

第40回放射化学討論会

第40回記念・放射能発見100年記念
木村健二郎先生ご生誕100年記念

記念資料



理化学研究所
加速器研究施設

記

転載をご承諾頂いた各学会、千代田テクノル社、
夏目晴夫博士、また資料を提供頂いた諸先生方
に深く感謝申し上げます。

平成8年10月

理化学研究所
加速器研究施設
核化学研究室
安部文敏

〔広 場〕



H. Becquerel と放射能の発見100年

阪 上 正 信*

地球創世の頃から地球環境にあまねく存在しながら、やっと100年前にその発見が、いわば必然を秘めた偶然によって行われたのが放射能である。その発見者の Antoine Henri Becquerel (1852.12.15-1908.8.25) は当時パリーの王立植物園 (Jardin des plantes) にある国立自然史博物館 (Muséum National d'Histoire Naturelle) の応用物理部門の教授として研究室を持つとともに、母校 École Polytechnique の教授としても講義を担当していた。

そもそもの祖父 Antoine César Becquerel (1788-1878) は鉱物の圧電気研究から、*Traité expérimental de l'électricité et magnétisme* (1834-40) や *Traité de Physique* (1844) 等の著作もある電磁気関連の物理学諸研究とその博物学への応用に努めた研究者である。1838年自然史博物館に応用物理部門が設置されたさいその初代教授となった。1839年には、やがてその孫による放射能の発見にも関連することとなる放電による燐光現象について、息子の Alexandre Edmond Becquerel (1820-1891) と J. B. Biot の連名報告 "Mémoire sur la Phosphorescence produite par la lumière électrique" がある [Archives du Muséum d'Histoire Naturelle (Paris) 1, 215-242]。これに続いて E. Becquerel は諸燐光性物質について紫外線その他による励起方法、そのスペクトル、温度効果等の諸研究を広範に行い、著書 *La Lumière, ses causes et ses effects* (1867-68) がある。そしてウランについての燐光研究も行っており (6 価ウランのウラニルにはあるが 4 価ウラン uranous にはない) [C. R. Acad. Sci. 75, 296-303 (1872)], その研究室ではいわゆる蛍光も含む燐光性物質はなじみ深いもので

あった。1852年 G. G. Stokes (1819-1903) は蛍光を燐光と区別したが、E. Becquerel は両者は励起後の発光持続時間 Δt の長短の相違にすぎないとして、彼自身 $\Delta t 10^{-4}$ 秒までも測定できる phosphroscope を考案し、種々の物質につきその測定を行った [C. R. Acad. Sci. 48, 969-975 (1858)]。そして用語としては燐光 (phosphorescence) を専ら用い、蛍光 (fluorescence) の用語は用いず、H. Becquerel も父のそのならわしを受け継いでいる。1878年父 C. Becquerel の死去に伴い、E. Becquerel は自然史博物館応用物理部門教授の後継者となった。それとともに、博物館に生まれ25歳となったその子 H. Becquerel は、École Polytechnique を卒業して後 École des Ponts et Chaussées にも学び土木工学技師でもあったが、学問にも深い興味を持ち父の助手の席を継いだ。

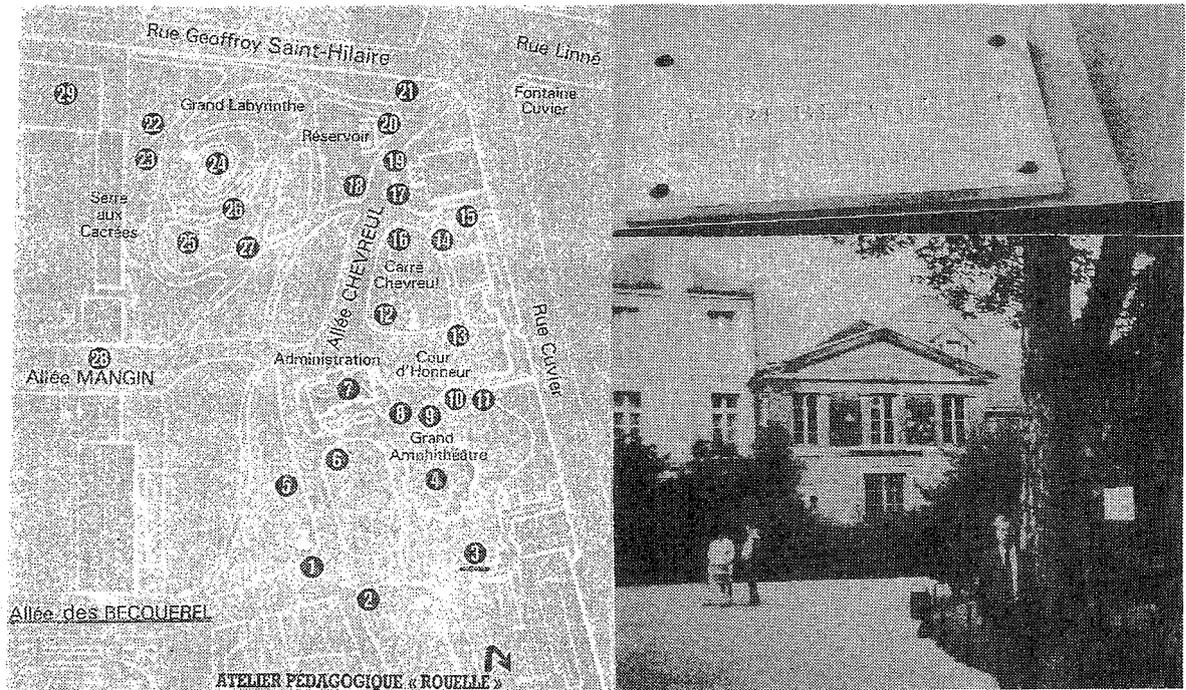
H. Becquerel の初期の研究は光学に関するもので、磁場による偏光を広範に行ったが、次に赤外線スペクトル、さらに結晶による光の吸収の研究を行い、この面での研究で博士称号も得た。また父の研究した種々の燐光物質について、とくに赤外線領域についてクエンチング作用も含めて研究し、燐光についても約20の報告を1883年より1896年までに行っている。このような素地をもつ H. Becquerel に、1895年11月8日の W. C. Röntgen (1845-1923) による X 線発見 [『本誌』22, 300 (1995)] を契機に、1896年初頭よりかなり短期間に放射能の発見に至る意外な展開が行われた。その経過を時系列的に述べてみよう。

Röntgen は1895年12月28日ドイツ Würzburg の物理医学協会に、その発見を種々に検討してから「新しい種類の線について」の第一報論文をはじめて提出した。そして1896年正月、その別刷に妻の手やその他の写真も添えて、国内外の既知の有名な物理学者80名余に送付し

1996年5月18日受理

* 金沢大学名誉教授

連絡先 〒665 宝塚市宮の町14-20 (自宅)



パリー植物園内の H. Becquerel の放射能発見の場所 (略図③) (仏語植物園案内書より)。
 写真の左 3 階建ての Maison de Cuvier でその 2 階中央下の壁面に写真上のパネル。
 ALLEE des BECQUEREL (ベックレル通り) の掲示板が写真内の木の右にある。

た。フランスでそれを受け取ったのが科学アカデミーの著名な数学者・物理学者の Jules Henri Poincaré (1854-1912) である。彼はその礼状をパリーから Röntgen に送り、それには見事な新発見に驚嘆しそれへの関心を示し、X 線干渉実験についての疑点とともに、X 線はただ陰極線にのみよって生ずるのか、あるいは X 線発生の際に放電管ガラス面に蛍光が生ずることから、どんな原因であろうとも蛍光を発している物質からは X 線の発生がないかの実験はどうかと述べている。毎週月曜日に開かれるフランス科学アカデミー 1 月 20 日の例会では、2 人の医師 Qudin と Barthélemy の X 線による手の骨の写真的報告の 3 行の記録があり [C. R. Acad. Sci. 122, 150 (1896)], 1 月 27 日の例会ではかねて陰極線研究に取り組んでいた Jean Baptiste Perrin (1870-1942) の “Röntgen 線の若干の性質” の発表に続き、H. Poincaré による上記示唆も含むコメント [1 月 30 日の *Revue Générale des Sciences Pures et Appliquées* 7, 52-59 (1896) に印刷発表] がなされた。このような例会には、1889 年より科学アカデミー会員として選ばれ、そして燐光物質にはなじみ深い H. Becquerel も出席しており、その示唆により早速一連の実験を始めた。

蛍光燐光と X 線発生とに関連が有るのか無いのかに

つき、種々の人々による実験が行われ報告された。M. Charles Henry は黒紙で包んだ写真板の上に鉄線と貨幣数個を置き、その貨幣の一つに燐光性の硫化亜鉛を載せ全体を X 線に曝すと、硫化亜鉛を載せた貨幣の下の鉄線の写真板の上の影が、他の鉄線の影より薄く見えたことから、硫化亜鉛よりその程度の金属を透過する線を放射するとしたが、その確認はなされなかった。また六方晶系の硫化亜鉛により発せられる光線についてのアルミニウム薄板や厚紙を通しての作用についての実験もした。Niewenglowski は粉末硫化カルシウムで覆われた膜は光に曝された後で、厚紙や黒紙を透過し写真板に感ずる放射線を発するとした。これについてはその後 H. Becquerel も追試し、赤外線か紫外線によるのではないかとした。

H. Becquerel 自身はまず X 線を発生しない程度に少し排気した真空管内で燐光物質を放電励起し、それから発生する光線に黒紙で包んだ写真板を曝したが、写真板になんら成果はなく、また蛍石や六方晶系の硫化亜鉛等々を大気中放電で励起して同様の実験を行っても、励起中さらにその後数時間にわたっても写真板に成果はなかった。さらに彼の所有している燐光性硫化物その他の塩について実験することは、それらが潮解性のため躊躇

した。そこで父の実験に続いて多くの実験をする機会があった潮解性のないウラン塩を用いて実験することとした。そのなかには15年前に彼自身調製した美しいウラニルとカリウムの硫酸複塩があり、それによる実験結果が1896年2月24日の科学アカデミー例会で報告された。それが「燐光によって放出される放射線について」“Sur les radiations émises par phosphorescence” [C. R. Acad. Sci. 122, 420-421 (1896) 印刷発表]である〔和訳1〕(本文末尾文献)。

次に放射能発見にとって重要なのは、3月2日の例会での報告「燐光によって発せられる不可視放射線について」“Sur les radiations invisibles émises par corps phosphorescents” [C. R. Acad. Sci. 122, 501-508 (1896) 印刷発表]である〔和訳2〕。その題名に燐光 (phosphorescence) ではなくて燐光体 (corps phosphorescents) とあるように、この報告には燐光を発していない条件下での燐光体についての予想外の結果が述べられている。まずウラニルとカリウムの硫酸複塩の結晶片は、燐光が活発でその発光継続時間は1/100秒より短いことを述べ、この物質を太陽か日中の散乱光にあてると、それから発せられる放射には、黒い紙ばかりでなくアルミニウムや銅の薄箔を透過するもののあることを、ゼラチン臭化銀写真乾板を用いて確かめたこと、さらに続いて全く重要と思われることとして次の事実を強調している。すなわち前の実験のため2月26日水曜日と27日木曜日に用意したものがあったが、これらの日には太陽はほんの断続的にしか現れないので実験はせずに、黒布で覆われた写真乾板の上にウラン塩薄片をつけたまま引き出しの暗がりに戻っていた。次の日にも太陽が現れなかったので、3月1日念のためせいぜい非常に弱い像しか見出せないものと予想して写真乾板を現像した。ところが意外にも強度の強い影が現れたのである。そこでこのような作用は暗がりでも進行したのに違いないと考え、さらに暗室内での実験も行い、それでもはっきりとウラン結晶片の像が黒く現れることを確認した。燐光として発せられる光の放射は1/100秒後には非常に弱くなりほとんど感知されないものなので、この現象は継続時間が光の放射のそれよりも無限に長い燐光によって発せられる不可視放射によるものであろうと仮定した。さらにそれを追求する実験がこの新現象解明に寄与できればよいと述べている。3月7日には金箔検電器を用いてこの不可視放射は荷電体を放電する性質のあるこ

とを認め、下記の報告を行った。3月9日例会では“Sur quelques propriétés nouvelles des radiations invisibles émises par corps phosphorescents” [C. R. Acad. Sci. 122, 559-564 (1896)], 23日“Sur les radiations invisibles émises par les sels d'uranium” [C. R. Acad. Sci. 122, 689-694 (1896)], 3月30日に“Sur les propriétés différentes des radiations invisibles émises par les sels d'uranium, et du rayonnement de la paroi anticathodique d'un tube de Crookes” [C. R. Acad. Sci. 122, 762-767 (1896)].

以上のような新現象が、燐光現象とは無関係にウランそのものによるものであることを明確に実証したのが、「金属ウランからの新しい放射線の放出」“Émission de radiations nouvelles par l'uranium métallique” [C. R. Acad. Sci. 122, 1086-1088 (1896)]である〔和訳3〕。ここではH. Becquerel ははっきりとウラン塩による効果は、燐光の有無、結晶・熔融物、溶液かどうかには関係せず、これら塩内に含まれているウラン元素の存在によるものであり、金属ウランではその化合物よりその効果が強いことを確認している。これら実験には市販の金属ウラン粉末のほか、科学アカデミーの同僚のF. F. Henri Moissan (1852-1907) から提供された結晶ウラン、熔融ウラン、ウラン炭化物も用いたのである。これらウラン放射能発見に関連する一連のH. Becquerelの報告は5月18日例会で終わっている。

H. Becquerel はその後 Becquerel 線と呼ばれるようになった新しい放射線の物理的研究を主として行っているが、一方Marie Skłodowska Curie (1867-1934) は博士論文テーマとして夫のPierre Curie (1859-1906) とともに、検電器を用いて数多くの鉱石・物質についてこのような放射線放出の有無とその強度を、その放電作用を利用して検討した。そして1898年トリウムにも放射能のあることを見出し(そのことは独立にドイツErlangen大学C. Schmidtも)、さらにウラン鉱石ではウラン含有量に比し数倍の放射能のあることから、化学的分離手法を丹念に適用して、新化学元素のポロニウムとラジウムを発見したのである。これらの成果により1903年ノーベル物理学賞が、H. Becquerel およびP. & M. Curieに授与された。

なお、H. Becquerel 以前にも、ウランの写真作用について記載されていることにも言及しておきたい。すなわち写真術をL. J. M. Daguerre (1787-1851) とともに

1839年に完成させた J. N. Niepce (1765-1833) の甥にあたる Niepce de Saint-Victor (1805-1870) が, *Comptes Rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences* [上掲の諸引用では *C. R. Acad. Sci.* と略記] の 65, 505-507 (1867) に “Sur une nouvelle action de la lumière” の第 6 報として, ウランの硝酸塩等をしみ込ませた厚紙に光をあて, 閉じた容器のなかに置き, 数ヵ月後にも「よう化銀」を還元させる活性のあることなどの実験を述べている. なお同氏の第 2 報 [*C. R. Acad. Sci.* 46, 448-452 (1858)] にもすでに硝酸ウランについての記載がある. しかし当時はこのことはウランからの不可視の放射線, すなわちウランの放射能の発見までに研究が進展するには至らなかった.

一方我が国で H. Becquerel の発見に関した記述があるのは, 1896年第三高等学校の村岡範為博士 (1878年 W. C. Röntgen もいた Straßburg に留学) が, 昆虫の蛍の光から黒紙を透過する線 (隔渣蛍線) が放出されているかどうかを検討した実験の記載に関して『東洋学芸雑誌』179号385-387 (明治29年) に「隔渣蛍線ハレントゲン氏の X 放射線ヨリモ寧ロベッケレル氏フルオレスセンス放射線ニ類似ス」と述べているのが最初である. ただしこの蛍の光による写真板作用は, その後の検討の結果により蒸気によるものとされた [『東洋学芸雑誌』189号, 436-441 (明治30年) (1896)].

以上の本稿の執筆には, 上掲の種々の原著のほかに下記の諸文献も参考とした.

