽スペクトルの主要線を見いだしている。」

Brewster の報告には「実験の部」がないから、彼がどのようにして亜硝酸ガスを調製したのか分からない。おそらく当時の処方にしたがって濃硝酸と澱粉を反応させて作ったのであろう。すると「NO」「N₂O₃」「NO₂」など各種の酸化窒素の混合物であろう。中京大学教養部 飯田忠二教授に伺ったところ、Brewster の観察した多数の暗線は「NO₂」ガスの可視部における回転構造によるものらしい⁽³¹⁾。Brewster はこの後も Fraunhofer 暗線の研究を続け、これは Kirchhoff-Bunsen の発表、1859 年までも続く。たとえば 1842 年「英国科学振興会」では次のように言っている⁽³²⁾。

「(硝酸カリウムの赤色光線が) Fraunhofer スペクトルの A 線と全く同じ位置にあり、2 番目の明るい線は Fraunhofer B 線に一致する。」

Brewster がこの線を辿っていれば、あるいは Kirchhoff-Bunsen よりも先に正解に導かれたかも知れない。しかし Brewster も Talbot も「化合物」「物質」などに捕らわれて、原因を「元素」と単純化することができなかった。

Brewster の 1833 年亜硝酸ガスについての速報に続いてケンブリッジ大学教授 William Hallows Mill とロンドン King's College の J. F. Daniell (1790-1845) の共同研究が 1833 年 4 月 22 日「Philosophical Society of Cambridge」で読まれた⁽³³⁾。Daniell は「ダニエル電池」の発明 (1836) で知られている。彼らは亜硝酸ガスの代わりに臭素ガス、ヨウ素ガス、塩素ガスの吸収をしらべた。光源は「gas-lamp」である。その結果、臭素ガスでは 100 本以上の暗線が等間隔で現れ、ヨウ素ガスでも同じであった。塩素ガスでは暗線が見えなかったし、インジゴの蒸気でも見えなかった。

3. Talbot 「スペクトル観測による化学分析」(1834) と Wheatstone 「電気火花スペクトル研究」(1835)

Talbot の着色炎のスペクトル分析への興味は、彼の写真研究発表

(1839) まで続く。1833 年には Brewster 黄色光光源に改良を加えて報告した。これは「Phil. Mag.」誌で 12 行という短いものである⁽³⁴⁾。考案はアルコール燈の芯の上に食塩の小塊をのせ、この食塩に吹管からの酸素ガスを吹き付けるのである。「炎は極めて純粹で、まばゆいほどの明るさであった。」ストロンチウム、バリウムの塩もこの方法で強い着色炎を与えた。Talbot は 1834 年にもまた短い寄せ集めの報告を出している⁽³⁵⁾。同じ名前の報告は 1836 年の「No. 4」まで続く。

「Facts relating to optical science, 1」(光学関係の観察. No. 1)

この 1834 年報告は 1 から 6 までの項目に分けられている。その中の 5 番目が「リチア (lithia) の炎について」である。

「リチア (酸化リチウム) とストロンチア (酸化ストロンチウム) は共に美しい赤色を炎に与えるところに特色がある。リチアは珍しいので、このプリズム分析 (prismatic analysis) に当たっての試料には友人 Faraday 氏のご好意を戴いた。慣れない目には、このリチアの赤炎とストロンチアの赤炎を区別するのは困難である。しかしプリズムは両者を信じられないほど非常に明確に区別する。ストロンチア炎には橙色光線と非常にくっきりとした明るい青色光線以外に、暗い間隔でちゃんと分離されている非常に多くの赤色光線が現れる。ところがリチア炎は一本の赤色光線だけである。かくして私はためらうことなく主張したい。それはこの光学分析 (optical analysis) はこれら 2 つの物質の極少量を、いままでのどの方法より確実にとは言わないまでも、少なくとも同じ確かさで区別するということである。」

リチアとストロンチアはともに赤色炎を出して肉眼では区別できないのに、プリズムを通してみると明らかに区別がつくと言うのである。報文の最後の第 6 項目は「シアン (cyanogen) の炎について」である。硫酸銅とシアン化カリウムとの反応で簡単に発生させられる「シアン」(C_2N_2) は点火すると、縁の赤い美しい紫色の炎を上げて燃える。これは古くから知られていた。これを Faraday が王立研究所で Talbot と Herschel に見せた。Talbot がこれをプリズムで観察したのである。黄色部が幅広い暗線で 3 領域に分かれて見えた。これは太陽光スペクトルには見られない性質である。

ついでであるが、この報文の第 4 項目は「止まっているように見える高速回転体」で⁽³⁶⁾、ここで Talbot は Charles Wheatstone (1802-75) に謝っている。Wheatstone はこのころ回転鏡を使って電気火花が空中を跳ぶときの速度を測定していたが、Talbot がその方法を利用すれば導体中の電流の速度も計れるはずだと指摘した⁽³⁷⁾。

これに対して Wheatstone がそんな事は分かっている。それも自分の目的の一つだと反論していたのである⁽³⁸⁾。

1835 年になると Talbot は「光の本質について」という大げさな題の報文を書いた⁽³⁹⁾。このころ彼はすでに写真の研究を始めていたから⁽⁴⁰⁾、報文の中には硝酸銀水溶液で湿らせた紙を太陽光に曝して、黒くする実験も説明されている。報文の最後に光の吸収に関する彼の考えが述べられている。おそらく Fraunhofer 暗線が頭にあるのだろう。

「さて、もしいろんな色が（ありそうな事だが）振動の速さでも差があるとすると、中にはヨウ素と調和振動し (vibrate in accordance)、中には不調和振動するものもあるだろう。この調和、不調和はスペクトルの赤から紫の端まで次つぎとおこる。不調和のところはスペクトルの暗線または欠線として現れる。それは、この光線が媒体 (medium) をとおして振動できず、停止して吸収されるからである。私はこの仮説を現象（中崎注：吸収線）の単純なケースから考えて、少なくともこの現象を部分的に説明するものとして、2-3 年前に John Herschel 卿に伝えてある。」

Talbot の考えでは不調和振動のところで吸収がおこるのである。

Wheatstone おそらく電気火花の速度測定の延長であろう、1835 年 8 月 Dublin 市で開催された「英国科学振興会」で「電気火花のスペクトル分析」について報告している⁽⁴¹⁾。金属電極間の電気火花の輝線スペクトルについては、すでに Fraunhofer が報告しているが、このとき彼が使った電源は摩擦電気によるものだけであった。Wheatstone はこれに加えて電池も電源にして、水銀、亜鉛、カドミウム、スズ、鉛などの電極間の電気火花のスペクトルを観察した。これらの金属は特有の輝線スペクトルを出した。違う金属電極間の火花のスペクトルは、両方の金属のスペクトルを重ねたものであった。火花から出る光は燃焼によるのではなく、金属が蒸発

して発生するのである。

Talbot も同じような電気火花について報告している⁽⁴²⁾。彼は銀箔、金箔、銅箔、亜鉛箔を電池電気（galvanism）で放電させて、その光をプリズムで観察した。この実験は 1834 年 6 月 Faraday の王立研究所で行ったものである。この同じ報告の中で Talbot はスペクトル分析による化学分析の可能性について次のように言う。

「化学炎（chemical flames）のスペクトルについて、その中によく見られる輝線と暗線の正確な位置の測定および（中崎注：強度の）極小、極大などについて広範な研究が望まれる。たとえばナトリウム塩の黄色光線のように、ある物質（substances）から出る特定の光線はある不変の特性を持っている。これは原子論に言うところの全ての物（bodies）が一定の比例で結合しているのと似通ったところがある。だからこのような光学的研究を注意深く続けたら、化学に新しい光が差し込むかも知れない。」

また銅塩の炎のスペクトルは暗線に覆われて、太陽スペクトルに似ていると言っている。

「（1826 年に発表した）炎に特徴的な光学特性を示す物質以外に、私は各種の銅塩がこの点において非常に変わっているのを発見した。これらの示すスペクトルは全面にわたって暗線（dark lines）で覆われていて、この点で太陽スペクトルとよく似ている。ホウ酸、硝酸バリウム（nitrate of barytes）も同じような性質を示す。」

この観察は誤りである。これは暗線ではなくて輝線の間隙である。

1836 年 5 月 15 日イギリスでは日食があった。エジンバラ大学教授 James David Forbes（1809–68）はこれを利用して、Fraunhofer 線の成因を調べようと考えた⁽⁴³⁾。もし暗線が太陽大気による吸収に由来するのなら、太陽周辺からくる光の中の暗線はもっとも濃いはずである。太陽周辺部からの光は、より厚い太陽大気層を通過して地球に届くからである。しかし結果は全く差がでなかった。Forbes は「太陽光にはもともと欠損があるのかも知れない」と結論している。

1839 年 1 月 6 日（日）パリ週刊誌「Gazette de France」が L. J. M. Daguerre（1789–1851）の銀板写真成功を報じた⁽⁴⁴⁾。これは次の日、1 月

7 日 (月) に D. F. J. Arago (1786–1852) がフランス科学学士院に発表するはずのところ、雑誌記者がスクープしたのである。5 年も前から研究していた Talbot は慌てて Faraday に頼んで、1 月 25 日 (金) に王立研究所で自分の作品を展示してもらい、1 月 31 日 (木) には正式に王立学会で発表した。Herschel も独自に研究を始め、1 月 29 日にはハイポによる定着に成功した。Arago が 5 月に Herschel などイギリス科学者を招いて銀板写真の実物を見せたとき Forbes もこれに加わっている。

こうして写真が実用化されると、これでスペクトルを撮影するのは誰もが考える。1842 年フランス人 Edmond Becquerel (1820–91) はダゲレオタイプ銀板の上に太陽スペクトルを撮影するのに成功した⁽⁴⁵⁾。これには Fraunhofer 暗線の全部の他に紫外部の暗線まで写っていた。少し遅れて J. W. Draper (1811–82) もこれに成功して、銀板を Herschel に送っている⁽⁴⁶⁾。Draper はすでに姉 Dorothy Catherine を銀板写真で撮った肖像 (1840 年 6 月) を Herschel に送っていた⁽⁴⁷⁾。これが「現存する世界最古の肖像写真」である。

ロンドン King's College の Daniell の後任は William Allen Miller (1817–70) である。彼は 12 年も前の Miller–Daniell 実験 (1833) を引き継いで無色の気体、水素、エーテル、ヨウ化水素、酸素、窒素、二酸化炭素、アンモニアなど 14 種の吸収スペクトルを調べた。これらには吸収はなかった。Miller はさらに塩化カルシウム、塩化銅、塩化バリウム、硝酸ストロンチウム、ホウ酸などの着色炎をスペクトル分析して数本の輝線を見つけた⁽⁴⁸⁾。これらの中にはいつも明るい D 線があった。Miller はこれを着色した図版にしたが、あとで不正確だと Kirchhoff に酷評された⁽⁴⁹⁾。報文の最後で Miller は次のように言う。

「太陽大気の吸収作用についての憶測に関連して次のことを言っておこう。黒線 (black lines) が顕著にみられる炎の中に太陽光を通すと、太陽光がその着色炎に較べてひどく強くない限り、これらの線は合成スペクトル (compound spectrum) の中に再び現れる。これは硝酸ストロンチウムの赤色線で見られ、少し不完全ながら塩化銅の緑色線にも現れる。これらから、次のように思える。ある線が始めから欠けているだけではなくて、他の光線に対して積極的に吸収作用をおよぼす発光性 (lu-

minous) の大気（中崎注：太陽大気）があるのかも知れない。」

William Crookes (1832-1919) は自分が 1859 年に創刊した「Chemical News」1862 年 5 月 18 日号でこれを紹介した上で次のように言う⁽⁵⁰⁾。Crookes はこの Miller と共に 1854 年 12 月 18 日「Talbot-Laroche」裁判で Talbot 側証人として証言している。

「(William Allen Miller) は Kirchhoff による物とされている，ある種の着色炎がそれと同じ色の光を通さない (opacity) という注目すべき発見において，ほとんど 16 年も早い。」

Kirchhoff はもちろん賛成してない。

太陽光スペクトルの銀板写真を撮った Draper は 1847 年に「熱による光の発生」という報文を「Phil. Mag.」誌に寄せた⁽⁵¹⁾。これは次の年の「化学作用による光の発生」と対をなすものである⁽⁵²⁾。「熱による」光の発生について Draper は全ての物体は 525°C から赤外線を出し始め，温度が上昇するにつれて屈折率の大きな光線を出すようになることを確かめた。これは全ての物体について同じであり，このとき出す光のスペクトルは連続であった。次の「化学作用による」光の発生では，いろいろなものを燃やしたときに出る炎のスペクトルを検査した。

「この装置で私は数多くの炎を試験した。油，アルコール，ホウ酸や硝酸ストロンチウムのアルコール溶液，イオウ，一酸化炭素，水素，シアン，ヒ化水素 (arseniuretted hydrogen) など。これらの炎の色には差があった。油は黄，アルコールは青白，ホウ酸は緑，ストロンチウムは赤，リンは黄白，イオウと一酸化炭素は青，水素はうすい黄，シアンは紫，ヒ化水素は白などである。こんなに色が違っていても，私が調べた限り結果は同じであった。すなわち，これらの中にはスペクトルの全ての色 (every prismatic colour) があった。」「この観察は単色 (monochromatic) だと報告されている炎についても当てはまった。たとえば食塩に浸した芯で燃えているアルコールの炎がそれである。発生するのは黄色光だけでなく，ずっと弱いとは言え他の色も明らかに発生していた。」このように Draper は全ての炎は連続スペクトルを出すと言っている。しかも食塩を入れたアルコール燈も背景に連続スペクトルを持つと言うのである。この報文の最後に「Fraunhofer 暗線の物理的原因」なる項がある。

ここで彼は A から H までの暗線の波長（10 分の 1 インチ単位）を並べて、B 線以下と A 線の波長の差をとると、これらは 1, 2, 4, 6, 7, 9, 10 の比をなすと指摘する。これは Draper の意見によると「単なる偶然とするのには余りに驚異的だ」という。もちろん、この原因は彼にも分からないと告白している。

4. Foucault D 暗線研究（1849）と光速速度「決定的実験」（1850）

Arago は俠気のある男で若いときからフランス科学界のボスの存在であった。J. A. Fresnel（1788-1827）とはそれほど年も違わないのに、Arago はこの不遇な土木技師を庇護して彼の波動説を擁護しこれを発展させた。Fresnel が回折現象の解明に基礎をおく画期的な波動説を発表したのは 1816 年 7 月 15 日である⁽⁵³⁾。ついで 1819 年科学学士院「光の波動説」懸賞論文に応募して賞を得た。このときの論文は、この中の「Fresnel 積分」で知られている。1821 年 Fresnel が光の「横波」説に傾き始めたので Arago はこれに反対し、これからあと 2 人は連名で報告を出すことはなかった。

回転鏡を利用して導体中の電流の速度を測る 1834 年 Wheatstone の業績を知った Arago は、この方法を応用したら光の速度も測れるはずだと示唆した（1838）。しかし自分はもう視力が衰えていて実験ができないからと言うので、これを新進の実験家 Léon Foucault（1819-1868）、Hippolyte Fizeau（1819-1896）に奨めてやらせることにした。それに Arago はこのころから Daguerre 銀板写真の後援で忙しくなった。Fizeau は器用で目端の利く男だから、1839 年夏に公表されたこの新しい発明にすぐ飛びついて、1840 年 3 月には彼の名前で呼ばれることになった「金メッキ法」を報告した⁽⁵⁴⁾。銀板写真の表面に金を沈着させる方法で、これにより銀画面は化学的にも物理的にも丈夫になり、画像のコントラストも大いに改良された。銀板写真では焼付けができないから、複製するには銀画面の表面を腐蝕して銅版（エッチング）にしなければならぬ。Fizeau はこの方面にも先鞭をつけている（1841）⁽⁵⁵⁾。

Foucault は手先が器用なところから始め外科医を志したが、気が弱くて血を見たり患者の苦痛を見るに耐えられないと言うので、医者志望を諦

めてしまった。それでも「医学校」（École de Médecine）の Alfred Donné（1801-78）の助手をして病理顕微鏡学を手伝った。Donné は Fizeau より早く Daguerre の発表の 1 カ月あとで銀板写真から蝕版を作る試みを発表している⁽⁵⁶⁾。

このころ Foucault と Fizeau とはまだ仲がよくて、2 人で太陽の銀板写真を撮ったりしている（1845）⁽⁵⁷⁾。光速度測定も始めは 2 人で相談していたが、1847 年に個人的なことで喧嘩して、これからは独立に仕事をし競争することになった。

始めに成果を発表したのは Fizeau である⁽⁵⁸⁾。彼は回転歯車を利用して、パリ西郊 Suresnes の父の家のベランダから Montmartre の家の 3 階までの距離、8633m を光が往復するに要する時間を測定した（1849）。毎秒 315,000km が彼の得た値である。

