



【連載】

放射線化学事始め

1. マリー・キュリーとピエール・キュリー：
放射線化学のパイオニア

勝村 庸介

Katsumura Yosuke

はじめに

放射線化学 (radiation chemistry) は放射線と物質との相互作用を介して、物質に付与された放射線のエネルギーによって物質中で誘起される物理や化学の反応を対象とする学問分野である。放射線が存在するところでは放射線化学反応が必然的に生ずる。そのため、放射線化学は放射線サイエンスの基礎であり、理工学、農学、生物、医学に関わる重要な分野である。似た名称の分野として放射化学 (radiochemistry) があるが、この分野は放射性物質やアイソトープに関わる化学を対象とする分野で、放射線化学とは全く異なる。放射線化学は 100 年以上の歴史を持っている。本稿では、これまでの放射線化学研究にまつわる話をシリーズで幾つか紹介してみたい。これにより放射線サイエンス分野で活動している皆さんに、放射線化学をより身近に知ってもらえればありがたい。

マリー・キュリーとピエール・キュリー

マリア・スクウォドフスカ・キュリー (1867～1934 年) はポーランド出身の物理学者・化学者で、フランス語名はマリー・キュリー。ワルシャワ生まれ。放射能の研究で 1903 年のノーベル物理学賞、Ra および Po の発見と Ra の性質およびその化合物の研究で、1911 年のノーベル化学賞の二つを授与された。勿論、Po はマリーの母国のポーランドにちなんで命名した。

2011 年は二つ目のノーベル賞受賞 100 周年を記念して様々な記念行事が催された。マリー・キュリーはポーランド出身であることからポーランドは

もちろん、フランスでも行事が行われ、両国の誇る科学者である¹⁾。

一方、ピエール・キュリー (1859～1906 年) は結晶学、圧電効果の分野で先駆的な研究をあげていた。マリア・スクウォドフスカと出会い、強烈なプロポーズの後、1885 年に結婚、その後は共同して放射性物質の研究を進めた。ピエールの兄のジャックが開発した圧電素子を用いた検電器は、放射線の電離量を精度よく測定できることから、彼らの放射線研究の強力な道具となった。1903 年にベクレル、マリーとともにノーベル物理学賞を受賞した。残念なことに、ピエールは 1906 年、馬車にひかれて命を落としてしまった。

ちなみに夫妻の長女であるイレーヌ・ジョリオ＝キュリーも 1935 年にノーベル化学賞を夫のフレデリック・ジョリオ＝キュリーと受賞していることは、皆さんもご存知であろう。一方、次女のエーヴ・キュリーは科学とは異なった道を歩み、有名な『キュリー夫人伝』を出版した。

キュリー夫妻は 1898 年に新元素である Po と Ra を発見した。強い放射線を放出する Ra を単離すべく、1 t のピッチブレンドから化学抽出を繰り返し 0.1 g の Ra 塩化物の抽出に成功したのは 1902 年であった。我々にとって共通するキュリー夫人の印象は、数年をかけた、劣悪な環境下の実験室での、大変な肉体労働を伴った、Ra 抽出作業である。彼女は 1934 年に亡くなるが、その死因は長年、放射性物質である Ra を扱ったことによる再生不良性貧血であったと考えられている。当時は、放射線防護の考えも十分確立していなかったことによる。

キュリー夫妻は放射線化学のパイオニア

ところが、意外と世の中には知られていないことは、キュリー夫妻が放射線化学のパイオニアであることである。実は、放射線が引き起こす様々な効果をパリの科学アカデミーに報告している²⁻⁴⁾。

- (1) Ra からの放射線の写真乾板の感光
- (2) ピエゾ検電器によるイオンの検出
- (3) シアン化白金バリウムからの蛍光
- (4) 空気中でのイオン対の生成
- (5) 飽和水蒸気中での霧生成
- (6) 酸素からのオゾン生成
- (7) ガラスや陶器の着色
- (8) Ra-BaCl₂ や NaCl 結晶の着色
- (9) 食卓塩の着色
- (10) 紙の劣化
- (11) RaBr₂ 水溶液の放射線分解