1908年, H. Becquerel 葬儀の際の諸弔辞 [*C. R. Acad. Sci.* 147, 443-451 (1908)] のほかに, *J. Chem. Soc.* 101, 2005-2042 (1912) にある Oliver Lodge (1851-1940) による Becquerel Memorial Lecture (ロンドン

化学会1912年10月17日) はかなり詳しく, その要点和訳が松原行一により『東洋学芸雑誌』379-382号 (大正2年4-7月) にある. さらに米国 Yale 大学 L. Badash の “Chance favors the prepared mind : Henri Becquerel and the discovery of radioactivity” と題する論文 [*Archives internationales d'histoire des sciences* 18, 56-66 (1967) 所載] は興味深く有意義である. なお蛍光燐光研究史には, E. Newton Harvey, *A History of Luminescence* [Philadelphia : American Philosophical Soc., 1957], また写真史には H. Gernsheim, *The History of Photography* [London : Oxford U. Press, 1995] および J. M. Eder, *History of Photography* [translated into English by E. Epstein, New York : Dover Pub., Inc., 1945] 等がある. そのほかフランス留学の経験のある金沢大学医学部保健学科の天野良平博士には, 以前に検討されて種々の連絡をうけていた諸資料が役立ったことを感謝したい.

H. Becquerel がこれら放射能発見の研究を実施した場所については, 私自身が訪欧の際, パリー植物園内にその箇所を確認したので, その写真と略図を参考に示す.

なお, H. Becquerel の原論文には, 『物理学古典論文叢書 7 放射能』(東海大学出版会, 1970年) に西尾成子氏による〔和訳〕がある.

1. 「りん光によって発せられる放射について」37～39頁.
2. 「りん光体によって発せられる不可視放射について」41～45頁.
3. 「金属ウランからの新放射の放出」47～51頁.

日本における放射能研究のあゆみ — 先人の業績を偲んで —



齋藤 信房*

放射能発見100周年を迎えるにあたり、日本における放射能研究のあゆみを、今は亡き飯盛里安、木村健二郎、仁科芳雄、三博士の業績を中心として回顧する。

放射能はフランスの Antoine H. Becquerel によって1896年に発見された。従って来年はそれから100年目の記念すべき年である。この時にあたり、日本における放射能研究のあゆみを回顧し、先人の業績を偲びたい。

I. 天然放射能の研究

日本における天然放射能研究の端緒を開いたのは、岡本要八郎による北投石（台湾北投温泉産放射性沈殿物）の発見（1906）であると言ってよいであろう。このほか歴史に残る初期の研究としては、物理学者石谷伝一郎、医学者真鍋嘉一郎による鉱泉中のラドンの測定（1910）、物理学者、木下季吉、西川正治、小野澄之助による大気中の放射性沈積物の研究（1911）、さらに内務省衛生試験所の石津利作、衣笠豊による多



飯盛里安（1885-1982）

数の温泉中のラドンの測定（1913）などを挙げることができる。

しかし、放射能研究の開拓者として最大の業績を残した学者は、飯盛里安である。飯盛は、1907年東京帝国大学理科大学化学科に入学し、学生時代すでに前述の北投石の化学分析を分担しているが、1910年に同大学を卒業し、しばらく教育に携ったのち、1917年理化学研究所（以下理研と略記）に招かれて入所している。1919年には渡英して翌年より1年間はOxford大学のF.Soddy教授に師事したが、帰国後は、理研において飯盛研究室を主宰し、多くの業績を挙げている。その仕事は、滋賀県田ノ上山産の放射性マンガン瘤のラジウム含有量の測定（1926）をはじめとして、本邦産鉱物中のウラン、トリウム、ラジウムの研究、池沼水、井戸水などの中のラドンの研究に及んでいる。特筆すべきことは、天然水中のラドン測定用に、それまで使用されていた外国産の泉効計よりも優れたIM泉効計（IM Fontactoscope）を考案したことである。ここでIMは飯盛の名前に由来している。またトリウムの分析にトレーサとしてUX₁

*Nobufusa Sarro 東京大学名誉教授・(財)日本分析センター会長

(Th-234)を用いる分析法を発表したのも飯盛であるが、これは日本の研究者による放射性トレーサの使用の最初の例である。

飯盛は研究のみでなく教育面でも大きな功績を残している。まず第一に、“同位元素”の用語は彼の提案によるものである。飯盛は、1919年東京帝国大学理学部（改称）化学科の雑誌会において、“isotope”の訳語として“同位元素”を提案し、出席者一同の賛成を得て訳語が決定された。第二に、彼は1922年から同化学科において「放射体化学」の講義を行い、多くの学生に放射化学の基礎を授けた。なお、同学部物理学科においては木下季吉により「放射能作学」の講義が行われたが、飯盛の講義は1943年まで22年間の長期間にわたって続けられたことは注目に値する。

理研とならんで、天然放射能研究の中心であったのは、東大の木村健二郎研究室である。木村は1917年東京帝国大学理科大学化学科に入学したが、1920年には恩師柴田雄次のもとで含希元素鉱物の研究を行ない、柴田、木村の連名で東京化学会の第一回講演会にその成果を発表している。彼によれば、これが放射能に接する最初の機会であった由である。木村は1920年同大学理学部化学科を卒業、1922年には東京帝国大学助教授に任命されている。そして1924年には海外に渡航し、1925年より1927年までデンマークに滞在して N.Bohr および G.von Hevesy に師事、帰国後1933年には教授に昇進している。木村研究室で天然放射能の研究が本格的に開始されたのは1935年



木村健二郎 (1896-1988)

ごろからであるが、研究対象は広く、本邦産岩石、鉱物、天然水とくに鉱泉水に及んでいる。測定された放射性元素はウラン、トリウム、ラジウムおよびラド

ンであるが、これらの分析に大いに活躍した装置は前述の IM 泉効計および理研製精密ラドン計（ラジウム測定用）である。木村らの行なった多くの研究のうち放射能泉に関するものは、最も注目に値する。鉱泉のラドン含有量については増富鉱泉（山梨県）、池田鉱泉（島根県）、三朝温泉（鳥取県）など、またラジウム含有量については有馬温泉（兵庫県）、増富鉱泉、池田鉱泉などが極めて高いことが確かめられ、またラジウム含有量とラドン含有量の間には一般に比例性がないことも判明した。鉱泉からの放射性沈殿物のラジウム含有量も測定され、増富鉱泉、池田鉱泉、湯抱温泉（島根県）などが高い含有量を示すことが明らかにされた。これら一連の研究に従事した木村の門下生は多数であるが、その内で特に中井敏夫、岩崎岩次（主として九州大学理学部で研究）の貢献は大きい。

放射能泉に関する研究は戦後も続けられ、多くの興味ある研究成果を生んでいる。まず、黒田和夫、横山祐之はローリッツェン検電器を改良した KY 泉効計をラドン測定用として製作し、増富鉱泉においてラドン含有量に関しては世界的に見てもトップを争う高放射能泉を見出し、またラドン源について興味ある考察を行なっている（1947）。放射性鉱泉沈殿物に関する研究も活発に行なわれ、特に秋田県玉川温泉に産する北投石（台湾産と同種の鉱物）の放射能については東大理学部の南英一、斎藤信房らが他大学の研究者と共に詳細な研究を行なっている。

その成果は、南英一教授還暦退官記念論文集として出版された、“Geochemistry of the Tamagawa Hot Springs” に集約されている。

以上の諸研究から明らかにされたのは日本列島の放射地球化学的特性である。それは、日本の岩石のウラン、ラジウム含有量は世界の岩石と比較して異常は認められず、また日本にはウランの大鉱床などが存在しないにも拘らず、地下から湧出する鉱泉のラジウム、

ラドン含有量は非常に高いものがあることである。

II. 人工放射能の研究

日本における人工放射能の研究は、理研の仁科芳雄と協同研究者によって始められた。仁科は1918年東京帝国大学工科大学電気工学科を卒業、1921年には海外留学に出発し、主としてコペンハーゲン大学N.Bohrのもとで研究を行い、1928年帰国している。1931年には理研に仁科研究室が創設されるが、1934年人工放射能の発見が報じられると、いち早く、嵯峨根遼吉、竹内桓、富田良次と共に、Alより得られた放射能P-30につき陽電子エネルギースペクトルを測定し、理研の欧文報告に発表している(1934)。しかし、本格的研究が始まったのは、1937年、理研の小サイクロトロンが稼動してからである。仁科の研究領域は広汎で、協同研究者には物理学者のみでなく、化学者、生物学者、医学者までが含まれていたのは注目に値する。まず、サイクロトロンでつくられたNa-24は、中山弘美により植物におけるナトリウムの吸収の研究に、また森信胤により動物におけるナトリウムの新陳代謝の研究に用いられたが、その成果は1937年12月に理研の学術講演会で発表されている。これは、日本における人工放射性トレーサ利用の始まりと言ってよい。人工放射能についての基礎的研究としては、1938年から1942年までに外国の学術誌に発表された一連の研究がよく知られている。この研究の協同研究者は、物理学者の矢崎為一、江副博彦および化学者の木村健二郎、井川正雄であったが、木村と仁科は同時期にコペンハーゲンに留学し、肝胆相照らす親友であったことは幸いであった。一連の研究の内容は、サイクロトロンから二次的に得られる中性子を、ウラン、トリウムにあてて得られる人工放射能に関するものであるが、その特色は、遅い中性子でなく、サイクロトロンからの速い中性子を用いた点にある。研究は三つに大別できるが、その概

要はつぎの通りである。

(a)トリウムに中性子をあててTh-231をつくる研究。この研究では、 $(n, 2n)$ 反応によってTh-231が生まれるのであるが、トリウム系列



仁科芳雄 (1890-1951)

$(4n)$ からアクチニウム系列 $(4n+3)$ の核種が生成し、系列の転換が行われた点が重要である。

(b)ウランに中性子をあてて、 $(n, 2n)$ 反応によりウランの新核種U-237を発見した研究。この仕事は、新核種の発見に止らず、当時は天然に存在しないと考えられていた $(4n+1)$ 系列 (今はネプツニウム系列とよばれる) の核種を最初につくった点が注目に値する。

(c)速い中性子によるウランの核分裂の研究。この研究は、速い中性子を用いたために、外国の研究とは異なる結果が得られ、中程度の質量数を持つ新しい核分裂生成物が発見されている。それらは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウムおよびスズの7元素に属する放射性核種である。

これらの研究のうち、(b)については、新核種U-237がベータ崩壊することが実験で確かめられたので、当然93番元素の生成が期待された。しかし、93番元素の化学的性質についての予想が正しくなかったため、担体による93番元素の捕集が不成功に終わったことは残念である。(c)の研究は、同じ頃米国でE.SegrèとG.T.Seaborgによって行われた速い中性子によるウランの核分裂の研究に先行したものである。このことは、1989年G.T.Seaborgが東京で行なった講演で明らかにしている。彼は、「ところで、1940年私とSegrèが研究を進めていた速い中性子によりウランを照射した際に起る対称核分裂は、同じ年のもっと早い

時点で日本の理化学研究所の仁科、矢崎、江副と東京帝大の木村、井川のグループによって発見されていたのであった」と述べてかぶとを脱いでいる。また、仁科、木村のグループは、核分裂の発見の報が日本に届く前から、照射実験を行っており、中性子照射したターゲットを溶解して化学分離を行うと、いろいろの元素のフラクションに放射能が散ってしまうことを知って困惑していたが、それが核分裂現象のためであることには気付かなかった。日本の研究は核分裂発見にあと一步のところまで進んでいたわけで、正に長蛇を逸した感がある。

核分裂に関する研究はわずかながら大学でも行われたが、その例としては、京都大学荒勝文策による、ウランの核分裂の際放出される分裂中性子数の測定(1939)がある。

理研においては戦時中も放射能の研究は続けられ、1944年には新設の大サイクロトロンからのビームの発生に成功した。しかし、間もなく終戦を迎え、理研の大、小サイクロトロンは占領軍により撤去され、東京湾に投棄されることとなった。そして、占領軍の指令により、日本における原子力に関連する研究は全面的に禁止されたのである。放射能の研究者にはまことに憂うつな日々が続いたのであるが、仁科はアイソトープの利用に相変らぬ熱意を示し、GHQや米国の関係者に、米国からのアイソトープの輸入を繰返し懇願した。その努力は遂に実り、1950年に至り、American Philosophical Societyの好意によりORNLでつくられたラジオアイソトープSb-125が仁科のもとに到着した。このアイソトープは直ちに木村健二郎と協同研究者によりトレーサとして利用され、これが戦後の日本におけるアイソトープ利用の幕明けとなったのである。

ところで、戦後約10年間における放射能の研究および調査の内、歴史的に見て重要なものとしては、広島、長崎の原爆に伴う放射性降下物の調査および“ビキニの灰”の調査研

究がある。広島、長崎の放射性降下物の分析は木村健二郎研究室において行われ、広島高須の試料についてはSr-89、Ba-140、La-140およびおそらくZr-95、Nb-95、Y-91の存在が、また長崎西山の試料については、Sr-89、Ba-140、Ce-144、Pr-144およびY-91の存在が確かめられた(1945)。その後長崎の試料は再び分析され、Cs-137、Ba-137m、Sr-90、Y-90、Ce-144、Pr-144が確認されると共に、Pu-239も検出された(1951)。

“ビキニの灰”の分析は、1954年日本全国の放射化学者の総力をあげて行われたと言っても過言ではない。この分析に参加した主要な研究室は、東大の木村健二郎、南英一両研究室、静岡大学塩川孝信研究室、金沢大学木羽敏泰研究室、大阪市立大学山寺秀雄研究室などである。このほか京都大学では清水栄研究室を中心として物理、化学グループが分析に従事している。その結果、“ビキニの灰”の試料から少なくとも26種の核分裂生成物とP-32、S-35、Ca-45およびU-237、Pu-239が検出されている。木村健二郎は、「“ビキニの灰”の分析をめぐる」と題する解説(1954)の中で、戦前に理研で行なったウラン、トリウム中性子照射実験を回顧し、「今回の実験で、はからずもその時みつけた核種Ru-103やU-237にふたたびめぐり会い、誠に感慨無量であった」と述べている。実は、U-237の検出は極めて重要な結果で、ビキニ環礁における実験に使用された爆弾が3F爆弾であったことを示す証拠として国際的に注目を集めた。

最後に一般の人々に関心の深いプルトニウムの研究について触れて置きたい。プルトニウムのこん跡量が最初に検出されたのは、前述したように長崎西山の試料中である(1951)が、実験室でプルトニウムの微量が最初につくられたのは、戦後再建された科研(株式会社科学研究所)のサイクロトロンによるウランの照射によってである。原研の木村健二郎、東大理学部の斎藤信房、横山祐之、佐野博敏、

馬淵久夫および関根達也がこの実験に参加している(1957)。原研の原子炉でプルトニウムがつくられたのはその後である。

この小文では、紙面の制約もあり、戦前から戦後約10年までの日本における放射能研究のあゆみを、飯盛里安、木村健二郎、仁科芳雄三博士の輝かしい業績を偲びつつ、振り返ることにした。それ以降今日までの放射能研究史については、他日、有能な諸賢の麗筆に期待したい。

執筆者のプロフィール

大正5年9月28日生れ。昭和15年東京帝国大学理学部化学科卒。理学博士。京城帝大、九大勤務を経て、昭和31年東大理学部教授。昭和52年東大名誉教授。現在、(株)日本分析センター会長。理化学研究所名誉研究員。日本化学会、日本分析化学会各名誉会員。昭和12年の学生時代、東大の三四郎池の水のラドンをIM泉効計で測ったのが放射能との出会い。以後、理研および大学で天然放射能、人工放射能の研究に従事、今日に至る。木村、仁科両博士に師事。趣味は旅行、音楽。

千代田テクノル社のご好意により
フィルムバッジニュース No. 227
より転載

放射学と放射化学

飯 盛 里 安

ハレー彗星で始った放射学実験——“洗濯ものでもほすのかい”, “とんでもない, ハレーさんからおみやげを貰うんだ, 少し手伝ってくれ”と学生服の西川君(故西川正治博士)がいうのでいや応なしに針金張りを手伝わされた。ところは旧東京帝大の構内, 現在の理学部化学教室と物理学教室との中間に挟まれた空地に当るところである。ときは明治 43 年暮のある日の昼休みどき, いかにものんびりした風景である。だがそのころは毎晩深夜になるときわめて希薄ではあるが地平線の一角から垂直につっ立った幅の広い光芒が天中にまで達しわれわれ人類を頭の真上から圧しているのである。なんとも無気味な数日がつづいた。