Foucault の方は少し遅れたが、彼は毎秒 800 回転する回転鏡を使い、まず実験室の中で空気中と水中での光の速度を比較した。結果は空気中のほうが速かった。粒子説ではその反対が予想されたから、この結果は波動説を支持する「決定的実験」（crucial experiment）となった。この発表のときは Arago も同席した⁽⁵⁹⁾。この結果を報じる「Compt. rend.」誌のすぐ後に続いて Fizeau と L. Breguet 連名の報告も掲載されている。これも Foucault の測定を支持した⁽⁶⁰⁾。このころ Foucault は科学雑誌の記者などをして生計を立てていて、実験はすべて自宅の実験室で行った。光速度の実験には金が掛かったが、同じころ彼は自宅の地下室で金の掛からない実験を成功させて（1851 年 1 月 8 日深夜）、一躍世間的に有名になっていた。地球の自転を振り子を使って実験室の中で証明する実験である（フーコーの振り子実験）⁽⁶¹⁾。これは 1851 年 2 月 3 日（月）フランス科学学士院で発表された。

「決定的実験」は Foucault の学位論文となった（1853）。しかし、これまでの彼の実験は Fizeau と違って、光の速度そのものを測定してはいない。Foucault がこれを報告するのは 9 年も後になってからである。このとき彼が 20m の距離を往復させて得た値、毎秒 298,000km は Fizeau の値より小さく現在の値に近い⁽⁶²⁾。1853 年に Arago が死んでナポレオン 3 世が Foucault に天文台の職を与えてくれたから、この報告のときの彼の

住所は「王立天文台」となっている。

Foucault は光速度測定で忙しくしていた 1849 年 1 月 20 日に、炭素電極間の電気火花スペクトルについて短い報告をしている⁽⁶³⁾。顕微鏡照明、光速度測定の光源用にアーク燈を改良していて気が付いたのであろう。彼が光速度や振子実験で有名になる前であるし、発表した雑誌もあまり一般的なものでなかったから、科学者仲間でも知る人が少なかった。あとで Kirchhoff も知らなかったと言っている。

「(炭素電極間の電弧の) スペクトルはよく知られているように、その全域にわたって多数の不規則な輝線がある。その中であって黄色と橙色の境の 2 重線が注目された。この 2 重線はその位置と形から太陽スペクトルの D 暗線 (line) を思い出させるので、この間になにかの関連があるかを知ろうと思った。しかし角度を計る装置がなかったので、次のようにした。レンズで集めた太陽光を電弧を通し、電弧と太陽光のスペクトルを重ねて観察することにした。この結果、電弧の中の明るい 2 重輝線 (bright line) が太陽光スペクトルの 2 重暗線 (dark line) と完全に重なることを確認した。この実験で別の思いがけない結果を得た。電弧は太陽光の中では弱い影にしかならないから、最初はほとんど透明だと思った。しかし電弧を太陽光の通路におき、これらのスペクトルを完全に重ねると、電弧は D 輝線 (rays) を吸収しその結果として太陽光の中の上記の D 暗線 (line) はずっと強くなる。反対に両者を上下にずらすと D 暗線 (line) はふつうの太陽光の中より弱くなり、電弧のスペクトルでは明るく輝く。これから両者が完全に重なるのがよく分かる。このようにして電弧は D 輝線 (rays) を放射するが、別の光源からくるそれを吸収する媒体となる。この実験をもっと決定的にするために、私は電弧の中に炭素極の一方の反射像を通して見た。これは全ての灼熱固体のように暗線 (lines) をもたない。その結果、まるで D 暗線 (line) が太陽光の中に出現したと同じように見えた。」

Foucault はここで 10 年あと Kirchhoff が行ったと同じような「実験」をし、同じような「現象」を観察している。しかし彼はここで止まって、これ以上に進まなかった。Kirchhoff は黄色 2 重線がナトリウム「元素」に由来するのを知った上で、自分の推測を確かめるために「構想した」実験

をしているのに、Foucaultの方は偶然に「現象」を発見しただけだからである。この報告は Kirchhoff の報告が出てから、すぐあとでケンブリッジ大学教授 G. G. Stokes (1819–1903) がこれを英訳して紹介した⁽⁶⁴⁾。この Stokes は流体の内部摩擦に関する「Stokes の公式」(1845)、1845年に Herschel が先鞭をつけた蛍光の研究 (1852) で有名な Stokes である。上の私の翻訳はこの Stokes の英訳からの重訳である。Stokes は Foucault が 1855 年度「Copley メダル」受賞にロンドンに来たときに、Foucault からこれを聞いて知っていた。

電気火花スペクトル研究ではフランス人 Antoine Masson が Wheatstone の仕事の追試をしている (1845–53)⁽⁶⁵⁾。Wheatstone は火花放電を空気ポンプの真空、トリチェリー真空、二酸化炭素の中で行ってみて、その結果は空気および酸素中と同じであったと報告し、これから火花放電による輝線の発生は電極金属の燃焼によるのではなく、金属の蒸発によるのだと結論していた。Masson は電極に鉄、銅、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、亜鉛、カドミウム、炭素を使って、これらが固有の輝線を発生するのを確かめた。しかし、輝線の中には共通する線があって、Masson はこれを α (赤)、 β (橙)、 γ (黄) δ (緑) と呼んだ。

この研究を精査したのがウプサラ大学教授 Andres Jonas Ångström (1814–74) である (1853)⁽⁶⁶⁾。

彼は水素、二酸化炭素、窒素、エチレン、酸化窒素 (NO_2) を 1 気圧で満たした放電管の真鍮電極間に放電させて、発生する光のスペクトル分析をした。こうして Ångström は気体も輝線スペクトルを与えることを知った。だから空気中の金属電極間の放電による火花のスペクトルには、金属からのものと、気体からのものとが重なっているのである。

「私はこれらの電気火花のスペクトルが明瞭に 2 つのスペクトルから成り立っているのを発見した。1 つはこの中を火花がとぶガスのもので、他方は電極の金属または物体からのものである。電気スペクトル (electric spectrum) は無数の輝線に被われ、これは、これらの数と分布から太陽スペクトルの Fraunhofer 線に匹敵するほどであった。」

そして Masson の γ , δ 線について次のように言う。

「よくあった線の中で 2 つは、Fraunhofer が観測した物で他の物よりと

くに明るかった。これらは黄色の 2 重線と緑色の線であった。Masson の研究では、これらは γ , δ と名付けられている。」

気体から発生する輝線スペクトルに関して、同じころアメリカ人 David Alter (1807-81) が報告している⁽⁶⁷⁾。彼は水素やその他のガスが特有の輝線を出すことを知り、プリズムを使うと「流星の中の元素」も検出できるかも知れないと言っている。

1856 年 4 月 21 日スコットランド St. Andrews 大学教授 William Swan は各種の有機化合物が燃えるときに出す炎のスペクトルを詳しく調べて報告した⁽⁶⁸⁾。使用した有機化合物は軽油, エチレン, パラフィン, テレピン油, メチルアルコール, 酒精, エーテル, グリセリン, 鯨油, 樟脳, 牛脂, 石炭ガス, ナフサなどである。このとき極めて微量の食塩が強い黄色炎を与えるのに気が付いた。もちろん、いままでも多くの研究者がこれに注目していたであろうが、これを定量的に調べて報告したのは彼が初めてである。

「ブンゼン燈の外炎はもともと明るくないので、たまたま外部から入り込む異物によって大変に色が変わりやすい。ナトリウム塩は非常に強い単一の黄色光を与えるのでよく知られている。そこで私はこの方法によると、この物質がどこまで少量でも見えるようになるかを確かめる目的で次の実験を行った。精度 100 分の 1 グ레인 (grain, 0.0648g) の天秤で食塩 10 分 1 グレインを正確に秤量する。これを 5000 グレインの蒸留水に溶かす。完全に同じ 2 枚の白金箔をブンゼン燈で灼熱して、ほとんど黄色炎を与えないまでにする。ほとんどと言うのは、全く黄色をなくするのは、まず不可能であるからである。白金箔の 1 つを食塩水に、他の 1 つを蒸留水に浸ける。白金箔に付着する食塩水の量は 20 分の 1 グレインである。両方の白金箔をブンゼン燈で加熱して水分を蒸発させる。次に 2 つの白金箔を同時にブンゼン燈の両側に挿入すると、食塩水に浸けた方は炎の広い部分に明るい黄色を与えるので、純水に浸けた方と容易に区別できる。これから 1/1,000,000 グレイン以下の食塩でも炎に明るい黄色を与えることが分かる。ナトリウムと塩素の当量は 23 と 35.5 であるから、1/2,500,000 グレイン以下のナトリウムの存在もこの炎で見分けられることになる。もし始めから黄色の着いてな

い炎を使うことができたなら、もっと少量のナトリウムでも十分にこの炎の色を変えることが証明できるだろう。以上のことから炎のスペクトルを、その炎を与える物質の組成（chemical constitution）に関係づけるためには、細心の注意を払う必要があるのが了解されるであろう。ロウソクの炎のもっとも明るい線（Fraunhofer 黄色 R 線）は極少量の食塩を炎に入れるだけで非常に明るく出現するが、元のロウソクの炎ではこのスペクトルは非常に暗くてほとんど見えないほどである。そこで問題が出てくる。ロウソクの炎の中のこの線は牛脂（tallow）の主成分である炭素と水素が燃えるときに出るのか、それとも動物質の中にいつも含まれている微量の食塩によるのか。」

そして次のように言う。

「食塩がほとんどあらゆる場所に拡散していること、さらにそれが強い黄色炎を与えることを考慮に入れると、このほとんど全ての炎の中に発見される R 線が極少量のナトリウムに由来するだろうことは大いにありそうである（highly probable）。」

この箇所を除くと Swan の報告はそれほど興味があり独創的とは思えない。それでも注目すべき箇所が 2 箇所ある。その始めは食塩の出す黄色輝線と Fraunhofer D 暗線との一致についての Foucault の報文を脚注に引用している箇所である。ただし Foucault の原報やその内容について触れるところはない。次に注目すべき箇所は報文の中ほどに挿入されている「追加」(postscript) で、ここで彼は次のように言う。

「Fraunhofer が発見し広く知られている、ランプのスペクトルの中の R 線と太陽光スペクトルの D 線との一致を、他の同じような現象と併せて考えると、炎のスペクトルに関する一般則として次のように推定できるかも知れない。炎の多くの明るい線は太陽スペクトルの暗線と一致するのである。」

5. Kirchhoff 「フラウンホーファー線について」(1859)

このころハイデルベルグ大学化学教授 Robert Bunsen (1811–99)⁽⁶⁹⁾ の実験室では、塩類の出す着色炎をアルカリ金属、アルカリ土類金属の分析に利用していた。

Bunsen は 1836 年 F. Wöhler (1810-82) がゲッチンゲン大学に移ったので、その後任として Kassel 高等工業学校に迎えられた。ついで 1838 年に Marburg 大学に移り、ここではイギリスから留学してきた E. Frankland (1825-99), Tyndall を指導して学位をとらせた。このあと 1851 年に Breslau 大学に移ったが、ここには 1 年だけいて次の年に無機化学者 L. Gmelin (1788-1853) の後任としてハイデルベルグ大学教授に迎えられ、1889 年 78 歳で引退するまでここで教えた。

Bunsen が物理学者 Gustav Robert Kirchhoff (1824-87) と知り合ったのは Breslau 大学時代である。Bunsen はこの有能な物理学者をハイデルベルグ大学物理学教授に推薦し、Kirchhoff が着任したのは 1854 年になった。彼は Hermann von Helmholtz (1821-94) の懇請で 1875 年ベルリン大学物理学教室に移るまで 21 年間ハイデルベルグ大学にいた。Bunsen にもそうであるように Kirchhoff にとっても、ハイデルベルグ大学時代は稔り多い時期であった。Helmholtz も 1858 年から 1870 年ベルリン大学に移るまでハイデルベルグ大学にいたから、Kirchhoff-Bunsen のスペクトル分析研究の目撃者である。あとで「Bunsen 追悼記」を書いた Henry Enfield Roscoe (1833-1915) が Bunsen 研究室に入ったのが 1853 年である。それで彼は Bunsen ハイデルベルグ時代の初期の学生の一人ということになる。Roscoe はロンドン University College の A. W. Williamson (1824-1904) の助手だったのが Bunsen のところに留学したのである⁽⁷⁰⁾。1856 年に帰国するまでハイデルベルグ大学にいて、始めガス分析で学位をとった。あとで Bunsen の光化学研究を手伝い、この仕事はイギリスに帰ってから 8 年間ほど続けている。

Roscoe が Bunsen の研究室にいたころはガス燈がまだなかった。それが 1855 年夏に新しく設計した化学教室が竣工して、このとき照明用にガス燈が導入された。Bunsen がこれを化学実験用に利用しようと考えていたとき、ちょうど Roscoe がロンドンから石炭ガス用の Argand 燈を持って帰ってきた。Argand 燈はスイス人 Aimé Argand (1755-1803) が石油や油脂用として発明したのもので、Roscoe が持ち帰ったのはこれを石炭ガス用に改造した物であった。丸芯に空気取入れ口から空気が入り、これで広い面積の炎を与えるように工夫されていた。ブンゼンが発明した

Bunsen 燈はこれを改良したもので、ほとんど色のつかない炎を出すことができた⁽⁷¹⁾。

このほとんど無色の炎は炎色反応に便利に使える。イギリスから留学してきた R. Cartmell の仕事はこれを利用して、アルカリ金属 (ナトリウム, カリウム, リチウム), アルカリ土類金属 (バリウム, ストロニウム, カルシウム) を分離する仕事であった⁽⁷²⁾。炎色の区別は肉眼で見ただけでは付けにくいので, Cartmell はコバルト色ガラス, インジゴ溶液をフィルターに使って観察した。

論文の最後の方に, このアイデアを教えてくれた Kirchhoff 教授に感謝するとある。このとき Kirchhoff は Cartmell の指導教授 Bunsen にプリズムを使う方が正確で楽だと教えたに違いない。

1858 年 8 月イギリスで日食が見えたので, Brewster は天文学者 J. H. Gladstone を誘って 1836 年 Forbes が行った観測を追試した⁽⁷³⁾。結果は Forbes の報告を確認するに終わったが, それでも Brewster は腑に落ちないと見えて次のように言っている。

「このように太陽スペクトルの中の暗線の起原は, いまだに未解決の疑問と見なされなければならない。」

この報告が印刷されているころ, すでに Kirchhoff の画期的な速報が科学界を聳動させていた。これは Kirchhoff 単独名になっている。

「Fraunhofer 線について」

(Ueber die Fraunhofer'schen Linien)

ベルリン学士院月報 10 月号に印刷されたこの速報の末尾に「1859 年 10 月 20 日, ハイデルベルグ」とある。この論文は 10 月 27 日に読まれ, これはすぐに次の年, 1860 年「Pogg. Ann.」誌 1 月号に転載された⁽⁷⁴⁾。このころの Kirchhoff-Bunsen の仕事ぶりは 1859 年 11 月 15 日付で Bunsen がイギリスにいる Roscoe に当てた手紙から分かる⁽⁷⁵⁾。

「Roscoe 君お手紙ありがとう。君の誘導期 (induction, 中崎注: 光反応における) に関する実験は大変に面白いし重要です。まえに仕事をしたとき回転円盤実験ではかなりの誘導期が確かにあると考えておりました。そのあとにした実験から (中崎注: 感光) 紙を裏返しにして露光したときに, 同じような結果を得ております。また私の最近の実験では,

光を当てなかった時と較べて、露出時間が 500 分の 1 秒から 20 秒になることが観察されています。塩化銀紙のとき誘導期がすぐに消失するのを考えると、君の実験ではこれが出現せずに、回転円盤実験のときには出て来たのではないのでしょうか。私がまえにお知らせした新装置を使えば、知りたいことが分かるでしょう。天候は実験に都合が良くありませんが、クリスマスか復活祭のころには、われわれが永く求めていた結果が出て来るものと期待しております。いまは Kirchhoff の実験に忙しくしていて、眠る事もできません。Kirchhoff は思いもかけない大発見をし、いままで分かったところによると、これで太陽スペクトルの暗線が説明でき、これらの暗線を人工的に、太陽連続スペクトルやその他の炎の連続スペクトルの中に、強く再現できるのです。しかもこの位置は Fraunhofer 線と一致するのです。こうして私どもが、ふつうの化学試薬を使って塩化ストロンチウムを検出するように、太陽や恒星の化学組成を知る道が開けたのです。この方法によると地球上の化学元素も太陽上と同じ精度で検出できます。たとえば、20 グラムの海水の中のリチウムが検出できます。また多くの元素についても、この方法は従来の全ての方法に優るものになるでしょう。Li, K, Na, Ba, Sr, Ca の混合物があるとして、この分析に必要なのは、この混合物の試料 1 ミリグラムを装置にいれて、望遠鏡を覗くだけです。これで一遍にこれらの存在がわかります。この反応の中にはすこぶる敏感なものがあります。たとえば 1000 分の 5 ミリグラムのリチウムが簡単に検出できます。私はほとんど全てのポタッシュ（中崎注：炭酸カリウム）の中にこの存在を確認いたしました。」

