

小川正孝 新元素「ニッポニウム」の発見者

東京工業大学大学院助教授 梶 雅範・東北大学名誉教授 吉原賢二

1 日本人化学者によって発見された元素「ニッポニウム」

現在100余りを数える化学元素には、日本人の発見した元素はひとつもない。しかし、かつてニッポニウムという日本にちなむ名前をもつ元素が「存在」したことをご存じだろうか。その発見者の名前を小川正孝という。彼は、1904年2月から1906年8月までの2年半イギリスに留学して、希ガスの発見者として有名なロンドンのラムジー(William Ramsay, 1852-1916)のもとで研究した。小川は、1903年インドのセイロンで発見されて、その組成をめぐって論争がなされていたトリアニト(方トリウム石)をラムジーから渡されて、その分析研究に従事した。その過程で小川は、微量成分として含まれる新元素と思われる物質をとらえた。滞在中には物質を純粋に得ることはできなかったが、既知の元素のものとは異なる発光スペクトル線を示し、ラムジーの提案で日本にちなむ「ニッポニウム」と命名された。おりしも日露戦争の最中であり、イギリスでは、同盟国日本(1902年に日英同盟協約が調印されていた)に対して友好的な雰囲気があふれていたときであった。

2 小川正孝の生涯

小川正孝は、元治2年(1865)1月26日に、松山藩士江戸詰武士小川正弘の長男として江戸に生まれた。明治維新を迎えて一家は松山に引き上げた。父を早くに失って、母の手で苦労して育てられた。松山中学を卒業した後、いったん選にもれた旧松山藩主の奨学金を、非常に長い建白書を提出して獲得して上京したというエピソードが残っている。

明治14年(1881年)、大学予備門(第一高等学校の前身)に入学し、順調に進学して、明治19年に設立された帝国大学の理科大学化学科(帝国大学は理科大学、工科大学など分科大学の集合体だった)を明治22年(1889)に卒業して、その最初期の卒業生の一人となった。卒業後、化学科にいた外国人教師ダイヴァース(Edward Divers, 1837-1912)のもとで大学院生として研究した。ダイヴァースは、36歳で

来日し26年間も日本に滞在して、日本の多くの化学者を育てた。明治17年(1884)に実験中の事故で右眼の視力をほとんど失ったが、熱心な指導は変わらなかったという。

しかし、小川は、そのまま研究者としての道を歩まず、大学院に進んだ翌年、いったん静岡県尋常中学校教諭として静岡に赴任した。帝国大学を卒業した小川の給与は、当時の中学校長より高かったという。28歳で結婚し、31歳で中学校校長に推薦された。

小川はこのまま地方の名士で終わるよりも研究で名をなしたいと考え、職を辞して上京し、明治29年(1896)9月、帝国大学理科大学の無給の副手になって、ダイヴァースのもとで研究を再開した。私立中学校の教師として午前と夜に週20時間の講義をこなし、午後帝国大学で研究した。小川にとって、このころがもっとも苦しい時代だったといえよう。

ふたたび彼に運がめぐってきたのは、明治32年(1899)9月に、34歳で第一高等学校教授に任じられてからのことである。中学校とは違い一高には実験施設があった。しかし教育負担は重かった。そこで、彼は、講義など教育を月木に集め、金・土・日は終日研究することにした。こうした努力が報われて、39歳のときイギリスへの留学を命じられたのである。こうして、ロンドンに渡りラムジーのもとで研究し、「ニッポニウム」を発見する。

留学からの帰国後は、順風満帆であった。明治39年(1906)帰国すると、東京高等師範学校教授となり、明治44年(1911)には、新設の東北帝国大学理科大学教授に任じられ、仙台に赴任する。当時46歳で最年長だった小川は、すぐに理科大学の大学長に任じられた。さらに大正8年(1918)には、東北帝国大学第四代総長に選ばれた。それまでの三代がいずれも学外から迎えられたのに対して、最初の学内公選の総長であった。小川は、このまま63歳で退官するまで総長を務めた。

