

放射性元素と周期律

The Radio-elements and the Periodic Law

Soddy F Chemical News 107:97-9, 1913*

訳注：本文中、放射性同位体の歴史的名称については、現在の知識による元素名、質量数を [] 内に併記した。

2つの放射性元素、メソトリウム I [Ra-228] とラジウムは原子量が2単位異なるにも関わらず化学的処理や塩素の分別晶析法で分離不可能であることを示した著者の論文で、通常元素が、異なる原子量を持つ分離不可能な元素を一定の比率で混合したものである可能性を指摘した。最近の著書で (Chemistry of the Radio-element, 30 頁), α 粒子が放出されると、原子は周期律表の奇数番号の族を飛ばして下位の次の偶数番号の族に変化するという法則がいくつかの例で成立することを示した。さらに α 粒子が放出されない変化では、いくつかの例で原子は同じ族に戻り、これに伴って奇妙な性質の変化を示すことも示した。例えば、第4族の元素から α 粒子が放出されると第2族の元素となり、さらにその後第4族に戻るが、この2つの第4族の元素は、化学的に単純に類似しているだけでなく、既知の方法では分離不能である。このことは、単に1つの系列の壊変生成物のみならず、すべての生成物に当てはまる。従って、3つの異なる系列から発生する第4族のトリウム [Th-232], ウラン X [Th-234], イオニウム [Th-230], ラジオトリウム [Th-228], ラジオアクチニウム [Th-227] は、すべて化学的に分離不可能であり、計算される原子量は 234 ~ 228 の範囲にある。

著者は、Alexander Fleck 助手に、できるだけ多くの化学的性質が不明確な放射性元素について系統的な研究を行なうよう指示し、その第1報が最近発表された (Proc Chem Soc. 29:7, 1913)。これによると、すべての既知の壊変シリーズの化学的に性質を記述あるいは推測することができ、これらを前述の法則の下にすべて照らすことにより、元素周期律に新たな光を当てることができる。ウランとイオニウム [Th-230] の間に存在する、減衰時間が数百万年単位の物質の存在のためにまだ埋まっていない間隙についても、より詳細に議論しうる。

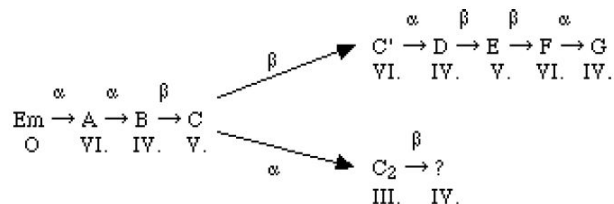
最近、A. S. Russell が発表した論文 (Chemical News 107:49, 1913) では、この一般法則の一部に既に触れられている。Russell 氏は、著者の α 粒子に関する法則の補足系を述べているが、これは 1912 年 10 月の著者への個人的な手紙で既に触れており、また今回の Fleck 氏の実験結果でも明らかに 確認されたものである。

Russell 氏の法則は、 β 線および放射線を伴わない変化について述べており、このような場合に原子の化学的性質は周期律表の次に大きな族に変化するとしている。つまりこの場合の変化は、常に偶数族から奇数族、あるいは奇数族から偶数族への変化となる。Rutherford 教授の研究室で壊変産物の原子価について研究していた G. von Hevesy も同様な見解を述べており (Phys Zeit. 14:49, 1913), ひとつ違うところは、 β 線に伴う変化は、 α 線の場合と反対向きで、 β 線変化後は原子価が2つ増大するという点である。

K. Fajans も同じ問題について明瞭な議論を行っており、傍系における我々の知識の発展に関連する内容であるが、その論文を本稿執筆時点で入手できなかった (Phys Zeit. 14:131 & 136, 1913)。彼の主張は、周期律は放射性変化の周期性を反映したものであるというもので、本稿で扱っているその他の点についても予期した内容である。