Fraunhofer 暗線に関する Kirchhoff の実験はブンゼンの化学実験室ではなくて、下町にある物理教室エクステンションで行われたらしい。この建物は当時すでに建ててから、150 年も経っていて「Riesengebäude」（大屋敷）呼ばれた 3 階建ての家であった⁽⁷⁶⁾。1977 年 10 月に私がハイデルベルグ「Hauptstrasse」を歩いていたら、その中ほどの南に面した建物の 1 階と 2 階の間にタブレットが嵌め込まれているのに気が付いた。それには「1858 年ここで Kirchhoff-Bunsen がスペクトル分析法の基礎実験をした」旨が書き込まれていた。

少し長いがこの Kirchhoff 速報の全文の翻訳を次に掲げる。

「Bunsen と私が共同で行った着色炎のスペクトル研究は未発表であるが、この方法により着色炎のスペクトルから複雑な混合物の定性分析ができるのが分かった。このときの観察から私は Fraunhofer 線の起原について意外な説明ができて、太陽およびおそらくは明るい恒星の大気の成分までが確実に分かるようになった。すでに Fraunhofer はロウソクの炎の中に明るい 2 重線 (zwei helle Linien) があり、これが太陽スペクトルの D2 重暗線 (beiden dunkelen Linien D) と一致することを認めている。炎の中に食塩をいれると、この同じ明るい線はずっと強くできる。私は太陽光がスリットに届くまえに、これを強い食塩炎を通してそのスペクトルを観察した。太陽光を弱くすると D2 重暗線の位置に 2 本の明るい輝線があらわれ、反対に太陽光の強度がある点を越して強くなると、D2 重暗線が食塩炎を通さないときよりずっと明瞭に出現した。Drummond 燈 (中崎注: 酸水素ライムライト) のスペクトルは石灰棒の発光点があまり長く白熱されない間は、例のようにナトリウムの明るい 2 本の輝線を示した。石灰棒をそのままにしておくと、この線は次第に弱くなりやがて消えてしまう。これが完全に消えてからか、または非常に弱くなってから、この光源とスリットとの間に食塩を含むアルコールランプ炎をおくと、2 本の暗線が非常にシャープに現れる。これは太陽光スペクトルの D 線の代わりであって、これと一致する。かくして太陽光スペクトルの D 線をもととなかったスペクトルの中に人工的に発生させることができた。塩化リチウムをブンゼン燈の炎に入れると、炎のスペクトルは明るいくっきりした輝線を与え、これは Fraunhofer B 線と C 線の間にくる。いま中くらいの太陽光をこの炎を通してスリットに入れると、上記の輝線は同じ位置で暗い背景の中に輝いて見える。しかし太陽光を強くするとその位置で暗線に変わる。これは Fraunhofer 線と同じ性質である。炎を除くと暗線は眼でみた限りでは全く消えてしまう。これらの観察から次の結論が導ける。スペクトルの中にシャープな輝線を示す着色炎は、これに光線を通すとその色の光線を弱くする性質があるので、炎の背後により強い光源をおくと、すぐにこの光源のスペクトルの中に始めはなかった暗線が、輝線の位置に出現するようにな

る。私はさらに次のように結論する。地球大気に左右されない太陽光スペクトルの中に暗線があるのは、炎のスペクトルの同じ位置に輝線を示す物質が、太陽の灼熱大気中に存在する結果なのである。さて炎のスペクトルの中で D 線と一致する明るい輝線は常にナトリウムの存在によるのだから、太陽スペクトル中の D 暗線からわれわれは太陽大気中のナトリウムの存在を推論できる。Brewster は硝石の炎のスペクトルの中に Fraunhofer A, a, B 線の位置に輝線を発見している。この結果は太陽大気中にカリウムが存在することを示す。私が観察したように太陽スペクトルにはリチウムの赤い輝線に対応する暗線がない。これから、おそらく太陽大気中にはリチウムがないのか、あっても比較的少量なのだろうと推定できる。このように着色炎のスペクトル研究は新規で興味があるので、私は Bunsen と協力してできる限り推進したいと考えている。その中でわれわれは私が観察した炎の中の光線の減衰についてもっと調べたいと思う。その方向で行った研究からすでに、大変に重要と思われる結果を得ている。Drummond 酸水素炎はその中に D 線を生じさせるのに、より低い温度の食塩炎を必要とする。この目的に含水アルコールの炎はよいのだが、ブンゼン燈の炎は適さない。後者では極微量の食塩でも、出始めるとすぐに輝線となってしまう。この事実から導かれる結果については次報に譲りたい。」

始めの方で Kirchhoff は 1849 年 Foucault 実験と同じような実験を報告している。次に彼は Drummond 燈を人工太陽に使って D 暗線を人工的に発生させた。この光源はイギリス人 Thomas Drummond (1798-1840) が発明したもので、酸水素炎を生石灰棒に吹き付けて強い白色光を発生させる装置である。これらの実験から Kirchhoff は太陽大気中のナトリウムの存在を推定し、Brewster の硝石の実験 (1842) を引用してカリウムの存在も指摘している。しかも塩化リチウムについての実験から、リチウムは太陽大気に存在しないのか、あっても比較的少量だろうという。すなわち Roscoe 宛 Bunsen の手紙にあったように「太陽や恒星の化学組成を知る道」が開けたのである。

かって Alexander von Humboldt (1769-1859) は大著「Kosmos」の中でこう言っていた⁽⁷⁷⁾。

「天体でわれわれが認識できるのは、ただ重力の作用を受ける物体としてだけであって、その化学的成分などはとても知ることはできないのだ。」

また Helmholtz もハイデルベルグ大学、ベルリン大学を通じて同僚であった Kirchhoff のこの業績について、次のように言っている⁽⁷⁸⁾。

「もっとも具体的でもっとも卓越した成果である。自然科学の全ての分野で最高の重要性をもっている。これが、これまでの発見にもまして賞賛されたのはもちろんだが、これは人間の想像をかき立てた。なぜなら、いままで永久に閉ざされたと思われていた世界を覗き見ることができたからである。」

6. Kirchhoff-Bunsen 「スペクトル観測による化学分析」(1860)

Kirchhoff の速報を読んだ物理学者の多くは虚を突かれ、「ヤラレタ」と思ったことであろう。ケンブリッジ大学教授 Stokes もその一人で、これによく似た実験なら「some years ago」に Foucault から聞いたと言って「Phil. Mag.」誌3月号(1860)に1849年 Foucault 報告の全文の英訳を掲載した⁽⁶⁴⁾。これに続いて問題の Kirchhoff 速報の英訳も載せた。これらの翻訳には優先権に関する Stokes の意見らしいものは何もついていない。Kirchhoff の速報はフランス物理学者 E. Verdet によって「Ann. Chim. Phys.」誌2月号(1860)にも紹介され、彼はまた同誌4月号に同国人 Foucault (1849) の報告を再録した。

Kirchhoff の本論文が発表されたのは「Pogg. Ann.」誌1860年2月号である⁽⁷⁹⁾。これには末尾に「1860年1月ハイデルベルグ」とある。

「熱と光に対する物体の、放射能と吸収能との関係について」

(Ueber das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsmögen der Körper für Wärme und Licht)

これは Kirchhoff の会心の報告であろう。16章に分かれていて、11章までの理論の部で Kirchhoff は次の定理を証明する。

「同じ温度のとき全ての物体について、熱輻射能と熱吸収能の比はみな同じであって、その比は単に波長と絶対温度だけの関数である。」

これを指摘したのは Kirchhoff が最初ではない。すでにフランス人 de la

Provostaye と Desains が実験的に証明していたし、近くはエジンバラ大学 Forbes の弟子の Balfour Stewart も実験していた⁽⁸⁰⁾。しかしこれらの人びとは Fraunhofer 暗線との関連については一言も触れていない。

Kirchhoff 論文の 12 章から 16 章にわたる実験の部では、前年の速報に述べた実験内容が詳しく説明されている。とくに 14 章では暗線の発生が「地球大気」によるものでないとする論拠が挙げてある。この「Pogg. Ann.」誌の報文は F. Guthrie が英訳して「Phil. Mag.」誌 1860 年 7 月号に掲載された⁽⁸¹⁾。これにはドイツ語原文にない「後記」が最後についていて、この中で Kirchhoff は自分の優先権を擁護している。まず Stewart の実験について、それが不完全だという。ついで Stokes や Verdet によって紹介された 1849 年 Foucault 報告については「ほとんどの物理学者がそうであるように、自分も知らなかった」と言う。最後にグラスゴー大学 William Thomson (1824–1907) (1892 年 Kelvin 卿)⁽⁸²⁾ から最近に届いたと言う手紙を収録している。

「たしか 10 年ほどまえ Stokes 教授はケンブリッジで次のように教えてくれたことがありました。Miller 教授の実験によると太陽光の 2 重 D 黒線は食塩を含んだアルコールランプのスペクトルの中の 2 重輝線と大変に正確に一致すると言うのです。それで私 (Thomson) は言いました。そんなに特徴が共通している 2 つの現象には、なにか物理的関係があるはずだ。彼 (Stokes) は肯いて、その原因の力学的説明は次のような原理から導けるに違いないと言いました。ナトリウム蒸気はその構造 (molecular structure) からして、D2 重線の屈折率の応じた周期で振動しているのだろう。それで光源の中にナトリウムがあると、それに応じた光を出す。反対に光源の外の大気中のナトリウム蒸気には、それを取り込む強い性質があるのだろう。すなわち、これを吸収し問題の光源からの光で温度が上がるのだ。それだから太陽の周りの大気にはナトリウム蒸気があり、これが上の説明のように自分の光に対して不透明で、この光が太陽大気をほとんど通過しないようにするのだ。この理論の証明には、ここで予言したように、特徴ある吸収能力を持っているかどうかを確かめたらよい。だれだったかフランス人が、この実験をしていたような記憶がある。しかしこの点に関して、まだ文献を確認していな

い。」「私（Thomson）は Stokes 教授の力学的考察が印刷になったかどうか知りません。しかし私は長年に渡りこれを講義で繰り返す、その度に言ってきております。太陽や星の成分を研究するには、太陽や星のスペクトルの中の黒線に対応する輝線を人工炎の中に出す地上の物質を探せばよいのだ。」

Thomson の主張は次の年、1861 年 9 月マンチェスター市で開催された「英国科学振興会」での講演「太陽熱の寿命について」の中でも繰り返された⁽⁸³⁾。

「グラスゴー大学の物理学公開講義では過去 8-9 年にわたって、太陽と恒星の化学成分に関する Stokes の理論を教えている。この理論の結果の一つは太陽大気の中に確実にナトリウムが存在すると言うのである。この理論を応用した Bunsen, Kirchhoff（Stokes 理論を独立に発見した）の見事な研究によると、太陽の中には鉄やマンガンも同じように確実にあり、地球上の他の元素もあるらしい。」

ずっと後になって Stokes は、ありがた迷惑だとこぼしている⁽⁸⁴⁾。

「私はいまだ一度も Kirchhoff の賞賛すべき発見のどの部分についても権利を主張したことはありません。どうも私には、私の友人のある人びとが私のことを思う余り、やり過ぎてるように思えてなりません。」

イギリス王立学会は Kirchhoff-Bunsen の業績にたいして、1877 年第 1 回「Davy メダル」を授与した。Cajori「物理学史」に次のような挿話が出ているが、これはその時の事かも知れない⁽⁸⁵⁾。ある銀行家が Kirchhoff に言った。「太陽に金があるのが分かっても、持って来れなくては仕方がないでしょう。」あとでイギリスから賞金をもらった Kirchhoff は、これを銀行家に手渡ししながら言った。「ほら、とうとう太陽から金が取って来れたでしょう。」あまり出来すぎているから作り話なのであろう。

Bunsen が Roscoe への手紙で知らせていた、スペクトル分析の化学への応用についての仕事は「Pogg. Ann.」誌 1860 年 7 月号に発表された。この末尾には「1860 年 4 月ハイデルベルグ」とある。

「スペクトル観測による化学分析」

(Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen)

著者は「G. Kirchhoff und R. Bunsen」となっているが、全て Bunsen が

書いたものに違いない。この全訳が「付録」である。これは Roscoe が英訳して「Phil. Mag.」誌 1860 年 8 月号に掲載された⁽⁸⁶⁾。Roscoe は自分の先生の Bunsen の報文を忠実に訳している。ただ Bunsen の素ッ気ない表現を補充したり綾をつけたりしている所が多い。たとえば「新しい」に「未だかつてない」を付け加えるなどである。始めにスペクトル装置の説明があるが、「Pogg. Ann.」原報では、この装置の挿絵は後につけられた折込の中に小さく描かれているだけである。これを Roscoe は「Phil. Mag.」誌で本文のなかに挿入している。私の「付録」翻訳でもこれに倣った⁽⁸⁷⁾。

内容は実験を主としたもので、平明な文章で書いてあるから、詳しくは「付録」で見てもらうことにして、ここではその筋道を追うだけにとどめよう。この報告で取り扱うのはアルカリ金属とアルカリ土類金属だけであるから、報告の始めには使用したカリウム、ナトリウム、リチウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム試料の精製法が詳しく説明されていて、いかにも実験家 Bunsen らしい。ガラス器具からのナトリウムの混入を恐れて、すべての精製操作は白金容器の中で行った。Bunsen はすでに Swan の仕事 (1856) を知っている。

「実験に用いたカリウム化合物は塩素酸カリウムを 6-8 回再結晶した試料を灼熱してから使用した。塩化ナトリウムは純粋な炭酸ナトリウムを塩酸で中和してつくり、これを数回再結晶して精製した。炭酸リチウムは 14 回炭酸アンモニウムで沈澱させて精製した。カルシウム塩の原料はもっとも純粋な大理石で、これを塩酸に溶かして使った。この溶液から炭酸アンモニウムによる分別沈澱で炭酸カルシウムを 2 分割し、2 番目の沈澱だけを硝酸カルシウムにした。こうして得た硝酸カルシウムは無水アルコールで何回も抽出し、アルコールを蒸発してから、炭酸アンモニウムで沈澱させ、これを塩酸に溶かして作った。塩化バリウムを純粋に作るのには、市販品をふつうのアルコールの中でつぶし、煮沸して数回抽出した。アルコールを蒸発した残渣を水に溶かして (中崎注: 炭酸アンモニウムで) 分別沈澱して 2 分割する。この 2 番目の沈澱だけを塩酸に溶かし、できた塩化バリウムを数回再結晶して精製した。塩化ストロンチウムをできるだけ純粋に得るのには、市販品を数回アルコールから再結晶して精製した。炭酸アンモニウムで分別沈澱して 2 分割し、

2番目のものを硝酸に溶かし、この硝酸ストロンチウムをアルコールの中でつぶして煮沸しカルシウム塩と分離する。このように精製した試料を最後に炭酸アンモニウムで沈澱させ、これを塩酸に溶かして塩化ストロンチウムとした。以上の全ての精製操作は白金容器の中で行った。」
続いて挿絵に従って分光器の説明がある。このころはまだ半分ほど手製で、葉巻好きの Bunsen はプリズムを入れる箱に葉巻空き箱を利用したと言われている。プリズムは3角ガラス容器に二硫化炭素を入れて使った。この装置で同じ金属の塩化物、臭化物、ヨウ化物、硫酸塩、炭酸塩をいろんな炎に入れたときに発生する着色炎のスペクトルを比較してみた。彼らの得た結論は明快である。

「その詳細は省略するが、この広範で時間のかかった実験によって、次の事実が明らかになった。ある金属の結合している化合物の種類、炎の中の化学反応の多様さ、および炎の温度の極端に広い違いなどは、その金属に対応するスペクトル線の位置に全く影響を与えない。」

彼らはまた化合物に代えて金属その物を電極にして、その放電で発生する火花のスペクトルを調べ、これが塩類からのものと変わらないことを確かめた。スペクトル観測は定性分析が目的であるから、スリット幅を狭くする必要はない。

「第5表の中のスペクトルは、スリット幅が広く、太陽スペクトルの中の暗線の中で顕著なものだけが見え、望遠鏡の倍率は小さく（約4倍）、炎の強度も中くらいの時の物である。この条件はスペクトル観測で化学分析をするときに、もっとも好都合と思う。条件が違くとスペクトルはかなり違って見えるだろう。」

これからナトリウムを始めとして個々の金属についての各論になる。最初のナトリウムの所では Swan の仕事に言及して、スペクトル分析におけるナトリウム検出の鋭敏さについて次のように言う。

「すでに Swan はこのナトリウム黄色線が少量の食塩でも顕著に出現することに注目している。つぎの実験はこのナトリウムのスペクトル分析による検出が、その鋭敏さにおいてかって比較にならないほどの反応を化学者に与えるものであることを示す。約60立方メートルほどの装置設置場所のできるだけ離れた一隅で、3ミリグラムの塩素酸ナトリウム

と乳糖の混合物を燃焼させた。そして（中崎注：望遠鏡の）スリットの前の着色してない炎の観測を続ける。数分すると淡い黄色の炎が次第に強いナトリウム線を与えるようになるが、10分もするとこれは完全に消えてしまう。蒸発したナトリウム塩と部屋の中の空気の重量から、部屋の空気の1重量の中に少なくとも $1/20,000,000$ 重量のナトリウム煙（Natriumrauch）が含まれているのが容易に計算される。また、この呈色反応は1秒間は容易に観測され、この間に炎に当たる空気量は約50立方センチ、0.0647グラムで、これは少なくとも $1/20,000,000$ のナトリウム塩を含むから、眼は少なくとも $1/3,000,000$ ミリグラム（中崎注： $1/400,000$ ミリグラムの誤り）以下のナトリウム塩を容易に検出できることになる。このように鋭敏な反応であるから、空気中で燃焼したとき常にこのナトリウム反応が顕著に現れるのが理解できる。」

