

徳川齊昭の電池

——現存する金属塩の同定分析——

佐藤光史¹・榊原聖文¹・福島 整²・宮村一夫²・合志陽一²

¹国立科学博物館 工学研究部

²東京大学 工学部工業化学科

Identification of The Four Metal Compounds Concerning to The Cells in The End of Edo Period

By

Mitsunobu SATO¹, Seibun SAKAKIBARA¹, Sei FUKUSHIMA²,
Kazuo MIYAMURA² and Yohichi GOHSHI²

¹Department of Engineering, National Science Museum, Tokyo

²Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
The University of Tokyo, Tokyo

Abstract There are four bottles of metal compounds in Communications Museum in Tokyo. They are thought to be derived from the end of the Edo period (before 1860) and concerning to the cells used in the case of electroplating, under the management of Nariaki Tokugawa who was the president of the Mito-han (the north-eastern part of the Kanto area) at that time. The X-ray fluorescence analyses were carried out on the contents of the four bottles. The following elements were detected respectively; Zn, S, Cu, K, and Cl in sample 1, Cu, S, Zn, Mn, Co, K, and Cl in sample 2, Au, K, Cl, and S in sample 3, and in sample 4, Ag, K, Cl, and S. The coincidence between the contents and the kinds of metal compounds or metal solutions written on the labels has been confirmed. These results suggest that the cell kept with these four compounds is that of the Daniell-type and was practically used as an electric source. It is clear that the both solutions containing gold or silver involve the corresponding metal complexes, though the ligands can not be identified at this stage. These two metal complexes can be regarded as the oldest samples which were prepared in Japan and are in existence.

1. はじめに

江戸時代末期において、それまで蘭学を通して西欧の科学技術を学んだ我が国は、その吸収と実用化に努力を傾けたことは良く知られている。また、幕府や諸藩は先を争うように先進科学技術の導入



写真 1 通信博物館に保存されている 4 種の薬品資料。
左から資料 2, 資料 4, 資料 1, 資料 3,

を計ったと言われている。ここに報告する通信博物館所蔵の電池に関連した歴史的資料は水戸藩主、徳川斉昭 (1800-1860)¹⁾ が関係したものと伝えられる 4 種の薬品類である (写真 1)。

電池は、L. Galvani の実験に基づいてイタリア人 A. Volta によって 1800 年に最初のものが発明された。²⁾ 物質の化学的な変化を利用することにより電源となる装置として、現在も多様な発展を続けている。文献上や外国からの献上物のひとつとして日本に伝えられた電池は、江戸時代末期において地雷や水雷への着火装置の電源として、あるいは電信機に内蔵する電源³⁾ として使用されていた。さらに当時、電気メッキも既に試みられたことが知られており、徳川斉昭はその技術を薩摩藩主島津斉彬から伝えられたと言われる。当時良く使われた電池は、1836 年イギリス人 J. F. Daniell によって発明されたもの⁴⁾ であると一般に考えられており、通信博物館所蔵の当時の電池装置に付随して保存されている薬品資料 1 および資料 2 (硫酸亜鉛、硫酸銅と標記されている) も Daniell 電池に関連するものと言われてきた。また、資料 1, 2 と同種のガラス瓶に保存されている資料 3 および 4 (金液、銀液と標記されている) は、資料 1, 2 を使った電池によって、徳川斉昭が金銀の電気メッキを試みたと言われている。^{5, 6)}

日本における近代化学の黎明期に、実験に使われた化学薬品そのものが保存されている例は極めて稀で非常に貴重な資料である。⁷⁾ これら 4 種の薬品のうち資料 1 と 2 については電池に直接関連するものとして、内容物の特定を待たずにその外観や文献の調査が行なわれ、特に付随して保存されている電池構造の解説に詳しい。⁸⁾ 今回、上記 4 種の薬品について内容物と薬品瓶の標記との照合を目的として、主に金属元素について非破壊分析法による同定を行なったので報告する。

2. 観察結果と前処理について

4 種の薬品は、いずれも半透明のガラス容器に保存されたもので、細くなった口の部分がコルク栓で封じられていた。各容器には漢字または漢字カナ混じりでそれぞれ以下のような化合物と読み取れる標記があった。資料 1. 『硫酸亜鉛』, 資料 2. 『胆礬』, 資料 3. 『金液ナリ』, 資料 4. 『銀液』。いずれ



