

海洋化学研究外史

藤永 太一郎*

く わだつみの どよもす声す 学びやは
京の都の 陸（おか）にあれども >

京都大学には大きな学問大系を創造する生地がある、とよく言われる。西田哲学、湯川の間子論、今西・宮地の個体識別法、福井のフロンティア電子論などがよく引用され、世上これらを京都学派と呼ぶが、石橋の創始した海洋化学もその大きな柱の一つである。

石橋雅義先生は昭和5年から2年間フライブルグ大学のヘベシー教授の下に留学し、米国を経て帰国される途に、海洋化学の研究開始へのはやる想いを述べておられる。上掲の歌はその想いをのちに詠まれたものであるが、今を去る60年の昔に、海神の雄叫びをその啓示として聞かれた背景は何であったか。

先生の御生家は九十九里浜、現在の旭市の大きな網元であった。従って幼少時は終日潮騒の音を聞いて育たれ、その記憶は京洛に学ばれても脳裡から離れることはなかった事であろう。大正10年京都帝国大学理学部を卒業されると松井元興教授の下で有機電気化学の研究をされていたが、やがて文部省留学生としてドイツに留学し、上述のようにヘベシー教授の下でX線分析法の勉強をされたのである。当時同じくX線分析の研究者として鉱物分析を行っていたノダック教授が isomorphism の観点にたつて元素の普存則「すべての元素はすべての鉱物に含まれる」を提唱したのである。先生は当時有名になったこの普存則に触発され、海水こそすべての元素を溶存している、と確信されたに相違ない。

先生は帰国まもなく母校の分析化学講座を担任され、直ちに全化学元素の正確な分析法を一つ一つ検討し始め、方法が確立すると直ちにそれを海水の分析に応用するという研究姿勢を終始くずされなかった。

アルカリ金属元素 から始まってほとんど全元素 が検討されることになるのであるが、その第1報が"ナトリウムの直接定量とその海水への応用"¹⁾ からスタートしていることは驚くべきことである。海水に真正面から取り組むのだという意気込み、如何にも堂々たる船出は、先生の面目躍如としている。

試薬として酢酸マグネシウム・ウラニルという、かつてコルトフ教授が定量条件が決められずにあきらめた試薬を使い、精細な検討を行ってついに含有係数 0.153 という一定組成の三重複塩の沈殿体生成に成功し、その方法を標準試料である純食塩、ついで海水、鹹水（濃縮海水）、苦汁中のナトリウムの定量へと成功裡に応用されている。この重量分析法は初めて海水の主成分であるナトリウムの信頼できる直接定量

* (財) 海洋化学研究所 所長

法の開拓となったばかりでなく、以後その定法とされるようになった。この研究についてはもう一つの感慨がある。先生の学位論文「燐酸の定量法」と性格が酷似することである。燐酸の定量では、塩化マグネシウム・アンモニウムが沈殿試薬として使われ、精細な沈殿条件の検討によって初めて燐酸マグネシウムアンモニウム複塩として再現性のある沈殿の生成に成功され、今日も肥料分析の定法とされている。何れもマグネシウム複塩を試薬としている事は決して偶然ではあるまい。

先生の御研究は正攻法であるから解り易い。ナトリウムについてリチウム²⁾、カリウム³⁾、やがてルビジウム⁴⁾、セシウム⁵⁾と進展するが、前三者が主成分の常量分析であるからすべて重量分析であるのに対して後二者では一転して当時最新鋭の Adam Hilger 社製のアーク（スパーク）光源 スペクトル装置による発光分光法を使われている。それはトレース成分の超微量分析の領域に入るからである。

ルビジウムの定量が終わった時、原田保男（助教授を経て後に徳山曹達研究所長）はNa、K、Rbのモル濃度の対数と原子番号との間に直線比例関係が成立する事に気付いた。この直線を補外すれば次の定量元素セシウムの濃度を予測することができる。その値は 3×10^{-8} mM という希薄さであったので、苦汁を試料とし、アーク発光分析によっても限界検出法によってやっと確認定量できた程である。セシウムが製塩過程で苦汁に濃縮される事は予め調べられている。次は87番のフランシウムであるが当時はもちろん未知であって仮にエカ・セシウムと呼ばれていたが、上記溶存則から到底追求不可能と考えられたので、研究室では話題になったように記憶するが、論文中では触れられていない。

そこで今回改めて上記法則に従って計算してみると、その濃度は 1×10^{-10} mM、原子量を仮に $(Rn + Ra) / 2 = 224$ として計算すると、 2×10^{-11} g/L となる。この値が真実であるかどうかは半世紀下った今日でも、測定されていないし実証し難い超トレース量というべきであろう。まして安定元素でないとすれば一層希薄であろうからである。

(未完)

[文 献]

- 1) 石橋、岸：(第1報) ナトリウムの直接定量と海水、鹹水、苦汁及び食塩に於ける其の応用、日化誌、56、357 (1935)。
 - 2) 石橋、倉田：(第3報) 海水及び苦汁におけるリチウム含有量、日化誌、60、1100 (1939)。
 - 3) 石橋、嘉儀：カリウムの定量と海水への応用、日化誌、59、954 (1938)；同誌、63、1416 (1942)。
 - 4) 石橋、原田：(第11報) 海水及び苦汁におけるルビジウム含有量、日化誌、63、211 (1942)。
 - 5) 石橋、原田：(第16、17報) 海水及び苦汁におけるセシウム含有量、海洋学会誌、3、185 (1944)。
- その他、藤永：「海洋化学」事始め、京大史記、389頁 (1988)、京大90周年記念出版会、六甲出版。