

最後の安定元素「レニウム」と幻の「ニッポニウム」との関係



小川正孝(大正2年(1913)頃)、東北帝国大学第4代総長(小川正孝は1905年明治末期、英国留学中にセイロン島の鉱石から未知元素を分離し、当時、周期律表の2つの空欄のうち、原子番号43元素と同定し「**Np (ニッポニウム)**」と命名したが、数年後、それはもう一つの空欄「原子番号75」の「**Re (レニウム)**」であることがわかった。その後、原子番号43は放射性元素**Tc (テクチニウム)**であったので、小川正孝先生の分離した元素は**最後の安定元素「Re (レニウム)**」であったことになる。間違ってしまった原因は・・・

伊藤 攻

(元 東北大学 多元物質研究所) 2016年10月

周期律表(短周期)ー20世紀初頭、小川先生が英国留学中の頃

族 周期	A I B	A II B	A III B	A IV B	A V B	A VI B	A VII B	VIII	O
1	1 H								2 He
2	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F		10 Ne
3	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl		18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe 27 Co 28 Ni	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru 45 Rh 46 Pd	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57-71 ランタノイド	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os 77 Ir 78 Pt	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89-103 アクチノイド						

ランタノイド (57~71)	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
アクチノイド (89~103)	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

□は未発見

メンデレーフが1870年に提案した周期律(VIIB族の5周目と6周目の2つの空欄□が未発見であった。

ランタノイドやアクチノイドの元素の多くは20世紀中期以降に入ってから発見されたが、それらの多くは放射性崩壊元素で、天然に存在する最後の安定元素が2つの空欄□のうちの一つであった。結果的に、小川正孝先生はこの最後の安定元素を発見していたことになる。

1905年明治末期(日露戦争)頃、英国留学中に小川正孝先生は当時のセイロン島の鉱石1kgから分離した0.1mg未知元素を化学分析(酸化したり還元したりして)によって、未知元素の原子量を100と推量し、原子番号43の当時未知の新元素とした(上記の周期律参照)。留学先のラムゼー先生と相談し、この新元素の名称をNp(ニッポニウム)とした。帰国後、小川正孝先生は東北帝国大学教授となり、1910年頃の「東北大学紀要」に研究成果の一部を英文で発表した。その以降、英国の化学の「一般化学」書籍の最新周期表に原子番号43 Npが掲載されるようになった。

その後、小川先生は東北大学の学長となり、学長室の隣に実験室を作って、暇をみて自分でさらに実験を続けた。東北大学金属材料研究所で当時の最新の「X線分光装置」を購入したので、1930年に小川先生が精製した試料を測定したら、原子番号43のピークは観測されなかった。代わりに、原子番号75に相当するピークが観測された。

一方、この少し前の1925年に、ドイツの科学者が原子番号75の元素を発見し、これをRe(レニウム:ライン川の意)と命名した。小川正孝先生がもう少し早く「X線分光装置」を測定して、小川先生の試料が周期律表の一段下の未知元素となり、それがNp(ニッポニウム)であったと訂正したら、Np(ニッポニウム)が正しい位置に納まったはずである。この数年間の差は当時としては本当に微少なタッチの差であった。しかも、原子番号43は放射性の不安定な元素で、当時の化学的手法では到底解明できない難しい元素で、後々、20世紀に入ってから人工的に合成され、Tc(テクチウム)となった。すなわち、小川先生が分離精製した新元素は最後の安定元素テクチウム(レニウム)であったことになる。

また、元素記号Npは現在は原子番号93のネプチニウムとして使用されているが、これは第2のニッポニウムと言われている。元素記号Npは正式には1940年の年末にヨーロッパの研究者によって確認されたが、同じ年に、理化学研究所の仁科芳雄博士によっても見出されていた。しかし、単離・精製が不十分で学術雑誌への報告が遅れていた。しかし、ヨーロッパの研究者は海王星ネプチューン(Neptune)と日本の仁科博士の研究を高く評価して、嘗ての小川先生の幻のNp(ニッポニウム)を連想するNp(ネプチニウム)を採用したといわれている。