著者の α 線の法則に対する Russell 氏の補足系が正しいことは疑う余地のないところで、著者はこれをそのまま受容するものであるが、Fleck 氏の研究結果からは、放射性変化の明らかな性質についてさらに多くを知ることができる。

まず、ラジウム系列について、エマナチオン [Rd-222] から C [Bi-214] に始まる傍系列を経て最終生成物までを考える。この傍系列は、Barratt, Marsden, Darwin らのトリウム系列の研究、Makower, Fajans によるラジウム系列の研究によってかなり明らかになっており、また著者も「放射能に関する年次報告 1912」(Ann. Reports of Progress of Chemistry, Chemical Society, 1912) で多重壊変説の観点から十分に述べているので、ここではこれ以上触れる必要はないと思われる。



(ラジウム系列)

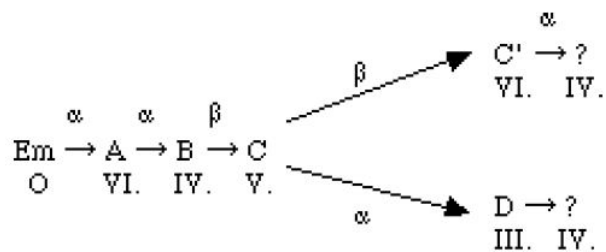
テルルの同族物質として知られるポロニウム (ラジウム F) [Po-210], 鉛から分離できないラジウム D [Pb-210] を除いて、その他の物質の化学的性質については事実上何も知られていない。von Lerch の法則, および v. Hevesy (Phil Mag. 23:628, 1912) により電気化学的観点から最近研究された金属に容易に沈着する性質から、

* Physical Chemistry Laboratory, Glasgow 大学. 1913 年 2 月 28 日

貴金属に関連する可能性が考えられている。

Fleck 氏の結果からラジウム系列は以下のようになる。
A: 未知, B: 鉛, C: ビスマス, C': 未知, D: 鉛, E: ビスマス, F: ポロニウム, G: 鉛 [それぞれ Po-218, Pb-214, Po-214, Pb-210, Bi-210, Po-210, Pb-206]。既知のものについては α 粒子, β 粒子放出の法則に従うので, この法則を未知のものにも敷衍して考えると, ラジウム系列の族は次のようになる。A: VI, B: IV, C: V, C': VI, D: IV, E: V, F: VI, G: IV。同族が現われる場合は, 単に類似しているだけでなく化学的に分離不能であるという規則を当てはめると, 未知のラジウム A[Po-218] とラジウム C'[Po-214] は, その化学的なふるまいにおいてポロニウムと分離不能であろうと予測される。C' に関する予測は, この物質の推定寿命が 10^6 秒であることから確認できない。しかし, RaA[Po-218] については実験可能であり, 現在これを行なっている。傍系列については, この経路を通る原子が 1 万個につき 3 個であることから研究が難しいが, 後述のように RaC2[Tl-210] は第 3 族でタリウムと分離不能と推測される。傍系列の最終生成物はやはり鉛である。鉛と分離不能な 2 つの最終生成物の原子量はそれぞれ約 206, 210 である。

同様にトリウム系列については, トリウム D[Pb-208] とされる生成物はラジウム D の類似物質ではなく, ラジウム C2 の類似物質である。トリウム D は, 最も長い α 線を出し, 従って既知の物質の中で最も寿命が短い (推定 10^{-11} 秒) トリウム C'[Po-212] から生成されるからである。



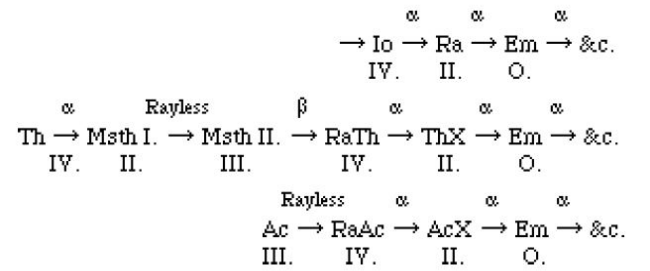
(トリウム系列)