写真 2 資料 3, 金液と表示されているラベル。

も墨書されたもので資料 3 については不明瞭ながら他の記述もなされている (写真 2)。次に各資料の観察結果と分析のために行なった前処理についてまとめた。

資料 1. 容器の底部 1 cm 程度に均一に分布した白色固体で、また器壁にも粉末が観察された。4 資料中最も量の少ない資料である。ガラス棒でこの固体に触れると容易に崩れ、粉末状の析出物であった。固体内部および容器壁面から可能な限り均等に採取して、そのまま分析試料とした。

資料 2. 容器の半分程度より底部まで、大型で堅い結晶が析出し、その上に少量の青色溶液が存在した。容器底部の結晶は溶液から再結晶したものと考えられ非常に強く機械的にかき出すことが困難であった。ここでは上部の溶液について次のような処理を施して分析試料とした。溶液に混入していたコルク、紙片を除くため一旦ろ過し、約 12 ml のろ液から約 10 ml を採取してデシケータ中で減圧乾燥することにより淡青色固体として試料を得た。

ろ液の pH: 3.11

資料 3. 淡黄色の水よりわずかに粘濁な透明液で、他の資料に比較してコルクなどの不純固体の混入が最も少ない。溶液約 19 ml をろ過採取して、資料 2 の溶液と同様に前処理した後、乾燥した淡黄色結晶状固体として試料とした。溶液内に化合物などの沈殿物は観察されなかった。

ろ液の pH: 10.0

資料 4. 淡黄色で水よりわずかに粘濁な透明液。溶液約 15.5 ml を採取して、資料 2, 3 と同様に乾燥した淡黄色結晶状固体を試料とした。この資料にも沈殿物は存在していない。

ろ液の pH: 10.1

各ろ液の水素イオン濃度 (pH) の測定は、PT-1S (東洋製作所 K.K. 製) を用いて行なった。なお、資料 3 および 4 から得られた固体はやや潮解性を示した。

3. 測定条件について

測定装置：高分解能蛍光X線化学分析装置（一結晶・二結晶供用型）
（東京大学工学部合志研究室開発所有，理学電機 K.K. 製）

X線発生用管球 : Cr
X線発生電位・電流 : 50 kV・50 mA
PHA : C.G.4, B.L.80, Int.
PC : PR gas, 50 cc/min, H.V. 0.875×2 kV
結晶 : Ge(III)×1, 減圧 (~0.1 Torr)
フルスケール : 400 cps
スキャン幅 : 3° 2θ <math><143^\circ</math>
スリット : 開角 0.17° (長さ 100 mm, 間隔 0.15 mm, 垂直・(1S))

先に処理した4種の粉末または結晶を各々アルミニウム製円形板上にシリコングリースを用いて固定し，分析用試料とした．各試料の測定に先立ち，アルミニウム板およびシリコングリースのみによるブランクテストを行ない，また各試料についてはタングステン管球を用いた予備測定を実施した．

4. 測定結果について

表1に試料台のアルミニウム板およびこれにシリコングリースを塗付した時に観測されたピークの 2θ 値とその帰属を示した．

管球として用いたCr K線は散乱分の影響が強く見られ，このCrよりもかなり弱いながら，他にFe, Ti, Cu, Cl, Arの各K線が観測され，さらにシリコングリースを塗付した場合にはCa, NiのK線とSb L線が新たに観測されている．従って，これら9種の元素についてはブランクテストの結果に比較してかなり高いピーク強度が観測された場合に限ってその存在が証明されることになる．

表1. ブランクテスト結果 ($\langle \rangle$内は次数，記入の無い場合は1次線)

| 2θ (degree) | アルミニウム板 | アルミニウム板 シリコングリース |
|-----------------------|---|---|
| 27.6 | CuK α | CuK α |
| 31.5 | FeK β | FeK β |
| 34.7 | FeK α | FeK α |
| 37.5 | CrK β | CrK β |
| 39.5 | — | NiK α |
| 41.4 | CrK α | CrK α |
| 45.5 | TiK β | — |
| 50.0 | TiK α | TiK α |
| 56.2 | — | CaK β |
| 59.2 | — | SbL β |
| 62.2 | — | CaK α |
| 63.6 | — | SbL α |
| 80.2 | ArK α | ArK α |
| 93.0 | ClK α | — |
| 125.5-126.5 | FeK $\alpha_{1,2}$ $\langle 3rd \rangle$ | FeK $\alpha_{1,2}$ $\langle 3rd \rangle$ |

