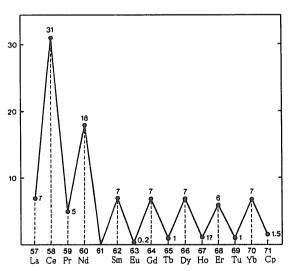
# 現代地球化学の父:ゴールドシュミット (その4)

ブライアン・メースン\*1 著 河内 洋佑\*2 訳

# 第6章オスロでの結晶化学と地球化学の研究 :1922年-1929年

第一次世界大戦後の産業原料研究所での研究 計画については、ゴールドシュミット自身がこう述べ ている<sup>1)</sup>.

"第一次大戦が終わり,経済的に新しい条件がとって代わるようになったところで,私は産業原料としての鉱物資源についてもっと一般的な研究に切り替え,鉱物資源の利用に密接に関連した一般的な科学研究に移るよう提案した.



第5図 イットリウム=100とした時のランタニドの存在比 (ゴールドシュミットとトーマッセン, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente III, 49ページ, 1924). 原子番号71番のCp(カシオペイウム)は 現在ではLu(ルテチウム)とよばれている.

#### \*1 スミソニアン自然史博物館:

National Museum of Natural History, Smithsonian Institution Washington, D.C. 20560 USA

\*2 中国鉱物資源探査研究センター: 中国北京市大屯路甲11号 そこで提案された問題の中で特に一つ重要な問題があった。それは自然界における各種元素の分布や出現頻度を決定している一般的な法則や原理とは何かということだった-これこそ地球化学の根本的問題だったからである。私はこの問題について原子物理と原子化学から攻めて、各種元素の地球化学的分布と原子やイオンの測定できる性質との間にある関係を明らかにしたらどうかと提案した。"(原文は英語)

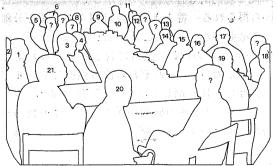
原子番号72番の元素の探索と同時に、ゴールド シュミットとトーマッセンは希土類元素(すなわちイ ットリウム《原子番号39》と、ランタニウム《原子番 号57》からルテチウム《原子番号71》までの一連の 元素)の量と分布についての広範囲な研究を開始 した:後者の一連の元素を一括してランタニド (Lantanides; 訳注:ランタナイドともいう)と呼ぶの はゴールドシュミットの命名である. 従来の化学的 方法で個々の元素を分離することが極めて難しか ったため、これらの元素についてのデータは全くな いといってよかった、しかしこれら元素のX線スペ クトルに現われる線はある元素から次へと比較的 単純で規則的な移り代わりを示していた。このこと から得られる一番大きな利点は個々の元素を分離 する必要がないということだった. つまりただ一つ のスペクトルの中に, 試料に含まれている元素全 ての線が得られ、それぞれの線の強度はその元素 の濃度に大体比例しているということである. ゴー ルドシュミットと彼の研究助手のチームは多数の鉱 物から希土類元素を分離し,トーマッセンは分離さ

キーワード:ゴールドシュミット,地球化学

れたものについて彼のX線スペクトログラフを用い て分析した その結果に基づいて彼らはこれら元 素の存在量比の推定を行った、結果は第5図に示 されているが、これは類似の元素であるイットリウム の存在量を仮に100として示したものである。この 図によればランタニドの中ではセリウムが最も多量 にある元素で、ネオジミウムがそれに次ぎ、残りは 比較的まれであることが示されている. しかしこの 図で一番目につくのは存在量が鋸の歯のようなパ タンを示すことであろう。このことは1914年に初め てオッドが注目したが、それとは独立にハーキンス も1917年に発見したので、今ではオッド・ハーキン スの法則と呼ばれている. 彼らは、原子番号が奇 数の元素は偶数の元素よりも存在度が小さい傾向 があると述べている. ゴールドシュミットとトーマッ センは自身の研究に基づいてこの法則を次のよう に述べた: "原子番号が奇数の元素の存在度はそ れと隣り合う偶数の元素の存在度よりも小さい。" 彼らは原子番号61番の元素については、調べたど の鉱物でも発見できなかった。それにもかかわら

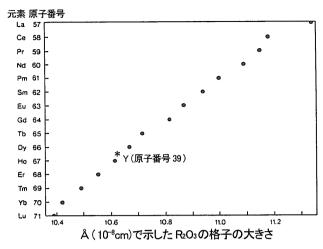
ずゴールドシュミットは探すことを止めなかった. こ の間の事情についてはアッサール・ハディングとの 次のようなやりとりの中に示されている。ハディング が1926年3月10日付けの手紙で"61番は見つかり ましたか"とたずねたのに対して、ゴールドシュミッ トはその翌日付けの返信で"まだ探している最中で す"と答えている、結局ゴールドシュミットは61番が 天然には安定な元素として存在しないという結論 に達した。ゴールドシュミットとトーマッセンはまた ユーロピウムが他の奇数番元素に比べても非常に 少量しかないことについても論じている。1926年 彼ははその理由として還元的環境のもとではユー ロピウムが他の希土類元素と異なり2価状態をとる が、2価のユーロピウム・イオンは3価のイオンのイ オン半径が0.96 Å であるのに対して著しく大きく 1.17 Åもあって普通の希土鉱物の格子中には入る ことができず、カルシウムを置換した場合にのみ入 ることができるに過ぎないためであることを示した、 この現象は今では広く理解されており、ユーロピウ ム異常として知られている. この現象は火成岩の





### 写真1(第15図版)

W.H ザカリアセンが博士号を得た1928年10月29日にオスロの 地質博物館で撮られた記念撮影. ザカリアセンは後にシカゴ 大学の教授になった. 撮影は地質博物館で事務. 写真. 図書 係りをしていたリリー・モンセン. 人物の同定は主としてJ.A.ド ンスによる、1. ヨハンネ・ニッター(製図係り、後にベルゲン大 学の地理学者ソンメ教授と結婚); 2. イバール・オフテダー ル(標本管理係り、後に鉱物学教授); 3. ハルボール・ロー ゼンダール (標本管理係り); 4. 伊藤貞市 (東京大学結晶学 教授); 5. ライフ・ストーマー(後に古生物学教授); 6. リ ブ・バースタッド(製図係り); 7. ペッターセン(用務員); 8. ラグニ(モッサ)ダーバン-ハンセン(製図および写真係り. W.C.ブレッガーの孫で1930年にザカリアセンと結婚. 本書の 出版当時ニューメキシコのサンタフェ在住); 9. インゲボル グ・ストロンメ(秘書兼図書係り); 10. アルフ・グランリ(機器 係り); 11. ヤール・アンデルセン(工作係り); 12. フェーゼ フェルト(分光器係り、滞在中のドイツ人); 13. オラフ・アン トン・ブロッホ(ノルエー地質調査所); 14. ドロシー・ワイコフ (滞在中の研究者.後にペンシルバニアのブリン・モール・カ レッジの結晶学教授); 15. ミス・ブレドルップ (ゴールドシュ ミットの秘書); 16. ミミ・ジョンソン・ホスト(ゴールドシュミット の助手で貴金属元素のmicrodocimastic 前処理の専門家); 17. K.ステンビク(X線係り); 18. トロルフ・フォークト(トロン トハイムの技術大学教授): 19. ヤコブ・シェーテリッヒ(オス ロ大学教授兼鉱物・地質博物館館長); 20. W.H. ザカリアセ ン; 21. ゴールドシュミット.