このような事情があって、今回113番目の新元素を森田先生のグループは、少々発音しにくいニホニウム(Nh)を選んだものと推測される。Nhの寿命は2ミリ秒で、カメラのシャッタースピードと同程度と極めて不安定である。ちなみに、森田先生は予想第一位のジャポニウム(Jp)は「ジャップ」を連想するので除したようだ。

科学の扉

元素の周期表

新元素発見に向けて開発された「GARIBDI」=理化学研究所提供

新元素発見に挑む

ノーベル物理学賞 湯川秀樹氏
朝永振一郎氏

理化学研究所の線形加速器「TRILAC」=理研提供

仁科氏が開発した小サイクロロン = 仁科記念財団提供

連検が保管していたニホニウムの解析データと思われる乾板=東北大学史料館提供

理研森田チーム
森田浩介氏 1957~

113番元素を合成

2016年 発見が国際的に認め

さらなる新元素の発見、寿命の長い人工元素はあるのか

2022年7月 発表

1890~1951

仁科芳雄氏
日本の現代物理学の父

1937年 国内初の加速器

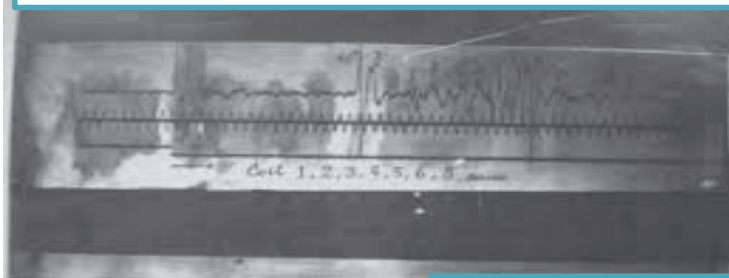
1865~1930

小川正孝氏
幻の新元素「ニッポニウム」の発見者

908年 天然鉱石から発見

年代

梶 雅範, 吉原賢二, 2003:
 「小川正孝 —新元素「ニッポニウム」の発見者」
 イエンスネット(数研出版) 19号 2-5からの引用

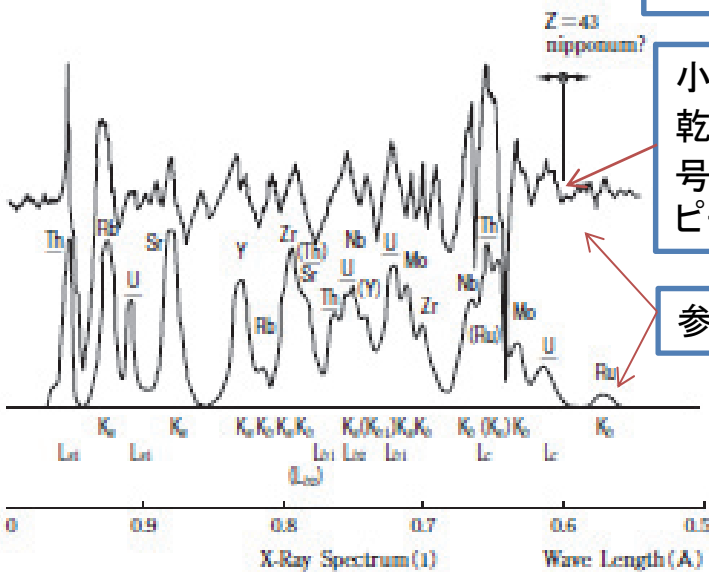


小川先生のご息も研究者であったので、資料を大切に保管していたらしい。X線スペクトルのガラス乾板も発見された。1930年測定との日付けもあり。吉原先生(東北大学名誉教授)