次のリチウムでは、スペクトル分析法によって、この元素が思ったより広く分布していることを知ったと述べている。カリウムの反応はナトリウム、リチウムほど鋭敏ではない。葉巻の灰の中にナトリウム、カリウム、リチウムがこの方法で簡単に検出できると言う箇所は、いかにも葉巻好きのBunsenらしい。つぎにストロンチウムに移って、この金属の揮発しにくいケイ酸塩の微量の試料を使って、揮発しやすい塩化物に変えるための化学操作を詳しく説明する。これらの実験は全て50歳のBunsenが自分でしたのであろう。分析の名手であった彼の実験ぶりが目に見えるようである。カルシウムでも同じように実験操作の説明が詳しい。ここでは（1）から（12）まで、いろんなケイ酸塩鉱物について、そのスペクトル分析法による定性分析の結果が述べられている。

つぎのバリウムでも実験法の説明が詳しい。このあと一般論に入って報告を終わる。この結びの所で2つ注目すべき発見が報告されている。その第1はカリウム、ナトリウム、リチウムに続く第4番目のアルカリ金属発見の予報である。この金属はいままで観測されたことのない青色の輝線を示す。あとで、これが「セシウム」と分かる。第2番目はKirchhoffが発見したFraunhofer線の成因である。これから太陽や恒星の化学成分が分かるだろう。

「著者の1人は『熱と光に対する物体の、放射能と吸収能との関係につ

いて』なる報告の中で、発光ガスの後ろに連続スペクトルを出している非常に強い光源をおくと、そのガスのスペクトルに逆転 (umkehren) がおこることを理論的考察の結果として証明した。すなわち明るい輝線が暗線に変わるのである。このことから太陽スペクトル暗線は太陽大気が示すスペクトルの逆転に他ならないことが結論される。こうして太陽大気の化学分析のためには、炎の中で太陽スペクトルの暗線と一致する明るい輝線を出す元素を探せばよいのである。」

この箇所には「注」があって、ここで Stokes が指摘した Foucault 報告 (1849) について意見を述べている。Kirchhoff-Bunsen の発見は「この興味ある現象に解釈を与えたのである。」

7. Kirchhoff-Bunsen 「スペクトル観測による化学分析」第2報 (1861) 新アルカリ金属元素セシウム, ルビジウムの発見

以上の画期的な報告の Roscoe 英訳は「Phil. Mag.」誌 1860 年 8 月号に掲載された。そして次の 9 月号に W. Swan が短い「ノート」を寄稿した⁽⁸⁸⁾。この大部分は自分の 1856 年報告からの引用で占められている。例の極微量の食塩が強い黄色炎を与える事を示す実験の箇所である。この「事実」には Swan の優先権があるのかも知れないが、スペクトル分析法に対する Kirchhoff-Bunsen の優先権は揺るがない。

年が明けて 1861 年の「Phil. Mag.」誌 3 月号には Kirchhoff がライプチヒ大学化学教授 Otto L. Erdmann (1804-69)⁽⁸⁹⁾ に宛てた手紙が Roscoe の手で英訳されて掲載された⁽⁹⁰⁾。少し長いですが、1860 年中ごろの Kirchhoff の仕事ぶりが伺えるので、次に紹介することにする。このころになると分光器も手製ではなくて、ミュンヘン Steinheil 製作所の精巧な完成品である⁽⁹¹⁾。この手紙の中に出て来る V. S. M. van der Willigen はオランダ人で各種の金属電極間の火花放電や、金属塩の出す着色炎のスペクトルを調べている⁽⁹²⁾。

「最後の報告をベルリン科学学士院に送ってから、ほとんど休みなくそこで述べた方向の研究を続けております。ここでは、すでに発表した理論の部とか Bunsen と共同で行った実験について述べようとは思いません。そこでは着色炎のスペクトルの中の輝線がその金属のもっとも確

実な証明になることを示しました。さて、現在のこの手紙では太陽大気の化学分析について私が行った進歩についてお知らせしたいと存じます。太陽の灼熱大気はそれよりずっと高い温度の固体の核を取り巻いております。もし太陽大気のスペクトルを見ることができたら、その中に太陽大気中の金属特有の輝線を見出すでしょう。そして、これらの輝線の存在は、これに対応する各種の金属の存在を示すのです。しかし固体太陽が明るすぎるので、大気のスペクトルは出なくなり、私の提案した原理に従って反転 (umkehren, reverse) します。すなわち大気自身の輝線の代わりに暗線が出現するのです。太陽大気のスペクトルの代わりにその陰画を見るのです。しかし、これでも同じ正確さで太陽大気中の金属の存在が分かります。このために必要なのは太陽スペクトルの他に、多くの金属の正確なスペクトルに関するデータだけです。

好運にも私はミュンヘン Steinheil 光学天文学機器製作所の装置を手にいれまして、これにより以前になかったほどの正確さでスペクトルを観測できました。この装置の主要部分は4つの大きなフリント・ガラス製プリズムと、もっとも精密な2つの望遠鏡です。これによると太陽スペクトルに数千の暗線が見えますが、その幅と位置に差があるので詳細を知り覚えるのに困難はありません。この装置で太陽スペクトルの地図を作ろうと計画して、スペクトルのもっとも明るいものについて、これを完成いたしました。Fraunhofer F 線と D 線の間です。

これらの線をその色調と幅で描くことにより、太陽スペクトルを精密に記録できましたので、比較に当たってはちょっと見るだけでその線を認めることができます。この装置によると、人工光源のスペクトルはそれが強いとき、太陽スペクトルと同じ正確さで現れます。ふつうの無色ガス燈の中で金属塩を蒸発させたスペクトルはあまり明るくありませんが、電弧はその電極金属の素晴らしいスペクトルを出します。大型 Ruhmkorff 感応コイルは電弧を続けて出しますから、金属のスペクトルを太陽スペクトルと同じように簡単に確認できます。ですから簡単な装置で両者のスペクトルを比較するのは容易です。すなわち、一方の光源を垂直スリットの上半分に他の光源を下半分に来るようにするだけです。こうしますと、ほとんど眼に見えない暗い線を挟んで2つのスペク

トルが上下に並びます。この方法で両方のスペクトルの中に同じ線があるかどうかを調べるのは非常に簡単になりました。このようにして私は鉄の特性輝線の全てが、太陽スペクトルの暗線に対応するのを発見しました。私が検査した太陽スペクトルの部分 (F線とD線の間) には70本の特別に明るい輝線があり、これが太陽大気中の鉄の存在を示しました。Ångström は電弧でこの部分に3本の輝線しか見ておりません。Masson はもう少し多く、van der Willigen は電弧の中で鉄は数本の弱い輝線しか示さないと言っております。私が楽に観察した輝線のこの数と確実なその位置とから、私が使用した装置の優秀さが分かってもらえるでしょう。

鉄は太陽スペクトルの中の輝線の数でとび抜けています。マグネシウムもまた太陽スペクトルの中ですぐに分かる Fraunhofer 暗線のグループに属して興味があります。すなわち緑色のところに3本の非常に強い線があり、Fraunhofer はこれを b と名付けました。これほど顕著ではありませんが、それでも極めて明瞭にみられた暗線はクロムとニッケルの輝線に対応するものです。こうして、これらの物質が太陽に存在するのは確かです。しかし、無さそうなものもかなりあります。銀、銅、亜鉛、アルミニウム、コバルト、アンチモンは特性的なスペクトルを与えますが、これらは太陽スペクトルの暗線 (少なくとも顕著な) と一致するものはありません。この点に関しては遠からず詳しい情報を印刷したいと思っております。

Ruhmkorff 感応コイルとスペクトル装置の組合せは、地上物質の化学にも有効なのは疑いを入れません。多くの金属化合物の中には、炎の中に入れてもその金属特有のスペクトルを出さないものがあります。それは十分に揮発性でないためですが、これを電弧の電極におきますとすぐに出します。これらの線は電極の金属、電弧の通過する空気の線と一緒に見えます。しかし、どの電弧のスペクトルにも輝線がありすぎて、このままでは電極の金属からのものと、電極に加えた金属塩からのものが、ほとんど区別が付きません。この困難は次の工夫で避けられます。それは2つの電弧からの光を同時に、一方はスリットの上半分に、他方は下半分を通るようにします。こうして2つのスペクトルは上下に接し

ておられます。2つの電弧の電極が同じなら2つのスペクトルはよく似ておりますが、一方の電弧に金属塩を入れますと、この金属特有の輝線が今までのスペクトルに加わります。これは一方のスペクトルにはありませんから、すぐに検出できます。両方のスペクトルに共通の輝線を始めにマップしておけば、もっとも簡単な金属の輝線の位置の標準に使えます。このようにして私は希土類金属、イットリウム、エルビウム、テルビウムなどが正確かつ迅速に検出できるのを確かめました。このようにして Ruhmkorff 感応コイルとスペクトル分析の力を借りると全ての金属の存在が検出できるものと考えてもよいでしょう。この予想は、現在この方法を実用化すべく私が Bunsen と共同して行っている研究によって、支持されるものと期待しております。」

この手紙が載った 1861 年「Phil. Mag.」誌 3 月号の次号、4 月号には Crookes の短い報告が出ている⁽⁹³⁾。「おそらくイオウ族に属する新元素の存在について。」その書き出しにこうある。

「1850 年 Hofmann 教授が私に 10 ポンドほどのセレン含有残渣を、それからセレンを抽出する目的に提供してくれた。これはハルツ山 Tilkeroode にある硫酸工場からの残渣で、あとでセレノシアン酸塩 (selenocyanides) の研究に使用された。粗セレンの抽出に当たって出てきた残渣を検査すると、テルルを含んでいるように見えたので、これを集めてあとで試験するために保存しておいた。これは、今年の(中崎注: 1861 年) 始めまでそのままだったのだが、ある実験にテルルが必要になり、これをこの残渣から抽出することにした。セレンとテルルの灼熱蒸気のスペクトルにはそれらの検出に役立つ強い輝線がないことを知っていたので、スペクトル分析を試みたのは、あるはずのテルルの抽出がいろんな化学的手段によっても失敗したからである。残渣の一部をガス燈の青色炎に入れると、セレンの存在はすぐに分かった。しかしこの元素に由来する明と暗との縞が薄れるにつれて、私は同じだがもっと詰まったテルルの縞が出るのを期待していた。ところが急に 1 本の明るい緑色の輝線が現れすぐに消えた。スペクトルのこの領域にある 1 本の輝線は私にとって初めての経験である。」

Crookes は有機化学者 A. W. Hofmann (1818-92) が 1845 年にその主

任になって創設したロンドン「化学学校」(Royal College of Chemistry)に、1848年16歳で入学し、1850年から助手に挙げられていた。彼は Hofmann の奨める有機化学には進まず無機化学研究を選んだ。やがて写真に興味を持ち、1854年その腕を買われてオックスフォード Radcliff 天文台気象部に雇われ、そこで知り合った Hofmann の弟子 John Spiller (1833-1921) と一緒にコロジオン湿板の改良について報告をした (1854)⁽⁹⁴⁾。そして、この年1854年12月には写真史上で有名な「Talbot-Laroche」裁判では Hofmann や Miller とともに Talbot 側証人として証言台に立っている⁽⁹⁵⁾。

Crookes がこの緑色輝線を観察したのが3月5日で、これを自分の雑誌「Chem. News」誌1861年3月30日号に発表した。彼はこの緑色の輝線を放つ新元素を「タリウム」(thallium) と呼んだ⁽⁹⁶⁾。ギリシャ語「thallos」(若芽) から取ったのである。彼は始めセレン、テルル、イオウと共存するところから、この新元素をイオウ族の元素と考えたが、すぐにこの意見を撤回した。新元素タリウムの分離がフランス人 Claudet-Auguste Lamy (1820-78) によって報じられたのは、次の年、1862年12月になってからである⁽⁹⁷⁾。そしてタリウムはイオウ族ではなく、ホウ素やアルミニウムなどと同じく周期表ⅢA族の金属元素であることも分かってきた。Crookes はあとで Ramsay がヘリウムをウラン鉱石の中に発見したとき、そのスペクトル同定を手伝っている⁽⁹⁸⁾。

さて Bunsen が1860年報告の最後にその存在を予告していた、青色輝線を持つ新アルカリ金属元素の方であるが、この方の研究は難渋している。これは1860年4月11日付で Bunsen が Roscoe に出した手紙から分かる⁽⁹⁹⁾。

「私の光化学の仕事が余り進んでいないのを、悪く思わないでください。今のところスペクトル分析以外は何も手がつかないのです。カリウム、ナトリウムとリチウム以外に第4番目のアルカリ金属の存在が確実となり、いまは全力を挙げてこの新元素の化合物を作るのに従事しております。しかし、その産出が非常に僅かですから、なにか他に豊富な資源が見つからない限り、研究を継続できないかも知れません。」

それでも Bunsen はこの年の5月3日付でベルリン学士院に「カリウムと

同類の新金属について」なる速報を送っている⁽¹⁰⁰⁾。そして、その半年あとの 1860 年 11 月 6 日付 Roscoe 宛の手紙ではこう言う⁽¹⁰¹⁾

「新しい金属はうまく行っております。その塩化白金酸塩のほとんど純粋なものを 50 グラム得ておりまして、これを完全に精製するのは容易です。申しておきますが、この 50 グラムは鉍水 60,000 キログラムから得たもので、このとき 900 グラムほどの塩化リチウムが副産物として得られました。この新しい金属を分離するよい方法を発見し、それによるとこれは広く分布しております。その美しい青色スペクトル線からこれを『セシウム』(cesium) と名付けようと思っています。次の日曜日に暇を見つけて、はじめての原子量測定をしようと思っております。」

Bunsen はこれとは別に新しい第 5 番目のアルカリ金属を発見して、1861 年 2 月 3 日付でベルリン学士院にその速報を送った⁽¹⁰²⁾。ここでは新元素ルビジウムの発見を報じている。これらの仕事に関する本報告は「Pogg. Ann.」誌 1861 年 7 月号に「G. Kirchhoff und R. Bunsen」共著として発表された⁽¹⁰³⁾。

「スペクトル観測による化学分析」(第 2 報)

報文の末尾には「1861 年 6 月ハイデルベルグ」とある。名前は共著ではあるが、全体が化学的内容であるところを見ても、ほとんど Bunsen が自分で実験した物を自分で書いたのは確かである。これは、すぐに Roscoe が英訳して「Phil. Mag.」誌に寄稿し、1861 年 11 月号と増刊号の 2 回に分けて掲載された⁽¹⁰⁴⁾。2 つに分けたのは報告が長いからでもあるが、前半がルビジウムで後半がセシウムとほぼ半分に分けられているからでもある。報文の始めに新元素セシウムとルビジウムについての簡単なスケッチがある。最初はセシウムで、この研究の材料にはハイデルベルグ西方 40 Km の温泉 Bad Dürkheim からの鉍泉 44,000 キログラム (約 40 トン) を使用した。

「Dürkheim 鉍水の母液 1 滴を分光器の炎に入れると、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、ストロンチウムの特徴ある輝線だけが出る。よく知られた方法で石灰、ストロンチア、マグネシアを除き、残渣を硝酸塩にしてからアルコールで抽出し、これからリチウムを炭酸アンモニウムでできるだけ完全に沈澱させる。この母液は分光器の中でナ

トリウム、カリウム、リチウムの輝線を示すが、それ以外に非常に接近した2本の顕著な青色線を示す。これはほとんどストロンチウム Sr δ 線と重なる。このスペクトル領域にはこのような2本の線を示す元素は未だ知られていないから、未知のアルカリ金属に属する元素があるに違いないと結論してもよかろう。この金属はリチウム、カリウム、ナトリウム化合物と混じていても、その灼熱蒸気の放つ美しい青色の輝線によって、容易に数千分の1ミリグラムが検出できるところから、元素記号 Cs のセシウム (cesium) と呼んだらどうかと思う。これはローマ人が澄んだ青空の青を現すに使った『caesius』からである。」

脚注にはローマ文人 Aulus Gellius 「Noctes Atticae」(ギリシャの夜)からの引用があって、命名の典拠が示されている。続いてルビジウムのスケッチに移る。この金属元素の抽出にはサクソニア産鉛物「鱗雲母」(Lepidolith) 180キログラムを使った。

「他の金属からアルカリを分離する既知の方法のどれかを使って Saxony 産の Lepidolith を処理し、そのアルカリ溶液を塩化白金で処理すると多量の沈澱がでるが、これはスペクトル装置でカリウム線だけを示した。この沈澱を沸騰水で何度も洗浄して、その度に残渣をスペクトル装置で検査すると、次第に消えていくカリウムの連続スペクトルを背景に、新しく2本の顕著な紫色の線が現れる。これはストロンチウム Sr δ 線とカリウム K β 線の間にある。この新しい線は洗浄が進むにつれて強くなり、新しく赤、黄、緑にも線が出現する。これらの線はどれも既知の元素のそれと一致しない。これらの中で2本の赤線が目立っている。それは Fraunhofer A 線すなわち対応するカリウム K α 線より外で、太陽スペクトルの一番外の赤に位置するからである。それで、われわれはこのアルカリ金属をその示す特に顕著な暗赤色のスペクトル線から、元素記号 Rb のルビジウム (rubidium) と呼ぶことを提唱する。これはローマ人がもっとも暗い赤色を『rubidus』と呼んだからである。」