4種の資料について測定した結果を図1～図4に示した。図中には各ピークの帰属も記入してある。ブランクテストの結果と合わせて以下に各試料ごとに分析結果をまとめた。

- 試料 1. 『硫酸亜鉛』と標記されていた資料からは、亜鉛のK線に対応する2θ値に非常に強いピークが観測されており、また硫酸イオン中のイオウによると考えられるK線も強く見られる。従って、この白色粉末資料は硫酸亜鉛の標記に対応した結果を示している。一方、図1に見られるように、この試料からは銅のK線も比較的強く観測されており、銅が不純物として混入していることがわかる。またブランクテストには見られなかったカリウムや塩素も含まれている。
- 試料 2. 『胆礬』と標記されている内容物の溶液部分についての結果は、銅の極めて強いK線が、また試料1と同様にイオウによるK線も強く観測されることから主成分は標記の化合物に対応している。しかし、図2からわかるように、亜鉛K線に対応する強いピークも観測され、この溶液部分には亜鉛が不純物としてかなりの量含まれている。また、マンガンのK線に帰属されるピークも明瞭に検出された他、コバルトとカリウムおよび塩素も存在していることが明らかとなった。
- 試料 3. 『金液ナリ』と標記されていたこの資料では、図3に示した各ピークが得られ、金によるM線およびL線の観測により標記通り金を含有していることが判明した。また、カリウムおよび塩素によるピークもかなり強く観測されている他、イオウも検出されている。ここで検出されたイオウと塩素のピークから、その量関係は試料1および試料2の場合と比較して完全に逆転していることがわかる。
- 試料 4. 『銀液』と記されていた資料からは銀L線に帰属されるピークが観測されており、標記と一致する結果が得られた。図4に見られるように、試料3と同様カリウム、塩素、およびイオウが他成分として含まれていることが明らかとなった。イオウと塩素のピーク強度の関係は、試料3と同様に試料1、2とは逆転している。

上記分析結果にまとめたように、各薬品資料を保存していたガラス瓶に標記されている化合物名または溶液名が、その内容物と良く対応していることがここではじめて明らかとなり、またそれぞれ主たる成分の他にいくつかの元素も確認された。なお、『胆礬』は硫酸銅の漢名であり、⁹⁾以後本文では資料2. 硫酸銅を使用する。

硫酸銅資料2は、多量の結晶部分と少量の溶液から成ることは先に述べた。結晶部分については、これを少量の純水で溶かし出し各試料と同様な処理の後、タングステン管球による予備的な測定を行なったところ極めて強い銅のピークのみが観測されており、ほぼ純粋な硫酸銅と推定される。この硫酸銅資料はもともとは溶液であったものが、水の蒸散と共に濃縮され結晶部と溶液部に分離したと考えられる。この結晶部分に多量の母液が取り込まれていない限り、溶液部分に不純物が濃縮されているものと推察される。従って、結晶が溶液の量よりも大量であることを考慮すれば、マンガンやコバルトおよびカリウムの原液中での存在量は図2で予想される量よりも控えめに見積った方が妥当であろう。

金の水への可溶化は王水によってなされることが舎密開宗にも記述されている。¹⁰⁾ また遠西奇器述第二集の記述によれば、シアン化物として金の化合物を得る方法がかなり詳しく説明されており、また実際に合成実験を行なったと思われる部分も含まれている。¹¹⁾ 金が検出された資料3は他にカリウムと塩素を含み、さらに溶液のpHが10.0であることから主成分としてクロロ金酸のカリウム塩や、金のシアン化物のカリウム塩などが推定される。一方、銀を含む資料4からもカリウムと塩素が検出されている。塩化銀の水に対する溶解度は著しく小さいため、塩化物イオンの存在下では遊離の銀イ