これについて詳細を論じる必要はない。トリウム A[Po-216] と C'[Po-212] はポロニウムと分離不能なはずであるが, 寿命が非常に短いため決定できない。この場合, 最終生成物の比は 65 対 35 で, 鉛と分離不能で, この「鉛」の原子量は約 208.5 である。トリウム D[Pb-208] はラジウム C2[Tl-210] と同じく, タリウムと分離不能であることが証明されよう。

エマナチオンから発生するアクチニウム系列も, 傍系列が知られていないことを除き全く同様である。傍系列はおそらく存在するが, ラジウムのように壊変する原子の中に占める割合が小さいのかも知れない。アクチニウムがトリウムに類似であれば, この場合も最終生成物は鉛と区別できない。主系列はトリウムに類似

し, ラジウムとは反対で, アクチニウム C[Bi-211] の α 線変化によってアクチニウム D[Pb-207] を生じる。

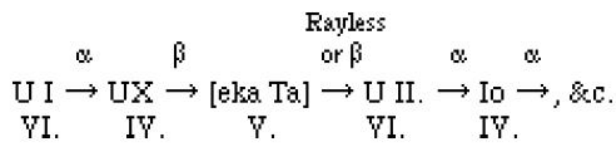
Russell 氏が示すように, エマナチオンに至るまでの系列は, α 線変化, β 線変化の規則に完全に当てはまるものである。



Fleck 氏はトリウム系列で, 化学的本態が唯一不明なメソトリウム II [Ac-228] がアクチニウム [Ac-227] と分離不能であることを示した。Cranston 氏は, ラジオトリウム [Th-228] が, メソトリウム II [Ac-228] の直接の生成物であることを証明し, これまで満たされていなかった間隙を埋めたが, これはトリウム系列におけるラジオトリウムに相当するウラン系列の生成物がまた実験的に知られていないことから重要である。アクチニウム系列はトリウム系列と非常に似ており, アクチニウム自体がそれと分離不能なメソトリウム II に対応しており, 唯一の違いはアクチニウム系列は, β 線, γ 線を出すメソトリウム II [Ac-228] と異なりメソトリウム I [Ra-228] のように光線を出さないことである。Fleck 氏は, 化学的性質が不明なラジオアクチニウム [Th-228] がトリウム [Th-232] と分離不能であることを示した。Russell 氏と Chadwick 氏は, ラジオアクチニウム [Th-228] から α 線, β 線, γ 線を放出する物質を分離したことを報告しているが, ラジオアクチニウムが γ 線を出すことは知られておらず, 非常に弱い β 線を出すだけなので, もう少し様子を見る必要がありそうである。

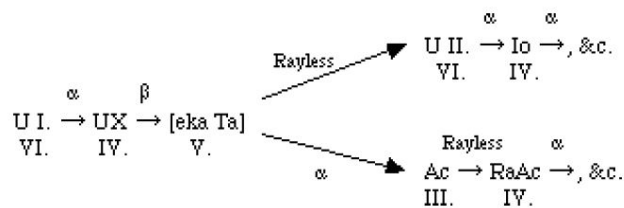
イオニウム [Th-230] に始まるラジウム系列は, ラジオトリウム [Th-228] に始まるトリウム系列と非常に類似しているが, イオニウムとウランの連結には間隙が残っている。この部分については過去 10 年研究しているが, その結果は大部分において否定的であるが, 少なくともいくつかの可能性を除外できるものである。Russell 氏ほか数名が指摘しているように, ウラン X[Th-234] は, これまで考えられてきたようにウラン II [U-234] ではなくウラン I [U-238] の生成物と思われる。ウラン I の生成物は, α 粒子が放出されて第 4 族になり, ウラン II [U-234] では第 6 族に戻るのので, 2 つの β 変化あるいは光線なしの変化が続く必要がある。同様に, ウラン X の未知の生成物は第 5 族に属す以外になく, タンタルの同族体と考えられる。これをエカタンタル (eka Ta)[Pa-234] とすると, その性質と著者のウラン X[Th-234] に関する実験結果 (Phil Mag,