当時天文学者の計算によると, このハレー彗星の尾端がわが地球の表面を掃いて行くというのである。この珍客の出現に対して天文や物理関係ではそれぞれ分担を決めているいろいろな観測を行なうことになったが, ちょうどその年の夏, イギリスのラサフォード教授の許で多年の研鑽を積まれて帰期された木下季吉先生は新卒業生の西川, 小野両氏とともにこの際そのしほが大気中になにか放射性物質でも残して行きはしないかと教室の前庭に長さ約 30m ほどの金属線を約 3m 程度の高さに張り渡し, これを高電圧の負極に連結しておき, とくどきそれを巻き取ってその針金の呈する放射能を測定しておられた。この実験は彗星がわれわれの視界から消え去った後も引続き数カ月にわたって継続された。

その結果は彗星の見えていた期間にはその後の平日平均の約 3 倍ぐらいの放射能増加をとくどき示したという



ことであったが, それぐらいの放射能変動は平時でもやはりしばしば起ることがあるのでハレーさんの影響はなにもなかったということに帰着した。しかしこの研究の結果は“大気中の放射性沈積物の定量”と題して翌年学会に報告された¹⁾。これがわが国で発表された

放射能に関する最初の学理論文であろう。木下先生がこのとき使用された測定器は理学部工作室でご自分でつくられたウィルソン式金箔検電器であったが, この簡単な装置を同時に数台つくらせて, その年に物理学科を卒業された前記西川正治, 小野澄之助両氏のほかに池内本氏および同年化学科をでた筆者を加えた 4 名を集めて翌年度から学生に課せらるべき放射学に関する学修実験の漸踏みをさせられたものである。筆者が引張りだされたのはその年 (1910 年) から物理学科で初めて開講された木下先生の放射学の講義をずっと聴講していたための傍聴であった。この木下先生の試みられたと同様な大気放射能の測定は, やはり彗星の出現に促されてこの明治末期において海外でも大いに流行したが, そのうちに 1912 年 (大正元年) V. F. Hess は天外から透過性の非常に強い放射線が降りそそいでいることに始めて気づいたのである。それでこの天外からくる放射線のことを最初のころはヘッス線といっていたが, のちに宇宙線と呼ばれるようになり原子核反応の研究と相まって素粒子学の基礎を啓くとともに今日の宇宙放射能研究の端緒となり, また宇宙旅行準備における重要な役割をもつこととなったのである。これがハレー彗星のわれわれに与えていたなによりも大きい置みやげであった。

先陣は温泉の放射能測定——1989 年にキュリー夫妻がラジウムを発見したが, さすがに医学のドイツでは早速 X 線とともにその放射線の医療方面への利用が研究され始めた。そして間もなく一般に天然の温泉がときとして著量のラジウム・エマネーションを含有することがわかり, 各地の鉱泉や噴出気等のエマネーション含有量測定が流行しだした。そこでエマネーションの濃度を表わす単位が必要となり, 1904 年にマッヘ単位が提案されそれが次第に認められるようになった²⁾。同時に一方において鉱泉等の放射能が簡単に測れる測定器も市販され始めたが, そんな器械を一般に泉効計, Fontactoscope, と呼び, 最初にてたのはエングラ・シーブキング泉効計であった³⁾。この泉効計を早くも入手して一番最初にわが国の温泉の放射能を測定されたのは実に東大医学部物理療の真鍋嘉一郎先生と一高教授の石谷伝一郎先生とで,

温泉は福島県飯坂と兵庫県城ノ崎の両温泉であった⁴⁾。これがわが国における放射能測定に関する最初の報告である。

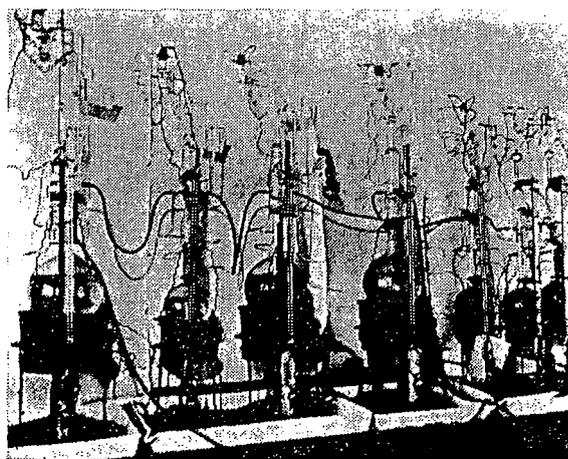
そのころから薬学方面でもことに衛生試験所の石津利作氏はシュミット検電器を用いてわが国各地のほとんどあらゆる温泉および鉱泉の放射能を測定されたが、現在原子燃料公社でウラン鉱石の採掘をやっている人形峠のすぐ近辺の三朝温泉がわが国温泉中最高のラドン含有量であることなどは当時石津氏によって始めて明らかにされたものである⁵⁾。そのころ泉効計のような簡単な測定器は間もなく東京日本橋のラジウム製薬株式会社（大正元年～昭和19年）で容易に買えるようになり、国内の温泉という温泉、それも場末の銭湯に至るまでラジウム温泉と看板を掲げるに至ったものである。

同位元素説に目覚めた古典原子説——半世紀前の東京の街には自動車はほとんどみられず人力車や馬車が走っていた。このころの喫茶店に当る小店をミルクホールといていた。そんな店のお菓子といえばいまのロシアケーキのことで洋菓子は大体堅いものと心得ていた。学説も同様でいまと非常に違っていたがそれはそれなりに納得されていたのが不思議でもある。化学部門ではオストワルドやネルンストなどの書物が幅を利かせていた。つまり原子も分子も一種の概念としてまったく抽象的存在に過ぎなかった。そんな時代の1902年まずラサフォード・ソッデーの原子変遷説が真先きにこのドルトン学説の一角に痛手を与えた。それから10年後の1912年さらにソッデーの提出した同位元素説によって原子に関する概念は根本的に大改革を余儀なくされるに至った。同氏のこの考えは最初メソトリウムの化学的性質について自ら研究を始めたころから次第に緒についたものであるが、同じころアメリカのポルトウッド、ドイツのハーン、ヘベシーおよびファヤンスらも放射性諸元素の他の場合について同様の見解を持ち始めていたことは、これらの人々のそのころ発表した諸報告のなかに述べられている。しかるにソッデーは Isotope なる名称を用いたかの宣言と同時にウラン系ならびにトリウム系の最終産物がいずれも鉛のアイソトープで、それぞれ206および208なる原子量のものであらうと思いついた予言を敢てしたこと、そしてそれがその後各国の学者によって的確に実証されたところに彼の偉大な功績が存するのである。その後タムソンやアストンらの研究によって非放射性元素の場合でもたいのものは皆いくつかのアイソトープから成っていることが判明したので、さしもの古典原子説も遂に完全に今日の実在原子説に変容した。

さてわが国の放射学界も第1次大戦の期間（1914～1918）はほとんど閉息の姿であったが、終戦の1918年の

12月にソッデーは過去の業績の一部をまとめて“放射能の研究によって拡大された化学元素の概念”と題して総合講演をロンドン化学会の席上で発表した。その講義内容は翌大正8年初頭に東京大学化学教室の定例雑誌で非常な興味を以て検討せされ、その要旨は当時の京化学会誌にも抄録されている⁶⁾。その際桜井、池田、松原、柴田らの諸先生ご列席の上で Isotope を同位元素と邦訳することに衆議一決した。こうして同位元素という言葉が生れたが、それ以来わが国の一般化学界でも次に放射能について関心をもつようになったのである。

放射体化学から放射化学へ——その年（大正8年）秋に恩師桜井先生のお取計らいにより筆者は学郷オックスフォードで初めて憧れのソッデー先生にお目にかかったが、都合で翌1920年の夏から1921年の秋にわたって親しく同先生の教えを受ける恩恵に浴したのであった。当時先生の実験室にはこれと目ぼしい器械類は一つなく、一通りの検電器と旧式な分光写真器以外は何にも見当らなかつた。そのかわり手細工の粗末なガラス器具の列が眼についた。それは写真に示すよう幾つかのフラスコに妙な枝管を取付けたものである。これは1903年ごろ先生がラムゼーの実験室に研究生としておられたころつくられたもので、各フラスコにはウラン塩またはトリウム塩の溶液が入れてあり、枝管の頂に取付けてある毛細真空管にときどき放電して見て、それらフラスコ内に次第にヘリリウムが発生蓄積していくことを確証された歴史的装置であった。たったこれだけの装置から得られた結果に絶対の信頼をおいて、後年ラン鉛およびトリウム鉛の原子量の数値についてあの胆きわまりない予言を敢てされたのである。ああこれあの同位元素説の裏付けとも発端ともなった実験装置と感嘆これ久しうしたものである。先生はこの装置をその後17年も経たそのころまで大事に保存しておられ



同位元素説の発端となった実験装置
(α 線の正体(質量)をつかんだ装置(1903年))

のであるが、それは単なる記念物的保存ではなかった。先生はこれに対して今度は全然別な期待をかけておられたのである。すなわち永年こうして保存して置くうちに、ひょっとしてウラン溶液からトロンが、またトリウム溶液からラドンが発生してこないとも限らない、自分は永い年月をかけてそれを見守っているのだと語られた。実にすさまじいまでの偉人の気魄である。しかしどうであろう、それからさらに 40 年を経た今日では中性子さえ働けばどうやらトリウムからウランもできることがわかってきたのはおもしろい。そしてそのとき先生はある特定のトリウム鉱物種のなるべく多くの例について広くウラン・トリウム比を分析によって決定してみてもどうかとすすめられた。このお考だけは当らなかったがその着想の突飛なものには少なからず驚かされた。

こうしてソッデー先生からかずかずの貴重な教訓を受けて筆者はその翌年末に帰朝するとともに及ばずながら理研工作部の協力を得て主として化学実験室に適するような各種の放射能測定器械類の製作に取掛った。たまたま大正 11 年 (1922) から東大理学部化学科に初めて放射体化学なる参考課目が設けられ、筆者がその講義を担当することとなった。爾来第 2 次大戦の終りに近い昭和 18 年まで 22 カ年間にわたって続講したが、当時軍関係の仕事に逐われて止むなく講師を辞するとともにこの講義を中絶した。その後、放射体化学は無機化学の一部として担任教授が担当しておられたが、一昨年同大学化学科に新たに放射化学講座が設けられ、今日の原子力時代

にもっとも重要な講座として復活した。

ところで放射体化学というのはソッデーの古い著書名 "The Chemistry of the Radioelements" (1915 年出版) を訳して当時故松原行一先生の採用された課目名である。その後、時代の推移とともに放射性指示薬や今日の放射線化学に属する事項なども次第に増加してきたので、1934 年に人工放射性元素が発見されて以来漸次放射化学という名称が始った。そして今日では名実ともに充実した放射化学へと開華した。思うにこれからの人類繁栄を約束するあの原子力や放射性同位体、そしてまたわれわれ人類の死活を一瞬にして決せんとするあの恐ろしい鍵の一つを握る放射化学よ！いまや地上のあらゆる国々の世界政治も、これからの宇宙旅行の楽しさもすべてそなたの一挙手一投足にかかっているのではないか。筆者はそなたがわずか半世紀の間にこんなにもすばらしいものになるうとは夢にも予期していなかった。しかし願わくば今後の放射化学は絶対に心なき人々の手に委ねてはならない、間違いに刃物といってもこの場合は全人類の絶滅を意味するからである。

文 献

- 1) 木下, 西川, 小野, 東京数物 6, 92 (明 44).
- 2) H. Mache, *Wien Ber.* 113, 1324 (1904).
- 3) C. Engler, H. Sieveking, *Phys. Z.* 6, 700 (1905).
- 4) 石谷, 真鍋, 東京数物 5, 227 (明 43).
- 5) 石津, "The Mineral Spring of Japan" 大正 4 年版.
- 6) 東京化学会誌 40, 536 (大 8), 抄録.



カット：弘前のりんご園（今回の討論会の合間に筆者が撮影）

● 放射化学昔話 ●

木村健二郎

1980年10月、私の故郷弘前市において第24回放射化学討論会が開催され、私に招待講演を行なう光栄を与えられた。しかし、私は満 84 歳を超えた老人であるから、昔話、それも狭い自分の見聞を申し上げて皆様のお耳を汚したのであった。しかるに「化学と工業」がそれを載せて下さるとのことで大変恐縮している。

講演の際は 恩師柴田雄次先生・飯盛里安先生・Bohr 先生・Hevesy 先生のお写真をスライドで示し、私に賜った学恩の一端を述べたが、紙数の関係でその部分を割愛した。ご諒承を願う。

放射線・放射能という言葉は今日では日常の会話にもなほり、小学生でも知っているが、私は1912年旧制中学4年のとき化学の授業で初めて放射性元素について学んだ。そのときの教科書は亀高德平先生の著で縦書き・文語体であった。この教科書の放射性元素に関する記載は図1に示すようにただ245字に過ぎず、周期表や巻末の“万国原子量表”に載っている放射性元素はウラン・トリウム・ラジウム・ニトン (Nt, ラドンのこと) の4元素のみであった。

1937年仁科芳雄博士らは理研にサイクロトロンを建設し、これを用いて原子核関係の研究を開始し、私どもに化学方面での協力を求められた。原子核反応の研究において化学者が受持つべき主要な仕事のひとつは核反応によって生成された核種をできるだけ元素別に分離し、その化学種の判定に役立てることであろう。生成された核種には短寿命のものもあるから、化学的分離は迅速かつ正確に行なう必要がある。

1938年から1942年にわたって、仁科研究室と私どもの研究室が協力実験した研究のうち、特に興味のあるのはウランおよびトリウムに中性子をあてた一連の研究である。当時この種の実験を行っていた研究所は外国で

も多くはなく、また主として“遅い中性子”を用いていた様子であるが、仁科博士らは“速い中性子”を用い、そのため外国の研究者とは異なる興味ある結果をあげた。たとえば、

a) トリウムに“速い中性子”をあてて $^{232}\text{Th}(n, 2n)$ ^{231}Th の反応によりトリウム-231 すなわち UY をつくることに成功した。これはトリウム系列 (4n 系列) か

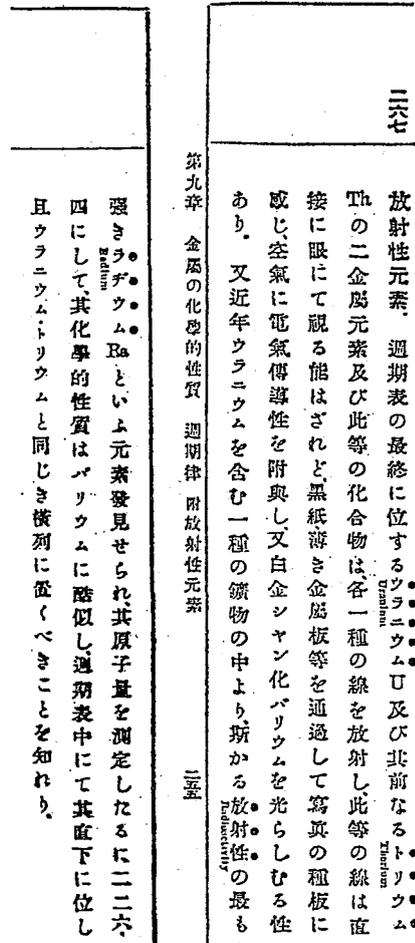


図 1

らアクチニウム系列 ($4n+3$ 系列) への転換である(1938年)。

b) ウランに“速い中性子”をあてて $^{238}\text{U}(n, 2n)$ ^{237}U の反応によりウラン-237をつくった。これはウランの新核種の発見であり*, また天然に存在しない $4n+1$ 系列のメンバーをつくった最初の実験である(1940年)。

さて、このようにおもしろい成果があがる一方、わけのわからぬ問題にぶつかって大変困ったこともある。

化学分離の実験は当時私どもの研究室におられた分析の名人ともいべき井川正雄博士が主として引受けられたが、ウランに中性子をあてた反応生成物を分離すると放射能がいろいろなフラクションに分散するのである。当時は核分裂という現象の発見される以前であったから、反応生成物としてはウランに原子番号の近いもののみが考慮され、原子番号の小さい元素が生成するなどとは思ってもよらなかった。このため、化学分離によって各フラクションに分散した放射能の起源をどの元素に帰すべきか決定できず、大変苦しんだ。

1939年 O. Hahn と F. Strassmann はその精細な実験に裏付けされて、核分裂の現象の発見を報じた。これは私にとって感銘特に深き出来事であった。