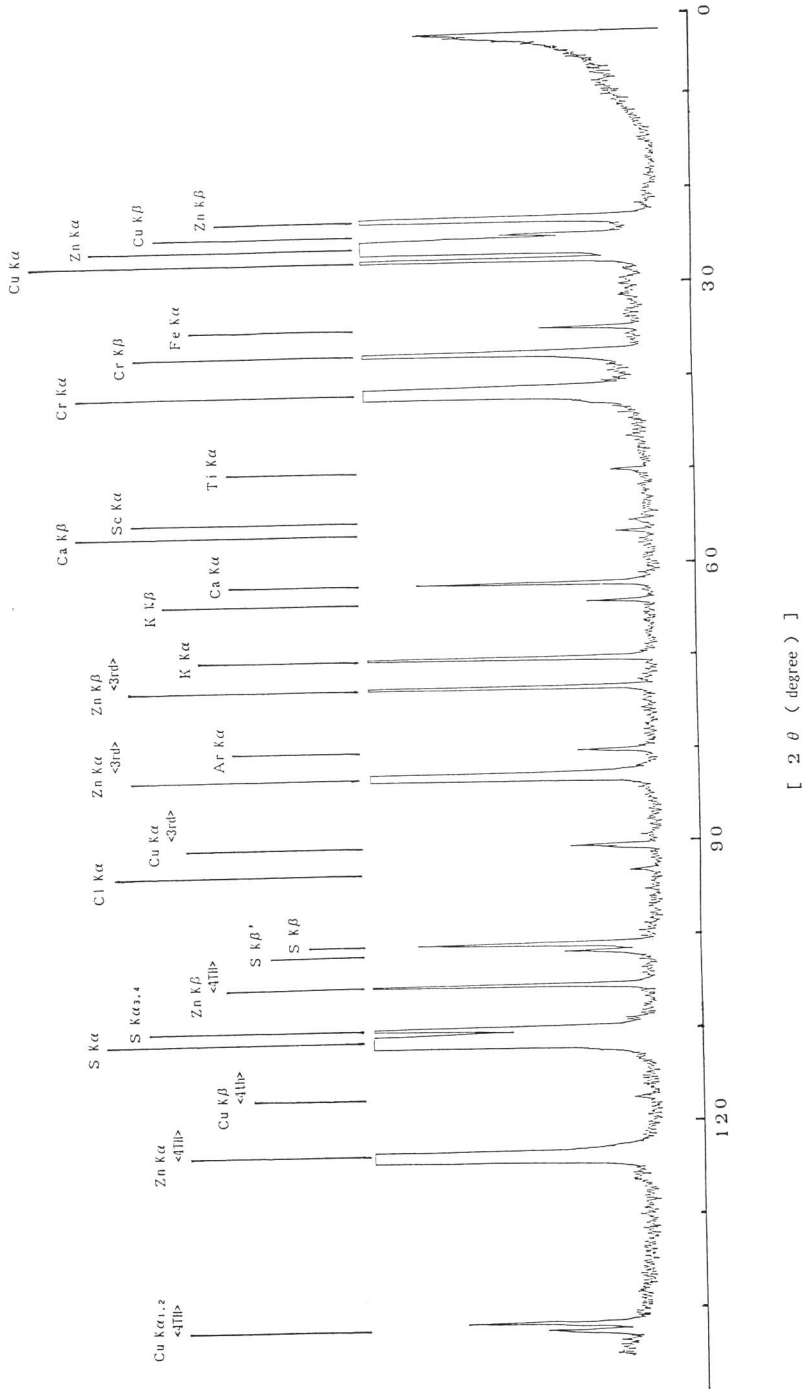


図1 試料1 (硫酸重垢) の蛍光 X 線スペクトルと帰属, $\langle \quad \rangle$ 内は次数, 無記入は 1 次線を示す.