金研 A 1773. 1930

1930年金研で測定との日付けが入っている

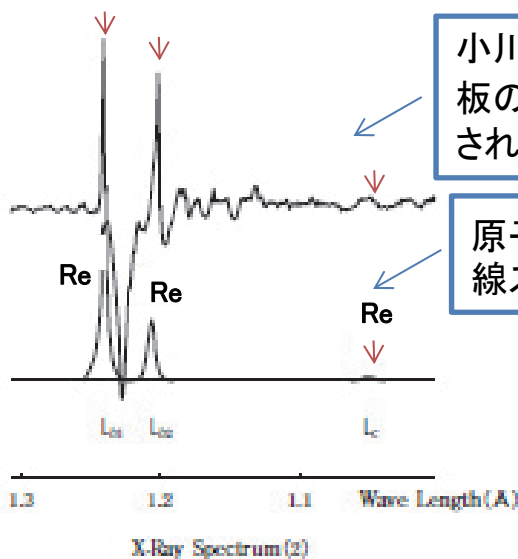
上のガラス乾板のX線スペクトルの解析結果



小川先生のサンプルのX線スペクトル(ガラス乾板の右半分) には、RuとUの間に原子番号(Z)43を予想したが、残念ながらそこにはピークは観測されなかった。

参照サンプルのX線スペクトル

図1 写真2のX線スペクトル右側



小川先生のサンプルのX線スペクトル(ガラス乾板の左半分); 原子番号75のReのピークが観測されている。

原子番号75のReを含む標準のサンプルのX線スペクトル

図2 写真2のX線スペクトル左側

Re豆知識

地殻内の存在量0.01ppm (白金と同程度)
 1グラム1000円 (白金は5500円)

Ni-Re超耐熱合金
 (ジェットエンジンの回転翼)

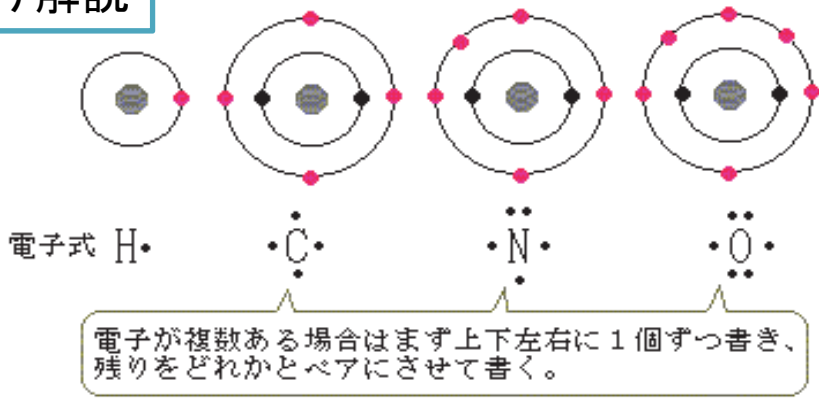
石油精製装置触媒、
 金属錯体光触媒など



最新の周期律表(長周期) 21世紀初頭 (名古屋プラネタリウム作成)

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18																							
1 H	原子番号																2 He	Ts	Nh				
3 Li	4 Be	2016年6月8日から5カ月間は パブリックレビューで 113Nh に異存が無ければ決定!														5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	テネシシ	ニホニウム
11 Na	12 Mg	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	Og	Mc		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	オガネソン	モスコビウム				
55 Cs	56 Ba	57~71 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn						
87 Fr	88 Ra	89~103 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og						
ランタノイド (57~71)		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu							
アクチノイド (89~103)		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr							

初心者向け解説



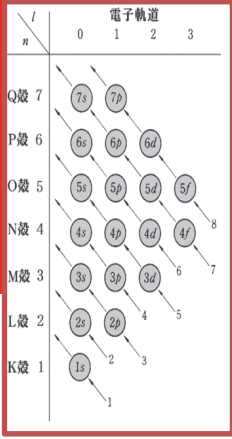
- 1) 短周期の場合: 最外殻の電子の数がs軌道2個、p軌道6個で合計8個で1~8までの族が決まる(ローマ数字I, II, III, IV, V, VI, VII, VIIIを使う習慣になっている。また、典型元素をA、遷移金属をBに分ける)。
- 2) 長周期の場合: 第3周期より下の周期でd電子(最大10個)が関与するので+10族を加える。(例えば14族のCは短周期の4族に対応していて、混乱が避けられている。短周期のVIIB族のReは長周期では7族。)
- 3) ランタノイドとアクチノイドでは最大14個の電子に入るf軌道が関与するので、欄外へ。