ルビジウムの命名についても「ギリシャの夜」からの引用が脚注にあって、その典拠を示している。この後はまずルビジウムについて、その金属の分離の試み、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩化物についての詳細な記述が続く。つぎにセシウムに移り、同じような実験の詳細な記述がなさ

れている。最後の章「ルビジウムとセシウム化合物の反応」では、主としてこれら新元素のスペクトルが説明されている。報告には、これら 2 つの新元素を金属として分離する試みが報じられているが、残念ながら分離はまだ確実ではない。ルビジウムではその塩化物の電解が試みられ、アマルガムまでは得られているが金属その物は得られていない。セシウムでも同じで、電解でアマルガムが得られたに留まっている。しかしルビジウムの金属としての分離は 1863 年になって Bunsen が成功した。酒石酸塩を炭素と灼熱して還元したのである⁽¹⁰⁵⁾。

セシウムの金属としての分離は、これから 20 年も経って Carl Settenberg がそのシアン化物をシアン化バリウムと共に電解して成功した。この報告の最後には、この電解実験のところはハイデルベルグ「教授 Bunsen 閣下」(Herrn Geh.-Rath Professor Bunsen) の実験室で行われたと書いてある⁽¹⁰⁶⁾。

おわりに

69 歳になった Faraday が 1860 年クリスマス休暇に少年少女のために行った通俗講演「ロウソクの科学」(The Chemical History of a Candle) は Crookes が編集して 1861 年に出版された。王立研究所で人気のあった「金曜日講義」(Friday Lecture) も、1861 年からは Faraday が身体の衰えを訴えて、彼に代わって John Tyndall (1820-93) がこれを引き継いだ。Tyndall は 1848 年 Marburg 大学の Bunsen の研究室に留学して 1850 年学位を取っていた。帰国してから Faraday の推薦で 1853 年王立研究所教授にしてもらい、「アルプスの氷河」(The Glaciers of the Alps) (1860) で名を挙げていた。Tyndall が 1861 年 6 月 7 日 (金) 「金曜日講義」でした演題は次のとおりである⁽¹⁰⁷⁾。

「太陽化学の物理的基礎」

(On the physical basis of solar chemistry)

Kirchhoff-Bunsen 「スペクトル観測による化学分析」(第 2 報) 第 1 部は「Phil. Mag.」誌 1861 年 11 月号に印刷されたが、Tyndall のこの講演の抄録が同誌に印刷されたのは、これより先の 8 月号である。この中で Tyndall は Talbot の実験の紹介から始めて、スペクトル分析の開拓者の

業績を紹介した上で、1855年のÅngstromの仕事にスペクトル分析発見の優先権を与えるべきだと主張している。そのうえ、もし1859年に他の仕事に手を取られることがなかったら、自分でも独力でKirchhoff-Bunsenと同じ結果を得ていたかも知れないと自慢している。

そのほかにも、これに類するいろんな中傷がKirchhoffの耳に届いたのであろう。それまで機会あるごとに自身の優先権を主張してきたKirchhoffは1862年になって、一挙にこれらの反論を圧殺しようと計った。「Pogg. Ann.」誌1862年12月号に載った論文の題は次のようである。

「スペクトル分析および太陽大気分析の歴史」
(Zur Geschichte der Spectral Analyse und
der Analyse der Sonnenatmosphäre)

この英訳はRoscoeがして「Phil. Mag.」誌1863年4月号に印刷された⁽¹⁰⁸⁾。「Pogg. Ann.」誌ではTalbotなどイギリス人の報告は英語のまま引用されている。

すでに1826年Talbot報文で触れておいたように、Kirchhoffの批判は辛辣なまでに鋭い。Kirchhoff以前の報告は、そのある点だけを取り上げると、正しいかも知れないが、別のところでは矛盾した主張がされている。Kirchhoffはこの矛盾した箇所だけを取り上げて反論する。彼にしたなら、こう言いたかったのであろう。「何と言いつても、君たちは分かっていたのだ。君たちの仕事がなくとも、Fraunhoferの報告さえあれば、自分には十分だったのである。」

これに対してTalbotは沈黙を守った。そして10年も経ってから1872年エジンバラ王立学会で「初期スペクトル分析の歴史」なる題の講演をした⁽¹⁰⁹⁾。この中ではNewton, Wollaston, Fraunhoferから始まって自分, Brewster, Herschelらの仕事を主として回顧した。Kirchhoff-Bunsenの業績には全く触れるところがない。Talbotはもう72歳になっている。彼が30歳代に着色炎のスペクトル分析をしたころの友人たちは、もうほとんど死去している。王立研究所のFaradayは1867年、Brewsterは1868年、そしてHerschelは昨年、1871年に世を去った。この講演はこれら友人への挽歌の積もりだったのかも知れない。TalbotがLacock僧院の自宅で死亡したのは1877年9月17日である。

この「写真史シリーズ」論考を書くにあたって、いつものように大阪帝国大学理学部化学科 小竹研究室の先輩 大庭成一博士、富士写真フイルム株式会社 富士宮研究所 安達慶一、武田薬品工業株式会社 創薬第 3 研究所 青野哲也の諸氏に大変お世話になった。また文献の収集では、大阪大学附属図書館 参考係 今井義雄、永田敏恭、東田葉子、中京大学附属図書館 参考係 清水守男、田中良明の諸氏から多大の援助を賜った。亜硝酸ガスの吸収スペクトルについては中京大学教養部 飯田忠二教授のご教示を戴いた。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。

付 録

Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen

von G. Kirchhoff und R. Bunsen

Poggendorff's Ann., 110, 166-189 (1860)

「スペクトル観測による化学分析」(翻訳)

多くの物質は炎の中で熱せられると、炎に特定の色を与える事実はよく知られている。この炎には、いろいろな明るい色帯をもつスペクトルが観測される。この色帯から定性分析の新しい分野が開ける。これは化学反応の領域を大いに広げ、いままで近づき難かった問題にも解決を約束するものである。しかし、ここでは差し当たりアルカリ金属、アルカリ土類金属に応用した方法に限ることにし、いろいろな例でその有用性を示したいと思う。

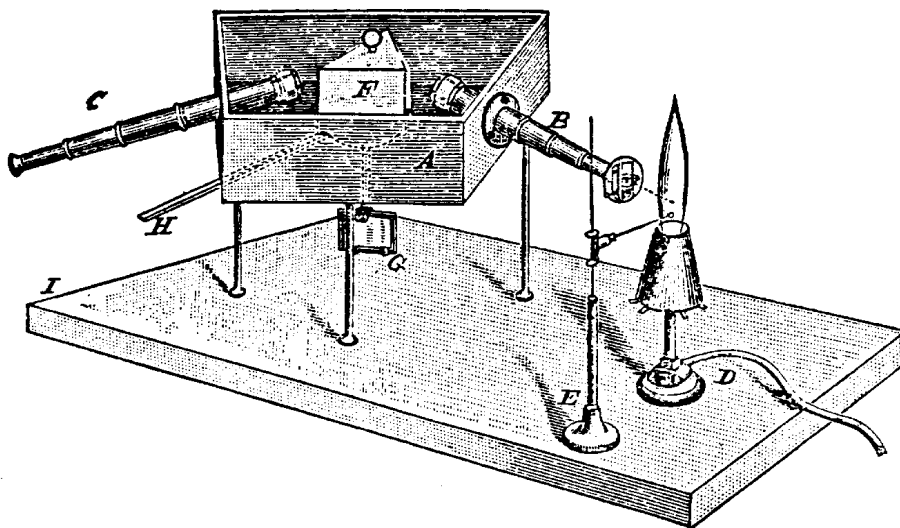
スペクトル線は炎の温度が高いほど、背景の炎の色が暗いほど明瞭に出現する。著者の一人が発表したガス灯は、この非常な高温と大変に暗い炎を保証する⁽¹⁾。それで、これは物質に特有なスペクトル線の研究にとくに適している。

第 5 表 (中崎注: 着色印刷, 省略する) は出来るだけ精製したカリウム、ナトリウム、リチウム、ストロンチウム、カルシウム、バリウム塩化物を蒸発したときに、これらが炎に与えるスペクトルの図である。比較の便宜のために、太陽光スペクトルも加えてある。

実験に用いたカリウム化合物は塩素酸カリウムを 6-8 回再結晶した試料を灼熱してから使用した。塩化ナトリウムは純粋な炭酸ナトリウムを塩酸で中和してつくり、これを数回再結晶して精製した。炭酸リチウムは 14 回炭酸アンモニウムで沈澱させて精製した。カルシウム塩の原料はもっと

も純粋な大理石で、これを塩酸に溶かして使った。この溶液から炭酸アンモニウムによる分別沈澱で炭酸カルシウムを2分割し、2番目の沈澱だけを硝酸カルシウムにした。こうして得た硝酸カルシウムは無水アルコールで何回も抽出し、アルコールを蒸発してから、炭酸アンモニウムで沈澱させ、これを塩酸に溶かして作った。塩化バリウムを純粋に作るには、市販品をふつうのアルコールの中でつぶし、煮沸して数回抽出した。アルコールを蒸発した残渣を水に溶かして (中崎注: 炭酸アンモニウムで) 分別沈澱して2分割する。この2番目の沈澱だけを塩酸に溶かし、できた塩化バリウムを数回再結晶して精製した。塩化ストロンチウムをできるだけ純粋に得るには、市販品を数回アルコールから再結晶して精製した。炭酸アンモニウムで分別沈澱して2分割し、2番目のものを硝酸に溶かし、この硝酸ストロンチウムをアルコールの中でつぶして煮沸しカルシウム塩と分離する。このように精製した試料を最後に炭酸アンモニウムで沈澱させ、これを塩酸に溶かして塩化ストロンチウムとした。以上の全ての精製操作は白金容器の中で行った。

スペクトル観測に常用した装置は第5表、第1図のとおりである。Aは内部を黒く塗った底が台形 (Trapez) の箱で三脚の上に乗っている。約 58° を挟む2つの側壁には小望遠鏡B、Cが付いている。望遠鏡Bの対眼レンズをはずして板を取り付け、これに2枚の真鍮製のナイフエッジから



なるスリットを対物レンズの焦点のところに付ける。スリットの前にブンゼン燈 D があり、その炎の軸は望遠鏡 B の延長線の上にある。望遠鏡の延長線が炎に当たる少し下に、先端を小輪に曲げた細い白金線をおく。これはスタンド E で支えられている。この小輪の上には乾燥した塩化物試料の小粒が融着してある。望遠鏡 B, C の対物レンズの間に角度 60° の空プリズム F があって、これに二硫化炭素が入っている。プリズムは真鍮板の上に乗っていて、これは垂直軸の回りに回転できる。この垂直軸の下に（中崎注：箱の外）鏡 G があって、プリズムと鏡はハンドル H で回転できる。鏡に向けて小望遠鏡がおいてあり、これで離れたところの水平スケールの目盛りを読む。プリズムを回転することによって、炎の全スペクトルを望遠鏡 C の中の照準線を通させ、スペクトルの任意の場所をこの照準線と一致させることができる。かくしてスペクトルのどの点もスケールの位置で読むことができる。スペクトルが弱いときには、望遠鏡 C の横に明けた穴からランプの光をレンズで集めて、望遠鏡 C の中の照準線を照明するとよい。

第 5 表にある以上のように精製した純粋な塩化物のスペクトルを、同じ金属の臭化物、ヨウ化物、水酸化物、硫酸塩、炭酸塩を次のような炎の中に入れたときのスペクトルと比較してみた。

イオウ、二硫化炭素、ふつうのアルコールの炎
石炭ガスの無着色炎
一酸化炭素、水素の炎
酸水素炎

その詳細は省略するが、この広範で時間のかかった実験によって、次の事実が明らかになった。ある金属の結合している化合物の種類、炎の中の化学反応の多様さ、および炎の温度の極端に広い違いなどは、その金属に対応するスペクトル線の位置に全く影響を与えない。

これらの炎の温度差がどれくらいかは次の考察から分かる。炎の温度の推定は次の式による（中崎注：式省略）。

ここで t は問題の炎の温度、 g は酸素の中で燃える物質の量、 w はその物質の燃焼熱 (Verbrennungswärme)、 p と s は燃焼生成物の重量と比熱である。燃焼熱は次のとおりである。

イオウ	2240°C
二硫化炭素	3400
水素	34462
メタン	13063
Elayl	11640 (中崎注: エチレン)
Ditetryl	11529
一酸化炭素	2403

定圧下の比熱は Regnault に従って次とする。

二酸化イオウ	= 0.1553
二酸化炭素	= 0.2164
窒素	= 0.2440
水蒸気	= 0.4750

これから炎の温度は次のようになる。

イオウ炎	1820°C
二硫化炭素の炎	2195
石炭ガスの炎 ⁽²⁾	2350
一酸化炭素の炎 ⁽³⁾	3042
空気中の水素炎 ⁽⁴⁾	3259
酸水素炎 ⁽⁵⁾	8061

同じ金属化合物をこれらの炎に入れると、温度の高いほどスペクトル線は強い。また同じ金属の化合物でも、蒸発しやすいものほど炎の中で強いスペクトルを与える。

これらの金属がスペクトルの中で、いつも同じ明るい輝線を与えるかどうか確かめるために、われわれは第5表にあるスペクトルとこれらの金属からなる電極の間に飛ぶ電気火花と比較してみた。金属カリウム、ナトリウム、リチウム、ストロンチウム、カルシウムの小粒を細い白金線で結び、ガラス管の中で対にして間隔が1-2mmになるように融かし、白金線はガラス管の外に出した。これらのガラス管をスペクトル装置のスリットの前におき、Ruhmkorff 発電機 (中崎注: Heinrich Daniel Ruhmkorff (1803-1877) が1851年に制作した) によってこの金属粒の間に電気火花を飛ばし、このスペクトルと同じ金属の塩化物が炎に与えるスペクトルと

を比較してみた。炎はガラス管の後においた。Ruhmkorff 発電機を入れたり切ったりすると、測定するまでもなく電気火花の輝くスペクトルの中に炎スペクトルの明るい線が明らかに存在することが確実に分かった。電気火花スペクトルにはこれ以外の輝線もあるが、これは電極にある不純物によるのか、電極の一部が酸化された後にガラス管に入れた窒素によるものであるに違いない⁽⁶⁾。

これらの事実から、表5のスペクトル中の明るい線は疑いなく、当該の金属の存在に対する確実な証拠と見なされる。この方法は従来の分析手段にもまして、微量で鋭敏、迅速に証明できる分析手段として役立つに違いない。第5表の中のスペクトルは、スリット幅が広く、太陽スペクトルの中の暗線の中で顕著なものだけが見え、望遠鏡の倍率は小さく(約4倍)、炎の強度も中くらいの時の物である。この条件はスペクトル観測で化学分析をするときにもっとも都合と思う。条件が違くとスペクトルはかなり違って見えるだろう。

スペクトルの純度が上がると(中崎注:スリット幅を狭くして)、始め1本と見えた線は数本に分かれる。たとえばナトリウム線は2本に分かれる。光の強度が大きくなると、表中の多くの線に新しい線が加わり、もとの線との明るさの関係が変化する。一般的に言うと弱い線は、着色炎が強くなると明るい線より早く明るくなるが、これを越すことはない。この顕著な例は2本のリチウム線で見られる。この法則の唯一の例外は Ba η 線である。これは弱い着色炎のときはほとんど見えなくて、Ba γ 線だけがよく見える。しかし着色炎の強いときは、Ba η 線がより明るくなる。この事実は重要であるから、さらに研究を続けるつもりである。

次からは実用上で大切である、個々のスペクトルの特徴についての詳細を説明し、この新しい化学分析法の長所を強調しよう。

ナトリウム

全てのスペクトル反応の中でナトリウムがもっとも鋭敏である。ナトリウムのスペクトルに出る黄色の Na α 線は Fraunhofer D 線に一致し、そのはっきりとした形と顕著な明るさは目立っている。炎の温度が非常に高く、使った試料が非常に多いと、この線の周囲に弱い連続スペクトルが現れる。それで、その近所にある他の物質の弱い線は弱くなり、ナトリウム

反応が消え始めるようになって見えることがよくある。

この反応はナトリウムの酸化物, 塩化物, ヨウ化物, 臭化物, 硫酸塩, 炭酸塩でもっとも鋭敏である。しかしケイ酸塩, ホウ酸塩, リン酸塩その他の非蒸発性塩でも見えなくはない。すでに Swan はこのナトリウム黄色線が少量の食塩でも顕著に出現することに注目している⁽⁷⁾。