3 小川正孝のニッポニウム研究

ラムジーに新元素と認めてもらったとはいえ、2

年間の滞英中にはニッポニウムの研究は決定的なところまでは進むことはできなかった。トリアニトを購入して日本に持ち帰り、帰国後も研究を続けた。研究も当初は順調だった。明治41年(1908)に一応の結論が出た。沈殿、溶解、蒸発、抽出などの古典的な分析化学の操作を組み合わせ、何百回と部分分離を辛抱強く繰り返して、微量の新元素を追いつめ、最終的に、1キログラムのトリアニトから0.1ミリグラム・オーダーの新元素酸化物を得ることができた。その分析結果から原子量を約100として、周期表では当時まだ未発見で空所であったモリブデンとルテニウムの間に入るべき元素だとした。小川正孝は、ニッポニウムが、北海道産のタングステン鉱であるライン鉱や日本各地のモリブデニト(輝水鉛鉱)にも存在することを示した。小川は、この結果を2編の「新元素に関する予備的覚書(Preliminary Note on a New Element)」と題する短い論文にまとめて、帝大理科大学の欧文紀要に発表した(1908)。同論文は、同年のうちにイギリスの有名な化学者クルックス(William Crookes, 1832-1919)が編集する一般化学雑誌Chemical Newsに転載された。

小川正孝は、この研究で明治43年(1910)に理学博士を授与された。学位記には、「学術上貴重であるのみならず、また以て我国威を海外に宣揚する所以なり」と書かれていたという。東京化学会は、桜井褒賞という学会最高賞の第一回受賞者に小川正孝を選んだ。

しかし、ニッポニウムは他の研究者により確認が得られず、信頼性はしだいに揺らいでいった。微量にしか存在しないニッポニウムは、古典的な分析手法で分離できるとしても、小川ほどの忍耐力と分析テクニックがあつてはじめてなせるものであった。そのため、弟子は誰一人として分離に成功せず、結局、総長という重職にあつても、総長室の隣に設けた個人実験室でこつこつと一人で実験を続けざるを得なかった。

小川正孝が考えた周期表上の位置は、原子番号43番にあたり、1937年にイタリアのセグレ(E. Segrè, 1905-1989)が、天然には存在しないはずの人工放射性元素として発見した(テクネチウムと命名されたのは戦後のことである)。この事実から、ニッポニウムは長く「幻の元素」と見なされてきた。ところが、最近、筆者の一人、小川と同じ東北大学の

吉原賢二(現在名誉教授)によって、ニッポニウムが周期表上でテクネチウムの一段下の原子番号75番のレニウムであったことが説得的に論じられている。1)レニウムの発光スペクトル(488.9nm)とニッポニウムの発光スペクトル(488.2nm)の一致、2)レニウムの化合物の性質とニッポニウムの化合物の性質の類似、3)小川も分析したモリブデニト(輝水鉛鉱)がレニウムを比較的多く含むこと、4)ニッポニウムの原子量の計算で用いた塩化物の式がMCl₂でなく、実際のレニウムのMOC₂として再計算すると、レニウムの原子量186.2に近い185.2になることがその根拠である。

このようにニッポニウムは決して「幻の元素」ではなかった。ただ、レニウムは、1925年にドイツのノダック(W. K. F. Noddack, 1893-1960)のちに妻になったIda Tackeとともに研究)ら、コロンブ石(columbite、鉄とマンガンの鉱物)から特性X線分析によって発見してしまっていた。第5節で著者の一人の吉原が詳しく述べるように、デンマーク・コペンハーゲンに留学していた東京帝大の木村健二郎(1896-1988)が購入して持ち帰ったX線分光分析装置を使って、小川正孝のニッポニウムの金属を分析したという。1930年春のことだ。ニッポニウムは、「非常にきれいなレニウムであったという。小川にとって非常なショックだったろう。大学を退いても大学内の実験室で実験を続けていた小川は、同年7月3日、実験中に倒れ大学病院に入院、11日に帰らぬ人となった。享年65歳。壮絶な死であった。

4 ニッポニウム研究その後

小川正孝には五男五女が生まれ、うち四男四女が成人した。四人の息子たちは、みなともに大学に職を得て学者になっている。長男と次男が正孝と同じく化学を専攻した。ただ、長男の新太郎は若くして視力を失い化学研究は続けられなかった。次男の英次郎は、父の在職中に東北帝国大学の化学教室を卒業し、九州帝国大学に勤めた。白金族元素の研究で学位をとったが、九州に移ってから父のニッポニウムの探索を精力的に行った。しかし、その半ば40歳で急逝してしまう。そのため、親子二代にわたる研究は挫折した。なんととも運に恵まれなかった。英次郎の研究を詳しく検討した筆者の一人、吉原は、