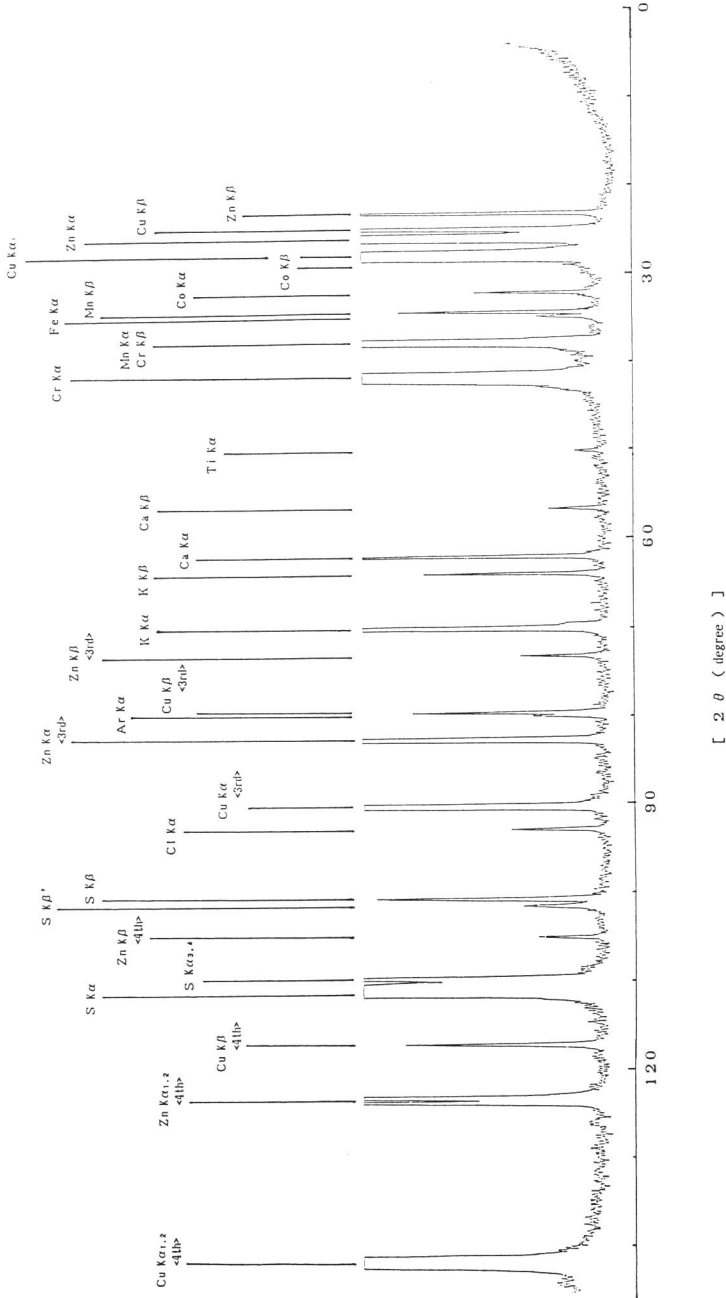


図 2 試料 2 (硫酸銅) の蛍光 X 線スペクトルと帰属, < > 内は次数, 無記入は I 次線を示す。