などで、これだけ放射線効果を並べると、キュリー夫妻が放射線化学のパイオニアであることに、誰も異論をはさまないと思われる。が、これらの観測結果は Ra の抽出分離の苦労の影に隠れて、余り広く知られていない。

キュリー夫妻が分離した Ra は半減期 1,600 年の ²²⁶Ra で、4.784 MeV (94.4%) と 4.601 MeV (5.5%) の α 線を放出する (実際は、娘核種 Ra A (²¹⁸Po), B (²¹⁴Pb), C (²¹⁴Bi) と平衡になっている)。従って、キュリー夫妻が観測した放射線効果は α 線照射によるもので、イオンビームが引き起こした放射線効果である。その当時、放射線源として強力なものは Ra 以外になく、現在、我々にとって容易に使用できる電子線や γ 線を用いて放射線効果が研究できるようになったのは、ずっと後のことである。

ピエール・キュリーとアンドレ・ドゥビエルヌは RaBr₂ の水溶液から連続的に気体が発生し、溶液が褐色に濁ることを 1901 年に報告している⁴⁾。前者は水の分解による水素と酸素からなるガスの発生である。この現象はその後、多くの研究者により確認された。蓄積ガスの圧力による、ガラス容器の爆発も報告され、Ra が飛散してしまった例もある。さらに、溶液中に過酸化水素も生成することも確認された。後者は水中での放射線反応による Br₂ の生成と思われる。これは水の放射線分解の最初の観測の一つである。今回は、この水分解のガス発生にまつわる話を紹介する。

Ra 放射線効果研究の拡大

1898 年に Po, Ra が発見された直後から、フリードリッヒ・オスカー・ギーゼンは新抽出法の研究を進め、塩化物の代わりに臭化物を用いることにより、Ba から Ra を分離する手法で、1899 年中頃には効率の良い Ra 抽出法を実現し、多量の純 Ra や Po の供給が可能となった。事実、ウィリアム・ラムゼイ (1904 年ノーベル化学賞受賞) やフレデリック・ソディー (1921 年ノーベル化学賞受賞) はギーゼンから Ra を購入している。Ra の購入が容易になり、ヨーロッパを中心に、Ra の放射線効果の研究が爆発的に進み、多数の報告がなされた。対象は、水以外にもクロロホルムや四塩化炭素、エーテルなどの有機液体や、水素、酸素、アンモニアなどの気体、種々の塩、結晶などの固体と、多種にわたっている。さらに、 α 線照射と紫外光照射で生成物にどのような差があるのか、といった議論がなされていた。放射線作用と光反応の類似性に興味を持たれていたからである。

多数の放射線効果の報告が氾濫し、この状況を整理するため、1921 年にサミュエル・リンドにより “The Chemical Effects of Alpha Particles and Electrons” なる単行本が、米国化学会から刊行された⁵⁾。

Ra の生物効果も当初から見出されており、ピエール・キュリーが Ra を皮膚に接触していると赤変し、回復には時間を要することを見出している。先に述べたギーゼンは放射性物質を長期間にわたり扱ったため、右手の指を切断するに至った。さらに肺がんに苦しみ 1927 年に亡くなった。キュリー夫人以外にも放射線障害で苦しんだ研究者がいたわけである。

参考文献

- 1) Belloni, J., *NUKLEONIKA*, **56**, 203-211 (2011)
- 2) Curie, P., and Curie, M., *CR Acad. Sci.*, **129**, 823-825 (1899)
- 3) Curie, M., *CR Acad. Sci.*, **147**, 379-382 (1908)
- 4) Curie, P., and Debierne, A., *CR Acad. Sci.*, **132**, 770-772 (1901)
- 5) Lind, S.C., “The Chemical Effects of Alpha Particles and Electrons”, American Chemical Society (1921)

(日本アイソトープ協会)