第6図

立方晶系ランタニド酸化物の単位胞の大きさ. ランタニド収縮を示す. (ゴールドシュミット, ウルリッチおよびバートによる Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente IV, 1925のデータにCeとPmのデータを加えて示した).

成因の議論に広く使われているが、特に強い還元 環境下で晶出した月の岩石の成因に関する論議で よく知られている.

1924年にはゴールドシュミットの研究のペースは, 産業原料研究所の予算で3人の若く有能でかつ立 派な業績でも知られている研究者,トム・バート. グルブランデ・ルンデ, およびウイリアム・ザカリア セン2),が加わったことで大いに加速された(写真 1. 原著の第15図版). 最初の成果は希土類元素酸 化物の結晶構造の決定で,ウルリッチ3)(プラハ出 身で研究員をしていた)とバートを共著者に加えた 論文はGeochemische Verteilungsgesetze der Elemente IVというタイトルで1925年に発表され た、そのまえがきでゴールドシュミットは酸化物の作 製についてルンデ. X線データの解析についてザカ リアセンの協力があったことを記して感謝してい る. ゴールドシュミットは純粋な希土類の化合物の すばらしいコレクションを所有していたが, これは彼 の友人だったジョージ・ド・ハーヴェイとアウエル・ フォン・ウエルスバッハ4)にもらったものだった.

この研究のすぐれた成果の一つはランタンニド酸化物の単位胞の大きさは原子番号が大きくなるにつれて減少していくことの発見だった(第6図).これは原子番号が増加すると単位胞の大きさが増える一般的傾向と矛盾していたーたとえば $Sc_2O_3$ (原子番号21)と $Y_2O_3$ (原子番号39)の場合,前者は9.79 Å,後者は10.60 Åであるー.このことはランタニドのイオンの大きさは原子番号が大きくなるほど小さくなっていなければならないことを示していた.

その理由は原子核のプロトン数の増加に見合う電子の数の増加が外殻ではなく内殻に起きていること、したがって実効イオン半径は小さくなるためであること示していた。そのためイットリウム・イオンの半径はディスプロジウムやホルミウムに近い大きさとなるのだが、このことはランタニドをセリウム鉱物に含まれる元素で、事実上La-Sm)とイットリウム族(イットリウム鉱物に含まれる元素で、事実上Eu-Lu)に分けるという分類が適当であることを上手に説明することになった。またハフニウム(原子番号72)がなぜジルコニウム(原子番号40)と同じで、タンタル(原子番号73)がニオビウム(原子番号41)と事実上同じイオン半径を示すのかも説明することになった。

ゴールドシュミットは Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente V (1925) の中でこの現象について詳しく議論し、それをランタニド収縮と命名した。

ゴールドシュミットにとって今や結晶構造について系統的に解明する機は熟していた。1912年フォン・ラウエによるX線回折の発見に続いて、岩塩(NaCl)や閃亜鉛鉱(ZnS)のような単純な化合物の結晶構造のいくつかについては構造解析が行われていた。その研究の結果ほとんどの無機化合物について分子という考えが成り立たないことが分かった一結晶とは正と負に荷電した原子(陽イオンと陰イオン)がその電荷によって引きつけられているもので、その中心は幾何学的格子の決められた場所にあるのである一。この格子のくり返しの最小単

第2表 ゴールドシュミット(1926)による経験的イオン半径とポーリングによる理論的イオン半径(単位はオングストローム).

原子記号		イオン電荷	ゴールドシュミット	ボーリング	原子記号		イオン電荷	ゴールドシュミット	
3	Lithium	1+	0.78	0.60	42	Molybdenum	4+	0.68	0.66
4	Beryllium	2+	0.34	0.31	44	Ruthenium	4+	0.65	0.63
5	Boron	3+	_	0.20	45	Rhodium	3+	0.68	-
6	Carbon	4+	0.2	0.15	47	Silver	1+	1.13	1.26
7	Nitrogen	5 <del>+</del>	0.1-0.2	0.11	48	Cadmium	2+	1.03	0.97
8	Oxygen	2-	1.32	1.40	49	Indium	3 <b>+</b>	0.92	0.81
9	Fluorine	1-	1.33	1.36	50	Tin	4+	0.74	0.71
11	Sodium	1+	0.98	0.95	52	Tellurium	2-	2.11	2.21
12	Magunesium	2+	0.78	0.65	53	Iodine	1-	2.20	2.16
13	Aluminium	3+	0.57	0.50	55	Cesium	1+	1.65	1.69
14	Silicon	4+	0.39	0.41	56	Barium	$^{2+}$	1.43	1.35
15	Phosphorus	5+	0.3-0.4	0.34	57	Lathanum	3+	1.22	1.15
16	Sulfur	2-	1.74	1.84	58	Cerium	3 <b>+</b>	1.18	_
17	Chlorine	1-	1.81	1.81	59	Praseodymiur	n 3+	1.16	_
19	Ptassium	1+	1.33	1.33	60	Neodymium	3+	1.15	
20	Calucium	2+	1.06	0.99	62	Samarium	3+	1.13	
21	Scandium	3+	0.39	0.41	63	Europium	3 <del>+</del>	1.13	_
22	Titanium	4+	0.64	0.68	64	Gadolinium	3+	1.11	_
23	Vanadium	5+	0.65	0.59	65	Terbium	3+	1.09	_
24	Chromium	6+	0.64	0.52	66	Dysprosium	3+	1.07	
25	Manganese	2+	0.91	0.80	67	Holmium	3+	1.05	
26	Iron	2+	0.83	0.75	68	Erbium	3+	1.04	_
27	Cobalt	2+	0.82	0.72	69	Thulium	3+	1.04	
28	Nickel	2+	0.78	0.69	70	Ytterbium	3+	1.00	_
29	Copper	1+	_	0.96	71	Lutetium	3+	0.99	_
30	Zinc	2+	0.83	0.74	74	Tungsten	4+	0.68	0.66
31	Gallium	3+	0.62	0.62	76	Osmium	4+	0.67	0.65
32	Germanium	4+	0.44	0.53	77	Iridium	4+	0.66	0.64
34	Selenium	2-	1.91	1.98	79	Gold	1+	_	1.37
35	Bromine	1	1.96	1.95	80	Mercury	2+	1.12	1.10
37	Rubidium	1+	1.49	1.48	81	Thallium	3+	1.05	0.95
38	Strontium	2+	1.27	1.13	82	Lead	4+	0.84	0.84
39	Yttrium	3+	1.06	0.93	90	Thorium	4+	1.10	1.02
40	Zirconium	4+	0.87	0.80	92	Uranium	4+	1.05	0.97
41	Niobium	5 <del>+</del>	0.69	0.70					

(I. Amer. Chem. Soc., 49巻, 763ページ, 1927).