つぎの実験はこのナトリウムのスペクトル分析による検出が, その鋭敏さにおいてかって比較にならないほどの反応を化学者に与えるものであることを示す。約 60 立方 m ほどの装置設置場所のできるだけ離れた一隅で, 3mg の塩素酸ナトリウムと乳糖の混合物を燃焼させた。そして (中崎注: 望遠鏡の) スリットの前の着色してない炎の観測を続ける。数分すると淡い黄色の炎が次第に強いナトリウム線を与えるようになるが, 10 分もするとこれは完全に消えてしまう。蒸発したナトリウム塩と部屋の中の空気の重量から, 部屋の空気の 1 重量の中に少なくとも 1/20,000,000 重量のナトリウム煙 (Natriumrauch) が含まれているのが容易に計算される。また, この呈色反応は 1 秒間は容易に観測され, この間に炎に当たる空気量は約 50 立方 cm, 0.0647g で, これは少なくとも 1/20,000,000 のナトリウム塩を含むから, 眼は少なくとも 1/3,000,000mg (中崎注: 1/400,000mg の誤り)⁽⁸⁾ 以下のナトリウム塩を容易に検出できることになる。このように鋭敏な反応であるから, 空気中で燃焼したとき常にこのナトリウム反応が顕著に現れるのが理解できる。地球表面の 3 分の 2 以上が食塩水で囲まれ, この微粒子が絶え間のない波の運動で常に空中にもたらされる。このように大気にもたらされた海水粒子は蒸発してあとに食塩を含んだ塵を残す。これらは大きさに差こそあれ常に大気中に存在し, 大型の植物や動物なら大地から摂取するはずの食塩を, これが微生物に供給するのであろう。このスペクトル分析で容易に検出できる空気中の食塩は別の見地からも興味がある。現在では疑う人もないが, 伝染性の病気の拡散がある種の接触作用 (katalytische Einflüsse) によるのだとすると, 食塩のように消毒性の強い物質がたとえ微量とはいえ, 病気の空中の伝播に影響なしとは考えにくい。スペクトル観測を毎日続けて行えば, 空気中のナトリウム化合物による $\text{Na}\alpha$ 線の強度変化と, 伝染病の発生と伝染との間に何らかの関係があるかどうか容易に分かるはずである。

空気中においた物は全てしばらくすると炎の中でナトリウム線を示すこと、またほとんど全ての化合物は 10 回またはそれ以上白金容器の中で水から再結晶して始めて、 $\text{Na}\alpha$ 線の痕跡を消すことができるのは、この比類のないナトリウム反応の鋭敏さによるのである。灼熱してナトリウム反応の痕跡を消した白金線も、数時間これを空気中におくだけで顕著な反応を示す。また空中から部屋に積もった塵もこれに劣らず反応を示す。たとえば塵の積もった本を炎から数歩離れたところで叩くだけで、驚くほど強い $\text{Na}\alpha$ 線が現れるのである。

リチウム

リチウム化合物による明るい着色炎は 2 本のくっきりした線を与える。黄色の $\text{Li}\beta$ 線は非常に弱い、赤色に輝く $\text{Li}\alpha$ 線は強い。その確実さと鋭敏さは今までの分析化学に例を見ないものほどである。ナトリウム反応はこれを少し凌駕するが、これは眼が赤より黄に対して鋭敏だからである。炭酸リチウム 9mg を多量の乳糖と塩素酸カリウム（中崎注：Roscoe 訳はこれを抜かしている）の中で約 60 立方 m 容積の部屋の中に蒸発させると、この線がすぐに検出できる。すでに説明しておいた計算法により、眼は少なくとも炭酸リチウムの $9/1,000,000\text{mg}^{(9)}$ を確実に検出する。同じようにこの塩の 0.05g を、この方法で蒸発させると、この容積の部屋の空气中に 1 時間以上にわたって $\text{Li}\alpha$ 線が観測される。リチウムの検出にもっとも適しているのは酸化物、塩化物、ヨウ化物、臭化物である。しかし炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩も同じようにこの目的に使える。リチウム含有鉱物、Triphyllin, Triphan, Petalit, Lepidolith はこれを炎に入れるだけで強い $\text{Li}\alpha$ 線を与える。このようにして、例えば Baveno 産正長石のような多くの長石の中にリチウムが検出された。 $\text{Li}\alpha$ 線は試料を炎に入れて、しばらくの間だけ見える。こうして Altenberg, Penig 産の雲母にはリチウムがあり、Miask, Aschaffenburg, Modum, Bengal, Pennsylvania（中崎注：Bunsen は Pennsylvania と書いている）産の雲母にはリチウムが含まれていないのが分かった。

天然産のケイ酸塩には極少量のリチウムしか含まれていないから、これは直接には検出できない。こんなときその証明は次のようにするとよい。試料の少量をフッ化水素酸またはフッ化アンモニウムと加熱して蒸発し、

その残渣を少量の硫酸で湿らせて加熱、乾固したものを無水アルコールで抽出する。アルコール溶液を蒸発し、残渣をさらに一回アルコールで抽出し、これを浅いガラス蒸発皿の中で乾固する。残渣を小ナイフで集め、白金線の上に載せて炎の中に入れる。この実験にはふつう 0.1mg で十分である。ケイ酸塩以外の化合物の中に微量のリチウムを検出しようと思えば、硫酸と加熱乾固させるか、その他の方法で硫酸塩に変えてから、上と同じ処理をするとよい。

この方法によりリチウムが自然界に大変に広く分布する元素であると言う、思いがけない事実が疑問の余地なく容易に立証された。リチウムは大西洋緯度 $41^{\circ} 41' N$ 、経度 $39^{\circ} 4' W$ で採取された 40 立方 m (中崎注: Roscoe は 40 立方 cm と訂正している。この方が正しい) の海水の中に容易に検出できた。またスコットランド海岸にメキシコ湾流 (Golfstrom) で打ち上げられた海藻の灰はこの金属のかなりの痕跡を示した。一般に Odenwald 産花崗岩の正長石と水晶はリチウムを含んでいた。Heidelberg 近辺の Neckar 河谷の花崗岩性西壁の泉はリチウムを含んでいたが、化学実験室に水を供給する赤い砂岩からの泉にはなかった。ふつうの分析法では 1 リットルを使ってもリチウムが検出できなかった鉱水も、その一滴を白金線の上で炎に入れるだけで Lia 線を示した⁽¹⁰⁾。

調査した限り花崗岩地に育った Oldenwald 産木材の灰、ロシア産および市販のカリ灰はリチウムを含有する。またタバコ、ブドウ葉、ブドウ木、乾ブドウの灰はリチウムを含み⁽¹¹⁾、Wäghausel, Deidensheim, Heidelberg 近辺のライン川岸の非花崗岩地の穀物の灰もリチウムを含み、これらの穀物で飼育された動物の乳もリチウムを含む⁽¹²⁾。蒸発性のナトリウム塩とリチウム塩の混合物がナトリウム反応と同時にリチウム反応をも、鋭敏さと明確さを減じることなく示すのは言うまでもない。リチウム塩の赤色線は僅か 1/1000 のリチウムを含む小粒を炎に入れただけで明瞭に見える。このとき肉眼には炎の中にナトリウムの黄色だけが見えて、赤色は全くと言ってよいほど見えない。

リチウム塩の方が蒸発しやすいから、ナトリウム反応の方が長く見える。そこで微量のリチウムを多量のナトリウム塩の中に検出しようとするときは、望遠鏡を覗きながら試料の小粒を炎の中に入れねばならない。こ

のとき最初の蒸発物として、僅かの間だけリチウム線が観測される。リチウム化合物を製造するに当たって、その材料の選択と適当な製造方法を発見する目的には、スペクトル分析が掛替えのない手段として大いにその価値を発揮する。各種の鉱泉の母液の少量を炎の中で蒸発させ望遠鏡で覗くだけで、見過ごされていた多量のリチウム化合物の存在が母液の中に確認できる。こうして製造過程で副成物や残渣として失われるはずのリチウムをスペクトル反応で直接に追跡でき、従来の方法よりずっと便利な製造方法が容易に見いだされるであろう⁽¹³⁾。

カリウム

蒸発性カリウム化合物は非常に顕著な連続スペクトルを炎に与えるが、この中の 2 本の線が特徴的である。その一つ $K\alpha$ 線（中崎注：Bunsen はカリウムの元素記号を Ka と書いているが、紛らわしいので以下全てこれを K とする）は、ほとんど赤外線と境を接する赤であり、太陽スペクトル暗線 A と完全に一致する。他方 $K\beta$ 線はスペクトルのはるか反対側の紫にあり Fraunhofer 線の一つと一致する。Fraunhofer B 線と一致するごく弱い線は強い着色炎でだけ見えるから、あまり特性的ではない。かなり弱い紫色線の方もしかし、カリウムの検出に赤色線と同様に使える。ただし、この 2 本の線はともに視力の限界域に近く位置するので感度はすこし落ちる。塩素酸カリウム約 1g を乳糖と混ぜて燃焼させると、はじめて実験室の空気中に見えるようになる。このようにして肉眼は約 1/1000mg の塩素酸カリウムが検出できる。水酸化カリウムとか揮発性の酸のカリウム塩は全て例外なくこの反応を示す。ケイ酸カリウムや他の非揮発性塩はカリウムが多量にあって初めて反応を示す。これと反対にカリウム含量が小さいときは、試料小粒を少量の炭酸ナトリウムと溶融してはじめて特性線が検出できる。ナトリウム塩の介在は反応を妨げることなく、その感度を下げることほとんどない。かくして、正長石、Sanidin, Adulat は容易に Albit, Oligoklas, Labrador, Anorthit と区別できる。ごく微量のカリウム痕跡を検出するには、これらのケイ酸塩を多量のフッ化アンモニウムと混じて白金皿のうえで弱く赤熱してから、その残渣を白金線で炎の中に入れるとよい。この方法によりケイ酸塩のほとんど全てがカリウムを含むと証明された。リチウム塩もこの反応を妨げることがない。それで葉

巻の吸殻灰をスリットの前の炎に入れるだけで、すぐにナトリウムの黄色線、カリウムとリチウムの赤色線が顕著に出現する。リチウムはほとんど全てのタバコの灰の中にある。

ストロンチウム

アルカリ土類金属のスペクトルはアルカリ金属のそれのように単純ではない。ストロンチウムのスペクトルには緑帯が欠けているのに特徴がある。なかで8本が目立っている。赤6本、橙1本、青1本である。橙色 Sr α 線はナトリウム線にごく近くて赤側によっている。赤色 Sr β , Sr γ 線と青色 Sr δ 線は、その位置と強度によってもっとも重要である。反応の感度を調べるために、まず濃度の知れた塩化ストロンチウムの水溶液を白金皿の中で大きな炎で素早く加熱して、水分を蒸発してから残渣を赤熱した。すると塩は割れ始め、顕微鏡的微粒子となって大気中に白煙として立ち昇る。白金皿に残った塩を計量すると、0.077g の塩化ストロンチウムが微粒子として 77000g の実験室の空気と混合したのが分かる。雨傘を開いて激しく振り回して、実験室の空気を均等にかき混ぜると、すぐにストロンチウムのスペクトルの特性輝線が大変に美しく出現する。この実験から検出可能な塩化ストロンチウムの量は 6/100,000mg であると知れる。ストロンチウムの塩化物および他のハロゲン化合物の反応がもっとも鋭敏であるが、水酸化ストロンチウムと炭酸ストロンチウムはずっと弱く、硫酸塩はもっと弱い。また非揮発性酸との塩はもっとも弱く、まったく見えないこともある。こんなときは、まず試料小粒だけを炎にいれ、その後で塩酸で湿らせて炎に入れるとよい。あらかじめ硫酸塩のあることが分かっていると、塩酸に湿らせる前に炎の還元部にしばらく入れておくと、硫酸塩は硫化物に変わる。ついで塩酸でこれを塩化物に変える。ケイ酸、リン酸、ホウ酸その他の非揮発性酸と結合しているストロンチウムの検出には次のようにするのが一番よい。試料を白金ルツボの中で炭酸ナトリウムと熔融するかわりに、白金線を円錐状スパイラルに巻いた物を使う。これを炎の中で赤熱してからフワフワの微粉状の無水炭酸ナトリウムに触れさせる。炭酸ナトリウムは適当な水分を含んでいて、始めに触れただけで適当量が付着するようにする。白金ルツボよりこのスパイラルの中の方がずっと早く熔融がおこる。これは加熱する白金の量が少なく、熔融する塩が直接に炎

に触れるからである。小さな白金サジで微粉にした試料を融解した液状の炭酸ナトリウムに加え、数分間灼熱する。つぎにスパイラルを逆さにして、ランプ小皿の縁に軽く打ち付けると、溶融物は冷えた塊として皿の上に落ちる。この塊を紙片で覆い上からスパチュラで押し砕く。紙を除くと塊は微粉となっている。皿を少し傾けてこれを縁に集め、注意して熱水を注いでから、皿を揺すって水を塊の上に往復させる。最後に残渣の上の液体を傾瀉して除く。この操作を繰り返すと皿が温まり、ほとんど残渣を掻き立てて失うことなく可溶物を溶出できる。水の代わりに食塩水を使えば操作はさらに容易に確実となら。残渣はストロンチウムを炭酸塩として含んでいる。この数 10mg を塩酸で湿らせて白金線の上におくと、これは強い反応を与えるに十分である。この方法によると白金ルツボ、乳鉢、蒸発皿、濾斗、濾紙などなしで、溶融、粉碎、溶解、洗浄など必要な操作がすべて数分間で完了する。

カリウム、ナトリウムの反応はストロンチウムの存在に妨げられることはない。リチウムの反応もこれがストロンチウムに較べて余り少量でなければ、上記の 3 金属があっても明瞭に現れる。リチウム $\text{Li}\alpha$ 線はストロンチウム $\text{Sr}\beta$ 線の少し赤みをおびた幅広い帯の上に強い赤の鋭い帯として見分けられる。

カルシウム

カルシウムのスペクトルは一目見ただけで、これまでの 4 つのスペクトルと区別がつく。これには緑の領域に大変に特徴的で強い $\text{Ca}\beta$ 線があるからである。それに劣らず特徴的な 2 番目の非常に強い橙色 $\text{Ca}\alpha$ 線も検出に使える。これはナトリウム $\text{Na}\alpha$ 線、ストロンチウム橙色 $\text{Sr}\alpha$ 線よりさらにスペクトルの赤側によっている。塩化カルシウム、塩素酸カリウム、乳糖の混合物を燃焼して煙にすると、その反応はすでに説明した塩化ストロンチウムから同じ条件で発生させた煙とほぼ同じ感度で検出できる。この実験から塩化カルシウムの 6/100,000mg (中崎注: Roscoe 訳では 6/10,000,000mg となっている) が容易に、しかも確実に検出できると分かる。揮発性カルシウム塩だけがこの反応を与え、揮発性であればあるだけ明瞭に出る。この点から塩化カルシウム、ヨウ化カルシウム、臭化カルシウムが最適である。硫酸カルシウムはこれをアルカリ性にしてはじめてこ

のスペクトルを与え、これは強度が大きく長く輝く。同じように炭酸カルシウムも炭酸を除いてやると反応が顕著に出る。非揮発性酸のカルシウム塩は炎を着色しない。しかし塩酸と反応させると出るようになる。これは次のように反応させると容易にできる。そのまま数 mg、微粉にした物で数 0.1mg を少し湿らせた白金小輪につけて、これを炎の少しだけ熱い所に入れて融けないように加熱する。塩酸の 1 滴をこの上に落として、その大部分が付着するようにする。スペクトル装置スリットの前におかれた炎のもっとも熱い部分にこれをもって来ると、Leidenfrost 現象（中崎注：Roscoe 訳では省略されている）で沸騰することなく蒸発する。この蒸発している間に望遠鏡を覗くと、液体の最後が蒸発する瞬間に明るいカルシウムのスペクトルが見える。これはカルシウム含量が小さいときにはほんの一瞬だが量が多いとすこし長く続く。この反応は塩酸と反応するケイ酸塩のときだけ有効である。塩酸と反応しないケイ酸塩では検出を次のようにするのが最上である。試料の数 mg を極微粉にして白金ルツボの平たい蓋の上で約 1g の半分乾燥したフッ化アンモニウムを加えて、炎の中で加熱してフッ化アンモニウムが蒸発したあと少し赤熱する。蓋の上の残渣に 1-2 滴の硫酸を加えて、さらに過剰の酸を炎の中で加熱して蒸発する。蓋の上の硫酸塩となった残渣をスパチュラで掻き集めて、この約 1mg を白金線につけて炎に入れる。カリウム、ナトリウム、リチウムが共存すると、これらの 3 つの特性反応が同時または次つぎと見える。さらにカルシウムとストロンチウムが存在すれば、これらのスペクトルがカリウム、ナトリウム、リチウムが蒸発してから少し後に出る。しかしカルシウム、ストロンチウムの含量が非常に小さいとこれらの反応は出ない。ただし炎の還元部にしばらく入れてから白金線を塩酸につけて、もう一度炎に入れると見える場合がある。これら全ての方法、すなわちそれ自身だけ、または塩酸とともに加熱する、フッ化アンモニウムとの処理だけをする、そのあと硫酸と塩酸処理をするなどは、鉱物学者さらには地質学者にも非常に便利な検出手段を提供するものである。これにより自然界に存在する多くの物質、および非常に似かよったケイ酸カルシウム複塩類をごく微量でしかも確実に同定できる。かつては有用鉱物にだけ、これらの大がかりで時間のかかる分析が行われたのであった。

