



化学遺産の第4回認定 1

認定化学遺産 第018号

小川正孝のニッポニウム研究について

吉原賢二 Kenji YOSHIHARA

小川正孝 (1865 ~ 1930) は東京帝国大学の第1回卒業生で、日本化学界の先達のひとり、東北帝国大学理科大学長、同総長を務め、研究第一主義を身をもって示した人である。

はじめに

周期表は科学技術の基本データとして重要なものであることはだれしもが認めるところである。現在元素の周期表の中に日本人の発見した元素はない。理化学研究所で最近 113 番元素を造り出して米国のグループと競争しているが、まだどちらに軍配が上がるか決まっていない。しかし、今から約百年前、1909年のローリングの周期表にニッポニウムが載っており、元素記号は Np となっていた。それは小川正孝がロンドン大学に留学し、ウィリアム・ラムジーの指導のもとに発見したものであった。残念なことにニッポニウムは後に周期表から落とされ、幻の元素と扱われてしまった。

なぜそのようなことになってしまったのか、調べてみるとそれは本当に惜しい、あと一歩及ばなかった物語であった¹⁾。発見は成功していたが、発見したものを周期表のどの位置に置くかということでわずかにずれていたということであった。

小川の留学と新元素発見

小川正孝 (写真1) は1904 (明治37) 年に英国ロンドン大学のウィリアム・ラムジー (1904年ノーベ

よしはら・けんじ

東北大学 名誉教授

〔経歴〕 1953年東北大学理学部化学教室 (旧制) 卒業。通商産業省電気試験所、日本原子力研究所を経て68年東北大学理学部化学科助教授、82年同教授、93年定年退職。この間73年西ドイツ・カールスルーエ原子核研究センター客員教授。〔専門〕 放射化学・化学史。〔趣味〕 日本エッセイスト・クラブ会員として文章書き、音楽鑑賞。

E-mail: kenji-yoshihara@i-next.ne.jp



写真1 小川正孝 (1865-1930) (東北大学史料館蔵)

ル化学賞受賞)のもとに留学した。ラムジーから与えられた研究テーマは当時セイロン島 (現スリランカ) から発見された新鉱物のトリアナイト中の新元素の発見であった。幼少期から苦勞した小川はだれにも負けない努力家であった。そして東京帝国大学で英人教師ダイヴァースに鍛えられた優れた分析技術の持ち主であった。ロンドン大学でも彼は熱心に研究し、その腕前はラムジーの認めるところとなった。1904年暮れごろには早くも新元素と思われるものを見つけた。当時は日露戦争のさなかで、日英同盟が結ばれていたから、ラムジーは日本を応援し、旅順の陥落と小川の新元素発見とどちらが早いかなどと言って小川に激励していたという。1905年初めごろにラムジーがドイツのオストワルトに書いた手紙の中で、ラムジーは小川が新元素を発見し、それはインジウムに似ていて原子量 150 くらいのものとしている。小川は慎重であり、

十分に検討するまで発表を控えるとしてなお研究を続けた。ラムジーは小川の最初の留学期間の2年をさらに延長するように尽力してくれ、小川は半年間滞在を延ばして研究を続行した。ラムジーは親切にもこの元素にニッポニウムという日本にちなんだ名をつけることを奨めたのである。

新元素ニッポニウム発表

1906(明治39)年に帰国後も小川は熱心に研究を続けた。幸運にも日本産輝水鉛鉱(モリブデナイト)の中からも光学的に同じ成分が検出された。その性質も検討して間違いなく新元素であることを確かめた。残る問題は周期表の位置であった。新元素であることを公表するためには原子量を決め、周期表のどこに入るかを定める必要がある。しかし、新元素が微量で精製が困難であったため、それは難しい仕事であった。彼は苦心の末に実験的に化学当量として50を得、原子価2として

$$\text{等量} \times \text{原子価} = \text{原子量}$$

により原子量100を得た。これはモリブデンとルテニウムとの間の空席(43番元素に当たる)に当てはまる。原子価を2としたのはラムジーの強い勧めによったのだが、本当はもっと検討する余地があった。現代化学の知識では43番元素の2価の状態は不安定だからである。これが後で問題になる。

ニッポニウム暗転

小川はラムジーと相談の上、1908(明治41)年に英国の化学雑誌Chemical Newsに新元素ニッポニウム発見を報告した²⁾。それは大きな反響を呼び起こし、ヨーロッパではラムジーの支持のもとに受け入れられた。日本では日露戦争の勝利後のことで国家的な朗報として国威発揚のニュースと受け止められた。小川はそれにより東京化学会の第1回桜井褒賞(メダルは化学遺産になり現在日本化学会蔵)を受賞し、理学博士になった。

小川は1911(明治44)年に新設の東北帝国大学理科大学教授・理科大学長になった。ここで彼は若手の化学者たちに追試実験をやらしてもらった。しかし、彼

らは腕が未熟なのと試料中のニッポニウム含量がごく微量のためにこれを検出できなかった。小川はひとりでコツコツと実験を続けていた。原子量の問題が彼に重くのしかかり、もしかしたら周期表位置の訂正が必要かもしれないと考えていたふしがある。ただニッポニウムが新元素であることは確信していた。