位は単位胞と呼ばれている(たとえばNaFの単位胞は立方体であるが、陰イオンのフッ素がその各角と面の中央にあり、陽イオンのナトリウムが各稜の中央にある). 1920年代にはラザフォードやボーアによって提出されていた原子模型 -正の電荷を持つ核の周りを電子が殼状にとり囲んでいるーは一般に受け入れられていた. 結晶の場合原子は小事実上1Å( $10^{-8}$ cm)程度の半径を持った球として行動すると考えればよいことが明らかだった. 単位胞の大きさはそれを構成している原子やイオンの数や大きさによって規定されているわけである. しかしながら基準になるイオンの大きさがはっきりするまでは、単位胞の測定からイオンの大きさを決めることは不可能であった.

この障害は1923年にフィンランドの科学者, J. A. ワサスティエルナが光学的な検討に基づいてフッ素

の陰イオン半径を1.33Å,酸素の陰イオン半径を1.32Åと決定したことによって突破された。ゴールドシュミットはこの機会を逃さずに、そのデータを取り込んで結晶化学に完全な革命をもたらした。すなわちAX型や $AX_2$ 型(ここでAは金属、Xは酸素かフッ素)のフッ素化合物や酸素化合物の単位胞の大きさを決定することによって、金属元素のイオン半径を決定したのである50. さらにこの酸素やフッ素を他の陰イオンと置換して、他の陰イオンの半径も決定できた。

この頃鉱物学教室や産業原料研究所は非常な熱気にあふれていた: 1924年から1926年にかけてルンデが大半の化合物を合成した. バートは1,300以上のX線写真を撮影した<sup>6)</sup>. ゴールドシュミットも数学的能力について一目を置いていたザカリアセンが,多数の物質について結晶構造を決定した.

金属元素							割	金属	元素									
_	(IA	1										$\overline{}$						∧III
1	l H																	2 He
Ι.	l	IIA											IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	110
Г	3	4											5	6	7	8	9	10
2	Li	Ве				遷移鈴	元氟分	·泰					В	С	N _3	0.2	F _1	Ne
L	0.60 <sup>+</sup> d	+2 0.31						->1					+3 0.20	+4 0.15	1.71	1.40	1.36	
	11	12							VIIIA				13	14	15 P -3	16	17	18
3	1 +1	Mg <sub>+2</sub>		13.74	\	1/14	\/// A	_					Al 0.50 O	Si +4	' (A)	S -2	CI 🗂	Ar
H	0.95 O	<sub>0.65</sub> O	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA				IB	IIB			2.12	1.84	1.81	
4	19 K +1	Ca <sub>+2</sub>	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 <b>M</b> n	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	Аs -3	34 Se -2	35 Br1	36 Kr
L	1.33	0.99 O	0.81 <sup>O</sup>		0.59	0.52 O	ර් <sub>08.0</sub>	<sub>0.75</sub> ੳ	<sub>0.72</sub>	0.70 <sup>†2</sup>	0.96	0.74	0.62 t3	0.53 +4	2.22	1.98	1.95	
Γ	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
5	Rb <sub>±1</sub>	Sr <sub>+2</sub> 1.13 O	Υ <sub>+3</sub> <sub>0.93</sub> Ο	Zr <sub>+4</sub>	Nb <sub>0.69</sub> O	Mo <sub>+6</sub>	Tc	Ru +4	Rh ₊₃	Pd <sub>+2</sub>	Ag +1	Cd <sub>+2</sub>	In +3	Sn <sub>₊₄</sub>	Sb <sub>+5</sub>	Te -2	<b>1</b>	Xe
H	1.48	1.13 U	<sub>0.93</sub> O 57	<sub>0,87</sub> O	<sub>0.69</sub> O	0.62 O	75	0.67 O 76	0.68 O	0.50 o 78	1.26 O	0.97 O 80	0.81 O 81	0.71 O 82	0.62 o 83	2.2 84	2.16 85	86
16	1	Ba +2			Ta	w	Re	Os	lr	Pt			Ti	Pb	Bi	Po	1 1	
1	1.69 O	1.35	1.15	0.84 O	0.68 O	0.68 O	0.72 O	0.69 +6 0.69 O	0.68 O	0.52 +2 0.52 O	Au +1	Hg 1.10 💍	0.95	0.84		0.67	At	Rn
Г	87	88	89	90	91	92		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	<u> </u>					<u> </u>	,		<u> </u>	ليبييا
7	Fr 👯	Ra +2	Ac <sub>+3</sub>	Th ₊₄	Pa +4	U <sub>+4</sub>									·			
L	1.80	1.52	1.11	1.02 🔘	0.98	0.91												

第7図 元素の周期表. イオンの大きさも示す. La\*はランタニド元素(57番La から71番Lu までの代表として表示したものであるが, その大きさはLa³+の1.15 Å からLu³+の0.85 Å まで変化する). 白丸は陽イオン, 黒丸は陰イオン.

1926年5月にゴールドシュミットは最初のイオン半径の表 (第2表)を発表した。それにすぐ引き続いてカリフォルニア工科大学のライナス・ポーリングが、波動力学という別の方法をもとに似たような表を発表した。この二つの表がよく一致していることは理論的背景が正しいことのすばらしい証明であった。

ゴールドシュミットは Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII (1926) のまえがきの中で彼の結晶化学についての研究の発展経過について次のように跡づけている.

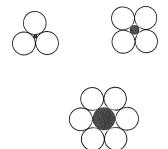
"このモノグラフは Geochemische Verteilungsgesetze der Elementeという一連の論文 の7番目に当たるものであるが、結晶化学研究 の理論的結果を述べたものである.理論的考 究の基礎をなす実験はもともと純粋に実用を目 的としてなされたもので,同形の法則を明らか にすることを目的としてなされたものであった. 同形関係こそ化学元素の地球化学的および実 際上の挙動を大部分決定するものだからであ る.結晶化学の分野での実験研究は大学の鉱 物学教室で過去数年の間に,経済的に重要な 産業原料の地球化学的分布と実際的性質を明らかにするという目的で行われたものである.この研究は大部分がノルウェー政府の産業原料委員会のために行われたのであるが,一連の結晶と化学組成の関係を明らかにするという結果を得て,もともとの目的を超えた成果を挙げることができた.実験の結果はくり返し結晶化学的一般法則を証明することになり,私の信ずるところでは,もともとの純粋に実用という目的にとっても大いに役立つことになった.