核分裂の現象の発見によって私どもは前述のいろいろなフラクションに分散した放射能が原子番号小なる元素に起因するものとさとり、この観点から検討した。その結果、核分裂生成物としてはそれまで知られていなかった Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn の7元素が存在することを明らかにした。また、ルテニウムの新核種 ^{103}Ru をその中から発見した(1941年)。

3 広島と長崎の放射性降下物

1945年8月広島および長崎に

原爆が投下された際の放射性降下物の分析は、終戦後私どもの研究室で行なった。これらの降下物は両地とも爆心地より離れた地区で見出されている。すなわち、広島では山崎文男博士が高須において、また長崎では嵯峨根遼吉教授が西山においてそれぞれ見出し、ともに私どもに分析を依頼された。

広島而降下物は同年9月村上悠紀雄氏が分析し、その結果 ^{89}Sr , ^{140}Ba , ^{140}La , また恐らく ^{95}Zr , ^{95}Nb などが存在することが判明した。

*: ^{237}U は6日あまりの半減期で β -壊変を行なうから、当時未知の93番元素が生成されているはずである。当然その探索を試みたが、私どもは成功しなかった。そのてんまつは化学教育 28, 399 (1980) に記したからここには省略する。

長崎の降下物は同年11月大橋茂氏・斎藤一夫氏山寺秀雄氏が分析し、 ^{89}Sr , ^{140}Ba , ^{144}Ce , ^{144}Pr , ^{95}Zr 存在することを明らかにした。

これらは終戦直後のガスも水道もない荒廃した実験であげた成果である。

なお長崎の降下物はその一部を保存し、1951年南一・斎藤信房・佐佐木行美・国分信英の諸氏と再び行ない、残存する長寿命核種、 ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{144}Ce とそれらから生まれる核種の存在を確めた。また爆弾の本と推定される ^{239}Pu をも検出した。

4 ビキニの放射性降下物

1954年3月ビキニ

における核爆発実験

によって生じた強い放射性降下物が焼津の漁船第五福龍に降りかかり、乗組員が身体に著しい障害を受けた。この降下物の本体をつきとめるために東大では私どもと英一教授のグループ、静岡大学の塩川孝信教授のグループ、大阪市立大学の山寺秀雄教授のグループ、金沢大学の木羽敏泰教授のグループ、京都大学の石橋雅義教授のグループが互いに連絡をとりつつ各独立に分析を行った。その結果私どもは短時日の間に二十数種の核種検出に成功した。ことに注目すべきはかつて仁科・木村が発見したウラン-237が著量に存在していたことである。これは普通の水爆実験では考えにくいことである。これが手掛りとなってこの実験に用いられた爆弾が、能強き核分裂生成物の撒布を伴う新型のものであると定され、その開発阻止に役立ったと考える。

5 おわりに

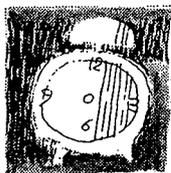
1952年、当時の日本化学会会長であった亀山直人先生がその年の化学会の総評をされ、欧米の化学会と比較して工場の廃棄物の処理の研究がほとんどないことおよび放射化学の研究が少ないことを指摘された。しかるに、今放射化学討論会は約150の講演が3日間3会場に分けて行なわれた盛況で、もし故亀山先生がこれをご覧になったらさだめし驚きかつ喜ばれたことと思う。



きむら けんじろう 日本学士員、東京大学名誉教授・理学博士
筆者紹介 大正9年東京大学理学学科卒、同学教授、日本原子力所理事、東京女子大学学長を歴本会名誉会員。専門は分析化学
絡先は 230 横浜市鶴見区寺谷 4 (自宅)。

(© 1981 The Chemical Society of Japan)

分析化学思い出話



木村 健二郎



筆者 (1974年11月撮影)

昨秋のある日、中埜邦夫、原口紘彦の両氏が拙宅を訪れ、「ぶんせき」に分析化学関係の思い出話を書くようおすすめてくださった。思い出話となれば自然私事にわたることが多くなるので、「ぶんせき」のような公の雑誌に載せるのはどうかとためらわれる。試みにその席で両氏に大正時代のことを二、三物語ってみると、両氏はその調子でよいから書けといわれる。そのお言葉に甘えて大正時代の昔話を書いてみることにした。さて書き出してみると、記憶のあいまいな点もあって、それをはっきりさせるためには意外に多くの面倒のあることが分かった。なるべく間違いのないように努めたつもりであるが、もし記憶違いがあったら、お許しいただきたい。

1 一高生のころ

筆者は大正3年7月に第一高等学校第二部乙類の入学試験を受け、幸いにして合格者10名のうちに入った。当時は高等学校と帝国大学とは9月に新学年が始まったから、3月に中学を卒業し、7月に高等学校の入学試験を受け、9月から高等学校の授業を受けるのであった。第二部乙類というのは大学の理科か薬学科の志望者のためのコースで、第一高等学校では10名採用、第二部丙類は農科志望者のコースで20名採用された。実際には、第二部乙類と丙類は合同して第二部三の組という一つの

組となり、授業を受けた(第二部甲類は工科志望者のコースで約60名が採用され、第二部一の組と二の組の二つの組を作った)。

高等学校の第1学年では化学の授業はなかったが、第2学年では無機化学、第3学年では有機化学の授業があった。授業は第二部の三つの組の合同で行われ、90名ばかりの生徒と一緒に階段教室で聴講した。無機化学も有機化学もともに飯盛里安先生の御担当であった。

飯盛先生は御承知のように、後に理化学研究所主任研究員となられ、我が国で初めて本格的な放射化学の研究をなされた方であるが、当時はまだ30才前後の少壮研究者で、御自分の研究にもお忙しかったと思われるのだが、授業は実に懇切にしてくだされ、その上有志の生徒には時間を割いて“酸化・還元”その他の興味ある題目について化学の特別講義までしてくださった。

第3学年になると初めて化学実験が課せられ、簡単な製造実験と陰陽イオンの定性分析を練習した。教科書は堀鉞之丞・菅沼市蔵両先生の著書で、担当は菅沼先生であったが、実際に実験室で我々を指導監督されたのは東

From my Memories; Reminiscences on Analytical Chemistry.

Kenjiro KIMURA

京葉学校出身の鈴木衡平助教授であった。筆者はここで初めて定性分析の方法を学び、たいへん興味を感じた。また鈴木先生から数種のイオンの入った溶液をもらい、定められた時間内にそれを“あてる”試験も受けた。

そのころ、一戸直蔵という天文学の先生が“現代之科学”という月刊雑誌を出しておられ、筆者もこれを購読した。この雑誌に、当時東大において無機化学の講座を担当しておられた柴田雄次先生が希土類元素について数回連続してお書きになった。これが筆者にはたいへん面白く思われた。

筆者は中学時代から父の影響もあって将来化学の勉強をしたいと思っていたが、高等学校時代に飯盛先生によって無機化学への眼が開かれ、柴田先生の解説によって無機化学への興味が深められたので、心ひそかに東大に進学し、柴田先生について無機化学を専攻したいと考えようになった。

2 東大生のころ

大正6年7月に第一高等学校を卒業し、東京帝国大学理科大学化学科の入学試験を受けた。大正3年までは入学試験はなかったのであるが、しだいに化学科の入学志望者が増加し、大正4年から入学試験が行われるようになった。一高に入学したとき、これで入学試験とは縁切れと思ったのが、もう一度受ける羽目となった。

入学試験は化学、物理学、英語及びドイツ語の4科目について筆答、外に化学については口頭試験が行われた。口頭試験は桜井錠二、池田菊苗、松原行一、柴田雄次の4先生が並んでおられる前に呼び出され、“炭酸と亜硫酸を比較せよ”という問題をもらい、これについて一応述べた後で、主として池田先生がいろいろ質問された。たしか1名10分程度であったかと記憶する。折から7月の暑い日で、終わったときは汗びっしょりであったことを覚えている。

さて、幸いにして15名の入学者のうちに加えられ、大学に入ると、ここでは自分の好きな化学とそれに直接関連の深い学科の勉強に専心打ち込むことができ、誠にうれしかった。講義は大体午前中に終わり、午後は化学の実験にあてられた。なお、午前中でも時間のあきがあればいつでも実験することが許された。

筆者らのころは、第1学年で分析化学実験、第2学年で有機化学実験、第3学年では9月から12月まで物理学実験をやり、1月から7月まで化学特別問題実験（いわゆる卒業論文）を行うことになっていた。

そのころの東大の化学教室は4講座で、桜井錠二先生と池田菊苗先生が物理化学を、柴田雄次先生が無機化学を、松原行一先生が有機化学を講義された。桜井先生は大正8年に退任されたから、筆者らは先生の御講義を聴いた最後の学生である。

分析化学は東大にはまだ講座がなく、その講義も行われていなかった。しかし、柴田先生が第1学年の学生 Wilh. Ostwald の “Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie” の輪講を命じ、指導をされた。このおかげで筆者らの分析化学の知識またドイツ語の化学書を読む力も増進した。

分析化学の実験は月曜から土曜まで第1学年の午後時間全部をあてて行われ、柴田先生が実験に関する話をされ、実験室の面倒は副手の松野吉松先生がみてくださった。当時は現在のような1講座に教授1人、助手1人、助手2人という制度からはほど遠く、化学教員で教授は桜井、池田、松原の3先生、助教授は柴田先生（柴田先生は大正8年に教授になられた）、講師は盛里安、山口与平、鮫島実三郎、浅原源七の4先生、手は物理化学の富永齊先生ただ1人で、これがその化学教室の正規の全陣容であった。それゆえ松野先生は嘱託の副手として筆者らの世話をしてくださったのである。

分析化学の実験には F. P. Treadwell の “Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II. Quantitative Analyse” が教科書として用いられた。当時は第一次大戦中でドイツ語の書籍の輸入が途絶えていたからの教科書は大学から各人に1冊ずつ貸付された。先ちが多年実験室で使用されたい汚れた古本であったが、これを大切に用いて勉強した。また前述の Ostwald の本は各人にわたるほど部数がなかったので、回しをしなければならなかった。

9月から12月までは天びんの分銅の補正（化学人は2人に1台が割り当てられた）、メスフラスコペット、ビュレットなどの容積補正から始めて容量

を一通り練習した。1月から7月までは主として重量分析の練習で、各人が精製した硫酸銅の分析を手始めに、合金や鉱物の分析を行った。合金では洋銀、活字金、鉱物ではドロマイト、長石、クロム鉄鉱などが試料として与えられた。活字金とクロム鉄鉱の分析には相当にこずったことを記憶している。また、金鉱中の金及び銀の乾式定量も練習した。これは学年の終わり、そろそろ暑くなったときに地下室で炉をたいて汗みどろになってやったことを覚えている。

大正8年第3学年になり、化学特別問題実験のため、筆者らは分かれて各教授の研究室に入るようになった。筆者はかねての志望のごとく柴田先生の研究室に入ることを願い、幸いにして許可された。そのころの柴田先生の御研究の中心は錯塩化学で、また植物色素についても研究を進めておられた。なお、先生は日本産の希元素鉱物の研究に興味をもっておられ、既に大正1~2年のころ、フランスの Urbain 教授の研究室に御滞在中、苗木石の含有する諸元素を分光分析によって調査されたと承っていた。御帰国の後もこの方面の研究開始の準備をしておられたが、たまたま大正8年度より柴田先生の“東洋産含希元素鉱物の化学的研究”に対し文部省の科学研究奨励費が交付されることとなり、この方面の研究を推進することができるようになった。そして、筆者は特別問題実験としてこの研究に専念するよう命じられたのである。

この文部省科学研究奨励費にあたるものは現在では人文科学、自然科学の両分野にわたり多数の研究者に多額の研究費が交付されるようになったが、創設された大正7年度や大正8年度では1年にわずか数件の自然科学方面の研究に対して与えられるにすぎなかった。

筆者はこのようにして柴田先生から直接御指導を受けるようになり、その喜びは言葉に尽くし難いものがあった。分光分析のごときは実に先生が文字どおり手に手を取って教えてくださったのである。

また、鉱物の分析に着手することになったので、鉱物学の神保小虎先生の研究室にも出入りし、鉱物学の勉強をさせていただいた。先生はよく学生に落第点をつける怖い先生として有名な方であったが、化学の学生が鉱物学の勉強をするのをたいへんお喜びになったようで、筆

者にはたいへん親切に御指導くださった。偏光顕微鏡、結晶測角器など当時の化学教室に備えていない機械の使用をもお許しくくださった。

鉱物の放射能を測定する必要もあるので、これは物理学の放射能作学講座担当教授の木下季吉先生に教えていただいた。当時は現在のような便利な測定装置はなく、もっぱらアルミニウムのはくを張った簡単な驗電器を愛用していた。

筆者はこのようにして充実した東大学生生活を送り、大正9年7月に卒業した。余談になるが、大正7年12月に大学令が公布され、帝国大学も4月をもって新学年とすることになった。暫定措置として大正10年は5月に卒業者を出し、大正11年から3月卒業となるから、筆者ら大正9年の卒業者が7月卒業の最後の組となる。また、筆者らは東京帝国大学理科大学に入学したが、学制の改革で東京帝国大学理学部を卒業したのであった。

3 東大卒業から留学まで

筆者は卒業後も柴田先生の研究室に無給の副手として置いていただき、日本産希元素鉱物の分析に専念することを許された。先生は無給の筆者を哀れみ、研究費のうちから毎月55円を賜った。これは当時の有給副手の初任給と同額である。当時筆者の父はたいへん感激し、これを生計に用いることなく研究の費用にあてるよう筆者を戒めたので、筆者はこれで研究に必要な書籍や器具を購入することができた。そのとき購入した本のあるものは今も筆者の手元に残っている。柴田先生よりの給費は筆者が後大正10年東大講師にさせていただき、大学から手当(毎月75円)を受けようになるまで続いた。

日本化学会誌大正10年1月号に、柴田先生は“東洋産含希元素鉱物の化学的研究”の第1報として岐阜県苗木地方産苗木石、フェルグリン石、モナズ石の分析結果を発表され、共著者として筆者の名を加えてくださった。これは後の話になるが、ここで一言触れておくと、この一連の研究には筆者のほか柴田先生門下の植村 琢、南 英一、井上 敏、太秦康光、吉村 恂、岡田家武の諸氏が参加した。また、筆者が引き継いでからは、篠田 栄、中村時定、櫛部太郎、三宅泰雄、小山頼彦、弘中 佳夫、宮本益夫、田中一雄、井川正雄、飯盛武夫、中井

敏夫, 浜口 博, 岡内重寿, 黒田和夫, 斎藤信房, 河合貞吉, 守永健一, 長島弘三, 坂東昭次, 柴田ヒサなどの諸氏の協力を得て研究が進められた。現在は東京教育大学の長島弘三教授がこの研究を引き継ぎ, 既に第66報まで発表されている。

大正の初期, 柴田先生が研究を開始されたころは, 日本の希元素鉱物はわずか数種知られているのにすぎなかったが, 研究の進行につれてその種類が続々と増加したのであった。そして, この日本の希元素鉱物の産地の発見に忘れてならぬのは, 長島乙吉, 益富寿之助, 桜井欽一の3氏の御功績である。現在では加藤 昭氏(昨年国際鉱物学連合新鉱物鉱物名委員会委員長に就任)がこの方面で活躍しておられる。

さて, 話を昔にもどして, 大正10年11月に東大に分析化学の講座が設置されることになり, 柴田先生, 飯盛先生とそして思いもかけず筆者の3名でその講座を分担することになった。筆者は大正11年4月から分析化学の講義と実験指導を始めたが, なにぶん若年未経験のものこととて十分のことはできず, 今思い出しても汗顔の至りである。

大正12年1月の“Nature”でコペンハーゲンのBohr先生の研究所の Hevesy, Coster の両教授が第72番元素ハフニウムの発見を報告した。また, ハフニウムの定数にX線スペクトルを利用する新しい分析法も発表された。筆者は多年問題になっていた希土類元素の周期表の位置付けが Bohr 先生によって解決されたことに多大の感銘を受け, また新元素ハフニウムとX線による化学分析法について学びたいとの志望をおこした。柴田先



Bohr 教授 (1885~1962) と夫人
(1957年コペンハーゲンにて)



Hevesy 教授 (1885~1966)
(1957年ストックホルムにて)