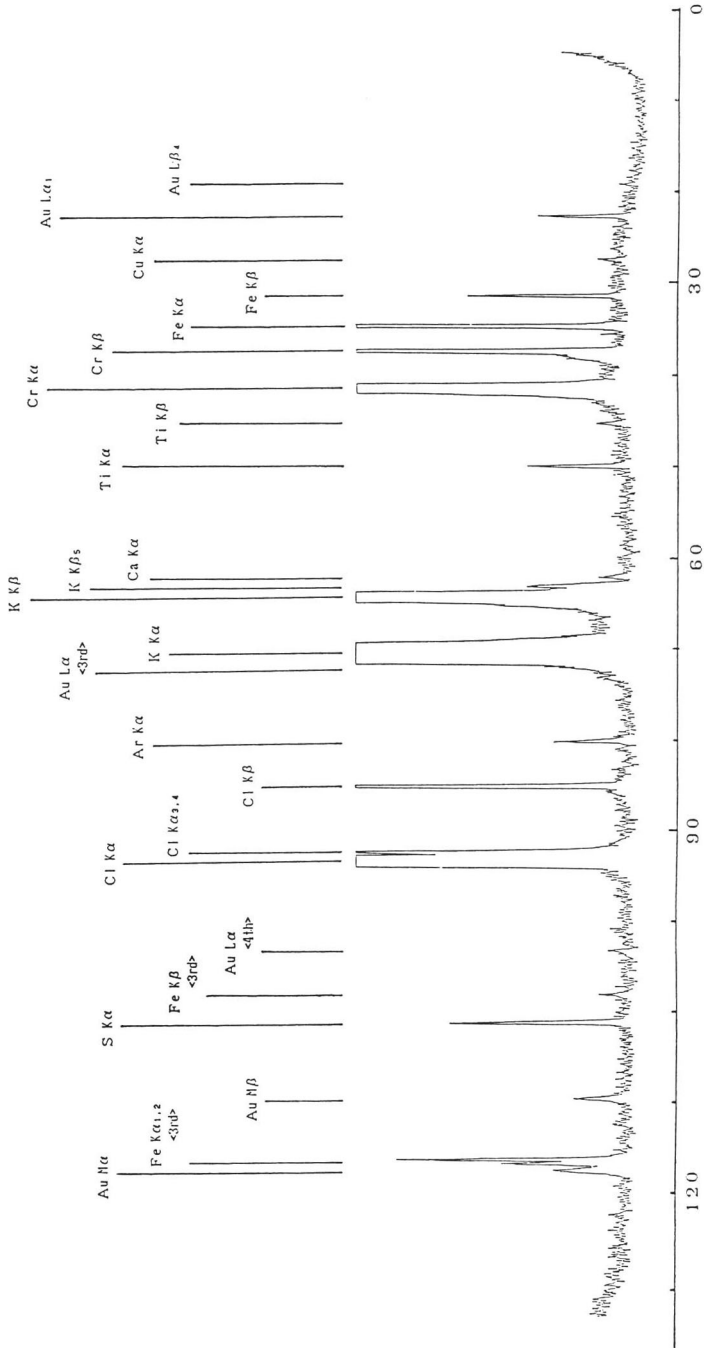
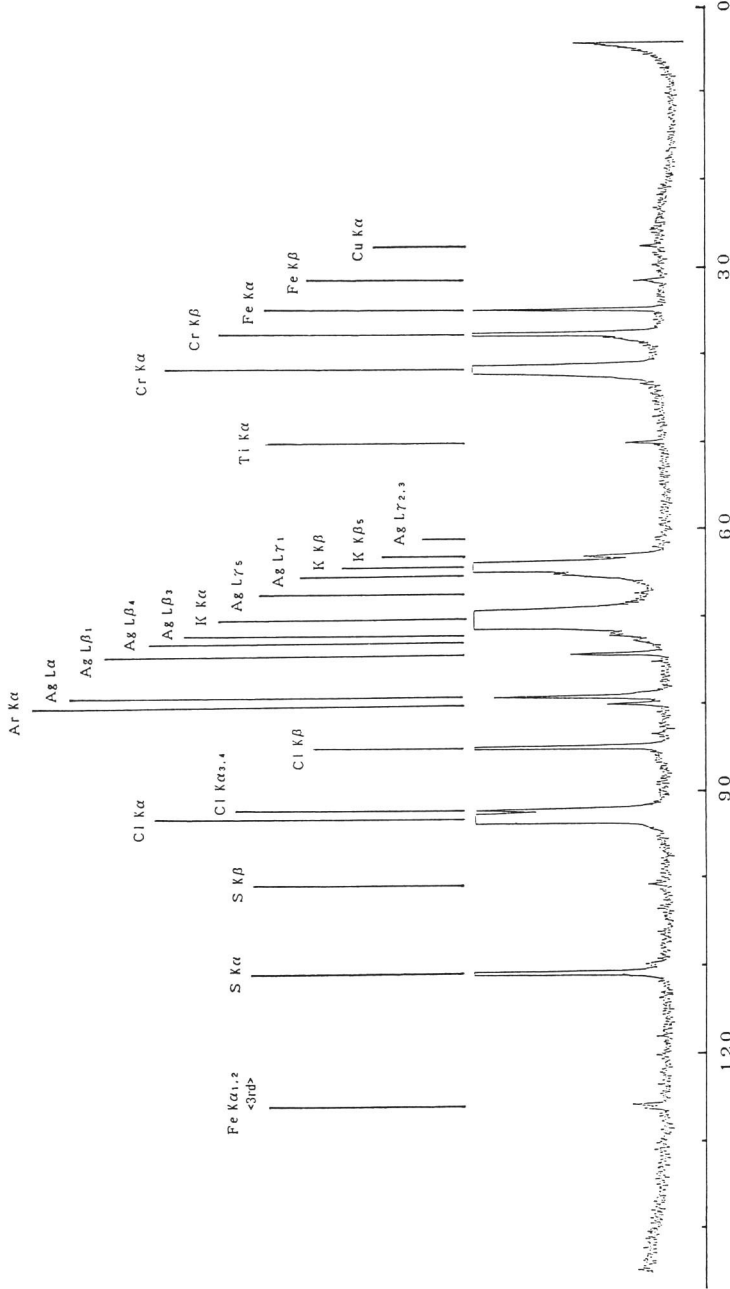