地質学者や化学者にとって結晶学はこれまで 純粋記載的な科学に過ぎず、結晶している物質が天然の鉱物であるのか人工的結晶性物質 であるのかを区別し同定するのに役立と結晶であるのかを区別し同定するのに役立は結果ないの得た結果はが付けれる。 と技術とを新しい原則に基づいて結まが付け化り 役割を果たすものである:結晶化学が地球に向いての予測を可能にし、さらに何にを がいてがいての予測を可能にし、さらに何と して新たな結晶化学によって化学者や金ぎで 者に対してこれまで経験的な背景と技術を 者に現象に対して理論的な背景と技術を った現象に対して理論的な背景と技術を った現象に対して理論的な背景と技術を った現象に対して理論的な背景と技術を った現象に対して理論的な背景と技術を った現象に対して理論的の翻訳)

第3表 イオンを剛体の球と仮定した場合のイオン半径と配位数の関係。

217 - 24		MO 1-204 - 4 15 0 141-1
半径の比(R陽イオン/R陰イオン)	陽イオンのまわりの陰イオンの配列	陽イオンの配位数
0.15 - 0.22	等辺三角形	3
0.22 - 0.41	四面体の角	4
0.41 - 0.73	八面体の角	6
0.73 - 1	立方体の角	8
>1	最密充填	12
<del></del>		<del></del>

(ゴールドシュミット, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VIII, 15ページ, 1927).



第8図 イオン半径と配位数の関係を平面で示す図. (ゴールドシュミット, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, 113ページ, 1926).

ゴールドシュミットはイオンの大きさと原子構造について次のようなルールを確立したのであった(第7図).

- 1. 周期表の同一のグループに属する元素(同一の 垂直な列に属する元素)については原子番号が 大きいほどイオン半径が大きくなる. これは言う までもなく当然のことである. なぜなら, 周期表 で同一の群に属する元素の核をとり囲む電子の 数, すなわち実効半径は表の下の方に行くほど 増加するからである.
- 2. 同一の電子的構造を持つ正のイオンについては電荷の増加とともに半径は減少する. たとえば周期表の第2行の元素についてみると,全ての元素は内殻に電子2つ,外殻に8つの電子を持っている:この群についてイオン半径は,Na<sup>1+</sup>=0.98ÅからS<sup>6+</sup>=0.34Åまで変化している.電子の数が減少するにしたがって,残っている電子を引っ張る核の力は相対的に強まるために実効半径は減少するのである.
- 3. 複数の原子価をとることができる元素, すなわち異なった電荷を持ったイオンを作ることができる元素については, 正の電荷が大きいほど半径が小さくなる. たとえば $Mn^{2+}$ =0.91 Åであるのに $Mn^{3+}$ =0.70 Å,  $Mn^{4+}$ =0.52 Åである. このことこそ前述のルールの核心部であるわけである.

イオン構造を持った化合物(ほとんどの無機化合物はイオン構造を持つといってよい)では、個々のイオンは反対の電荷を持ったイオンに囲まれていることが多い。ゴールドシュミットは中央のイオンを囲むイオンの数は2種類のイオン半径の比によって決まることを明らかにした(第8図)。彼はイオンが決まった半径を持った硬い球であるという仮定

をおいて、特定のイオン半径の幾何学的な比から 陽イオンと陰イオンが安定に存在する場合を計算 して見せた(第3表).彼はこの仮定が完全には成 り立たないことを承知していたので、"結晶構造と いう建築物は硬い球から作られているわけではな く,動的な平衡状態を示しているのであり、その大 きさは原子や原子グループ間の結合の様子や反発 力にもいくらか依存しているのである。"7)と述べて いる. それにもかかわらず原子半径の比という考 えは、結晶構造を理解するのに極めて有用である ことが証明されている. たとえば, 塩化ナトリウムと 同じ構造を持った多くのAX型化合物では、個々 の陽イオンは6個の陰イオンによって囲まれてい る、これを陽イオンは6配位であるという。陽イオ ンと陰イオンの比が大きい場合、たとえば大きなセ シウムのイオンがナトリウムの位置にあるときには 異なった構造, すなわち塩化セシウム構造, が安 定になる、このとき陽イオンの配位数は8である、

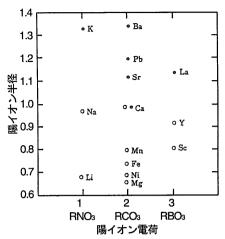
多数の陽イオンは特定の配位だけをとる;一方,理論的に求められた2種類の配位数の境界に近いところにある半径の比を示す陽イオンの場合は両方の配位をとることがある。たとえばカルシウムは酸素と結合するとき6配位をとることもあるし,8配位をとることもある。またアルミニウムは6配位も4配位もとることができる;場合によっては同じ化合物の中に同じ元素が2種類の配位で存在することもある。

結晶化学についての考察の中で, ゴールドシュミットは同形と多形という概念を大きく拡張し, このような現象にともなっておきる多数のまぎらわしい

特徴を区別して見せた、同形という言葉は1819年 にドイツの化学者ミッチャーリッヒが創出したもの で、彼が合成したKH2PO4,KH2AsO4,(NH4) H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.および(NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>の結晶を調べたとこ ろこれらが事実上同一の形態をしていたところから 名づけられたものであった. ミッチャーリッヒのもと の定義では、類似した化学式を持ち、結晶学的に も類似している物質について同形と呼ぶことにな っていた。ゴールドシュミットはこの定義を拡張し、 類似した化学式を持ち同じ配位数のイオンを持っ た物質は同じ構造であることが普通であることを, 塩化ナトリウム構造を持った多数の化合物につい て証明して見せた、このような化合物のあるもので 化学的に似ていることがすぐには分からないもの もある;ゴールドシュミットは窒化ホウ素, BN, が石 黒(六方晶系の炭素)と同じ構造であることを示し た8):彼はまたダイアモンドと同じ構造と性質を持 った窒化ホウ素の高圧形があってもよいことを論じ た、そのような立方晶系の窒化ホウ素は1957年に なってジェネラル・エレクトリック社が合成に成功 し、ボラゾンという商品名で市販している.

多形とはある一種類の原子や化合物が一つ以上 の結晶構造を持つという現象について用いられる 言葉である; たとえばダイアモンドと石墨は炭素の 多形である. ゴールドシュミットは多形の多くは配位 数の変化と関係していることを示した - 石墨では 個々の炭素原子は他の3個の炭素原子と結合して シート構造を作っている. 一方ダイアモンドでは 個々の炭素原子は他の4個の炭素原子と結合して 三次元的構造を作っている. 他形と同形について のこのような説明については第9図にも示した。イ オン半径1.0 Å以下の陽イオンを持ったホウ素化合 物、窒素化合物、および炭酸化合物はすべて三方 晶系の構造, すなわち方解石CaCO₃と同じ構造を 持っている. 陽イオンのイオン半径が1.0 Å以上に なると異なった構造(斜方晶系)になる、CaCO3に ついていえばその多形であるあられ石が安定にな る. 二価のイオンであるカルシウムはイオン半径が 0.98 Å であり、両方の構造をとりうるわけである。

ゴールドシュミットはまた結晶構造と他の物理性 との間の関係についても考えをめぐらした. 同じ構 造を持つ化合物の硬度はイオンの電荷数に関係し ている. 硬度1から10というスケールで考えた場



第9図 結晶構造を決める陽イオン半径の効果. 白丸: 三方晶系, 黒丸: 斜方晶系. (ゴールドシュミット とハウプトマン, Nachr. Ges. Wiss. Goettingen, Math.-phys. Klasse, 53ページ, 1932).