Period 1 18 Orbitals

1	1	2											13	14	15	16	17	2	1s
1	H																	He	
2	3	4											5	6	7	8	9	10	2s2p
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	3s3p
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	4s3d4p
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	5s4d5p
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	6s5d6p
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	7s6d7p
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og	
8	119	120	121	156	157	158	159	160	161	162	163	164	139	140	169	170	171	172	8s7d8p
8																			
9	165	166											167	168					9s9p

最新の周期表
 (①、②、③と少し順序が移動
 (電子軌道のエネルギーが右下
 図のように少々不規則のため)

最外殻の
 電子の種類
 と数が
 原子の性
 質を決め
 ている。



5fのエネルギーが
 6p、7sより
 安定で
 先に電子
 が入る。

①

③

②

6	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Hu	Er	Tm	Yb	Lu
7	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
8	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155

8	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	5g
---	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	----

シーボーグの拡張周期表 [編集]

1969年にアメリカの化学者グレン・シーボーグが提案した周期表である。第7周期までの法則に合わせて、素直にGブロックを配置した形をしている。

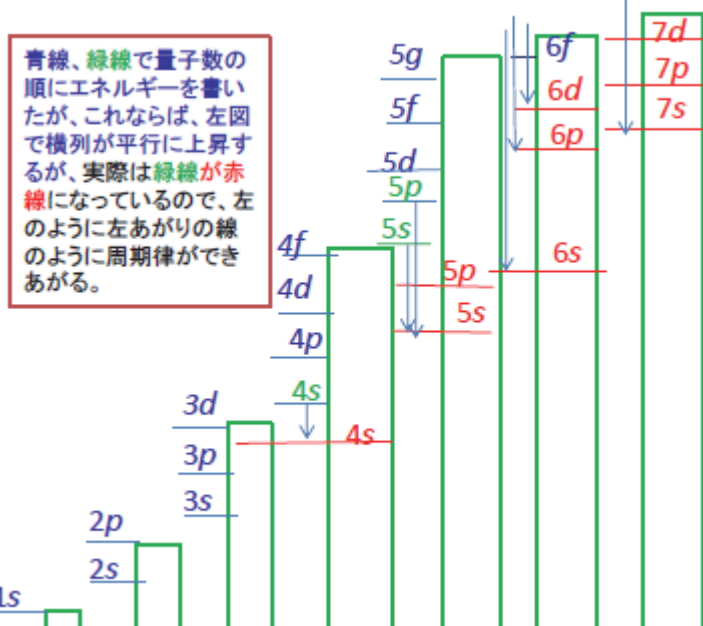
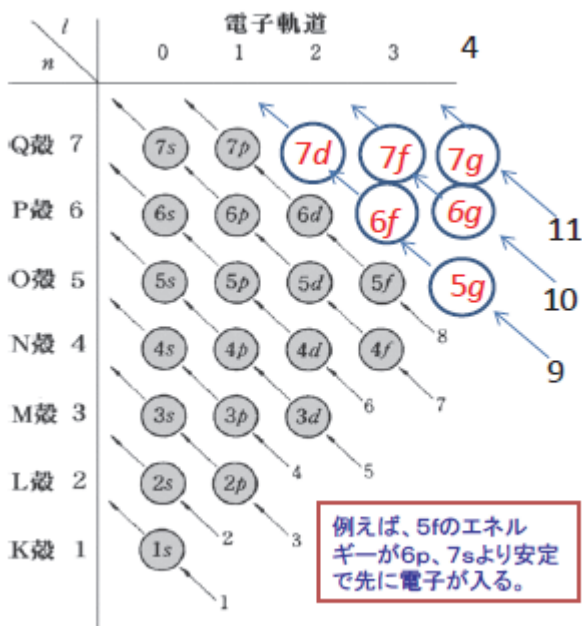
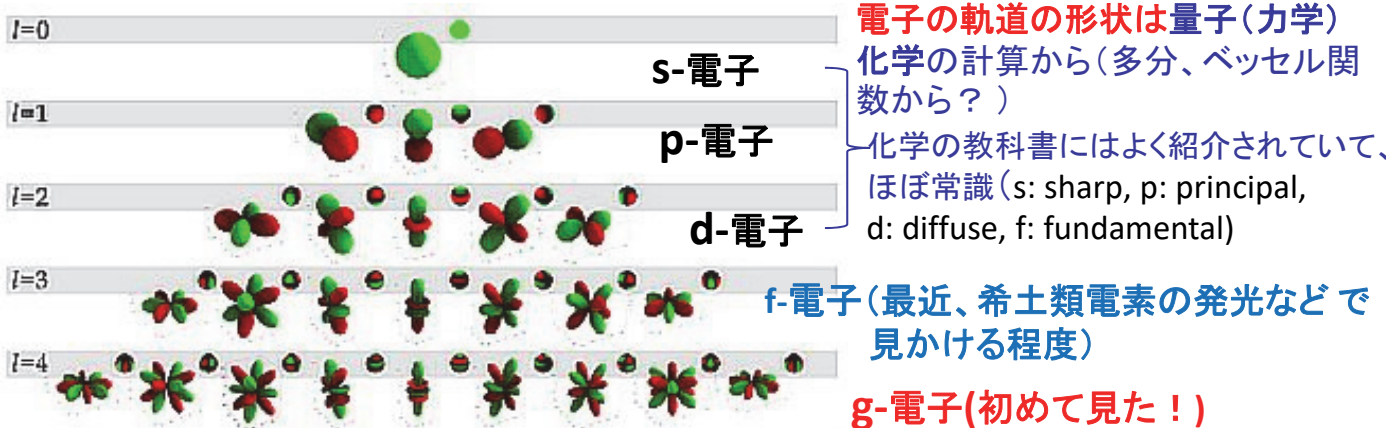
Period s¹ s²