次の数例がそれを示すであろう。

(1) 海水の一滴を白金線の上で蒸発させると、すぐに強いナトリウム反応が見える。食塩が揮発したあとで弱いカルシウム反応が見える。これは白金線を塩酸につけるとすぐに強く見える。約 10g の海水母液をリチウムの時にしたように、硫酸とアルコール処理をすると、容易にカリウムとリチウムの反応が見える。海水の中のストロンチウムの存在は汽船のボイラー石でもっとも容易に知れる。これを塩酸に溶かしてから濾した溶液を蒸発して、できるだけ少量のアルコールに溶かすと、塩基性塩化鉄のために黄色の濁った残渣を残す。これを数日間放置してから濾紙の上に集めアルコールで洗う。この濾紙を白金線上で燃やすとカルシウム線のほかに強いストロンチウム線がはっきりと見える。

(2) 鉱泉はそのままでカリウム、ナトリウム、リチウム、カルシウム、ストロンチウムの反応の示すことがよくある。たとえば Dürkheimer とか Kreuznacher 鉱泉の一滴を炎に入れると、 $Na\alpha$, $Li\alpha$, $Ca\alpha$, $Ca\beta$ 線が見える。鉱泉の代わりにその母液の 1 滴を入れると、これらの線はもっと強く輝く。ある程度、食塩と塩化リチウムが蒸発し、塩化カルシウムがより塩基性になると、ストロンチウムの特性スペクトル線が次第に出現して、やがてもっとも輝くようになる。このようにほんの数滴を炎に入れて蒸発し観測するだけで、数秒でこれらの 5 つの元素混合物を容易に分析できるのである。

(3) 葉巻の灰は少し塩酸で湿らせてから炎に入れると、 $Na\alpha$, $K\alpha$, $Li\alpha$, $Ca\alpha$, $Ca\beta$ 線を示す。

(4) 燃焼管 (中崎注: 炭水素分析用の) に使うカリ・ガラスは塩酸を使っても使わなくても $Na\alpha$, $K\alpha$ 線を示す。フッ化アンモニウムと硫酸で処理するとさらに $Ca\alpha$, $Ca\beta$ と $Li\alpha$ 線の痕跡を示す。

(5) Baveno 産の正長石は塩酸処理してもしなくても、 $Na\alpha$ 線と痕跡の $K\alpha$ 線、 $Li\alpha$ 線を示す。フッ化アンモニウムと硫酸処理では $Na\alpha$ 線と $K\alpha$ 線が強く出て $Li\alpha$ 線は弱い。これらの成分を蒸発してから、塩酸につけて炎に入れると、なんとか $Ca\alpha$ 線と $Ca\beta$ 線が見える。このあと白金線上の残渣を酸化コバルトの硝酸溶液で湿らせて炎に入れると、アルミナ独特の色が付く。さらによく知られた反応でケイ酸が検出できる。数分間で完結

できる以上の実験から Baveno 産の正長石は次の元素を含むのが分かる。ケイ素, アルミニウム, カリウム, それに痕跡のナトリウム, カルシウム, リチウム。そしてバリウムとストロンチウムはない。

(6) Gotthard 産 Adular は Baveno 産正長石とよく似ているが, リチウム反応は全くなく, カルシウム反応もほとんどない。

(7) St. Paul 産 Labradorit はそのまま $\text{Na}\alpha$ 線だけを示すが, カルシウム線は示さない。しかし試料を塩酸で湿らせるとカルシウム $\text{Ca}\alpha$ 線, $\text{Ca}\beta$ 線が非常に明るく輝く。フッ化アンモニウム処理した試料はさらに弱いカリウム反応を示すが, Li の痕跡はかるじて見えるだけである。

(8) コルシカ産の Labradorit は上と同じだがリチウム線の痕跡もない。

(9) Brevig 産 Mosandrit, Ilmengebirge 産 Tscheffkinit はそのままではナトリウム反応しか示さないが, 塩酸処理すると $\text{Ca}\alpha$ 線と $\text{Ca}\beta$ 線を示す。

(10) Lamoe 産の Melinophan はそのまま $\text{Na}\alpha$ 線だけ, 塩酸処理で $\text{Ca}\alpha$, $\text{Ca}\beta$, $\text{Li}\alpha$ 線を示す。

(11) Scheelit と Sphen は塩酸処理をただけで非常に強いカルシウム反応を示す。

(12) カルシウムと共存しているストロンチウムの検出には $\text{Sr}\delta$ 線が最適である。この方法で多くの石灰石の中に少量のストロンチウムが検出できた。石灰石をそのまま炎の中で赤熱するだけで, $\text{Na}\alpha$, $\text{Li}\alpha$, $\text{K}\alpha$ 線とくに $\text{Li}\alpha$ 線を示した。石灰石を塩酸で塩化カルシウムに変えてこの形で炎に入れると, これらの線以外にしばしばかなりの $\text{Sr}\delta$ 線を示した。しかし $\text{Sr}\delta$ 線は短時間だけであり, 炎の中の揮発で次第に出現し, カルシウムのスペクトルが消え始めるとともにもっともよく見える。

この方法により次の石灰石に $\text{Na}\alpha$, $\text{Li}\alpha$, $\text{K}\alpha$, $\text{Ca}\alpha$, $\text{Ca}\beta$, $\text{Sr}\delta$ 線が観測された。

Silurkalk⁽¹⁴⁾: Prag 近傍 Kugelbad 産

Wellenkalk (Muschelkalk): Heidelberg 近傍 Rohrbach 産

Liaskalk: Baden 近傍 Malsch 産

Kreide (チョーク): イギリス産

次の石灰石は $\text{Na}\alpha$, $\text{Li}\alpha$, $\text{K}\alpha$, $\text{Ca}\alpha$, $\text{Ca}\beta$ 線だけで, ストロンチウム青色

線は示さない。

大理石: Auerbach 産⁽¹⁵⁾

Devonkalk: Eifel 地方 Gerolstein 産

Kohlenkalk: Sachsen 地方 Planitz 産

Zechstein: Harz 地方 Nordhausen 産

Jurakalk: Franken 地方 Streitberg 産

これらの少数の実験からだけでも多くの石灰石について、そのナトリウム、カリウム、リチウム、ストロンチウム含有量と地層序列と分布との関連について実行する大規模で精密なスペクトル分析は、地質学的に大変に興味があることが了解してもらえらるであろう。おそらく、これらの石灰石の成因に関係する太古の海と海床の本質についての思いがけない結論が、この実験から引き出せるかも知れないのである。

バリウム

バリウムのスペクトルはアルカリ金属、アルカリ土類金属の中でもっとも複雑であるが、これまで見てきた物とは一目でそのバリウム緑色 $Ba\alpha$ 線と $Ba\beta$ 線で区別がつく。これらはもっとも強度が大きく、弱い加熱でも最初に出現して長く続く。 $Ba\gamma$ 線は少し感度が落ちるが、それでも特性線として利用できる。他の物と較べてバリウム化合物のスペクトル反応が少し敏感でないのは、かなり幅広いスペクトル線に原因がある。実験室の中で 0.3mg 塩素酸バリウムを乳糖と混じて燃やし、すぐに開いた雨傘でよくかき混ぜると、 $Ba\alpha$ 線がかなり長く明瞭に現れる。ナトリウムのときと同じ計算から約 1/1000mg (中崎注: 1/3900mg のはず) は十分に確実に検出できると結論できる。

塩化バリウム、臭化バリウム、ヨウ化バリウム、フッ化バリウム、酸化バリウム、バリウム炭酸塩、バリウム硫酸塩の反応がもっとも顕著だから、これらは炎の中で加熱するだけで検出できる。バリウム含有ケイ酸塩の中で塩酸と反応する物はカルシウムのときと同じく、1 滴の塩酸と共に炎に入れるとすぐに着色反応を示す。たとえば Barytharmotom はこれによって $Ba\alpha$ 線、 $Ba\beta$ 線の他に $Ca\alpha$ 線と $Ca\beta$ 線を示す。非揮発性酸のバリウム塩は塩酸を使っても使わなくても反応がない。こんなときはストロンチウムのときのように炭酸ナトリウムと溶融し、生成する炭酸バリウムとして

検出するのが最上である。この種の化合物でカルシウムに較べてバリウムとストロンチウムが少量のときは、融解で得た炭酸塩を1滴の硝酸に溶かしてこれを蒸発し、炭酸カルシウムをアルコールで抽出する。残りはバリウムとストロンチウムを含んでいるから、あまり含有量に差がないときは容易にかつ同時に検出できる。非常に微量のストロンチウム、バリウムを検出したいときには、残渣を塩化アンモニウムと赤熱してこれを塩化物に変え、塩化ストロンチウムをアルコールで抽出すると検出に十分な濃度に濃縮できる。調べようとする元素のある物が特に微量に含まれるときでなければ上記の分離法は不要である。これは次の例から分かる。

食塩、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウム、塩化バリウムなど6種を、それぞれ少なくとも0.1mg含む混合物を炎に入れて観測する。まず強い黄色ナトリウム $\text{Na}\alpha$ 線が非常に弱い連続スペクトルを背景に出現する。この線が消え始めると共に、くっきりとした赤色リチウム $\text{Li}\alpha$ 線が現れ、さらにナトリウム線から離れて弱いカリウム $\text{K}\alpha$ 線が出る。さらにその上にバリウム $\text{Ba}\alpha$ 線と $\text{Ba}\beta$ 線がその独特の位置に独特の色合いで明瞭に出現する。カリウム (中崎注: Roscoe 訳ではここにナトリウムも入れてある)、リチウム、バリウム化合物が順番に蒸発していくに従って、これら元素の線は次第に薄れ、数分するといままで抑えられていたカルシウム $\text{Ca}\alpha$, $\text{Ca}\beta$ 線、ストロンチウム $\text{Sr}\alpha$, $\text{Sr}\beta$, $\text{Sr}\gamma$, $\text{Sr}\delta$ 線が霧の中からのように出現し、その特徴ある形、色合い、位置を明確に示す。しかし、これもずっと時間が経つにつれて、次第に薄くなりやがて消えてしまう。

これら混合成分の一つまたは多数があるかどうかは、その特有の線があるかどうかを見るだけですぐに分かる。

観測を繰り返して個々のスペクトルを覚えた人には、いちいち正確に測定する必要はない。それらの色、相互の位置関係、独特の形、色合い、明るさの段階などが目印になって、素人にでも正確な位置づけが保証される。これらの特徴は分析実験に使用する雑多な沈澱の外観の観察による区別と比較できるであろう。これらの沈澱の特徴がゼラチン状、粉末状、チーズ状、粒状または結晶状であると同じように、スペクトル線もその固

有な特性を示す。ある物は縁がくっきりし、ある物は一方だけまたは両方が、同じようにまた違うようにボケる。またある物は幅広く、またある物は幅狭く現れる。沈澱反応では極小の濃度でその物質の沈澱を与えるものだけを検出に利用するように、スペクトル分析に当たってもその検出にできるだけ少量でよいもの、またあまり高温を必要としない線だけを使う。検出についてこの点では両方の方法は似通っている。しかしスペクトル分析がその手段として使う着色反応には、ほかの全ての分析方法に絶対的に優れた特徴がある。検出目的に使う沈澱はたいてい白色であり、少数が着色しているに過ぎない。また着色していても、それは一定でなく、その沈澱が密か粗かによって極端に差が出る。さらに夾雑物のごく微量がその特有の着色を消え去ってしまうことがよくある。このため沈澱の微妙な色合いの差などは化学分析手段として、とても問題にならないのである。

これに反してスペクトル分析では、輝線が外からの影響や夾雑物によって影響されることがない。スペクトル線の位置は元素の原子量のように不変で基本的な化学的性質で、これは天文学的正確さで決定される。さらに、このスペクトル分析法に特別の意義があるのは、いままでの化学的分析法の到達した限界をほとんど無限にまで押し進めた点である。これは地層の生成における物質の分布と順序に価値多い結論を約束する。この報告の中の少数の例に見るだけでも、予想もされなかった結論が導かれている。それはカリウム、ナトリウムはもちろん、たとえ少量とはいえリチウムとストロンチウムが地殻に広く分布している物質に数えられると言う事実である。

スペクトルは未発見の元素の発見にも、少なからずその威力を発揮する。ある物質が天然に微量にしか存在せず、従来の分析手段ではその検出と分離が絶望的なときでも、ふつうの方法では化学的確認に不可能の量を使用して、炎スペクトルを見るだけでその検知と確認ができると期待できる。

われわれはこのような未知元素の存在に確証を握っている。スペクトル分析の疑いをいれない結果として、確実に次の主張ができるものと信じている。すなわちカリウム、ナトリウム、リチウムの他にアルカリ金属の第 4 番目の金属の存在である。これはリチウムのように特徴的で単純なスペ

クトルを示す。この金属はわれわれのスペクトル装置によると2本の線だけがあり、1本は弱い青でストロンチウム Sr δ 線とほとんど重なる。他の1本はやはり青だが、これより少し紫側によっている。これはその強さとシャープさでリチウム線に負けないほどである。

以上の説明で了解してもらえると信じるが、スペクトル分析は地上物質の中のごく微量な元素を検出する驚異的に簡単な手段を提供する一方で、地球の領域どころかわれわれの太陽系自身をも、はるかに越えた完全に未踏破の領域にも化学研究の道を開くものである。いま論じている分析手段では、分析しようとする発光ガスを見るだけでよいのだから、これは太陽や明るい恒星の大気についても当てはまると類推できる。このような天体の核から放射される光には、なにかの変化がおこっているに違いない。著者の1人は「熱と光に対する物体の、放射能と吸収能との関係について」なる報告の中で、発光ガスの後ろに連続スペクトルを出している非常に強い光源をおくと、そのガスのスペクトルに逆転（Umkehren）がおこることを理論的考察の結果として証明した⁽¹⁶⁾。すなわち明るい輝線が暗線に変わるのである。このことから太陽スペクトル暗線は太陽大気を示すスペクトルの逆転に他ならないことが結論される。こうして太陽大気の化学分析のためには、炎の中で太陽スペクトルの暗線と一致する明るい輝線を出す元素を探せばよいのである。上記の報告では、この理論的結論を証明するための実験的証拠として次の実験結果が提出されている。

塩化リチウムの小粒を入れたガス炎の明るい赤色スペクトル線は、これに直射太陽光を通すと暗線に変わる。また塩化リチウムの小粒を食塩のそれに代えると、太陽スペクトルに D2 重暗線（明るいナトリウム線と一致する）が異常なほど明瞭に出現する。また Drumond ランプ（中崎注：Bunsen の綴り違い。Thomas Drummond (1797-1840) が発明したライムライト酸水素炎）の光を食塩を溶かした水性アルコールランプの炎の中に通すと、前者のスペクトルの中に D2 重暗線が出現する⁽¹⁷⁾。

この注目すべき理論的結論をさらに確かめるのは意味があるように思える。そこで、われわれはこれを次のような実験で確かめることができた。分厚い白金線を炎の中で灼熱し、これに電流を通じて融点近くまでもってくる。白金線は輝線と暗線の痕跡もない明るいスペクトルを与えた。白金

線とスペクトル装置のスリットの間、食塩を溶かした含水アルコールランプの炎をおくと、D 暗線が大変に明瞭に出現した。炎の中で灼熱した白金線の出すスペクトルの中にも、炎の前に少量のナトリウムアマルガムを入れた試験管をおいて、アマルガムを沸騰させると D 暗線を発生させることができた。この実験は重要である。それは、われわれが作り出すことのできる最高の温度とか太陽大気の温度ではなくて、ナトリウム蒸気が発光するよりずっと低い温度で、すでにスペクトルの同じ位置に吸収をおこさせたからである。

われわれはカリウム、ストロンチウム、カルシウム、バリウムの塩素酸塩と乳糖の混合物と太陽光を用いて、これら金属のスペクトル輝線を逆転させるのに成功している。装置のスリットの前に小さな鉄の樋をおく。この中に上記の混合物を入れ、樋の中に直接太陽光をスリットに向けて通過させる。次に焼け火箸でこの混合物に火を付ける。観測望遠鏡（中崎注：望遠鏡 C）の照準線の十字線をいま逆転を証明しようとしているスペクトルの輝線に合わせる。実験者はこの一点を凝視して、燃焼の瞬間に暗線が十字線に出現するかどうかを見る。燃焼させる混合物の混ぜ方がいいと、この方法で $B_{\alpha\alpha}$ 、 $B_{\alpha\beta}$ 線および K_{β} 線において逆転を観測するのはたやすい。この K_{β} 線は太陽スペクトルの中のもっとも顕著な暗線の 1 つの一致する。これは Fraunhofer も観測したことのない物で、カリウム塩の燃焼の瞬間に非常に明瞭に出現する。この方法でストロンチウムのスペクトル輝線の逆転を観測するには、塩素酸ストロンチウムを非常に注意して乾燥しておかねばならない。痕跡の湿気があるだけで、燃焼に際して炎の中にこの塩の微粉がまき散らされ、これが太陽光を遮って逆にストロンチウム輝線が出現することになるからである。