生に御相談申し上げると, 先生は御賛成ください, ま部省の在外研究員にも御推薦くださった。早速 He 先生に手紙を書きお願いしたところ, 先生から直ち返事をいただき, 所長の Bohr 先生の許可も得たかつても来るようにとのことであつたが, 大正12年には関東大地震があり, また大学のほうにもいろいろ情があつて延び延びになり, 大正13年の末により文部省在外研究員の辞令をいただいた。大正14年日本郵船の北野丸という6千トンばかりの船に乗りインド洋を渡り, スエズ運河を通り, 40日かかってンスのマルセイユに到着した。ここから汽車でパリルリンを経由し, 3月5日デンマークのコペンハーに到着した。

デンマークは今日では北回りの航空便を利用されずか十数時間で到達する, ヨーロッパでは我が国に近い国となり, 日本の大使館もあり, 相当数の日本永住しているが, 当時は日本から40日あまりかか

邦人も Bohr 先生の研究所にいるものがすべてという状態であった。

到着の翌朝研究所に出頭し、Bohr, Hevesy 両先生にお目にかかった。また、大正 12 年 4 月からこの研究所に滞在しておられる仁科芳雄氏にお会いした。同氏はこの研究所で既に希土類元素の L- 吸収端や X 線分光分析に関する論文を発表するなど着々と研究業績をあげておられた。筆者は仁科氏には下宿探しを手始めにこの後一方ならぬお世話になった。

この研究所は正式にはコペンハーゲン大学理論物理学研究所（現在は正式名称もニールス・ボーア研究所と改称された）といい、Bohr 先生を中心にして理論物理学の研究が行われているのはもちろんであるが、一面理論の発展、証明に必要な実験も盛んに行われており、各国から優れた学者が集まっていた。

Hevesy 先生は Bohr 先生の化学顧問の格で研究所に滞在しておられ、ラジオアイソトープをトレーサーとして鉛やビスマスの生体内における分布や鉛の自己拡散の研究をしておられた。また、Bohr 先生がその原子構造論から導いた結論——当時未知の第 72 番元素は希土類元素ではなく第 4 族元素であるというそのころの多くの化学者の意見とは全く異なる考え方——を証明するため X 線の専門家 Coster 教授と共同して第 72 番元素ハフニウムを発見し、これが希土類元素ではなく第 4 族元素であることを明らかにした。

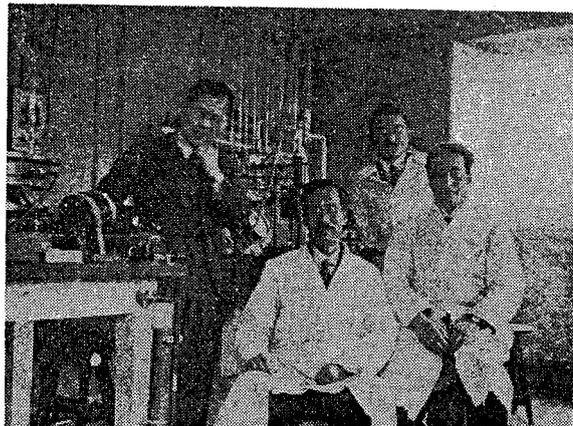


1926 年ごろの Bohr 研究所

（当時はこの小さな建物だけであったが、現在はこれに隣接して大きな建物が出来、研究者はそちらに移り、昔のこの建物は講義室などに用いられている）

しかし、筆者の到着したのは既にハフニウムの仕事は一段落し、化学関係の人員が縮小されつつあるときであ

ったが、筆者は Hevesy 先生からジルコニウムとハフニウムのリン酸塩の塩酸における溶解度の測定や、ジルコニウムとハフニウムの混合リン酸塩の重量とその中の混合酸化物の重量あるいはリン酸の重量とを量ってジルコニウムとハフニウムの量を算出する間接分析法の研究を命ぜられ、一応完了した。



1927 年の Bohr 研究所の X 線実験室

（向かって左から仁科芳雄、青山新一、堀 健夫、筆者。写真の左端に見えるのがそのころ使用した Siegbahn 型 X 線分光器。これと同型の分光器は片山正夫先生の御配慮で筆者の帰国のとき購入し東大化学教室に持ち帰った。それを用いて篠田 栄、弘中佳夫、宮本益夫、角田吉雄、田中信行、中村雅雄の諸氏が希土類元素、ハフニウム、コバルト、ニッケルなどの定量を行った）

Hevesy 先生の下にあること半年足らず、7 月には先生はドイツのフライブルク大学の教授として赴任されることになったが、筆者はコペンハーゲンにとどまって X 線の実験を学ぶことにした。先に述べた X 線の Coster 教授は筆者の到着したときは既にオランダに帰国され、研究所で X 線をやっているのは仁科氏とインドの Ray 博士の 2 人だけになっていたが、Ray 博士も間もなく帰国されたので、X 線の実験室は仁科氏だけとなり、筆者は仁科氏に X 線の手ほどきをしていただいた。仁科氏と青山新一氏（東北大学教授）と筆者の 3 人で塩素や硫黄の K-吸収端が化合によって受ける影響について研究した。また別に筆者は単独でハフニウムを定量する Coster-仁科の方法をいささか補足改良する仕事を行い、ともに帰国までにまとめることができた。驚いたのは当時非常に御多忙であった Bohr 先生が専門違いの分析化学の筆者のこの小論文のためにも貴重な時間を割いてくだされ、そばに仁科氏を置き、差し向かいで筆者の原稿を検討し

てくださったことであつた。このようにして昭和2年4月までコペンハーゲンに滞在し、フランス及びアメリカを回って7月に帰国した。

コペンハーゲン留学における収獲はただ学問上のことのみにとどまらず、Bohr 先生や Hevesy 先生の立派なお人柄に触れえたことである。また、この研究所でお世話になった仁科氏とはこれを機縁として昭和13年ごろから、同氏の研究室と筆者らの研究室との共同で、ウランやトリウムに速い中性子を当ててその生成物を探究する一連の研究を行うこととなり、種々の新しい核種を発

見することができた。このゆえに筆者はコペンハーゲンにおける仁科氏との出会いをいつも感謝をもって回れる。

さて、筆者が若年のときから御指導をいただいた先生は本年93才、飯盛先生は90才を迎えられる。先生にはその奥様ともども御健勝で、筆者は今日なお御指導をいただいている。実にありがたいことである。

☆

なお、木村健二郎先生を訪問したときの余話がロータリ(123ページ)に掲載してあります。

PHYSIQUE. — *Sur les radiations émises par phosphorescence.*

Note de M. HENRI BECQUEREL.

« Dans une précédente séance, M. Ch. Henry a annoncé que le sulfure de zinc phosphorescent interposé sur le trajet de rayons émanés d'un tube de Crookes augmentait l'intensité des radiations traversant l'aluminium.

» D'autre part, M. Niewenglowski a reconnu que le sulfure de calcium phosphorescent du commerce émet des radiations qui traversent les corps opaques.

» Ce fait s'étend à divers corps phosphorescents et, en particulier, aux sels d'urane dont la phosphorescence a une très courte durée.

» Avec le sulfate double d'uranium et de potassium, dont je possède des cristaux formant une croûte mince et transparente, j'ai pu faire l'expérience suivante :

» On enveloppe une plaque photographique Lumière, au gélatino-bromure, avec deux feuilles de papier noir très épais, tel que la plaque ne se voile pas par une exposition au Soleil, durant une journée.

» On pose sur la feuille de papier, à l'extérieur, une plaque de la substance phosphorescente, et l'on expose le tout au Soleil, pendant plusieurs heures. Lorsqu'on développe ensuite la plaque photographique, on reconnaît que la silhouette de la substance phosphorescente apparaît en noir sur le cliché. Si l'on interpose entre la substance phosphorescente et le papier une pièce de monnaie, ou un écran métallique percé d'un dessin à jour, on voit l'image de ces objets apparaître sur le cliché.

» On peut répéter les mêmes expériences en interposant entre la substance phosphorescente et le papier une mince lame de verre, ce qui exclut la possibilité d'une action chimique due à des vapeurs qui pourraient émaner de la substance échauffée par les rayons solaires.

» On doit donc conclure de ces expériences que la substance phosphorescente en question émet des radiations qui traversent le papier opaque à la lumière et réduisent les sels d'argent. »

物理 — りん光によって放出された放射線について
アンリ ベクレル (Henri Becquerel) 氏のノート

前回の集会において、Ch. Henri 氏はクルクス管から放散された光線の経路に置かれたりん光性硫化亜鉛はアルミニウムを通過する放射線の強度を増したと報告した。

他方で、Niewenglowski 氏は、市販のりん光性硫化カルシウムは不透明体通過する放射線を放出していることを認めた。

この事実は種々のりん光体、特にりん光の持続時間がきわめて短いウラン塩類に拡張されている。

硫酸ウラニルカリウムについては、所持している透明、薄片状結晶を用い私は以下のような実験を行うことができた。

ゼラチン—臭化物系の光学用写真乾板1枚を十分に厚い黒色の紙2枚で包で、1日中太陽にたいして乾板が露出されないようにする。

紙片の上の、外側に、りん光体の板を1枚置き、全体を太陽光に数時間さす。次に写真乾板を現像すると、りん光性物質のシルエットがネガ上に黒く現れているのが認められた。

りん光体と紙との間にガラスの薄板を介在させて、同様な実験を繰り返すことができ、この方法によって、太陽光線によって加熱された物質から放出される可能性のある、蒸気による化学作用の可能性は排除された。

したがって、この実験から、問題のりん光性物質が、光にたいして不透明紙を通過し、かつ銀塩を還元するような放射線を放出している、と結論しなければならぬ。

(夏目晴夫博士訳)

(1086)

PHYSIQUE. — *Émission de radiations nouvelles par l'uranium métallique.*
Note de M. HENRI BECQUEREL.

« J'ai montré, il y a quelques mois, que les sels d'uranium émettaient des radiations dont l'existence n'avait pas encore été reconnue, et que ces radiations jouissaient de propriétés remarquables, dont quelques-unes sont comparables aux propriétés du rayonnement étudié par M. Röntgen. Les radiations des sels d'uranium sont émises, non seulement lorsque les substances sont exposées à la lumière, mais encore lorsqu'elles sont maintenues à l'obscurité, et, depuis plus de deux mois, les mêmes fragments de sels divers, maintenus à l'abri de toute radiation excitatrice connue, ont continué à émettre, presque sans affaiblissement sensible, les nouvelles radiations. Du 3 mars au 3 mai, ces substances avaient été renfermées dans une boîte de carton opaque. Depuis le 3 mai, elles sont placées dans une double boîte en plomb, qui ne quitte pas la chambre noire. Une disposition très simple permet de glisser une plaque photographique au-dessous d'un papier noir tendu parallèlement au fond de la boîte, et sur lequel reposent les substances en expérience, sans que celles-ci soient exposées à aucun rayonnement ne traversant pas le plomb.

» Dans ces conditions les substances étudiées continuent à émettre des radiations actives.

» Si l'on vient à exposer au Soleil, ou mieux à l'arc électrique ou à l'étincelle de la décharge d'une bouteille de Leyde, un fragment d'un des sels maintenu à l'obscurité, on lui communique une légère excitation de l'émission des radiations que nous étudions, mais cette excitation tombe en quelques heures, et la substance reprend son état très lentement décroissant.

» J'ai montré également que ces radiations se réfléchissent et se réfractent comme la lumière; elles décomposent les sels d'argent d'une plaque photographique et l'iodure d'argent déposé sur une lame daguerrienne.

» Elles déchargent les corps électrisés et traversent des corps opaques à la lumière tels que le carton, l'aluminium, le cuivre et le platine. L'affaiblissement de ces radiations au travers des écrans que nous venons de citer est moindre que l'affaiblissement du rayonnement émané de la paroi anticathodique d'un tube de Crookes, au travers des mêmes écrans.

» Tous les sels d'uranium que j'ai étudiés, qu'ils soient phosphorescents

ou non par la lumière, cristallisés, fondus ou dissous, m'ont donné des résultats comparables; j'ai donc été conduit à penser que l'effet était dû à la présence de l'élément uranium dans ces sels, et que le métal donnerait des effets plus intenses que ses composés.

» L'expérience faite il y a plusieurs semaines, avec de la poudre d'uranium du commerce, qui se trouvait depuis longtemps dans mon laboratoire, a confirmé cette prévision; l'effet photographique est notablement plus fort que l'impression produite par un des sels d'uranium et, en particulier, par le sulfate uranico-potassique.

» Avant de publier ce résultat, j'ai tenu à attendre que notre Confrère M. Moissan, dont les belles recherches sur l'uranium sont publiées aujourd'hui même, eût pu mettre à ma disposition quelques-uns des produits qu'il avait préparés. Les résultats ont été encore plus nets, et les impressions obtenues sur une plaque photographique au travers du papier noir, avec de l'uranium cristallisé, de l'uranium fondu et du carbure, ont été beaucoup plus intenses qu'avec le sulfate double mis comme témoin sur la même plaque.

» La même différence se retrouve dans le phénomène de la décharge des corps électrisés. L'uranium métallique provoque la dissipation de la charge avec une vitesse plus grande que ne le font ses sels. Les nombres suivants, relatifs à l'action d'un disque d'une fonte d'uranium, que m'a obligeamment prêté M. Moissan, donnent une idée de l'ordre de grandeur de cette augmentation.

» Dans une première série de mesures, le disque de fonte d'uranium a été placé au-dessous des feuilles d'or d'un électroscope de M. Hurmuzescu et très près de celles-ci. Pour des charges initiales correspondant à 20° d'écart des feuilles d'or, la vitesse de rapprochement de celles-ci, exprimée en secondes d'angle en une seconde de temps, a été en moyenne 486. On a ensuite recouvert un disque de carton, dont la surface était très sensiblement égale à celle du disque d'uranium, en y disposant des morceaux plats de sulfate double uranico-potassique, et ce disque a été substitué au disque d'uranium. Dans ces conditions la décharge ne se fait pas régulièrement; la courbe des écarts des feuilles, en fonction du temps, n'est plus une droite, et la vitesse moyenne de dissipation de charges égales aux précédentes a varié de 106,2 à 137,1, suivant la disposition et la forme des lamelles. Le rapport des vitesses correspondant à l'uranium et au sulfate double a donc varié entre 4,56 et 3,54.

» Une disposition meilleure consiste à placer les substances en dehors

(1088)

de l'électroscope, au-dessus de la boule de cuivre de la tige, en substituant au chapeau de l'appareil un cylindre métallique fermé par une lame plate percée d'une ouverture convenable. On a obtenu ainsi des décharges très sensiblement proportionnelles aux temps, et les vitesses de déperdition pour des charges écartant les feuilles d'or de 10° ont été 78,75 pour l'uranium et 21,53 pour le sulfate double uranico-potassique. Le rapport de ces deux nombres est 3,65.