図3 試料3 (金液) の蛍光 X 線スペクトルと帰属, < > 内は次数, 無記入は 1 次線を示す。
[2θ (degree)]



[2 θ (degree)]

図 4 試料 4 (銀液) の蛍光 X 線スペクトルと帰属、< > 内は次数，無記入は 1 次線を示す。

オンがこの資料のように多量に溶液中に溶け込むことは不可能である。しかし、この資料の溶液には塩化銀をはじめ、他の沈殿物は全く観察されなかった。従って、この銀溶液は、銀イオンをアンモニアやシアノイオンで錯化した化合物を含んだものと考えられる。

このように今回の分析により資料 3, 4 が実際に金および銀の化合物であることが判明した。現在のところ金および銀のイオンと結合している配位子は不明であるが、日本で合成した現存する配位化合物(錯塩)として最も古い資料のひとつと考えられ、注目すべき結果であろう。

5. 4 種の資料と電池との関係について

河辺浩氏による報告に見られるように、付随して保存されている電池装置は筒状に加工した銅板と亜鉛板を電極としている。⁸⁾ 現在ダニエル型電池は、金属 M1 と金属 M2 の電極板を、それぞれ M1, M2 の金属塩溶液に浸して、両電解液を素焼き隔壁板などで分離したものと一般に定義されている。¹²⁾ 異なる 2 種類の金属と硫酸のみを電解液とするボルタの電池は、陽極上での減極作用が著しく、ダニエル電池はこれを改良して陽極側の電解液として電極に対応する金属塩を用いるものである。J. F. Daniell によって 1836 年発明されたこの型の電池は、陽極銅板を硫酸銅溶液に浸し、陰極亜鉛板側は希硫酸を電解液としている。⁴⁾ 今回の資料 2. 硫酸銅は現存する電極である銅の塩に対応することから、現存する 2 つの電極板と硫酸銅および硫酸を組み合わせて使うことにより典型的なダニエル電池を製作することができる。この電池の生成に伴って起こるイオン反応式は



であり、陰極板の亜鉛が溶出して硫酸亜鉛を生成する。資料 1 の硫酸亜鉛はこのような電池反応によって生成したものと推定され、これら保存されている装置を実際に使用して通電したことの強い証拠となり得る。今後、電極板そのものを分析してその純度が明確になれば、硫酸亜鉛に含まれていた不純物が電極の亜鉛に由来するものか、または回収時の操作などで混入したものなのかが明らかとなるであろう。

電池は、徳川斉昭が没する 1860 年以前にも上述のように地雷や電信機の電源として使われている。またこれらに使用された電池の種類は、古文書等により今回の資料と同様ダニエル電池であると言われている。前出の遠西奇器述にはその名称は述べられていないが、いわゆるダニエル電池の製法が記されており、当時ダニエル電池を利用した実験について十分な知識を持っていたことがわかる。¹³⁾ 今回の分析によって硫酸亜鉛、硫酸銅が確認されたことにより従来の推定が裏付けられたと言えよう。