レニウムの光学スペクトルが発表された1931年以降に、英次郎はニッポニウムがレニウムであることに気づいていたのではと推測している。

小川正孝は、日本で組織的な化学教育をうけて化学者となった最初の世代に属する。彼は、当時の古典的な分析化学の技法を完全に身につけ、そのおかげでイギリスで新元素に巡り会う幸運に恵まれた。留学後は、母国での経歴にも恵まれた。しかし、なんとといっても当時、科学研究の辺境にあった日本の研究施設は貧しく、20世紀になって始まったフランスコと試験管中心の実験室への各種分光分析器をはじめとする機器の導入では、最先端から後れざるを得なかった。さらに小川は、あくまでも一人で実験をして、現在のような集団的なプロジェクト方式の研究はまったく考えていない。結果的に、最初の予備的な2編の英文論文以外には、ニッポニウムに関する論文は、小川のもとからはまったく発表されることはなかった。

小川正孝(写真1)の生涯と業績は、日本の化学者の第1世代の到達点と限界とを表しているように思う。



写真1 小川正孝肖像画
(東北大学史料館蔵)

5 ついに発見された物証

思い残る遺品写真乾板

小川正孝の発見したニッポニウムが新元素であり、現在のレニウムであったことは、彼の2編の論文によって明らかであるが、論文だけではなく、物証によって科学的に立証できればなおよい。しかしこれは難問であった。

小川正孝の論文をくわしく調べてみると、原子価の問題でやや迷っているところが見られる。この原子価の決め方で原子量が違ってくることが、彼の方法論上の弱点であった。

したがって、彼の論文発表(1908)後、原子価によらずに原子番号Zを特性X線の波長によって決めるモーズリー(H. G. J. Moseley, 1887-1915)の方法(1913)は、元素発見史上画期的なことであった。

それを知る小川正孝は、1919年東北大学総長就任時に、自分を訪ねてきた卒業生の蒔田宗次にニッポニウムの金属塊を示した。彼は、「新元素はこの内にある。X線検索へと進めるつもりである」と言

った。X線検索とはモーズリーの方法のことを指している。

小川正孝がそう発言した当時、日本には化学者が使えるようなX線の装置はなかった。X線装置を持っている物理学者はいたかもしれないが、とても話ののってもらえる状態ではなかった。

外国でもオランダのコスター(コスター・クロニツヒの遷移で知られる物理学者)がデンマークのコペンハーゲンのニールス・ボーア(N. Bohr 1885-1962, 1922年ノーベル物理学賞)の研究所に行き、そこにいたハンガリー人の化学者ヘヴェシー(G. Hevesy 1885-1966, 1943年ノーベル化学賞)と共同で原子番号72のハフニウムを発見したのが1922年で、これに使った装置がX線分光器であった。コスターが主になって作った装置で、彼は前年スウェーデンのシーグバーン(K. M. G. Siegbahn 1886-1978, 1924年ノーベル物理学賞)のところで技術を学んだという。この装置はかなり大きく、高真空を必要とするので、日本では作れるようなしろものではなかった。

小川は自分の試料を結局、X線分光にかけることができたが、それは遅れに遅れ、ようやく1930年のことだった。もしもっと早く小川がニッポニウムの試料をこの装置で測定できたら、当然ニッポニウムは原子番号43ではなく、75に訂正し、周期表上の位置を一つ下にずらしたであろう。ドイツのノダックらがレニウムを発見する1925年以前であれば訂正は間に合った。彼の論文はいずれも、Preliminary Note on a New Element」となっており予備的覚書なので、訂正の余地を残したものであった。

筆者の一人、吉原は小川家遺族のもとに残されていた小川正孝の遺品の中から、幸運にもニッポニウムのX線写真乾板を発見することができ、しかもこれを科学的に合理的に解釈することに成功した(2003)。小川正孝の死後73年、彼のロンドン留学の年からほぼ100年のことであった。X線スペクトル写真の解釈による化学史の解明ということで、きわめて珍しく、朝日新聞(2003.3.14-15)にも紹介され、2003年秋の国際会議に招待され発表して反響は大きかった。その要点を述べておく。

写真乾板は古ぼけたガラス製、縦8.1cm、横10.6cm、厚さ1mm、説明文はなく、記号と文字がスペクトルに付いている(写真2参照)。金研1773附と

あるので、東北大金研の装置でとったものとわかる。

他の記録から、小川正孝は晩年(1930)、助教授の青山新一(1882-1959)に、東北大金研に購入したシーグバーン型X線分光器で、自分の試料の測定を頼んでいたことがわかっている。この装置は青山がコペンハーゲン留学当時、木村健二郎(東大)や仁科芳雄(1890-1951 理研)とX線分光の仕事をやった(1927)ときのもと同様なもので、木村も相前後して同型装置を東大に購入した。