18:58,1909, 20:34,1919 年 10 月) を一般原則から推測することが可能である。その寿命が著しく長ければ α 線のみを放出しうる。 α 線を放出しなければ、その生成物は第 6 族に属する。従ってかなりの確率で、Russell も報告しているように、以下のように書ける。



ここで、 α 線を放出する物質は、二重壊変を起こすものを例外として、すべて偶数族に属している。eka Ta のような C 物質は第 5 族に属するが、例えば一方の系列では β 線変化に続いて α 線変化を起こし、他方の系列では α 線変化に続いて β 線変化を起こす。eka Ta でもこのような変化が起こって、一系統で光線を出さずに U II に変化後に α 線変化を来とし、同時に別系統では α 線変化でアクチニウムに変化した後に既知のように光線を出さずに変化していると仮定する誘惑には打ち勝ちがたいものがある。

β 線減衰中に α 線の増加を検出できないウラン X の生成物の実験については、非常にわずかな増加が同じ速度でおこる β 線の減衰にマスクされている可能性がある。さらに、 β 線消失後にすべての生成物が α 線を放出する。最初の生成物は大部分がアクチニウム [Ac-227] からなり放射能を有するが、最終分離生成物では、この成分は放射性沈積試験 (active deposit test) によって検出できるのみである。



著者には、アクチニウム [Ac-227] が、1 つの中間物質を介してウラン X[Th-234] から直接生成されるという弱いが根拠がある。1909 年 6 月および 9 月に 50kg のウランから分離した最後の 2 つのウラン X の試料内のアクチニウムを、4 年にわたって正確に計測しているが、この結果極めてわずかではあるが規則的な増加が認められる。下表には、この試料から得られた放射性沈積物の放射能の経時的变化を示す。

試料日数からの日数	328	432	829	1282
アクチニウムの放射性	1.43(?)	1.53	1.70	1.90
沈積物 による放射能				
(壊変数 / 分)				

影響は非常に軽微である。最初の計測値は他にくらべ

て絶対的なものではないので (?) が付してある。アクチニウムの増加を証明するには、さらに長期間が必要であることが明らかである。上述の推測が正しければ、eka Ta の寿命は非常に長いと考えられるが、アクチニウムの寿命については情報が無いので、推定不可能である。当面確実なことは、eka Ta の性質を知ること、この未知の元素の探索が容易となり、この問題をより直接的に説明できることであろう。

なお幾つか研究の余地の残る場合はあるが、原則として例外なくこの 3 つの壊変系列のいずれにおいても同族の要素は互いに分離不能である。これまで、周期表のどこかが空欄であった場合、最初に発見されたそこに該当する放射性元素は新元素であった。例えば放射能の研究以前に、バリウム、テルルの同族体はいずれも知られていなかった。ラジウムとポロニウムは、バリウム、テルルと分離可能な新元素であった。しかしラジオトリウム [Th-228]、ウラン X[Th-234]、イオニウム [Th-230]、ラジオアクチニウム [Th-227] は、既に既知の元素トリウムが占める位置にあり、トリウムと分離不可能である。