1	1	2															p ¹	p ²	p ³	p ⁴	p ⁵	p ⁶
1	H	He																				
2	3	4											5	6	7	8	9	10				
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne				
3	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18				
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar				
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36				
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54				
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86				
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118				
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og				
8	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138		
8																						
9	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188		
9																						

Sブロック元素 Pブロック元素 Dブロック元素 Fブロック元素 Gブロック元素

前の最新の周期表で電子の種類と少し
 順序が移動していたが、この拡張周期
 表ではより規則的になっている)

g-電子が関与すると、121番目の元素に何か新しい特徴があらわれるのか？



量子力学の量子数とエネルギーの計算から、拡張周期表が前のページのように際限なく書ける。個人的に興味があるのは、**g-電子**の関与が始まる**121番目**でしょうか…。とにかく、新元素は地球上では安定に存在しない短寿命の元素で、加速器内でのみ極短時間観測されるだけだと思います。ただ、宇宙の彼方の天体ではこのような超重元素が豊富な星も存在するかも知れません。「地球上の非常識は宇宙の常識」なんてこともあります。正直言って、私も小川先生の業績を追跡していた吉原先生に約15年前に教えてもらうまで、周期律表のことはすっかり頭から抜けていました。我々が学生だった頃に、核実験の副産物として、次々に放射性新元素が見つかっていて、新元素発見が核実験の口実に使われているとの伝聞もありましたが、実際は、加速器で作成していたものが大部分だったようです。)このような歴史を顧みるに、1910年頃に「**小川先生が分離した元素は最後の安定元素だった**」わけである。吉原先生の推論では、小川先生は分離精製した塩化物を MCl_2 として計算して原子量を100としたが、これを仮に $MOCl_4$ として計算してみると原子量が185になって、一段下の空欄(すなわち、Reの枠)に入ることになるらしい。当時の実験環境と微量分析技術では困難であったとは思われるが、小川先生がこのことに気が付くか、X線装置を使うチャンスがあったらならば、今頃、「**ReはNpと呼ばれていた**」ことになる。惜しかった。(伊藤 攻 An Apple 評価員)

東北大学片平キャンパス



小川記念公園(設立当時の写真)



現在の小川記念公園

米ヶ袋



小川記念公園

金研

旧理学部
(数学・物理棟)

小川記念公園



大学の外側に向いている

米ヶ袋



学長室の隣の実験室：グローブボックスのような空気(酸素)遮断の装置は見当たらない。
(東北資料館デジタルアーカイブから)