写真乾板はまさに小川が青山に試料の測定をやってもらった、そのものであった。

X線スペクトルの解釈は簡単ではなかったが、次のようにして成功した。スペクトルの右と左の2つの部分に分け、右の部分は周期表上43番元素をねらったものと考えた。詳細は文献(3)を参照されたいが、測定スペクトルは下の標準を加えたときのスペクトルの合成パターンと全体の傾向がほぼ類似したものとなる(図1)。このスペクトルはトリウムとウランを含むもので、ウランのL_cX線のすぐ近くに43番元素のK_bX線が見えないのは、43番元素の不存在を示す。

また左の半分については、図2のように左端の上の2つのピークがレニウムのL_{b1}とL_{b2}に相当し、さらにL_cにも該当するものがある。

このようにして、43番元素は試料中に存在せず、75番元素レニウムがあることがわかった。小川のニッポニウムはレニウムであった。

実は、小川は東大の木村にもニッポニウムの鑑定を依頼していた。その結果もレニウムと出た。そのことをのちに木村は親友に語っていた。

測定後間もなく、小川は亡くなり(1930年7月)、青山も木村もこの測定結果を公表しなかった。以後、ニッポニウムは幻のように扱われたが、その実態はレニウムであった。それは1908年当時の新元素であった。

小川正孝はまことに惜しいことをしたものである。遺品の中にこの写真乾板が残ったが、それは彼の残念な思いがこもっているとしか思えない。日本もニッポニウムという元素名を失ったのは惜しい。しかし、小川は先駆者として、実質的にレニウムを発見していたことを高く評価すべきであろう。

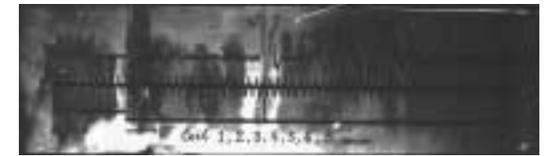


写真2 小川正孝の遺品中から発見されたX線スペクトル

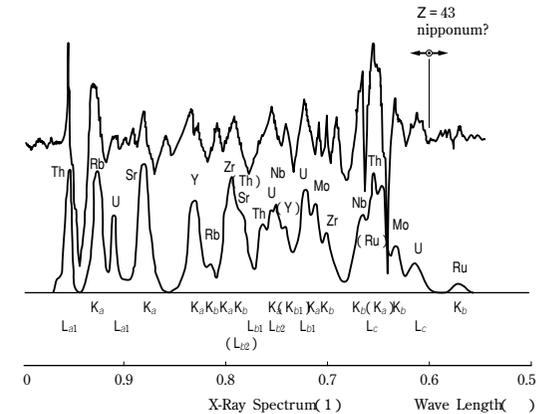


図1 写真2のX線スペクトル右側

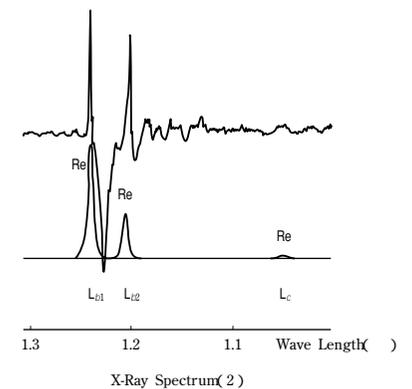


図2 写真2のX線スペクトル左側

参考文献

- 1 吉原賢二「小川正孝の栄光と挫折」『化学史研究』vol.24(1997) 295-305.
- 2 吉原賢二・中井泉・寺田靖子・梶 雅範「小川正孝・英次郎父子のニッポニウム研究」『化学史研究』vol.29(2002) 209-221.
- 3 吉原賢二「小川正孝とその弟子たち 白金族元素とX線分光」『化学史研究』vol.30(2003) 69-83.
- 4 梶 雅範「小川正孝 「ニッポニウム」の発見者」『科学技術ジャーナル』, 第9巻第9号(通巻102号) 2000) 30-31.
- 5 Masanori Kaji, "Ogawa's Discovery of a New Chemical Element "Nipponium": The Emergence of Modern Chemistry Research in Japan and Its Social Background," *Historical Scientiarum*, 12(3)(2003) 215-218.