このことから、eka Ta(タンタル)はタンタルと分離可能であることが予測される。アクチニウムも、Geisel の言うようにランタンと分離可能と思われるがまだ明らかになっていない。第 0 族を無視すると、以前にウランが占めていた第 6 族にはポロニウム、第 5 族はビスマス、第 4 族は鉛、第 3 族はタリウムが位置する。つまり第 0 族以外は通常の周期律表で各族を A, B のサブグループにわけることによって全く新しい組み合わせが得られる。放射性沈積物の A[Po-218] および C[Po-214] は、ポロニウムと分離不能で、ラジウム C2[Tl-210]、トリウム D[Pb-208]、そしてもしかするとアクチニウム D[Pb-207] も、タリウムに似ているだけでなく分離不能であろう。

このことから、周期律表上のタリウムとウランの間にあるほとんどすべての空席には、原子量が数単位異なる化学的に分離不能な元素がひしめいていることになり、必然的に周期律表の他の部分についても同様であろうことが推測される。以前に指摘したように、原子量間の数値関係が得られないことを説明するためにこれ以上何も不要である。原子量がすべての化学的、物理的性質を決定する定数であるという考え方は、質量数 4 の α 粒子が放出された後、もとの化学的性質に復帰するという事実をもって確実に反証されるものである。

最後に、3 つの系統におそらく 6 個あると思われる原子量 210 ~ 206 のすべての最終生成物が、鉛と分離不能であることが予測できる。これは国際原子量表に掲載されている原子量 207.1 の「鉛」であろう。Russell 氏が 1 年前に、この値とラジウムの原子量から 5 個の

α 粒子を差し引いて求めた値 (206.0) との矛盾は、ラジウムの最終生成物が鉛ではないことに起因するのではなく、分離不可能な元素の存在によるものであると語っていたことを明らかにしておく、以上のように、すべての最終生成物は恐らく鉛と分離不能であり、「鉛」とされているものは実際には非放射性元素として以前から存在しているものの混合物だろうと推測する。

世界中の鉛が、3つの壊変系列の最終生成物として一定の比率で産生されたものとすれば、計測された原子量 207.1 は、その約半数がトリウム、残り半分がウランに由来していることを示している。しかしこれに関する議論は、様々な放射性鉱物から得られる鉛の原子量の恒常性を実験的に確認するまで待つのが得策であろう。