合,塩化ナトリウム構造の物質の示す硬度は次の 通りである。

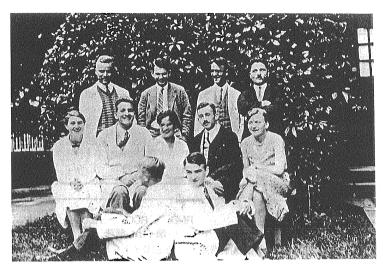
化合物	NaF	MgO	ScN	TiC
イオン電荷数	1	2	3	4
硬度	3.2	6.5	7~8	8~9

彼はまたあらかじめ決められた原子構造を持ち,決められた物理性を持った結晶を作るためのモデル法則という考えを発展させた. たとえばZn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>とLi<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub>という同じ構造を持った結晶を考えてみよう. これらは非常に異なった物理性を持っている.

	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Li₂BeF₄
硬度	5.5	3.8
融点	1,510℃	470℃
水への溶解度	不溶	やや溶解する

その後この法則を利用して必要とされる物理性を備えた化合物がたくさん合成された.

新しい結晶化学がもたらした地球化学の進歩への偉大な貢献は、原子およびイオン半径の知識を使って、少量および微量元素の産状と分布について予測できるようになったことである。鉱物の化学分析が進歩した結果、多くの結晶は組成が変化し



#### 写真2 (第19図版)

ゲッチンゲンの研究所の庭でゴールドシュミットのスタッフや共同研究者. 1930年. 後列左から C.ピータース, F.ラベス, K.モーラー, F.マチャツキー; 中列左から, ミス・グリメル,シュワルツ・フォン・ベルグカンプ(?), マチャツキー夫人, H.シューマン, ミス・ラケブランド(秘書); 前列はW.ノル(?), およびH.シュナーゼ. 人物同定はハンス・ウエデポール教授による.

ていることが分かった;ある元素が他の元素によっ て置換されていることは例外ではなく普通のことで ある、この現象が19世紀の半ばに初めて知られた とき、それは固溶体とか混合結晶として記述される のが常だった。それだと、均質な結晶中に二つ以 上の物質の分子があることを仮定していることにな る. たとえば普通に出る鉱物であるかんらん石に ついて考えてみよう. これは鉄-マグネシウム珪酸 塩で、(Fe,Mg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>という分子式を持っている. これはMg2SiO4とFe2SiO2の固溶体として記載され てきた. Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>とFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>は同形であるから, 同 形化合物の多くが固溶体を少ししか, あるいは全く 作らないにもかかわらず、しばしば固溶体は同形置 換と同義にとられて来た. 広範囲の固溶体が同形 でない化合物の間にあることもある. 新しい結晶化 学は全く新しい説明を与えている. イオン構造の 場合、分子は存在していない、その構造は一定の 間隔で組み立てられたイオンのネットワークが無限 に続くものである. この構造の中のどのイオンでも, 半径が似ている限り他のイオンで置き換えても構 造に大きなひずみを与えるることはない. これはレ ンガを積み上げて行くとき、赤いレンガが不足した ので、あちこちに同じサイズの黄色のレンガを使う のと似ている. 鉱物が自然界で溶液から晶出する 場合を考えてみよう、その溶液中にはその鉱物に 本質的な元素以外のいろいろな元素を含んでいる のが普通である. 鉱物はその構造中に異質の元素 を取りこむことがしばしばある. ゴールドシュミット

はイオン半径が15%以上違わなければ全く異なるイオンでも広く置換が可能であることを示した.置換するイオンが同じ電荷や原子価である必要はない.その構造の中のどこかで同時に別の置換が起こって電気的中性が保たれていればよいのである.たとえばカリウム長石はバリウムをいくらか含むことは普通である:Ba²+はK¹+を置換している.同時にAl³+がSi⁴+を置換していることで電気的中性は保たれている.このような考え方は引き続く10年間にゴールドシュミットが多数の希土類元素の地球化学を解明するに際してのよい手がかりを与えるものだった.

ジルコニウムとハフニウムのところで述べたよう な擬装(カモフラージュ)という考えは、稀な元素 が、もっと普通の同じイオン電荷を持ち事実上同じ サイズの元素から成る鉱物中に隠れて産出する場 合であるが (他の例としてはAl³+-Ga³+, Si⁴+-Ge⁴+ な どがある). ゴールドシュミットはそのほか捕捉と許 容という考えも導入した. 捕捉とは少量元素が主 要元素と同じようなイオン半径を持っているが電 荷は大きい(あるいは電荷は同じだが半径は小さ い)場合,少量元素は晶出しつつある鉱物に優先 的に取りこまれる。 すなわちその結晶に捕捉され るというのである。たとえばBa<sup>2+</sup>(1.34 Å)はカリウ ム鉱物  $(K^{1+}=1.33 \text{ Å})$  に捕捉されるわけである. 一方少量元素が主要元素と類似した半径を持って いるが電荷が低い場合, 少量元素は入りにくい. し かしこれが入った場合は許容されるというわけで ある. たとえば $Li^{1+}$  (0.78 Å)はマグネシウム鉱物 ( $Mg^{2+}=0.78$  Å)中に許容される. 捕捉でも許容でも電気的中性は結晶格子のどこかで置換がおきることによって保たれている.

1926年以降鉱物学教室での研究のペースは多少 落ち着いた。ウルリッチはプラハに帰ってしまった。 トーマッセンは1924年12月カリフォルニア工科大学 に移った;彼は1927年10月に戻ってきたが、1929 年7月にミシガン大学の化学工学の教授になるため に辞任した。バートは1927年9月に博士論文の審 香を受け、ベルリン工科大学に職を得た;このとき ゴールドシュミットは次のような推薦状を書いてい る: "1924年秋以来彼は鉱物学教室の助手でした。 私は彼の個人的資質, すなわち非常に信頼でき, 義務に忠実で、熱心な共同研究者であったことを 高く評価しております". ザカリアセンは1928年10 月博士論文としてABO3の構造についての165ペー ジのモノグラフを提出し、マンチェスターでサー・ロ ーレンス・ブラッグと研究をするために去った.彼 はそこから1930年にシカゴ大学の教授として迎え られた。1929年にルンデはスタバンゲルにあるノル ウェー缶詰協会の研究所の所長になった. 1927年 以降ゴールドシュミット自身もゲッチンゲン行きのこ とで忙しかった.