» Tout en continuant l'étude de ces phénomènes nouveaux, j'ai pensé qu'il n'était pas sans intérêt de signaler l'émission produite par l'uranium, qui, je crois, est le premier exemple d'un métal présentant un phénomène de l'ordre d'une phosphorescence invisible. »

物理 — 金属ウランからの新しい放射線の放出

アンリ ベクレル (Henri Becquerel) 氏のノート

私は数カ月前に、ウランの塩類が、これまでその存在がまったく知られてなかったような、放射線を放出していたこと、並びに、これらの放射線が注目すべき性質を備えていて、そのうちのいくつかの性質はRontgen氏によって研究された放射線の性質と比較すべきものであることを示した。ウランの塩類からの放射線は、物質が光線に曝されているときのみならず、暗黒に保たれているときも放出される。そして2カ月以上も前から、知られている励起性のすべての放射線から遠ざけて保存された種々の塩類の同様な破片が、ほとんど著しい低下をすことなく、新しい放射線を放出し続けていたのである。3月3日から5月3日まで、これらの物質は不透明な厚紙の箱の中に密閉されていたのである。5月日以降、これらの物質は鉛製の箱に二重に納められ、暗室から取り出されることはなかった。非常に簡単な装置をつくって、箱の底に平行に拡げた黒紙の下方1枚の写真乾板を滑り込ませられるようにする。そして箱の底面に実験に供す物質を置き、光線は鉛を通過しないので、実験物質がいかなる光線にも曝されことはない。

このような条件においても、研究された物質は活性な放射線を放出し続け、もしも、暗黒に保った塩の断片を太陽に曝す、あるいは、もっと良いのは電気アークまたはライデン (Leyde) 瓶の放電の火花に曝す、というようなこと：これは、今研究している放射線の放出の軽微な励起が塩に伝わる。しかし、この励起は数時間のうちに低下し、物質はきわめて緩やかに減衰する状態を取り戻す。

私はまた、これらの放射線が光のように反射し、屈折することを示した。放射線は写真乾板の銀塩を分解し、ダグレオ (daguerrien) 湿板上に析出された三化銀を分解する。

放射線は、帯電体を放電し、厚紙、アルミニウム、銅、白金といった、并対する不透明体を通過する。先ほど指摘した遮蔽板をこれらの放射線が通過するときの減衰は、クルックス管の対陰極壁から放散される放射線が同一の遮蔽板を通過するときの減衰よりも少ない。

私が研究したウランの塩類はすべて、それらが光に対してりん光性である。

否とにかかわらず、結晶性であると否とにかかわらず、融体あるいは溶液であろうと、すべて似よりの結果を与えた。したがって、光はこれらの塩の中にウラン元素が存在することによるものであり、金属はそれらの化合物よりも強い効果を与えるであろうと考えざるを得なかった。

私の研究室に古くから保存してあった、市販のウラン粉末を用いて、数週間前に行った実験はこの予想を肯定した。写真効果は、ウラン塩によって得られた感光よりも、そして特に硫酸ウラニルカリウムによって得られた感光よりも明らかにもっと強力であった。

この結果を発表する前に、私は、ウランについての優れた研究を本日も発表（訳注：次の論文 p.1088）しておられる同僚の Moissan 氏が、製造した製品のいくつかを私に提供して下さるまで辛抱して待つこととした。結果はさらに明白であった。結晶化したウラン塩、融解したウラン塩及び炭化物を用いて、黒紙を通して写真乾板上に得られた感光は、同じ乾板上に対照としておいた硫酸複塩の感光よりもはるかに強かった。

同様な差異が帯電体の放電現象にも認められる。金属ウランは、その塩よりももっと大きな速度で電荷の消散をひきおこす。Moissan 氏が好意的に私に貸して下さったウランの融解体の円板の作用に関する、下記の数字はこの増加の大きさの程度についてある概念を与える。

最初のシリーズの測定では、ウランの融解体の円板を Hurmuzescu 氏の検電器の金箔の直下で、きわめて近い所に置いた。金箔の間隔 20° に対応する初期の電荷に対して、金箔の接近速度は、時間の1秒に対して角度を秒単位で表現して、平均 486 であった。次に表面積がウラン円板ときわめて等しい厚紙でおおって、それに硫酸ウラニルカリウム複塩の平板（結晶）片を並べ、この円板でウラン円板を置き換えた。この条件では放電は規則的には行われなかった。時間の関数としての金箔の間隔の曲線はもはや直線ではなく、前項に等しい電荷の放散の平均速度は薄板の配置と形状によって、106.2 から137 まで変化した。したがって、ウランに対応する速度と硫酸複塩に対応する速度の比は 4.56 と3.54の間に変化した。

もっと良い配置は検電器のほかに、棒の銅球の上方に物質を置き、装置の帽子を、適当な開口部を開けた平板で形作った金属円筒で置き換えることである。

こうして時間に対してきわめて著しく比例する放電が得られた。そして金箔が 10° に開いている電荷の消失速度は、ウランに対して78.75、硫酸ウラニルカリム複塩に対して21.53であった。これら2つの消失の数字の比は3.56である。

新しい現象の研究を継続することによって、ウランによってつくられた放射線を指摘することは無益ではなかったと考えている。そしてこのウランは目に与えないりん光の程度の現象を示す金属の最初の例である、と信ずる。

(夏目晴夫博士訳)

Die Löslichkeit des Bleisulfids und Bleichromats.

Von

GEORG v. HEVESY und FRITZ PANETH.

Das vierte Zerfallsprodukt der Radiumemanation, das Ra D, zeigt bekanntlich alle chemischen Reaktionen des Bleis; vermengt man das Ra D mit Blei oder Bleisalzen, so läßt sich ersteres vom Blei durch keine chemische oder physikalische Methode trennen¹ und wenn einmal vollständige Vermischung der beiden Stoffe stattgefunden hat, bleibt dasselbe Konzentrationsverhältnis auch für beliebig kleine Mengen Blei, die man der Lösung entnimmt, bestehen. Da Ra D infolge seiner Aktivität in unvergleichlich viel geringerer Menge bestimmt werden kann als Blei, so kann es zum qualitativen und quantitativen Nachweis des Bleis, dem es zugefügt wurde, dienen; das Ra D wird zum „Indikator“ des Bleis.

Die untere Grenze der qualitativen Nachweisbarkeit des Bleis beträgt nach der empfindlichsten mikrochemischen Reaktion² [Fällung von $K_2PbCu(NO_2)_6$] $3 \cdot 10^{-9}$ g; die für die quantitative liegt wesentlich höher und schwankt mit der gestellten Aufgabe; zum Beispiel konnte die Löslichkeit des Bleikarbonats aus Leitfähigkeitsbestimmungen noch festgestellt werden, dagegen war beim Bleichromat KOHLBAUSCH³ nur mehr imstande, eine ungefähre Schätzung anzugeben. Mit Hilfe von Ra D als Indikator können diese Löslichkeiten mit Leichtigkeit auf direktem Weg ermittelt werden; begnügt man sich mit der Messung der β -Strahlung des Ra E, das nach wenigen Wochen mit dem Ra D ins Gleichgewicht kommt, so läßt sich mittels

¹ Eine Zusammenstellung diesbezüglicher Versuche enthält die Abhandlung von F. PANETH und G. v. HEVESY, *Monatshefte für Chemie* 1913.

² J. EMICH, Lehrbuch d. Mikrochemie (1911), S. 80.

³ F. KOHLBAUSCH, *Zeitschr. phys. Chem.* 64 (1908), 159.

eines gewöhnlichen, nicht besonders empfindlichen Elektroskops immerhin noch eine Menge von 10^{-10} g Ra D messen. Wartet man die Bildung einer zur Berechnung der Gleichgewichtsmenge ausreichenden Quantität Ra F ab, so kann man aus der α -Strahlung noch 10^{-12} g Ra D quantitativ feststellen. Im Radioblei aus Pechblende kommen auf 1 g Blei ungefähr 10^{-7} g Ra D, es läßt sich also mit Hilfe der β -Strahlung noch 1 mg Radioblei nachweisen; da es sich aber bei den oben besprochenen Löslichkeiten um noch viel geringere Größenordnungen handelt, mußten wir künstlich ein Radioblei durch Zusatz von relativ großen Mengen Radium D zu Bleinitrat herstellen.

1. Die Bestimmung der Löslichkeit des Bleichromats.

Ungefähr $\frac{1}{5}$ Curie-Emanation wurde in verschlossenem Kolben über destilliertem Wasser zerfallen gelassen und die dadurch erhaltene Lösung von etwa 10^{-6} g Ra D in Wasser einer Lösung von rund 10 mg PbCl_2 in Wasser zugefügt. Hierauf wurde das Blei mit Kaliumchromat quantitativ gefällt, abfiltriert, vom Filter in eine Stöpselflasche gespült und mit etwa 100 ccm destillierten Wassers im Thermostaten bei 25° stets über 24 Stunden geschüttelt. Sodann wurde abfiltriert, die ersten Teile des Filtrates wegen möglicher Änderung der Konzentration infolge von Adsorption durch das Filter weggegossen und 70 ccm des restlichen Filtrats auf einem uhrglasförmigen Nickelschälchen auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Die Aktivität des Schälchens wurde, nachdem Gleichgewicht zwischen Ra D und E eingetreten war, gemessen. Die Berechnung geschah folgendermaßen: 1 ccm der zur Aktivierung des Bleis verwendeten Ra D-Lösung zeigte (gleichfalls nach Eintreten des Gleichgewichts) eine β -Aktivität von 16.90 relativen Einheiten, die gesamte Lösung, die 120 ccm betrug, demnach 2030 Einheiten. Diese Aktivität war auf 9.69 mg Bleichlorid oder 11.35 mg Bleichromat verteilt worden, so daß eine relative Einheit Ra D mit $\frac{11.35}{2030} = 0.00559$ mg Bleichromat verbunden war. Die 70 eingedampften Kubikzentimeter der Lösung hatten dem Schälchen eine Aktivität von 0.15 Einheiten verliehen, es mußten also $0.15 \times 0.00559 = 0.000839$ mg Bleichromat darin enthalten sein. Daraus berechnet sich die Löslichkeit des Bleichromats bei 25° in 1 l zu $\frac{1000}{70} \cdot 0.000839 = 0.012$ mg oder $1.2 \cdot 10^{-5}$ g.

Ein zweiter Versuch mit demselben Bodenkörper ergab auch $1.2 \cdot 10^{-5}$ g. Die ersten Versuche, die wir mit geringeren Ra D-Mengen ausführten und deren Genauigkeit dementsprechend eine viel kleinere war, lieferten Werte, die zwischen $3 \cdot 10^{-5}$ und $6 \cdot 10^{-5}$ g schwankten. Das Bleichromat ist demnach das am schwersten lösliche Bleisalz; bloß die Löslichkeit des Bleiphosphats ist von derselben Größenordnung.

Es liegen keine Angaben über die Löslichkeit des Bleichromats vor, von einer ungefähren Schätzung von F. KOHLRAUSCH¹ abgesehen, die auf Grund einer Leitfähigkeitsmessung einer gesättigten Bleichromatlösung angestellt wurde; KOHLRAUSCH schätzt die Löslichkeit zu 10^{-4} g pro Liter.

2. Bestimmung der Löslichkeit des Bleisulfids.

Zu diesen Versuchen wurden 9.69 mg Bleichlorid (auf Sulfid umgerechnet 8.36 mg) mit 140 ccm einer anderen Ra D-Lösung aktiviert, die 66.2 relative Einheiten pro Kubikzentimeter enthielt. Hierauf wurde mit einer Lösung von heißem Na_2S in der Siedehitze das Blei quantitativ als PbS gefällt, abfiltriert, ausgewaschen und mit destilliertem Wasser in gleicher Weise wie beim Bleichromat beschrieben, geschüttelt. Das Filtrat, dessen erste Partien auch hier weggegossen wurden, war vollständig klar und farblos; es enthielt auf den Liter umgerechnet, 415 relative Einheiten Ra D. Eine relative Einheit entspricht hier $\frac{8.36}{140 \cdot 66.2} = 9.0 \cdot 10^{-4}$ mg Bleisulfid, in einem Liter waren also bei 25° in Lösung $415 \cdot 9.0 \cdot 10^{-4} = 0.37$ mg oder $3.7 \cdot 10^{-4}$ g. Dieselbe Lösung noch einmal filtriert, ergab den gleichen Wert; andere Versuche lieferten die Werte 300 und 320 relative Einheiten im Liter, also 2.70 und $2.88 \cdot 10^{-4}$ g Bleisulfid.

Möglicherweise ist ein Teil des in Lösung befindlichen Bleis nicht als Sulfid, sondern infolge einer hydrolytischen Spaltung als Hydroxyd in Lösung gegangen, wie das von O. WEIGEL² angenommen wird. Für diese Ansicht würde sprechen, daß die vollständig klare, mit PbS durch Schütteln gesättigte Lösung sich beim Einleiten von H_2S ganz schwach trübt. Wir haben deshalb auch die Löslichkeit von PbS in mit H_2S gesättigtem Wasser bestimmt; die Lösung, aus der PbS ausgefällt wird, kann nicht direkt zur Be-

¹ F. KOHLRAUSCH, l. c.

² O. WEIGEL, *Zeitschr. phys. Chem.* 55 (1907), 293.

stimmung der Löslichkeit verwendet werden, da ein Teil des PbS kolloidal durchs Filter läuft; das einmal abfiltrierte PbS ist hingegen von den kleinen durch Filter gehenden Teilchen bereits befreit und diese entstehen auch beim Schütteln der Lösung mit destilliertem oder mit H_2S gesättigtem Wasser nicht von neuem. In der mit H_2S und PbS gesättigten Lösung beträgt die Konzentration des H_2S etwa das Tausendfache von der des PbS. Die Löslichkeit des letzteren ist kleiner als im Fall des destillierten Wassers; auf den Liter umgerechnet, betrug die relative Aktivität der Lösung 148 und 173, demgemäß die gelöste Menge 1.33 resp. $1.56 \cdot 10^{-4}$ g. Es läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob hier eine Löslichkeitsverminderung infolge Vergrößerung der S^- -Ionenkonzentration vorliegt oder eine Verhinderung der Hydrolyse; der erste Fall ist jedoch unwahrscheinlich, denn die Löslichkeitserniedrigung ist eine im Verhältnis zur großen H_2S -Konzentration nur sehr geringe. Für die analytische Praxis kommt diese Frage übrigens nicht in Betracht; hier ist es nur von Interesse, die Menge des PbS zu kennen, die sich in einem klaren Filtrat in Lösung befindet; hierfür geben unsere Versuche bei Abwesenheit von H_2S im Durchschnitt den Wert $3 \cdot 10^{-4}$ g, in mit H_2S gesättigter Lösung $1.5 \cdot 10^{-4}$ g. Läuft das Filtrat trüb durchs Filter, so sind die PbS-Mengen natürlich größer. Wir beobachteten in einem Fall 1—2 mg pro Liter.

W. BILTZ¹ ermittelte die Löslichkeit des PbS nach einer ultramikroskopischen Methode: Vermischt man zwei einen Niederschlag erzeugende äquivalente Lösungen bei einer Serie von Versuchen in immer steigender Verdünnung und betrachtet die erhaltenen Gemische im Ultramikroskop, so bemerkt man auch jenseits der Grenze makroskopischer Verschiedenheiten, wie die Anzahl der suspendierten Niederschlagsteilchen immer geringer wird, bis von einer bestimmten Verdünnung ab das Gemisch leer oder von den Komponenten nicht mehr verschieden erscheint. Dieser Grenzwert des Verschwindens eines ungelösten Überschusses entspricht der Löslichkeit des erzeugten Stoffes, des Bleisulfids. BILTZ findet für die Löslichkeit des PbS bei Zimmertemperatur 1.3 mg pro Liter. Nach ihm wird die Bestimmung bei den Sulfiden dadurch erschwert, daß sie in großer Verdünnung nahezu optisch leere kolloidale Lösungen bilden; durch Zusatz aussalzender nicht gleichioniger Elektrolyte werden zwar Einzelteilchen erzeugt, dadurch kann jedoch gleichzeitig eine

¹ W. BILTZ, *Zeitschr. phys. Chem.* 58 (1907), 288.

Vergrößerung der Löslichkeit verursacht werden. Die nach der ultramikroskopischen Methode bestimmte Löslichkeit ist demnach wahrscheinlich etwas zu groß. Entsprechend fand O. WEIGEL,¹ der die Löslichkeit des PbS aus der Leitfähigkeit der gesättigten Lösung unter der Voraussetzung, daß das ganze in Lösung gegangene PbS hydrolytisch gespalten ist, berechnet, daß von frisch gefälltem PbS 0.86 mg pro Liter in Lösung gehen. Das frisch gefällte PbS erleidet jedoch eine Umwandlung und nach Ablauf von etwa 20 Stunden beträgt die Löslichkeit nur noch 0.43 mg pro Liter. Das von uns benutzte PbS war bereits umgewandeltes und die gefundene Löslichkeit von $3 \cdot 10^{-4}$ g stimmt mit dem WEIGELschen Wert sehr gut überein.²

Ra D ist nicht das einzige Radioelement, das als Indikator für Blei dienen kann; aus sorgfältigen Untersuchungen von FLECK³ geht hervor, daß auch das Thorium B, Radium B und Aktinium B von Blei untrennbar ist. Die beiden letzteren kommen für unsere Zwecke wohl nicht in Betracht, das Thorium B mit seiner Periode von 10.6 Stunden könnte aber wohl auch mit Erfolg zur Indikation des Bleis verwendet werden.

Wir kennen außer Blei noch zwei andere Elemente, bei denen eine Indikation durch Radioelemente praktisch ausführbar ist, das Wismut und das Thorium. Ersteres kann durch Thorium C oder noch besser durch Ra E indiziert werden,⁴ letzteres durch Uran X, Radioaktinium, Radiothorium oder am besten durch Ionium.⁵

Ein Nachteil der Indikatormethoden besteht darin, daß die Messung zur Vermeidung von Absorption der Strahlen des Indikators in sehr dünnen Schichten stattfinden muß, was allerdings bei Löslichkeitsbestimmungen ohnedies realisiert ist; bei unseren Versuchen war etwa $\frac{1}{1000}$ mg Bleichromat auf einer Fläche von 10 qcm ausgebreitet. Ein Vorteil besteht darin, daß unabhängig von etwaigen

¹ O. WEIGEL, l. c.