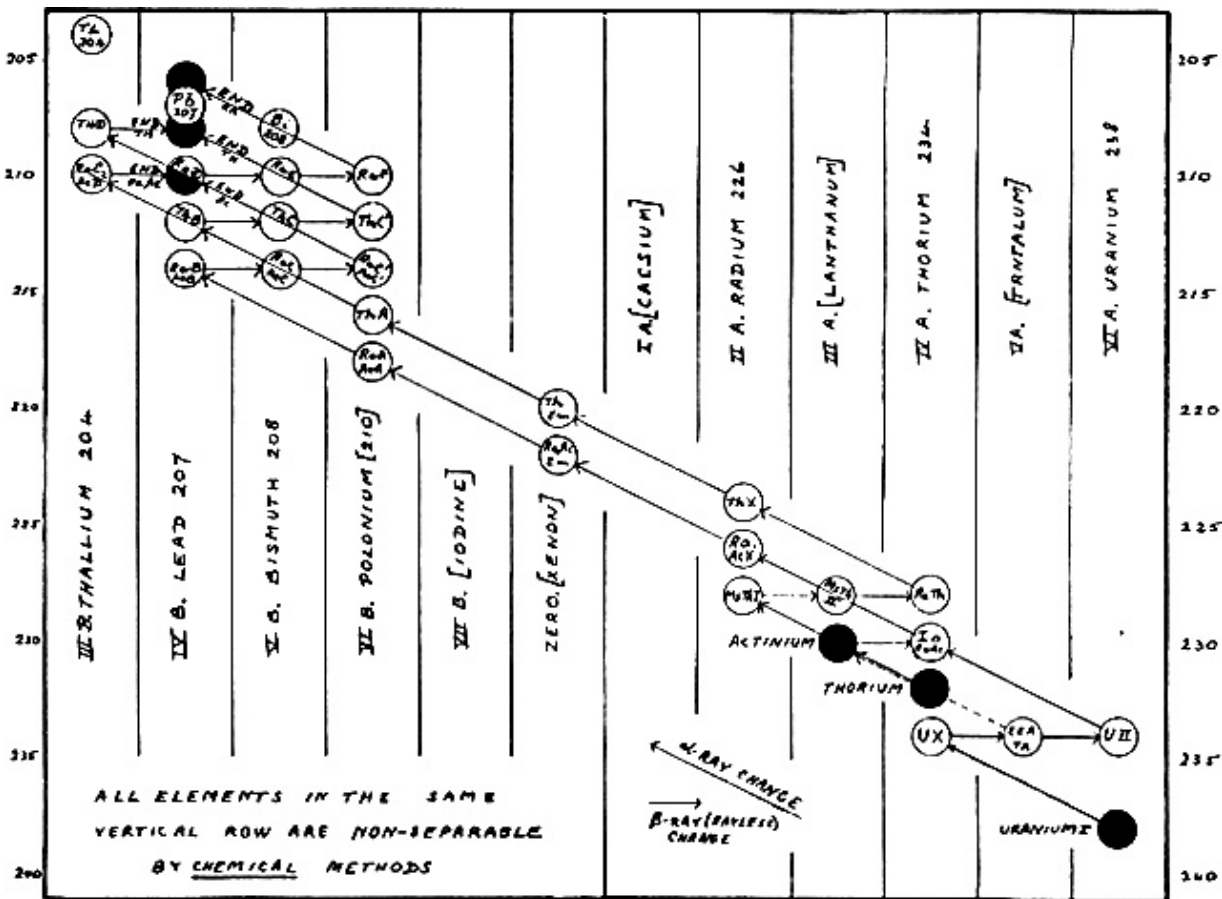
付図は、ウランから鉛に至る元素の変化を図示したものである。

追加 (1913 年 2 月 22 日)

ここに述べた考え方が正しく、またイオニウム [Th-230] がウラン II [U-234] の直接の生成物であるとすれば (α 線変化、 β 線変化の法則に合致する他の仮定はほとんど考えられないが)、イオニウムの寿命を少なくとも 10 万年とする著者の推測 (Royal Institue Friday Evening Lecture, 1912 年 3 月 15 日) は確実なものとなるということを付言したい。これら 2つの元素

の間に介在する長寿命の物質が未知であることだけが問題である。従って、Exner & Haschek, A.S.Russell & Rossi による実験 (Annual Report on Radio-activity, 1913, Section Ionium) において、イオニウム-トリウム試料に新たなスペクトル線を見いだすことができなかったことは、イオニウムとトリウムが同じスペクトル線を呈しているためと思われる。筆者による寿命の見積から、試料中のイオニウムの比率は少なくとも 10%(重量) でなくてはならない、2つの分離不能な元素のスペクトルの同定は、初めは意外に思える推論かもしれないが、スペクトルは以前に考えられていたように原子の内部構造を反映するものではなく、外的な性質のみを表わすものであるという考え方に一致するものである。スペクトルを左右する電子は、おそらく原子価、化学的性質を決定するもので、「構造電子」(constitutional electrons) と言われるものではないのであろう。このような「構造電子」は、もちろん原子本体の名称であり、軌道電子とは別物である。

さらにこの機会に、Fleck 氏によれば、塩化白金によって溶液中のカリウムを沈澱させることにより、放射性沈積物のトリウム D[Pb-208] を B[Pb-212], C[Bi-212] から定量的に分離できることを付言しておく。このことは、他の反応とあわせ、トリウム D[Pb-208] とアクチニウム D[Pb-207] が、タリウムと分離不能という予測に合致するものである。



訳注：上記の図は手書きで読みにくいため、別の文献（Chemical Society Annual Reports 10:262-88,1913）に掲載されたほぼ同じ内容の図を参考のため下記に併載した。