しかし1927年ゴールドシュミットはすばらしい共 同研究者を得た、それはオーストリアのグラーツか らロックフェラー奨学金を得て来たフェリックス・マ チャツキー9)である(写真2,原著の第19図版).彼 は最初オスロ, それから1929-1930年にはゲッチン ゲンで、客員講師としてしばらくゴールドシュミット と仕事をした。ただしこの間1928-1929年にはマ ンチェスターのサー・ローレンス・ブラッグのところ に行っていた.彼はゴールドシュミットの結晶化学 や同形のアイデアを吸収し, 即座にそれを重要な 鉱物学上の問題に適用した. 特にゴールドシュミッ トが複雑さのせいで避けていた珪酸塩の構造に取 り組んだ、1928年の早くに発表された長石につい ての短い論文で彼は当時受け入れられていた仮想 的な珪酸をもとにした珪酸塩構造仮説を打ち破り. 新しい理論の基礎になる考えを打ち立てた. 珪酸 塩の基本的単位として彼は中心のSi<sup>4+</sup>イオンを取り 囲む四つのO<sup>2</sup>イオンの作る四面体を提案した.こ のSi4+イオンはAl3+イオンによって同じ四配位とし て置換されることがある。しかしアルミニウムはまた酸素に対して六配位を取ることもある。このような二重の役割によって、それまで説明できなかった鉱物組成の多くを説明できることになった。四面体は酸素を介してつながり、いろいろな構造を作り出す。長石の場合酸素イオンは隣り合う二つの四面体によって共有されており、(Si+AI):Oの比は1:2となっている。その結果分子式は $KAISi_3O_8$ (正長石)、 $NaAlSi_3O_8$ (曹長石)、 $CaAl_2Si_2O_8$ (灰長石)となり、曹長石と灰長石の間で分子式の違いにもかかわらず完全な固溶体(斜長石シリーズ)ができることを説明できる。

1929年マチャツキーは次の成果を挙げた. それは電気石の分子式を説明できたことだった. 電気石の化学式については1891年ジョン・ラスキンが"ちゃんとした鉱物というよりは中世の医者の処方のようだ"とさえ述べている. 多数の分析を詳しく検討の末,新しい結晶化学を応用して,彼はその分子式を $XY_9B_8Si_6HXO_{31}$ と決定した;XとYにはほぼ同じ大きさのイオンが入る: すなわち $X=Na^{1+}$ ,  $Ca^{2+}$ ;  $Y=Li^{1+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  である. また電気石の単位胞にはこのような分子式が3個入っていることも示した.

そのほかの海外からの訪問者の中にはフィラデルフィアのブリン・モール・カレッジから来た岩石学者のドロシー・ワイコフ<sup>10)</sup>,カリフォルニア大学から来た鉱物学者のアドルフ・パブストがある。パブストは1928-1929年の学年をゴールドシュミットのところで過ごした。ゴールドシュミットは1929年3月14日付けの手紙にパブストについて"彼は私の研究室を訪れた科学者の中で最高の研究者だった。五本の指の中に入ることは間違いない"と記している。パブストはその後カリフォルニア大学バークレー分校の鉱物学の教授になり、1965年にはアメリカ鉱物学会最高の賞であるロブリング・メダルを受賞している

1927年ゴールドシュミットの母は卒中で倒れ、半身不随になった。ゴールドシュミット家ではハウス・キーパーとしてミス・マリー・ブレンディンゲンを雇い入れた。彼女はゴールドシュミットが1947年に亡くなるまで忠実なしもべとして仕えた。1928年のゴールドシュミットは不在勝ちだった。北ヨーロッパでの招待講演や、ゲッチンゲン大学の新しい鉱物学教

室の建築の監督などで忙しかったのである.その夏彼は実験中不注意にフッ化水素酸を使用したため肺をひどくいためた;しばらくは声が全く出なくなり7月にはバード・エムスの温泉で保養に努めた.そこにいる間に彼はザカリアセンに手紙を書いた(1928年7月24日付け)."...一昨日と昨日,ケンブリッジのバーナル博士が来ました.結晶化学について12時間も話し込んでしまいましたが,声はかすれませんでした...."バーナルは科学でも政治でも優れた仕事をした. ゴールドシュミットの死後ロンドン化学会で追悼演説をしている.

ゴールドシュミットは1929年度のノーベル化学賞候補になった<sup>11)</sup>.しかし、その年の賞はアーサー・ハーデンとハンス・フォン・オイラーの発酵についての研究に行ってしまった。新しい結晶化学の意味が化学界に広く認められるにはさらに数年が必要だったのである;私も1930年代後半ニュージーランド大学に提出した卒業論文でゴールドシュミットの仕事については一言も触れていない。

1929年3月ゴールドシュミットはロンドンで招待講演を二つした。一つはファラデー協会でしたもので、演題は"結晶構造と化学組成"だったが、彼と共同研究者によってオスロで新しく発展しつつある結晶化学について詳しく解説したものだった。もう一つは王立協会で行ったもので"化学元素の分布"というものだった。これは1922年の論文 Der Stoffwechsel der Erde以来の地球化学に関するアイデアの発展を概観したものだった。これは複雑な問題-この場合は地殼の平均組成を求める-に対してどうやって簡単な回答を見つけるかについて、天賦の才能のひらめきを知るのに良い例であろう。彼

はもし主として結晶質の岩石からなる地殻の大部分を代表する平均のサンプルを見つけるることができるならそれを分析すれば地殻全体としての組成を得ることができる筈である。そのような平均のサンプルは南ノルウェーに広く分布している氷河性粘土によって得られる筈であることを指摘した。このような粘土はフェノスカンジア氷床に由来する融水から堆積した非常に細かい岩粉である。前年までに産業材料研究所では、技術的目的でこのような粘土多数の分析を行ってきた。81個の分析から彼は次のような平均値を求めた:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO
59.19	15.68	6.96	3.38	3.20
Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	$P_2O_5$	H <sub>2</sub> O
2.10	3.74	0.80	0.21	3.06

1924年アメリカのF.W.クラークとH.S.ワシントンは、文献から集めた5,159個の精度のよい分析を基に地殼中の火成岩の平均組成を求めた。 $H_2O$ を除いて100%に再計算したその値は次の通りである。

$SiO_2$	$Al_2O_3$	$\mathrm{Fe_2O_3}$	FeO	MgO
60.18	15.61	3.14	3.88	3.56
CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	$P_2O_5$
5.17	3.91	3.19	0.16	0.30

特に粘土では水和が起きていることやナトリウム やカルシウムが粘土から溶けて取り去られることを 考慮すれば、ゴールドシュミットが指摘しているよう

第4表 地殻の組成を元素の重量%、原子%、および体積%で示す表。

510 . 54		,,, <u></u> ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	,,, ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		
元素	重量%	原子%	半径(Å)	体積%	_
O	46.59	62.46	1.32	91.77	
Si	27.72	21.01	0.39	0.80	
Al	8.13	6.44	0.57	0.76	
Fe	5.01	1.93	0.82	0.68	
Mg	2.09	1.84	0.78	0.56	
Ca	3.68	1.93	1.06	1.48	
Na	2.85	2.66	0.98	1.60	
K	2.60	1.43	1.33	2.14	
Ti	0.63	0.28	0.64	0.22	

ゴールドシュミット, Neues Jahrb. Mineral. Beitlage, Abt. A, 57巻, 1119ページ, 1928.

に、この二つのデータは極めてよく一致している.