しかし、ニッポニウムの続報が出ないので、その発見は次第に疑問視されるに至り、ローリングの改訂周期表もニッポニウムを載せなかった。

原子量の大きさ順に並べ、周期性を見いだす、そのことによってメンデレーエフの周期表は成り立っているが、これは物理的意味において弱点がある。1913(大正2)年にモーズリーは特性X線を研究し、原子番号の概念を提出し、原子番号順に元素を並べて、周期表の意味をはっきりさせた。すなわち特性X線を測ることで原子番号が決まり、原子量を精密に測らなくても周期表の位置が決まることになったのである。小川はこの方法に関心を持ち、ニッポニウム試料をX線で測りたいと卒業生に明言している。ただし当時日本には化学者がX線を測定できるような器械はなく、小川は空しく時を過ごした。

そのうちにヨーロッパではX線を元素の同定に応用する技術が発展した。1925(大正14)年にはドイツのノダックらがX線を用い、種々の鉱物から43番元素と75番元素を発見したと報告した。43番元素は確認されず、75番元素はその後モリブデナイトの中から目に見える量がとれて確定し、レニウムと命名された。

43番元素は1937(昭和12)年にイタリアのセグレらによって、サイクロトロン照射されたモリブデンの中から発見された。これは放射性で、特殊な場合を除き自然界に存在しない。したがって43番元素と考えられた小川のニッポニウムは全くの間違いであるとされた。

ニッポニウムは何だったのか?

しかし、小川が生涯かけて研究したニッポニウムが何の根拠もない幻とはおかしな話である。ラムジーがあればほど支持した新元素ニッポニウムの仕事を全否定

するとは、ラムジーをも巻き込んで恥辱になってしまうのではないかと。私の胸に芽生えた疑問は、小川の論文の精査を通じてますます広がり、そしてニッポニウムは43番元素ではなく、75番元素であったという結論に達したのである。つまり小川の実験は大筋で正しいが、原子価の決め方がまずかったので、原子量を過小評価したのである。ニッポニウムが43番元素ではなく75番元素レニウムだったかもしれないという見解は、以前ゴルトシュミットも示唆していたが、はっきりした根拠は与えられていなかった。私は原子価の問題が小川の間違いのもとであると考え、原子量を再計算した。現代化学の知識によれば小川の条件でニッポニウム=レニウムは2価ではなく6価で酸素を含んでいる。こうして計算すればニッポニウムの原子量はレニウムの原子量に一致するのである。ニッポニウムとレニウムの比較を下表にまとめたが、光学スペクトルその他両者はよく一致する。

	ニッポニウム	レニウム
光学スペクトル	4,882 ± 10 Å	4,889 Å
原子量	185.2	186.2
存在	モリブデナイト中に多く存在	モリブデナイト中に多く存在

75番元素の確認

さらに小川正孝氏遺族が保管していた遺品があった。それはニッポニウムのX線スペクトルであった(写真2)。これは小川が助教授の青山新一に依頼して測定してもらったものである。数多くのピークに記号が付いているが、記号のない左側の2つのピークがレニウムの $L\beta_1$ と $L\beta_2$ のX線に当たることがわかった。この解析はかなり専門的な知識が必要なので従来見過ごされていたが、吉原が解説して国際会議に報告し反響が広がった。

この写真乾板こそニッポニウムが75番元素レニウムと同一であることの物証であった。今回化学遺産として認められた。

ニッポニウム研究の化学史的意義

ニッポニウムは小川が明治時代という日本の化学の

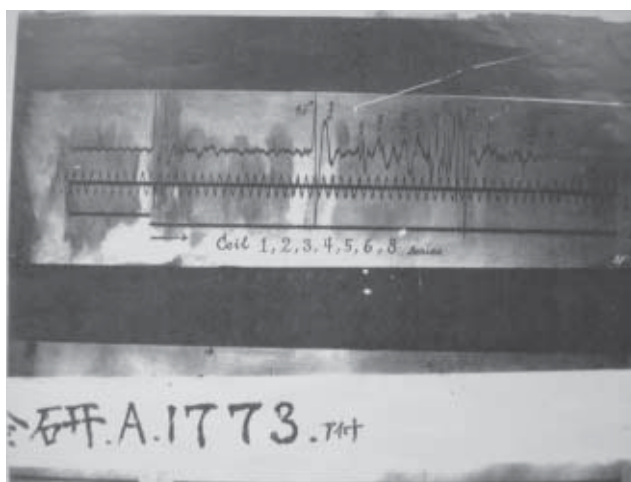


写真2 小川正孝氏遺族保管の写真乾板 (東北大学史料館蔵)

黎明期に元素発見という大仕事に挑戦した「しるし」である。小川は元素発見にほとんど成功し、ただ周期表の位置を1つ上にずらしてしまった。実質的な発見者であるが、公式的に認められることはなかった。小川の努力は日本の化学史上忘れてはならないものと思う。その意味で今回の化学遺産の認定は後輩化学者たちの奮起を促すもので、意義深い。

おわりに

小川の仕事は決していい加減なものではなく、一定の戦略をもって行われていた。小川はニッポニウムを43番元素としたが、同族の75番元素の可能性を捨てきれなかったようである。晩年イリドスミン(イリジウムとオスミウム含有)という北海道産の鉱物を分析して、その中にニッポニウムが含まれていないか検討していた。そのために大小2個の銀製ルツボが使われ(ニッポニウムは見つからなかったが)、今回化学遺産に認定された。イリドスミンはレニウムの隣の76番元素オスミウムと77番元素イリジウムを含む。原子番号の近い遷移元素は性質の類似のためお互いに混じりやすいのである。ここに目を付けた小川はニッポニウム探しの合理的戦略を持っていたといえる。

- 1) 吉原賢二, 化学者たちのセレンディピティー, 東北大学出版会 2006.
- 2) M. Ogawa, *Chem. News* 1908, 98, 249.