遠西奇器述のダニエル電池記述の部分には、この電池を使った電気メッキの方法についてもかなり詳しく述べられている。そこには金および銀メッキを行なう際には金液および銀液を使うことが記されており金液については、その製法も詳しく紹介されている。遠西奇器述の口述者、川本幸民は薩摩藩に関係しており、徳川斉昭は薩摩藩島津公や佐久間象山から電池やメッキ法を学んだとされている。これらのことから、資料 3 および 4 の金液や銀液を使ってメッキを試みたことは想像に難くない。しかし、今回の分析結果だけからでは、これら 2 種の溶液を使用して金または銀メッキを行なったという直接の証拠は見い出せない。従って、これら 2 種の資料をメッキ用溶液として使ったという点に関しては、これらの資料が上記電池資料と伴に保存されてきたことと、当時既にその技術が獲得されていたという歴史的事実が重要であると現時点では結論せざるを得ない。

6. おわりに

今回の金属元素を中心とした分析結果は、いくつかの重要な結論を与えている。まず、薬品が保存

されているガラス瓶に標記されていた化合物名が内容物に対応していること。硫酸亜鉛、硫酸銅が確認されたことにより、電池装置はダニエル電池の型であること。またメッキに使用されたとする金液および銀液は、溶液中に対応する金属錯体を含んでおり、日本で合成された現存する最も古い資料と見做されることなどである。

今回主に金属元素の同定に利用した蛍光X線分析法は、¹⁴⁾ 迅速かつ資料を非破壊的に分析することに優れている。また試料がX線に晒される部分も比較的広いので、今回の資料1のように不均一な混合系にも有力な手法である。しかし、その定量性は試料の調製や共存成分の影響を強く受けるため、少なくとも図1～図4から各元素の量関係を議論することはあまり意味を持たない。さらに軽元素の情報は得られないのが普通である。今後使用した試料を回収して各元素の定量や未確認の元素を特定し、電極やこれら資料についての知見を集積することにより、当時の薬品製造技術のレベルや金属の産出地に関する情報も得られる可能性があり大変興味深い。

7. 謝 辞

本研究を行なうにあたり貴重な資料を提供していただいた通信博物館に感謝いたします。また、有益な議論をいただきました日本鉱業会葉賀七三男調査役、国立科学博物館青木国夫工学研究部長および文献調査に御助言いただきました同館中川徹主任研究官にお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 大人名事典, 1957年, 第3巻, pp. 414-415, 平凡社.
- 2) 安田徳太郎訳, 1978年, 『ダンネマン大自然科学史 7』, 182-189, 三省堂.
- 3) 榊原聖文, 1978年, 『わが国初期の電信機の絵巻について』, Bull. Natl. Sci. Mus., Ser. E, pp. 31-45.
- 4) 前掲 2) および J. F. Daniell, 1836, X. On Voltaic Combinations, Phil. Trans. 126, pp. 107-124.
- 5) 長濱重磨, 1943年, 『えれきてる物語』, 第24章「諸侯とえれきてる」, pp. 137-154, 河出書房.
- 6) 葉賀七三男, 1978年, 『蓄電池の国産について』金属博物館紀要, 第3号, pp. 24-32.
- 7) 日本学士院明治前日本科学史刊行会編, 1964年, 『明治前日本物理化学史』, pp. 281-430, 日本学術振興会.
- 8) 河辺 浩, 1975年, 報告書『徳川齊昭のガルハニ』, 湯浅電池(株)技術センターの協力で調査したもの.
- 9) 宇田川裕庵, 1837年(天保8年), 『舎密開宗』: 舎密開宗, 復刻と現代語訳・注, 校注 田中実, pp. 382, 講談社.
- 10) 前掲 9), pp. 251-256.
- 11) 川本幸民, 1859年(安政6年), 『遠西奇器述』: 江戸科学古典叢書 11「エレキテル全書/遠西奇器述/阿蘭陀始制エレキテル究理原/和蘭奇器」, pp. 221-303 同解説, 菊池俊彦, 恒和出版.
- 12) 理化学辞典, 1971年, pp. 791, 岩波書店.
- 13) 前掲 11), pp. 238-239.
- 14) R. Jenkins and J. L. de Vries, 1970. Practical X-ray Spectrometry, Chapter 1, and 7-9, N. V. Phillips' Gloeilampenfabrieken (English Ed.). および R. Jenkins, 1974. An Introduction to X-ray Spectrometry, Chapter 1, 2, and 5-7, Heyden & Son Ltd.