ゴールドシュミットはまたイオン半径のデータを地 殼あるいはリソスフェアの組成に上手に適用して見 せた. 地殻は全体としてほとんど酸素の化合物か らできている。すなわちアルミニウム、カルシウム、 マグネシウム, ナトリウム, カリウムおよび鉄からな る珪酸塩を主としている。九つの元素(O.Si.Al. Fe. Ca. Na. K. Mg. Ti) が全体の99%以上を占め ている. このうち酸素が圧倒的に多い. 彼はこの 圧倒的な酸素という事実が原子%あるいは体積% に再計算してみるとさらに著しいことを指摘した (第4表). 原子数からいえば酸素は60%以上を占 めている。原子の体積、もっと正確にいえばイオン の体積で比較すれば酸素は実に地殻の90%以上 を占めているのである. したがって事実上地殻と は酸素という陰イオンから成っていて、その酸素を 珪素やその他の金属元素がつないでいるわけであ る。ゴールドシュミットの言うようにリソスフェアとは 実はオキシスフェアと呼ぶ方が適当であるのかもし れない。

1929年ゴールドシュミットがノルウェーを去るに際して、ハアコン王は彼のノルウェーの科学に対する貢献をたたえてセント・オラフ勲章を授け騎士(第一級)の称号を与えた.

1929年9月26日ゴールドシュミットはヘルシンキ大学で招待講演を行った. 講演の後, 長年の共同研究者で友人のペンティ・エスコラは次のように述べた<sup>12)</sup>:

"本日はゴールドシュミット教授に講演のためお越しいただき、ご研究の結果につきお話いただいたことは私たち一同感謝に耐えないところであります。ずいぶん前のことですが、私は現でのように科学的成果が印刷物としてすぐ入手できる時代にわざわざ講演をするということの価値について教授とお話したことがあります。教授は講演で直接話しをすることは、印刷物よりもはるかによくアイデアやインスピレーションを聴衆に伝えることができるというご意見でした。本日のご講演はその言葉を、事実をもって裏付けたものであり、科学研究について刺激的なお話だったと思います。

大分前に私は幸運なことに教授と毎日親しく

研究を共にする機会を持った者であります. し たがって恐らく今日おいでいただいた聴衆のほ とんどの方よりも教授をよく存じていると思っ ています、そこで、教授に感謝するというより も、教授について少し語らせていただきたいと 思う次第であります. 私は教授の強い個性や多 くの科学的研究成果を大変尊敬しております。 教授は何かしら巨大な(タイタニックな)雰囲気 をただよわせていらっしゃいますが、その成果 の一つには酸化チタン(タイタニウム・オキサイ ド)を顔料として使用するという発明も含まれ ております。もっともここにおられるたいていの 方はこの発明をご存じないかもしれません。教 授は多くの困難に対してタイタニックな戦いを 挑んでこられましたが、その中には健康上の問 題もあり、何度か研究を中断せざるを得ないか もしれないという危機もありました. しかしすば らしいエネルギーと昼夜を分かたず研究に励む 能力によって困難を乗り越え、ユニークな科学 的成果を挙げてこられました、教授自身が私に 語ってくださったことですが, 天才とは極度の 努力以外の何物でもないのであります.ただ私 としてはこの言葉にはちょっと誇張があり、もち ろん努力も重要なファクターでありますが、イン スピレーションも必要であると思っております.

教授は23歳のとき、かの有名な"クリスチャ ニア地域の接触変成帯"という論文を発表され ました. 世界中の学者が最初はこの論文に記さ れた考えを理解できませんでした。岩石学とは 本質的に物理化学を岩石に応用するものであ ると理解していた人も、それは単に理論的な意 味を持っているに過ぎないと思っていたもので す. 学者の多くが実際に適用された成果を見て 驚愕しました. それまでの岩石学理論に教化さ れていなかった若い世代の研究者は、教授の 新しい原則を早速使って見ました. 私もその一 人でしたが、それ以来化学理論を岩石の研究に 応用しようと努めているものです. その結果私 はゴールドシュミット教授と共同研究することに なり、10年前にはオスロにほとんど1年滞在す ることになったものです.

それは私にとって非常に忙しい1年でした. ゴールドシュミット教授との会話や議論を通じ て自分のアイデアが発展したことに気づいたことは何度もあります。一つ例を挙げましょう。ある朝私は鉱物学教室の4階にあった自分の部屋へ上がるところでした。2階と3階の間の階段で私たちはすれ違おうとしました。その頃私はエクロガイトの性質と成因を研究していました。私たちはエクロガイトと地球の内部についての話を始めました。そのまま数時間も話は続き、他のスタッフの方々が昼食のため外出するまで時間の経つのを忘れていたのです!私たちは午前中ずっと立ち話で過ごしたのでした。しかしこの朝の話は私にとってもっとも刺激的なものでした。

1906年に18歳で鉱物の放射能を測定する方 法を開発して以来, 教授が何か重要な科学的 発見をしなかった年はほとんどありません. そ れは数え上げるには多すぎるほどです. 私がオ スロにいたとき教授の興味の中心は岩石学に ありました. しかし結晶化学についての研究も 始まっていました、講義で教授は全くオリジナ ルなアイデアを話すことがありました. 私がこの 若年の教授の講義を聞いているとき, しばしば まるで経験豊かな老人が自然の秘密を解き明 かしてくれているかのような錯覚を覚えたもの でした、原子や結晶がまるで生き物のように聞 こえ、その秘密が何か巧妙な手段によってのみ 解かれていくように見えました。私は今日の講 演でも同じような印象を得たと思います. 私の オスロ滞在中に受けた講義では、その数年後に なって古典的論文となったStammestypen der Eruptivesteine ♥ Der Stoffwechsel der Erde でやっと発表されたアイデアが語られていまし た. アイデアのいくつかはスタバンゲル地域の モノグラフの中に、簡単に触れられています. それらには私たちフィンランドにいる者にとって は重要な意味を持っているものがあります. そ れはミグマタイトの成因に関するメタソマティズ ムの役割について述べたものです。ゴールドシ ュミット教授がストックホルムで、 珪酸塩のメタ ソマティズムについて講演したときスウェーデン の地質学者のハラルド・ヨハンセンは、講演に よれば、まるでそれまで落ち着いた生活をして いた元素に対して、一種のだらしない生活をし

ていると非難しているように聞こえるとコメントしました。ゴールドシュミットはそれに対して、もっとも上品な家族にだってそういうことは起こり得ることですと答えたものです!今では主としてゴールドシュミット教授のおかげでメタソマティズムが岩石の成因や変質にとってすこぶる重要な過程であることが理解されて来ています。

ゴールドシュミット教授がスタバンゲルの論文を書いたのは1919年のことで腹膜炎にかかったときでしたが、午後から夕刻にかけて書き上げてしまったことを忘れることは出来ません。教授は病気から回復できないかと思って、死ぬ前に書き上げておきたかったのだそうです。夜遅く書き上げた後すぐ病院に行きましたが、手術は即刻行われたそうです。