現在の報告では、アルカリ金属、アルカリ土類金属のスペクトルだけを取り上げ、これも地殻物質の分析に必要な物に限った。これらの研究を他の地殻物質の分析、星の大気の分析に対して拡張することが望まれるのだが、これに関しては次の報告に譲る。

1860 年 4 月

ハイデルベルグ

付 録 原 注

- (1) *Pogg. Ann.*, Bd. 100, S. 85.
- (2) *Liebig's Ann.*, Bd. 109, S. 258.
- (3) R. Bunsen, "Gasmetriscche Methode", S. 254.
- (4) *ibid.*
- (5) *ibid.*
- (6) 窒素の代わりに水素を満たしたガラス管を使ったストロンチウム電極では、火花がすぐに電弧 (Lichtbogen) になり管壁は灰色の沈澱物に覆われた。管を石油の中で開くと、水素ガスはなくて空であった。電気火花の強烈な熱のために、金属の表面から完全に除かれていなかった酸化ストロンチウムを水素ガスが還元したのである。
- (7) *Pogg. Ann.*, Bd. 100, S. 341.
- (8) 中崎注: この誤りは山岡 望「化学史談 第3巻—ブンゼンの88年」内田老鶴園新社, 昭和44年7月 p. 259に指摘されている。
- (9) 中崎注: Roscoe 訳 p. 96では9/10,000,000mgとなっている。
- (10) 液体を炎に入れるのには、毛髪状の白金線の一端を曲げて小輪にし、これを液体に浸けると実験に十分な量が付着する。
- (11) 酒石酸製造工場の母液は多量にリチウムを含有するので、これからかなりの量のリチウムが製造できる。
- (12) Folwarczny 博士は $\text{Li}\alpha$ 線によって人間の血液と筋肉の灰にリチウム化合物を検出している。
- (13) われわれはこのような方法によって、ある鉱泉の母液を2瓶 (約4リットル) を硫酸と共に濃縮して1.2kgの残渣を得た。これは市販純度の炭酸リチウム (1ポンドの値段140フロリン) の半オンスを与えた。われわれが試験した鉱泉母液の多くは同じようなりチウム化合物の含有量を示した。
- (14) この石のリチウム線は確実ではない。しかし $\text{Sr}\delta$ 線は非常に強い (中崎注: Roscoe 訳にはこの脚注が抜けている)
- (15) この大理石20gはアルコールを使う上記の方法で、かなりの量の硝酸ストロンチウムを与え、これは完全に強いストロンチウムのスペクトルを与えた。この方法で他の石灰石にストロンチウムが検出できるかどうかはまだ調べていない。
- (16) Kirchhoff, *Pogg. Ann.*, Bd. 109, S. 275.
- (17) 「*Phil. Mag.*」誌1860年3月号 (中崎注: *Phil. Mag.* (4) 19, 193 (1860)) で Stokes は上に説明したと同じ観測を、すでに1849年 Foucault が行っていることを指摘している。彼は炭素電極間の電弧の研究に際して (*l'Institut*, 1849, S. 35), このスペクトルの中に太陽スペクトル D2 重線の位置に明るい線のあることを認めた。しかも彼はこの電弧の中に太陽光または灼熱炭素極からの光を通すと D 暗線を強めたり、作り出すことが出来るのを発見した。私どもが上

の報告の中で説明した観察は、11 年も前に Foucault が発見したこの興味ある現象に解釈を与えるものである。この原因は、いまだにいろいろと謎の多い電気火花の性質に求めず、炭素電極に含まれているナトリウム化合物に求むべきものである。これが電流によって灼熱ガスとして揮発したのである。

文 献 と 注

- (1) T. H. Pearson & A. J. Ihde, *J. Chem. Ed.*, **28**, 267–71 (1951) (以下に「スペクトル分析法」と略す); M. McGucken, *Nineteenth-Century Spectroscopy*, (以下に「19 世紀スペクトル分析法」と略す) Johns Hopkins Press, London, 1969; M. E. Weeks & H. M. Leicester, *Discovery of the Elements* (以下に「元素発見史」と略す) J. Chem. Ed. Press, 1968, p. 590, Chapt. 13; F. Cajori, *A History of Physics* (以下に「物理学史」と略す) Dover Pub. Inc., New York, 1962, p. 148–206.
- (2) 「物理学史」 pp. 9, 28, 44, 83.
- (3) 安田徳太郎編著「ダンネマン大自然科学史」(以下に「ダンネマン大自然科学史」と略す) 第 4 巻, 三省堂, 1978 年 4 月, p. 292.
- (4) 「ダンネマン大自然科学史」第 5 巻, p. 38.
- (5) 島尾永康「ニュートン」(岩波新書) 岩波書店, 1979 年 6 月。
- (6) *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **6**, 3075–87 (1672); 「スペクトル分析法」 p. 267.
- (7) ニュートン著, 島尾永康訳「光学」(岩波文庫) 1983 年 11 月, p. 48. Isaac Newton, *Opticks*, Dover Pub. Inc., New York, 1952, p. 26.
- (8) T. Melvill, Observations on light and colours, *Edin. Phys. Lit. Essays*, **2**, 12 (1752); 「元素発見史」 p. 591.
- (9) 「元素発見史」 p. 592.
- (10) 中崎昌雄「銀塩とその感光性研究史—歴史的展望と写真術への応用」中京大学「教養論叢」第 33 巻, 第 4 号 (通巻 101 号) (以下に中崎「銀塩の感光性」と略す) 895 (1992)
- (11) 中崎「銀塩の感光性」 p. 896.
- (12) 中崎「銀塩の感光性」 p. 897. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **92**, 365–80 (1802)
- (13) 「物理学史」 p. 162, 脚注。Martha Somerville, *Personal recollection of Mary Somerville*, Boston, 1874.
- (14) 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 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) 62 (1989)
- (15) 「19 世紀スペクトル分析法」 p. 3.
- (16) 「物理学史」 p. 164; 「スペクトル分析法」 p. 268.
- (17) *Trans. Roy. Soc. Edin.*, **9**, 433–44 (1823)
- (18) 中崎昌雄「立体鏡の発明と写真術—Wheatstone 対 Brewster 論争」中京大学

- 「教養論叢」第34巻, 第2号 (通巻第103号) (以下に中崎「立体鏡の発明」と略す) 463 (1994)
- (19) 「物理学史」p. 156.
- (20) *Trans. Roy. Soc. Edin.*, **9**, 445–60 (1823)
- (21) 「19世紀スペクトル分析法」p. 7.
- (22) 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? —J. B. Reade 対 John Herschel」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)
- (23) 「19世紀スペクトル分析法」p. 5; *Edin. J. Sci.*, **5**, 77–82 (1826)
- (24) *Pogg. Ann.*, **118**, 94–111 (1862); *Phil. Mag.*, (4) **25**, 250–62 (1863)
- (25) H. J. P. Arnold, *Henry Fox Talbot* (以下にArnold「トールボット」と略す) Hutchinson Benham, London, 1977, p. 54.
- (26) D. Brewster, *Rep. Brit. Assn.*, **1**, 308–22 (1831–32); 「19世紀スペクトル分析法」p. 15.
- (27) Arnold「トールボット」p. 72.
- (28) *Phil. Mag.*, (3) **2**, 359–60 (1833)
- (29) *Phil. Mag.*, (3) **2**, 360–63 (1833)
- (30) *Trans. Roy. Soc. Edin.*, **12**, 519–30 (1834); *Phil. Mag.*, (3) **8**, 384–92 (1836)
- (31) A. G. Gaydon, *The Spectroscopy of Flame*, 2nd ed., Chapman & Hall, 1974, pp. 373–74.
- (32) 「19世紀スペクトル分析法」p. 10; D. Brewster, *Rep. Brit. Assn.*, **11** (2), 15 (1842)
- (33) この報告の抄録は次にある。*Phil. Mag.*, (3) **2**, 381–82 (1833)
- (34) *Phil. Mag.*, (3) **3**, 35 (1833)
- (35) *Phil. Mag.*, (3) **4**, 112–14 (1834)
- (36) この説明は次にある。中崎昌雄「活動写真への道—Muybridge, Marey, Edison」中京大学「教養論叢」第34巻, 第3号 (通巻第104号) (以下に中崎「活動写真への道」と略す) 765 (1994)
- (37) *Phil. Mag.*, (3) **3**, 81–2 (1833)
- (38) *Phil. Mag.*, (3) **3**, 204–5 (1833)
- (39) *Phil. Mag.*, (3) **7**, 113–18 (1835)
- (40) 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「世界最古の写真画集」と略す) 673 (1987)
- (41) 抄録は次にある。*Rep. Brit. Assn.*, **3** (2), 11–13 (1835); *Phil. Mag.*, (3) **7**, 299 (1835). 全論文はKirchhoff–Bunsen発表(1859)の後でCrookesが自分の雑誌に掲載した。*Chem. News*, **3**, 198–201 (1861)

- (42) *Phil. Mag.*, (3) **9**, 1–4 (1836)
- (43) *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **126**, 453–55 (1836); *Phil. Mag.*, (3)**9**, 522 (1836)
- (44) 中崎昌雄「現存する世界最初の『写真』—Niépce ヘリオグラフとその『左右問題』」中京大学「教養論叢」第28巻, 第1号(通巻78号)(以下に中崎「世界最古の写真」と略す) 1 (1987)
- (45) 「スペクトル分析法」 p. 269; *Bibliothèque universelle Genève*, **40**, 341 (1842); *Compt. rend.*, **26**, 181 (1848); **27**, 483 (1848)
- (46) *Phil. Mag.*, (3) **21**, 348–50 (1842); *Phil. Mag.*, (3) **22**, 120–32 (1843)
- (47) 中崎「世界最古の肖像写真」; *Phil. Mag.*, (3) **17**, 217 (1840)
- (48) *Phil. Mag.*, (3) **27**, 81–91 (1845); 「物理学史」 p. 170 ではケンブリッジ大学 William Hallowes Miller と混同している。この誤りは山岡 望「化学史談第3巻—ブンゼンの88年」(以下に山岡「ブンゼン88年」と略す) 内田老鶴圃新社, 昭和44年7月, p. 267, 「スペクトル分析法」 p. 270 にも引き継がれている。
- (49) *Phil. Mag.*, (4), **25**, 251 (1863)
- (50) *Chem. News*, **5**, 234 (1862); H. A. Miller, *ibid.*, **5**, 201, 224 (1862); H. E. Roscoe, *ibid.*, **5**, 218, 261, 287 (1862)
- (51) *Phil. Mag.*, (3) **30**, 345–60 (1847)
- (52) *Phil. Mag.*, (3) **32**, 100–14 (1848)
- (53) 広重 徹「物理学史」第1巻, 培風館, 昭和43年3月, pp. 41–185; 遠藤真二「光の歴史」東京図書, 1977年3月, pp. 35–89.
- (54) *Compt. rend.*, **10**, 488 (1840); *ibid.*, **11**, 237 (1840)
- (55) *Compt. rend.*, **12**, 401, 509, 957 (1841)
- (56) *Compt. rend.*, **9**, 376, 411, 485 (1839); *ibid.*, **10**, 933 (1840)。中崎昌雄「Talbot『写真印刷』発明と晩年の研究—動力, アッシリア学, 植物学, 数学, 天文学」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) 1527 (1991)
- (57) *Compt. rend.*, **18**, 860 (1844)
- (58) *Compt. rend.*, **29**, 90–2 (1849) (1849年7月16日)
- (59) *Compt. rend.*, **30**, 551–60 (1860) (1850年5月6日)
- (60) *Compt. rend.*, **30**, 562–63 (1850) (1850年5月6日)
- (61) *Compt. rend.*, **32**, 135–38 (1851) (1851年2月3日)
- (62) *Compt. rend.*, **55**, 501–2 (1862); **55**, 792–96 (1862)
- (63) *L'Institut*, 1849年2月7日号
- (64) *Phil. Mag.*, (4) **19**, 193–97 (1860)
- (65) *Ann. Chim. Phys.*, **14**, 129 (1845); **30**, 5 (1850); **31**, 295 (1851); **45**, 385 (1853)
- (66) *Phil. Mag.*, (4) **9**, 327–42 (1855)

- (67) *Am. J. Soc.*, **19**, 213–14 (1855); 「元素発見史」 p. 595; 「スペクトル分析法」 p. 269.
- (68) *Trans. Roy. Soc. Edin.*, **21**, 411–30 (1857)
- (69) H. Roscoe, Bunsen Memorial Lecture, *J. Chem. Soc.*, **77**, 513–54 (1900) (以下に「ブンゼン追悼記」と略す); 山岡「ブンゼン 88 年」; 山岡 望「化学史談第 4 巻—ブンゼンの 88 夜」内田老鶴圃新社, 昭和 44 年 7 月。
- (70) T. E. Thorpe, *J. Chem. Soc.*, **109**, 395–424 (1916); H. E. Roscoe, *The life and experiences of Sir Henry Enfield Roscoe*, Macmillan, London, 1906 (以下に「ロスコー自叙伝」と略す)
- (71) *Pogg. Ann.*, **100**, 43 (1857) (第 1 表, 第 5 図)
- (72) *Phil. Mag.*, (4) **16**, 328–33 (1858)
- (73) *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **150**, 149–60 (1860)
- (74) *Monatsber. Berl. Acad.*, 662–65 (1859); *Pogg. Ann.*, **109**, 148–50 (1860)
- (75) 「ブンゼン追悼記」 p. 530 に全文の複製が出ている。「ロスコー自叙伝」 p. 81 では日付を 1869 年 11 月 13 日と誤っている。
- (76) 「物理学史」 p. 168.
- (77) 山岡「ブンゼン 88 年」 p. 263.
- (78) 「物理学史」 p. 169.
- (79) *Pogg. Ann.*, **109**, 275–301 (1860)
- (80) *Trans. Roy. Soc. Edin.*, **22**, 1–20 (1858); 「19 世紀スペクトル分析法」 p. 31.
- (81) *Phil. Mag.*, (4) **20**, 1–21 (1860)
- (82) 「スペクトル分析法」 p. 270 では「William Thompson」と誤っている。
- (83) *Phil. Mag.*, (4) **23**, 158–60 (1862)
- (84) *Nature*, **13**, 189 (1875)
- (85) 「物理学史」 p. 169; 「88 年」 p. 266.
- (86) *Pogg. Ann.*, **110**, 161–89 (1860); *Phil. Mag.*, (4) **20**, 89–109 (1860)
- (87) Bunsen, Kirchhoff, Roscoe の並んだ有名な肖像写真は次にある。「元素発見史」 p. 601。「ダンネマン大自然科学史」第 11 巻 p. 308 の写真の説明は誤っている。
- (88) *Phil. Mag.*, (4) **20**, 173–74 (1860)
- (89) *Dictionary of Scientific Biography* (以下に「DSB」と略す) **4**, 394. Roscoe は Erdmann 教授としか書いていない。Erdmann は「*Journal für praktische Chemie*」誌 (1834 年創刊) の創始者として知られている。
- (90) *Phil. Mag.*, (4) **21**, 185–88 (1861) Roscoe の添え書きには「1860 年 2 月 1 日」とあるが, 1861 年の誤りであろう。
- (91) 「ダンネマン大自然科学史」第 11 巻, pp. 322, 323; 山岡「ブンゼン 88 年」 p. 256; 「元素発見史」 p. 600.
- (92) *Pogg. Ann.*, **106**, 610–32 (1859); 「19 世紀スペクトル分析法」 p. 26.

- (93) *Phil. Mag.*, (4) **21**, 301–5 (1861)
- (94) 中崎昌雄「コロジオン湿板からゼラチン乾板へー写真感光材の進化」中京大学「教養論叢」第33巻, 第1号(通巻98号)(以下に中崎「写真感光剤の進化」と略す) 39 (1992)
- (95) 中崎昌雄「Talbot 写真裁判と化学者たちーA. W. Hofmann ロンドン時代」中京大学「教養論叢」第31巻, 第2号(通巻91号)(以下に中崎「写真裁判」と略す) 485 (1990)
- (96) *Chem. News*, **3**, 193–95 (1861)
- (97) *Compt. rend.*, **55**, 836–8 (1862); 「元素発見史」 p. 610.
- (98) 「元素発見史」 p. 760.
- (99) 山岡「ブンゼン 88 年」 p. 270.
- (100) *Monatsber. Berl. Acad.*, 221–23 (1860)
- (101) 「元素発見史」 p. 598.
- (102) *Monatsber. Berl. Acad.*, 273–75 (1861)
- (103) *Pogg. Ann.*, **113**, 337–81 (1861)
- (104) *Phil. Mag.*, (4) **22**, 329–49, 498–510 (1861)
- (105) *Ann.*, **125**, 367–8 (1863)
- (106) *Ann.*, **211**, 100–16 (1882)
- (107) *Phil. Mag.*, (4) **22**, 147–56 (1861); *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **151**, 1–36 (1861)
- (108) *Pogg. Ann.*, **118**, 94–111 (1862); *Phil. Mag.*, (4) **25**, 250–62 (1863)
- (109) *Pro. Roy. Soc. Edin.*, **7**, 461 (1872)