² I. BERNFELD, *Z. physik. Chem.* 25 (1898) betrachtet die PbS-Elektrode als eine umkehrbare Elektrode zweiter Art und berechnet aus der elektromotorischen Kraft der Kette $\text{Pb} \mid \frac{1}{1}\text{-n. Pb(NO}_3)_2 \mid \frac{1}{1}\text{-n. NaHS} \mid \text{PbS}$ die Bleiionenkonzentration an der PbS-Elektrode bei einer Atmosphäre Schwefelwasserstoffdruck zu 10^{-4} .

³ A. FLECK, *Proc. Chem. Soc.* 29 (1913), 7.

⁴ FLECK, l. c.

⁵ SODDY, *Radiochemistry* (London 1911).

Verunreinigungen nur die Menge des indizierten Elementes gemessen wird, während bei anderen sehr vervollkommenen mikroanalytischen Bestimmungsmethoden, z. B. bei der Benutzung der Mikrowage, immer die Gefahr besteht, daß man unsichtbare Verunreinigungen mit bestimmt. Die Empfindlichkeit der Indikatormethoden ist außerdem noch bedeutend größer und kann, vorausgesetzt daß genügende Mengen radioaktiver Substanz zur Verfügung stehen, fast unbegrenzt gesteigert werden.

Zusammenfassung.

Es wurde mit Hilfe von Ra D als Indikator des Bleis die Löslichkeit des Bleichromats bei 25° zu $1.2 \cdot 10^{-5}$ g pro Liter, die des Bleisulfids bei 25° in reinem Wasser zu $3 \cdot 10^{-4}$, in H₂S gesättigtem Wasser zu $1.5 \cdot 10^{-4}$ g pro Liter bestimmt.

Wien, Institut für Radiumforschung d. k. k. Akademie d. Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. April 1913.

放射性指示作用による分析化学 (第一報) 鉛サルチルアルドオキシム鹽の溶解度測定

(昭和九年八月廿二日受領 昭和九年十月廿五日印刷)

石 橋 雅 義 岸 春 雄

本研究の目的は放射性指示體として ThB を用ひ鉛サルチルアルドオキシム鹽の溶解度を決定するにあり。

1. 緒 論

難溶性鹽の溶解度決定に従來三法あり。

- 1) 飽和溶液の一定量を蒸發乾涸して其の乾燥殘渣を秤量する方法。
- 2) 飽和溶液の電氣傳導度を測定して之より溶解度算出の方法。
- 3) 平衡恒數より溶解積を求め之より溶解度を求むる方法。

第一法は直接法なれ共微量なる爲め正確度に對し秤量誤差の與ふる影響大なるべく、且つ加水分解を伴ふ時は秤量體自身の組成變異を來す恐あり。第二法は難溶性鹽の溶解せる部分が完全にイオン化せる事を條件とす。第三法は加水分解により變化せざるイオン濃度に關し居れり。斯る理論的制限の附隨する爲め各法によりて決定せられたる結果はいづれも條件的數値を與ふるものなり。之等と全く趣を異にする第四法とも云ふべきものあり。

4) G. v. Hevesy 及び F. Paneth¹⁾ がクロム酸鉛の溶解度測定に RaD を指示體として始めて使用する如く、一般に金屬鹽の溶解度測定にあたり其の金屬に關する放射性同位元素を指示作用に用ふる時は、其の難溶性鹽の溶解部がイオン化せると分子狀なると又は加水分解せると否とに關せず溶解度は常に其の溶解部の全量に關するものなり。而かも其の操作は複雑ならずして前三者に比して遙かに合理的なる溶解度測定法なるべきを信ず。只斯る目的に使用し得べき放射性同位元素僅少なるが故に應用範圍の局限せらるるを遺憾となす。

難溶性有機金屬錯鹽の溶解度の測定せられたるものあれ共、其の測定方法は皆上述第一法に屬するものにして従つて正確度に就きては著しく疑問の存するものなり。著者等は先きにサルチルアルドオキシムを以てする鉛の新定量法²⁾を確立し得たるが、放射性指示體として鉛の同位元素なる ThB (半變期 = 10.6 時間)を用ひて、このサルチルアルドオキシム鹽の純水に於ける溶解度を測定したり。

2. ThB の採取と ThB-ThC の過渡平衡

ThB の母體として著者等は Radio-thorium 製劑をとれり。之より ThB を捕集する装置と操作とは之を次の如くなす。

A は Radio-thorium 製劑にして B の位置には離脱自在なる白金板を置く。ThX を經て發散する Thoriumemanation は白金板上に捕へらるゝや直ちに ThA, ThB, ThC 等を析出すべし。白金板を離脱せしむれば ThA (半變期 = 0.14 秒) は速かに崩壊し去り ThB, ThC 等が殘留すべし。此處に留意すべきは ThB の放射能 (β 線) はあまり微弱にして有効ならざるが故に實際は ThB より生成したる

1) Hevesy, Paneth: *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 82 (1913), 223. 2) 石橋, 岸: 本誌, 55 (1934) 1067.

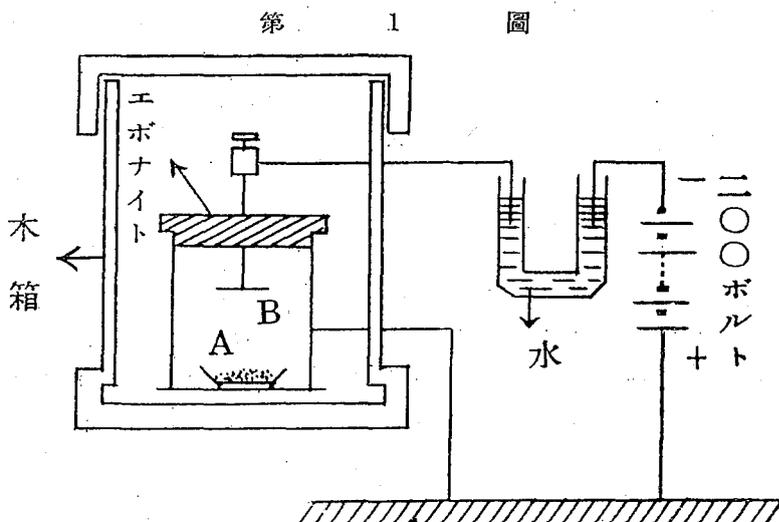
ThC の發する α 及び β 線の強さを測定す。而してこの爲めには ThB と ThC とは過渡平衡にある事を要す。もし Radio-thorium 製劑の放射能強烈にして之に對する白金板の露出短時間なるに於てはこの過渡平衡成立の爲めに或る一定時間を經過せしむる事を必要とすれ共、著者等の本實驗に於ては Radio-thorium 製劑の量僅少にして従つて放射能弱く本實驗一回遂行の爲めには約一週間の白金板露出を必要としたり。斯る場合白金板の離脱時に於て既に實際上過渡平衡状態にあるべきは容易に豫想せらるゝ事にして事實亦然りき(實驗第一表)。測定装置としては理研製放射能驗電器を使用し、時間測定には正確なる時計及びストップウォッチを共用したり。放射能衰移を示す理論式は次の如く、之に基づき種々なる時刻に於ける放射能實測値をば求むる一定時のそれに換算す。

$$I_t = I_0 e^{-\lambda t}$$

I_0 は最初の、 I_t は t 時後の放射能にして λ は崩壊率なり。ThB の λ は $0.0654 [h^{-1}]$ なり。

本式に基づきて直接計算するか或は一層便利に所謂復元係數¹⁾により t 時後の放射能を所定の時間にそれに復元したる數値が實驗値に等しき時は正しく過渡平衡に到達せるを證するなり。

著者等は白金板を Radio-thorium 製劑上に露出する事數日にして之を離脱せしめ濃醋酸の少量を以て處理し沈積せる ThB, ThC 等を溶解し去り適量の純水を加へて稀釋す。本溶液の適量を硝子皿の内にとり重湯煎上にて蒸發乾涸せしめたる後更に空氣恒温装置内に於て約 $120^{\circ}C$ にてよく乾燥せしめ放冷後放射能を測定したり(第一表)。放射能は實測値より自然放電値を引き去りたる差額なるは勿論なり。



第一表

時間 t	放射能 (目盛數/分)	5 時間後の放射能より復元せる換算値
0	27.0	27.0
1	24.9	25.2
2	24.1	23.7
3	22.6	22.2
4	21.0	20.7
5	19.5	19.5

1) 飯盛里安: 理研彙報, 第 11 輯 (昭和 7 年), 1009.

3. 鉛サルチルアルドオキシム鹽の溶解度決定

分析試料としては Kahlbaum 製分析用醋酸鉛 $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ を用ひ、沈澱劑サルチルアルドオキシム¹⁾はサルチルアルデハイド及びハイドロオキシルアミルより合成し其の1%水溶液を以てせり。

約一週間 Radio-thorium 上に懸垂せる白金板をとり出し濃醋酸の適量 (約 5 ml) にて処理し、沈積せる ThB, ThC 等を溶解し去り純水にて稀釋して約 50 ml とす、之よりピュレットにより正確に 1 ml を時計皿内にとり前記の如くして充分に蒸發、乾涸、乾燥せしむ。放冷後其の放射能を測定す。而して自然放電に基づく値を差引きたるものを 1 ml につきての眞の放射能となす (第二表)。爾後測定せる放射能は皆この時刻のそれに換算せるものなり。更に一方この指示性溶液 30 ml をピュレットにて正確に測りとり約 100 ml 容のピーカー内に注加し、之に豫め秤量したる醋酸鉛を加へ硝子棒にてよく攪拌し溶解せしめ、從つて ThB, ThC 等の醋酸鹽をして醋酸鉛中に均等に溶和分配せしむ。之にサルチルアルドオキシム溶液の過剰を加ふ。次いでフェノールフタレーン ($P_H=8.2\sim 10.0$) を滴下し沈澱生成液を攪拌しつゝアンモニヤ水を徐々に加へて桃色を呈せしめたる後約一時間放置す。沈澱の濾過、洗滌等は既報の如く行ふ。但し沈澱に微量過剰のサルチルアルドオキシム混在するとも本實驗の障害とならざる故にこの際沈澱の洗滌は不完全なるとも可なり。

斯くて得たる鉛サルチルアルドオキシム鹽は濕潤せるまゝ容量約 200 ml のエルレンマイヤーフラスコに入れ純水約 100 ml を添加しゴム栓にて密閉し、鉛環の錘を附して 25°C 恒温槽内に懸垂し小型モーターにて廻轉せしめつゝ一晝夜放置し充分飽和せしむ。然る後恒温槽より取り出し東洋濾紙 (No. 6) を用ひて濾過す。濾紙の吸着に基づく濃度の變化を避くる爲め先づ約 20 ml の濾液を棄て去り殘液約 80 ml 中 50 ml を正確に測りとりて蒸發皿に移し重湯煎上にて及び空氣恒温乾燥器内にて各蒸發、乾涸、乾燥せしむる事從前の如くなす。冷放後其の放射能を測定し、自然放電に於けるそれにつきて補正したる後之を放射能測定元始時のそれに復元したり (第三表、第四表)。

第 二 表

自 然 放 電			1 ml 乾 燥 體 の 放 射 能			
測定經過時間 (分)	目盛の読み	目盛數/分	測定經過時間 (分)	目盛の読み	目盛數/分	補正值 (I_0)
0.00	60.0	0.50	0.00	60.0	26.0	26.0 - 0.5 = 25.5
20.00	50.0		0.77	40.0		

第 三 表

20 ml の有すべき放射能	$Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ の 0.0318 g と 當量なる $(C_7H_5O_2N) Pb$ の重量	1 目盛/分の放射能に相當する $Pb(C_7H_5O_2N)$ の重量
目盛數/分	g	g
$25.5 \times 20 = 510$	$\frac{0.0318 \times 0.5463}{0.6054} = 0.0287$ $\left\{ \begin{array}{l} Pb/Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O = 0.5463 \\ Pb/Pb(C_7H_5O_2N) = 0.6054 \end{array} \right.$	$0.0287/510 = 0.0000564$

1) 石橋, 岸: 本誌, 前出.

第 四 表

自 然 放 電			50 ml 乾燥體の放射能				
測定経過時間 (分)	目盛の読み	目盛数/分	測定経過時間 (分)	目盛の読み	目盛数/分	補正值 (I_t)	復元値 (I_0)
0.00	50.0		0.00	50.0		0.56 - 0.41	1.14
24.39	40.0	0.41	17.86	40.0	0.56	= 0.15	($t=31$ 時間)

第四表の数値より知る如く鉛サルチルアルドオキシム鹽の飽和溶液 50 ml 乾燥體の放射能が1.14 なるが故に 1L に關するそれは $1.14 \times 20 = 22.8$ なり. 又第三表に於て放射能 1 に對する鉛サルチルアルドオキシムの重量は 0.0000564 g と知るが故に 25°C 純水に於ける溶解度は $22.8 \times 0.000056 = 0.0001287$ g $\doteq 1.29 \times 10^{-3}$ g となる. 同様にして第二實驗 (15 時間飽和) に於て 1.61×10^{-3} g, 第三實驗 (27 時間飽和) に於て 1.22×10^{-3} g を得たり. 飽和に必要な最小所要放置時間は求めざりしも, 廻轉放置 15 時間にて既に充分なるを知るべきなり.

第 五 表

溶 解 度
(25°C 1 L)

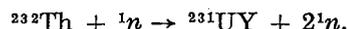
鉛サルチルアルドオキシム		鉛
g	Mol	g
1.29×10^{-3}	3.8×10^{-6}	7.79×10^{-4}
1.61×10^{-3}	4.7×10^{-6}	9.75×10^{-4}
1.22×10^{-3}	3.6×10^{-6}	7.39×10^{-4}
平均 1.37×10^{-3}	平均 4.0×10^{-6}	平均 8.31×10^{-4}

4. 要 旨

放射性同位元素 ThB を利用し 25° 純水に於ける鉛サルチルアルドオキシム鹽の溶解度を測定して 1.37×10^{-3} g/L 即ち 4.0×10^{-6} Mol/L を得たり.

radiothorium, was exposed to fast neutrons which were produced by bombarding lithium with 3 Mv. deuterons obtained by means of our cyclotron. After the exposure, which ranged from three to fifteen hours, thorium was chemically separated from the sample. This showed two periods of β -decay, one of which we identified with that of ^{233}Th as above mentioned.

The other period of 24.5 hours was surmised to be due to a thorium isotope which was produced from thorium through loss of neutrons. This ought to give uranium Y according to the following reaction:



In fact the above period coincides with that of uranium Y (24.6 hours) in accordance with our supposition.

The sign of the β -rays was shown to be negative and the measurements of their absorption in aluminium gave an absorption coefficient of 246 per cm., which is not very far from 300 per cm. found by Antonoff, and lies between 52.95 and 585 per cm., given for two components by Erchova³. All these facts support the above conclusion. The detailed account of the experiments will be published elsewhere.

We wish to express our thanks to the Japan Wireless Telegraph Company for the electromagnet and other pieces of equipment used for the cyclotron, and to the Mitsui Ho-onkwai Foundation and Tokyo Electric Light Company for financial support.

Y. NISHINA.
T. YASAKI.

Nuclear Research Laboratory,
Institute of Physical and
Chemical Research,
Tokyo.

K. KIMURA.
M. IKAWA.

Chemical Institute,
Faculty of Science,
Imperial University of Tokyo.
Sept. 13.

¹ Fermi, E., Amaldi, E., D'Agostino, O., Rasetti, F., Segré, E., *Proc. Roy. Soc., A*, **146**, 483 (1934); Hahn, O., and Meitner, L., *Naturwiss.*, **23**, 320 (1935); Amaldi, E., D'Agostino, O., Fermi, E., Pontecorvo, B., Rasetti, F., Segré, E., *Proc. Roy. Soc., A*, **149**, 522 (1935); Curie, I., v. Halban, H., and Preiswerk, P., *C.R.*, **200**, 1841, 2079 (1935); *J. Phys. et Rad.*, **7**, 361 (1935); Rona, E., and Neuninger, E., *Naturwiss.*, **24**, 491 (1936); *Mitteil. Inst. Radiumforschung*, No. 384, 479 (1936).