その後現在に至るまで最高の業績となっている研究を始めました。この結果は8つのモノグラフ、Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente、として発表されています。ワサスティエルナ教授はゴールドシュミット教授の活品化学についてお話するには私よりも適当な方です。しかしこのモノグラフによってゴールドシュミット教授は今までの何にもまして地質学を物理学や化学に結び付ける新しい科学の分野を確立したといえるでしょう。私たちは今後いっそうのご研究の発展を期待しておりますが、一人の岩石学者として私はゴールドシュミット教授がご自身をただ化学者とお考えになるだけでなく、今後とも岩石学者および鉱物学者とお考えになることを希望しております。"

(原文はスウェーデン語)

\*\*\*\*

## 第6章オスロでの結晶化学と地球化学の研究: 1922年-1929年 原注

- 1) Chemical Products, 2ページ, 1944年3月-4月.
- 2) フレデリック・ウイリアム・ホウルダー・ザカリアセン (1906-1979)は南ノルウェーの世界的鉱物産地ランゲ スンドで生まれた。1923年オスロ大学に入学し、鉱物 学教室にいた若い活発な研究者の群れに加わった。 彼はすぐに結晶構造のX線分析で頭角を現わした: 彼はVerteilungsgesetze VIと VIIの共著者となり、 1928年には168ページのモノグラフ Untersuchungen

uber die Kristallstruktur von Sesquioxyden und Verbindungen ABO3 (ABO3という分子式を持つ三二酸化物, sesquioxides, と化合物の結晶構造の研究)で博士号を得た。卒業後しばらくマンチェスター大学のW.L.ブラッグのところで働いたが, すぐにシカゴ大学の物理教室に移り, 1974年に引退するまでそこに留まった。多数の研究業績中, アクチニド元素 ―トリウム, プロタクチニウム, ウラニウム, ネプチュニウム, プルトニウム, アメリシウム, キュリウム ― の結晶化学でマンハッタン計画に貢献したことが特筆される。ゴールドシュミットは彼の学生や共同研究者中でザカリアセンがもっとも才能に恵まれていると考え, 1936年ノルウェーで研究専門の教授職を紹介しようとしたが成功しなかった。

- 3) フランティセク・ウルリッチ (1899-1941) はボヘミア東部のボハリンで生まれ、プラハのチャールズ大学で鉱物学の博士号を取得した。1923年ロックフェラー国際教育委員会の奨学金を得て、オスロのゴールドシュミットの研究グループに加わった。彼は Geochemische Verteilungsgesetzeの第IV部の共著者で希土類酸化物の結晶構造について書いている。彼はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の構造を決定し、ザカリアセンと協力してグリーノカイト (CdS)とウルツァイト (ZnS) の構造を決定した。1925年プラハに戻り、チャールズ大学鉱物学教室にX線研究室を作った;そして1934年実験鉱物学教授になった。彼は1941年ゲシュタポに殺された。
- 4) アウエル・フォン・ウェルスバッハ(1858-1929)はオーストリアの化学者でランタニドの研究では右に出る者はいなかった. ランタニド元素の合金であるライターの石やランタニドとトリウム酸化物からなる白熱灯のマントルは彼の発明である. ジョージ・ウルバインとほぼ同時に71番元素を発見しカシオペイウムと命名したが、ウルバインの先取権が認められて,71番元素はルテチウムという名前になった.
- 5) したがってNaFの単位胞一辺の長さ(Cell Edge)である4.62 Å はナトリウムとフッ素イオンの直径の和である. ワサスティエルナの与えたフッ素イオンの大きさ1.33 Å から,ナトリウム・イオンの大きさは0.98 Å ということになる.
- 6) 今日から見ると、1920年代のX線を用いた研究がいかに困難だったかを想像することは容易でない。X線管は気まぐれで常に見張っていなければならなかったし、必要な真空にするには数時間かかることもあった。写真乾板の感光度は遅く、長い露出時間が必要だった。コンピューターは存在していなかった(私が1942年にX線による結晶の研究をしていたときですら、一切の計算は手回しの機械仕掛け計算機によって行ったのであった)。
- 7) ChemicalProducts, 4ページ, 1944年3月-4月.
- 8) Norskgeol.Tidsskr., 第9巻, 258ページ, 1928年.

- 9) フェリックス・カール・ルドビッヒ・マチャツキー(1895-1970) はオーストリアのスティリアにあるアーンフェルス で生まれ、グラーツ大学で教育を受け鉱物学・岩石 学で博士号を取得した。1927年から1930年にかけて、 1928-1929年のマンチェスターにいた期間以外. ゴー ルドシュミットと緊密に協力して働いた. この間に珪酸 塩の結晶構造について近代的理論を明確に適用した 画期的な論文を発表した:その題名は"Zur Frage der Struktur und Konstitution der Feldspate. (Gleichzeitig vorlauefige Mitteilungen ueber die Prinzipien des Baues der Silikate" Centralblatte der Mineralogie, Abteilung A.97-104ページとして1928年に発表され た、彼がその中に述べているようにこれはゴールドシ ュミットの書いた Geochemische Verteilungsgesetze der Elementeに載っているイオン半径と同形のデー タに基づいたものだった。1929-1930年彼はゲッチン ゲンで客員講師を勤めた、1930年チュービンゲン大 学鉱物学教授,ミュンヘン大学教授(1941-1944), 1944年ウイーン大学教授などを歴任した。鉱物の結晶 化学についての彼の偉大な貢献は多数の栄誉となっ て輝いたが、なかでもアメリカ鉱物学会最高の栄誉で あるロブリング・メダルの受賞が挙げられる.
- 10) ドロシー・ワイコフ (1900-1982) は組合教会派の牧師 の娘としてマサチューセッツに生まれた。1917年ブリ ン・モール・カレッジに入学、ギリシャ語とラテン語を 専攻、1921年に文学士となった、しばらく小学校で教 えた後1925年ブリン・モールに再入学し、地質学と関 連科学を勉強した。1928年地質学の修士を卒業し、 アメリカ-スカンジナビア基金の奨学金を獲得した. 1928年9月オスロ大学に行き, ゴールドシュミットの指 導のもとで南ノルウェーのテレマーク地方にあるマウ ント・ガウスタ地域の変成岩について野外および室内 研究を始めた、この仕事でブリン・モールから1932年 に博士号を得た。1930年9月ブリン・モールの地質教 室の助手, その後次第に昇進して1945年に教授にな った. 第二次世界大戦中は首都ワシントンで地質調 査所の軍事地質班に加わった. そこでの彼女は作戦 用地域図作りに従事したが、地質学者, 写真測量学 者,芸術家としての才能を発揮し,攻撃計画の立案 に際して正確ではっきりした地図であることで評判に なった. 1966年ブリン・モール・カレッジを引退した.
- 11) この推薦は1930, 1931, 1932, 1933, 1934, 1936年 と繰り返し行われたがいずれも不成功に終わった.
- 12) ヘルシンキ大学のエスコラ文書による.

MASON Brian (1992): Victor Moritz GoldSchmidt: Father of Modern Geochemistry -4-. [Translated by KAWACHI Yosuke].

<受付:2000年1月11日>