青葉山キャンパス理学部中庭

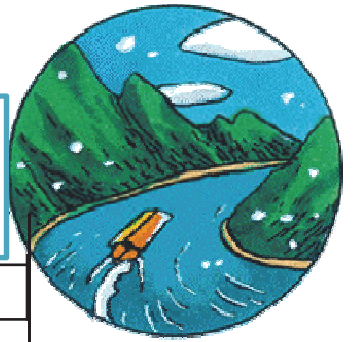


理学部化学科の教授会が開催されている会議室に掲げられていた歴代教授の肖像画
(最近の歴代教授の肖像は写真が多い)

理学部100周年記念行事として建立。胸像は故佐藤忠良氏の監修により、彫刻家・笹戸千津子氏の制作。

『レニウム』豆知識・・・ 語源はライン川

Re元素の利用 天然から発見された最後の元素。



レニウムは天然から見つかった最後の元素です。これ以降に確認された新元素は全て合成された元素です。レニウムはタングステンに次いで2番目に融点が高い(3180°C)金属です。研究で使用される分析機器のフィラメントや、高温用の温度計で利用されています。イラストにはレニウムの語源となったライン川が描かれています。

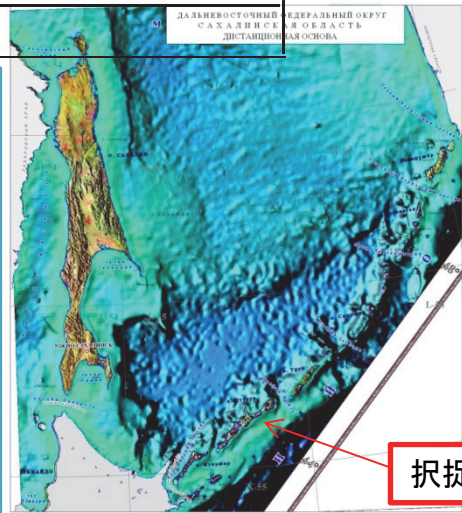
	レニウムのデータ
発見の歴史	1925年にドイツの化学者ノダック、タツケ、ベルグラが発見。
名前の由来	ライン川。
性質や特徴	天然から発見された最後の元素。
主要な用途	分析機器用のフィラメント、高温用の温度計。

ロシアが択捉島でレアメタル生産 今夏にも稼働、領土交渉に逆風 ミサイルなど活用の「レニウム」

【モスクワ＝遠藤良介】北方領土の択捉島で今夏、航空宇宙産業などに用いられるレアメタル(希少金属)、レニウムの生産施設が稼働を始める見通しとなった。「択捉産レニウム」が世界に出回れば、ロシアにとって同島の「経済的意義」が増し、北方領土返還交渉に影響する。領土の実効支配を強めるロシアは、資源開発を活発に行っているようだ。

国営ロシア新聞によると、択捉島のロシア名グドリャバイ火山(日本名は茂世路岳)で噴出ガスを捕捉し、レニウムを抽出する施設の運用が7～9月ごろに始まる。レニウムはチリや米国など少数の国でしか生産されておらず、世界の埋蔵量は推定1万3000トン。茂世路岳からは年間20トンが大気中に噴き出している。融点は3000度超と高く、ミサイルや航空機のジェットエンジン製造などで素材として活用されている。

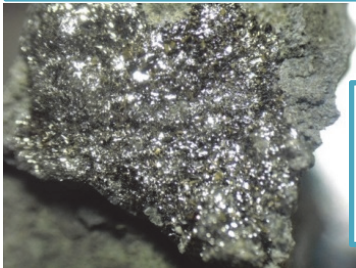
クリール諸島(千島列島と北方領土)の「2016～25年の発展計画」は、レアメタルや化石燃料の推定埋蔵量などを挙げ、開発方針を打ち出していた。



択捉島



Re合金(ジェットエンジン)



択捉島の火山火口に産する硫化レニウム鉱。これは世界で最も高濃度のレニウム鉱石である。

Re金属を人工光合成に利用

可視光を良く吸収するルテニウム金属錯体と二酸化炭素を還元するレニウム金属錯体とを組み合わせ、太陽光の下、炭酸ガスを還元して有用燃料などに交換できる。(東工大 石谷研HP)