² Meitner, L., Strassmann, F., and Hahn, O., *Z. Phys.*, **109**, 538 (1938).

³ Erchova, *J. Phys.*, **8**, 501 (1937).

Artificial Production of Uranium Y from Thorium

ARTIFICIAL radioactivity induced in thorium by neutron bombardment has been studied by various authors¹. Meitner, Strassmann and Hahn² especially have recently published the results of their detailed investigations, according to which they ascertained the production of a thorium isotope ^{233}Th (26 min.) and three isomers of a radium isotope ^{229}Ra (< 1 min., 15 min. and about 4 hours).

We have also been studying the same problem for some time, and so far as the above results are concerned, we seem to be in general agreement with the last-mentioned authors. Besides these isotopes, moreover, we obtained another thorium isotope which we identified with uranium Y, the parent substance of protactinium, the thorium series thus being changed over to the actinium series.

Thorium nitrate, carefully freed from mesothorium as well as from other disintegration products except

This activity was induced appreciably only by fast neutrons obtained by bombarding lithium with 3-Mev. deuterons from our cyclotron. The experimental procedure was as follows.

A few grams of uranium oxide, U_3O_8 , carefully purified and freed from its disintegration products were exposed to fast neutrons for more than fifty hours. After the exposure, a uranium fraction (U_3O_8) was separated and purified from all possible elements produced by fission as well as from its own disintegration products. The most care was given to the removal of lanthanum from the sample, the procedure taking as long as one day. The activity of the irradiated uranium was compared with that of a nonirradiated sample, in order to subtract the growing β -activity due to disintegration products of uranium. The difference thus obtained shows a 6.5-day period. This activity is probably due to U^{237} produced from U^{238} through loss of a neutron, as in the case of the production of UY from thorium.² If this is the case, we have here a member of the missing radioactive family $4n+1$.

The sign of the β -rays was shown to be negative and consequently we suspected the production of a radioactive element of atomic number 93, the chemical properties of which are probably homologous to rhenium. From the decay curve it is clear that its period must be very long, if it exists. To search for such an element, the irradiated uranium oxide, which was freed from fission products as well as its own disintegration products as above mentioned, was left for about 7 days, and was then dissolved in nitric acid. The solution, after an addition of perrhenic acid, was treated with ammonium sulphide and then acidified with sulphuric acid. The precipitated rhenium sulphide, after the removal of contaminated sulphur by carbon bisulphide, was examined for β - and α -activities. Neither of them could be found within the error of our experiments. We may thus conclude, as in the case of 23-minute uranium,³ that the 6.5-day uranium decays also into a very long-lived 93 element. The detailed accounts of the experiments will be given elsewhere.

The above investigations were carried out as a part of the work of the Atomic Nucleus Sub-Committee of the Japan Society for the Promotion of Scientific Research. We acknowledge the assistances given by our laboratory colleagues in connection with the irradiation of samples and by Messrs. N. Saito and N. Matuura regarding the chemical separations.

Y. NISHINA
T. YASAKI
H. EZOE

Nuclear Research Laboratory,
Institute of Physical and Chemical Research,

K. KIMURA
M. IKAWA

Chemical Institute,
Faculty of Science,
Imperial University of Tokyo,
Tokyo, Japan,
May 3, 1940.

Induced β -Activity of Uranium by Fast Neutrons

In the course of experiments on the fission of uranium by fast neutrons,¹ besides fission products the uranium fraction showed a β -activity with a period 6.5 days.

¹ Y. Nishina, T. Yasaki, H. Ezoe, K. Kimura and M. Ikawa, *Nature* 144, 547 (1939); *Nature*, in press (1940).

² Y. Nishina, T. Yasaki, K. Kimura and M. Ikawa, *Nature* 142, 874 (1938).

³ E. Segrè, *Phys. Rev.* 55, 1104 (1939).

Fission Products of Uranium produced by Fast Neutrons

IN continuation of our experiments on the fission of uranium by fast neutrons, we have been studying decay periods of various isotopes. In this communication we give the results on silver and cadmium isotopes.

The uranium oxide, U_3O_8 , carefully purified and freed from its disintegration products just before the experiments, was exposed to fast neutrons produced by bombarding lithium with 3 Mev. deuterons of several microamperes from our cyclotron, as described in our earlier note¹. The exposure ranged from a few hours to some fifty hours, according to the object of the experiments. From the irradiated sample, silver was separated as iodide or chloride, cadmium as sulphide. Each fraction, carefully freed from the known fission products of uranium such as barium, lanthanum, antimony, tellurium, iodine, molybdenum, etc., was examined for its activity.

The decay curves of the silver fraction, which were obtained from samples exposed for some fifty hours, showed two periods, 7.5 days and 3 hours. The former activity is probably identified with ^{111}Ag ^{2,3} and the latter with ^{112}Ag ³.

The decay curves of the cadmium fraction, which was obtained from long exposures, showed apparently three periods, fifty minutes, several hours and 2.5 days. The first activity is possibly an isotope reported by Dodé and Pontecorvo⁴. The second one was proved to be ^{117}Cd by the identification of indium activity produced through its series transformation in the following way. Cadmium sulphide from a sample irradiated for 3 hours was dissolved in hydrochloric acid three hours after the initial separation of cadmium. The solution, after an addition of indium nitrate, was treated with an excess of ammonia. The precipitated indium hydroxide was filtered off and examined for the activity. Its half-period was found to be 2.1 hours, which is due to the known isotope of indium ^{117}In ⁵. We thus conclude that the activity of the cadmium fraction is due to ^{117}Cd , the half-life of which turns out according to our measurements to be about 5.5 hours.

Similar procedure was taken with the 2.5-day activity. The cadmium sulphide from an irradiated sample of long exposure was left for about twenty hours before dissolution in hydrochloric acid, until the cadmium isotope ^{117}Cd and its daughter product died away. The indium fraction obtained in the same way as above was examined for activity, and a half-life of 4.5 hours was obtained, which we identify with the known radioactive isomer of the stable indium isotope $^{115}In^*$ ⁵. As a consequence, we conclude the 2.5-day activity to be due to a cadmium isotope ^{115}Cd .

It should be mentioned that Be + D neutrons from our cyclotron, and also neutrons slowed down by

paraffin, do not appreciably produce silver and cadmium activities as above mentioned. The details of the experiments will shortly be given elsewhere.

The above investigations were carried out as a part of the programme of the Atomic Nucleus Subcommittee of the Japan Society for the Promotion of Scientific Research. We acknowledge the assistance given by our laboratory colleagues in connexion with the irradiation of samples and by Messrs. N. Saito and N. Matuura regarding the chemical separations.

Nuclear Research Laboratory,
Institute of Physical and
Chemical Research,
Tokyo.

Y. NISHINA.
T. YASAKI.
H. EZOE.

Chemical Institute,
Faculty of Science,
Imperial University of Tokyo.

K. KIMURA.
M. IKAWA.

May 3.

¹ Nishina, Y., Yasaki, T., Ezoe, H., Kimura, K., and Ikawa, M., *NATURE*, 144, 547 (1939).

² Kraus, J. D., and Cork, J. M., *Phys. Rev.*, 52, 763 (1937).

³ Pool, M. L., *Phys. Rev.*, 53, 116 (1938).

⁴ Dodé, M., and Pontecorvo, B., *C.R.*, 207, 287 (1938).

⁵ Goldhaber, M., Hill, R. D., and Szilard, L., *Phys. Rev.*, 55, 47 (1939); *NATURE*, 142, 521 (1938); Cork, J. M., and Lawson, J. L., *Phys. Rev.*, 56, 291 (1939).

第 1 回

放射化学討論会講演要旨集

昭和 32 年 12 月 20, 21, 22 日

於 一ツ橋学士会館本館

日 本 化 学 会

日本化学会関東支部

第一日(12月20日)(金)A部会(放射化学) 9.00開会

会場 学士会館本館

(カッコ内は講演の時間、討論は各講演につき4分)

番号 討論主題 天然放射能

A-1(1) 人形峠鉍山および倉吉鉍山に於ける坑内空気中のラドン含量(13)

岡山大 温研、原燃公社(倉吉)

梅本春次、市川倫夫、渡辺昌介

(2) (総説)天然放射性元素についての最近の研究情勢(30)

東工大 岩崎岩次

討論主題 放射性同位体の製造

A-2(1) ベータスペクトル線源用の無担体 $Mn-52$ の製造(13)

阪大 理。音在研放射化学グループおよび若槻研ベータ線グループ 音在清輝(代表)

A-3(2) $170(d,n)18F$ 反応による $F-18$ の調製(13)

東大理 O水町邦彦、不破敬一郎、横山祐文

(3) (総説)放射性同位体の製造について(30)

東大理、横山祐文 *Phys. Rev.* 107 1460(1957)

討論主題、放射能測定

(1) (総説)放射線測定器について(30)

科研、山崎文男

A-4(2) ベータ線の吸収曲線について(13)

日本原子力研、木村健二郎 O柴田長夫

A-5(3) 物理的方法による核種の決定の一つの試み(13)

東京教育大 池田長生 科研 岡野真治

東大、堀江絹子

A-6(4) 鉛塩溶液の α エレンコフ放射を利用する荷電粒子検出用
新装置 (13)

東大原子核研 斎藤一夫、菅浩一

討論主題、放射化学分析および放射化学分析

(1) (総説) 放射化学分析の現状 (30)

東京教育大理 折 次口 博

A-7(2) 放射化分析における半減期測定の精度 (13)

東工試 岡田 実

A-8(3) (おと) 反応による放射化について (お三報) $^{115}\text{In}(n,r)$

^{115m}In 反応の放射化断面積について (13)

日本原子力研 ○吉原賢二

東京教育大理 池田長生

A-9(4) $\text{Ra} + \text{Be}$ 中性子源によるホウ素の定量について (中性子
吸収法の適用) (13)

甲南大理 ○日下 譲 辻 治雄

A-10(5) $\text{Ra}-\text{Be}$ (混合) 中性子源による放射活性化に関する研
究 (13)

静岡大教育 塩川孝信 ○八木益男、山城舒夫

A-11(6) 放射性ルテニウムの酸化について。 (13)

名工試 甲田善生

A-12(7) 陰イオン交換による核分裂生成物の分層 (13)

大阪市大理工 ○工藤一郎、本岡中八郎、山寺秀雄

A-13(8) シュウ酸型陰イオン交換樹脂による ^{90}Sr と ^{90}Y の分
離 (13)

日本原子力研、矢島聖使、○四方英治、山口千鶴子

A-14(9) シュウ酸型陰イオン交換樹脂による核分裂生成物の分層
(13)

日本原子力研 矢島聖使 四方英治、山口千鶴子

(10) (総説) 溶媒抽出法による放射性元素の分離について (30)

金沢大理 木羽敏泰

A-15 (11) 溶媒抽出法によるテルル(IV)の分離について、核分裂
生物中のテルル分離の試み (13)

名工試 田中吉左右

A-16 (12) フベロン-クロロホルム系による核分裂生成物の抽出分
離 (13)

金沢大理 木羽敏泰、金谷光恵

オ二日(12月21日)(土)(A部会つづき) 9:00 開会

会場、学士会館本館

A-17 (13) 溶出法による放射性ランタン¹⁴⁰Laの蕪担体分離につい
て。(13)

教育大理、池田長生 日本原子力研 O 遠老原 寛

A-18 (14) *Fission Products* の分析法の研究 (13)

東北大金研 O 後藤秀弘、天野 恕

(15) <総説>電気化学的方法による放射性元素の分離につい
て。(30)

京大理 藤永太一郎

A-19 (16) 放射性同位元素の電解分離の研究。(Sr, Y, Ag, Kについ
て) (13)

京大 石橋雅義、藤永太一郎、斎藤篤義

討論主題、ホットアトム化学

(1) <総説>ホットアトム化学の現状。(30)

東大理 斎藤信房

A-20 (2) ホットアトム効果による放射性同位体の濃縮(その一)。
ヒ酸塩および亜ヒ酸塩の中性子照射により生ずるAs-76
の酸化状態について。(13)

東大理、科研、斎藤信房、富田功 O 古川路明

A-21 (3) ホットアトム効果による放射性同位体の濃縮(その二)
陰イオン交換樹脂を利用するAs-76の濃縮(13)

東大理、科研、 齊藤信房、古川路明、○富田功

討論課題、その他一般

- A-22 (1) ポロニウム有機錯塩の揮発性について (13)
東大理 馬淵久夫
- A-23 (2) 酸化過程におけるイオウ同位体の分別
東大工 岩崎岩次 ○福富博
- A-24 (3) 放射性アンチモンの化学的行動について (13)
静大教育 神原富尚、齊藤忠一、清笠彦
- A-25 (4) 輸入された「単体イオウ- ^{35}S 」の化学式および二、三
の性質について (13)
東工大資源研 池田朔次
- A-26 (5) トロンの放射性沈積物の捕集について (13)
東大理 佐野博敏
- A-27 (6) 微量重金属の同位元素希釈定量—植物中の水銀の分析。
(13)
東北大学理 鈴木信男

B部会(応用放射化学)

討論主題、核燃料再処理及び廃棄物処理に関する放射化学的
向題

- (総説) 核燃料再処理および廃棄物処理について (30)
日本原子力研 中井敏夫
- B-1 (1) ウランのTBP抽出に関する一考察 (13)
日本原子力研 ○内藤奎爾、鈴木敏夫
- B-2 (2) TBPによる核分裂生成物の分配平衡 (13)
日本原子力研 ○梅沢広一、原礼文助
- B-3 (3) 廃棄物処理におけるルテニウムの分離 (13)
日本原子力研 中井敏夫 矢島聖使

○木村幹 山口千鶴子

B-4 (4) 放射汚染除去に関する基礎的研究, $Fe(OH)_3$ の効果
(13)

京大理 石橋雅義、重松恒信、小山睦夫

B-5 (5) 希土塩酸溶液中の $Zr-95$ 及び $Nb-95$ の強酸性陽
イオン交換樹脂に対する挙動, (13)

日本原子力研 矢島聖徳

B-6 (6) J. R. R. / 燃料溶解に関する報告, (13)

日本原子力研 内藤奎爾 梅沢弘一

鈴木敏夫 ○原礼文助

特別講演

ユネスコ主催 ラジオアイソトープ会談に出席して, (60)

日本原子力研 木村健二郎

(終了後 懇親会 会場上に同じ)

オ三日 (12月22日) (日) B部会 (続き) 9:00 閉会

会場, オ二日に同じ

討論主題, 放射性フオールアウトおよび汚染された物質中の
放射性核種の分離定量に関する問題

B-7 (1) イオン交換樹脂による水中の核分裂生成物質の分離定量
について — 特に夾雑物及びキャリアーの処理について,
(12)

神戸大理 ○平田博行 北野康

B-8 (2) 雨水及びフオールアウト中の $Sr-90$ の定量について,
(12)

国立予防研 伊沢正実、永井充、岩田辰夫
樽谷修 安食洋子

B-9 (3) 雨及び落下塵の放射性ストロンチウム含量について
(12)

気象研究所 三宅泰雄 杉浦吉雄
猿橋勝子 葛城幸雄

B-10 (4) フォールアウト中の Sr-90 および Sr-89 の分析に
ついて。(12)

東大理研 ○千葉盛人 齊藤信房
料 研 橋爪 朗

B-11 (5) 1956~7年新潟における雨水中の Sr-90 の含量。(12)
新潟大理 小山誠太郎 外林武

B-12 (6) 天然水中の Sr-90 の迅速分析法について。(12)
鹿児島大文理 ○大西富雄 鎌田政明

B-13 (7) カリウム含有試料の K-40 補正について。(12)
東大理 村上悠紀雄

B-14 (8) フォールアウト中のプルトニウムの分析について。(12)
東大理 齊藤信房 ○岡根達也
立教大 道家忠義

B-15 (9) 食品、人体、土壌等におけるセシウム-137 の濃度決定。
(15)

群馬大工 ○山泉登 松田俊治
山泉頼子 田島栄作

B-16 (10) フォールアウト及び植物中の Sr-90 及び Cs-137 の
放射化学分析。(15)

静大教育 ○塩川孝信 八木益男
小林啓示 曾根教夫

(11) (総説)放射能汚染の諸問題。(30)

東京教育大理 三宅泰雄

