

歯科とフッ素の歴史 (第1回)

フッ素——推測と発見, 単離をめぐる人々^{*1}

丹 羽 源 男^{*2}

要旨：歯科をはじめ、今日の生活に広く活用されているフッ素は、発見がたいへん困難で「化学者泣かせ」だった。フッ素を人類にもたらした3人の化学者を紹介する。

In this article, three chemists, who have discovered fluorine which have notable chemical qualities and properties of great interest and importance for human health and well-being, were described in detail.

Key words : Fluorine, Dentistry, Chemist

はじめに

う蝕予防のために歯磨剤にモノフルオロリン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) が含まれるなど、フッ素(元素記号「F」Fluorine)を含む化合物は現在、多方面の産業分野で研究され、商品化されている。

フッ素は元素のなかで、電気陰性度が4.0と最も高く、また大きさは水素に次いで小さい。そのため他の元素との結合エネルギーが大きく、酸化物やハロゲン化物と反応すると、それぞれ酸素とハロゲンを遊離してフッ素化合物になる。フッ素化合物は酸化に対する抵抗性が際立っていて、完全な不燃性である。また強酸化剤や強アルカリ剤などにもきわめて安定しており耐薬品性も備えている。

優れた特性を活かし、無機フッ素化合物は原子力や太陽電池発電、光学材料、通信分野などに、有機フッ素化合物は医薬や農薬などに、高分子フッ素化合物はフッ素樹脂などに開発され、幅広く応用されている。

フッ素が発見されたのは、わずか110年を遡った1886年である。天然の非金属の元素としては、不活性ガスを除けば遊離の状態では分離された最後の年代にあたる。フッ素の存在自体はその1世紀ほど前から予測されていたが、他の元素と結合しやすく、遊離状態で自然界には存在せず、かつ既知の化学物質のなかでは最も強力な酸化剤で、水素とも自然に化合してしまうフッ素を他の化合物から放出させることは当時の技術をもってしては、非常に困難であった。多くの化学者が挑戦と失敗を繰り返し、なかには実験の失敗によって負傷したり、フッ素ガスやフッ化水素酸の毒性によって健康を冒され、また命を落とす者もいた。

1886年にフッ素の単離に成功したフランスのモアサン (Ferdinand Frédéric Henri Moissan, 1852-1907)^{*3} は、その業績により1906年にノー

^{*3} モアサン (Ferdinand Frédéric Henri Moissan, 1852-1907)

フランスの化学者・薬学者。1880年、シアンに関する論文で学位取得。1886年、エコール・ポリテクニク毒物学教授。1900年、パリ大学無機化学教授。1906年、フッ素の研究と分離、および電気炉の製作により、ノーベル化学賞を受賞。フッ素の研究のほか、人工ダイヤモンドの研究や高熱化学の基礎、カーバイド工業の理論的基礎の確立で知られる。

^{*1} Fluorine, the History and People Who were Related to Discovery.

^{*2} Motoo Niwa, The Nippon Dental University, School of Dentistry at Tokyo, Department of Community and Preventive Dentistry



図1 シェーレ

ベル化学賞を受賞したが、先人たちの試みの積み重ねによる成果でもある。

本稿では、フッ素の発見をめぐり、とりわけ重要な役割を果たしたシェーレ (Carl Wilhelm Scheele, 1742-1786)、アンペール (André Marie Ampère, 1775-1836)、モアサンの業績と人となりを紹介する。

フッ素発見の前史

まず、フッ素研究が始まるプロセスを見てみよう。

フッ素化合物は、天然には主に鉱物の蛍石 (CaF_2) と氷晶石 (Na_3AlF_6) がある。蛍石は金属の材料となる鉱石を溶かす融剤として、ヨーロッパで古くから使われていたようだ。中世にドイツで活躍したアグリコラ (Georgius Agricola, 1494-1555) は、著書『ベルマヌス』で蛍石の用途について記している。

「ベルマヌス——これらの石は宝石に似ているが、それほど硬くありません……。あまり適当とは思えませんが、鉱夫たちはこれを“流動石 (fluores)”と呼んでいます。というのは、それらはまるで太陽に当たった氷のように炎の熱によって液状となり流動するからです。それらは千変万化で透明です……。アントン——“流動石”は何に使うのですか。ベルマヌス——それらは火中に入れた素材の流動性をいっそう増すので、ふつう金

属を溶解するときに使われています……。」¹⁾

また、1670年頃、ドイツ・ニュルンベルクの職人シュヴァンハルトが蛍石の水溶液 (フッ化水素酸) の腐食作用に着目して、ガラスのエッチングに用いたことが、ベックマン (Johann Beckmann, 1739-1811) の著書『発明史』で記載されている²⁾。

フッ素の存在を予測したシェーレ (図1)

鉱業や工芸に用いられる蛍石の特徴に目をつけ、化学的な研究を最初におこなったのは、ドイツのマルクグラフ (Andreas Sigismund Marggraf, 1709-1782) とされている。彼はガラスのレトルト中で硫酸と蛍石の粉末を混合し加熱・蒸留した。受器にたまった留出液には白色の物質が析出された。彼は、硫酸が蛍石から揮発性の「土」を遊離したのだと考えたが、それが何なのかわからなかった。

1777年、スウェーデンの化学者シェーレは、スウェーデン南部のスカニヤ地方産の緑色種と白色種の蛍石を使い、マルクグラフの実験を追試した。

この鉱石の粉末を硫酸で加熱すると、レトルトのガラスの内壁が腐食され、主として透明石膏からなる白色の固体が底に残ったのに気づいた。彼はこの留出物は、蛍石の石灰に結合した酸が硫酸によって追い出され、留出したものだと考え、蛍石は主として特殊の酸で飽和された石灰質の土からなると結論づけた。シェーレは、この酸の薄い溶液に石灰水を加え、暗闇で熱すると天然の鉱石のようにリン光を発する人工の蛍石を合成した。

シェーレはこの酸を Flussaure すなわち「フッ酸」(フッ化水素酸) と名づけ、科学界では「スウェーデンの酸」と呼ばれた。

シェーレは、フッ酸の発見者だけでなく、酸素も発見した天才化学者である。貧しい家庭に生まれ、少年時代から薬屋の徒弟として働きながら独学で化学を勉強した。やがて小さな薬屋を開いてからも貧しい生活に追われながら、多くのすぐれた研究を残す。元素として塩素やマンガンを最初に得、酒石酸・クエン酸・リンゴ酸・シュウ酸・尿酸・青酸・グリセリン・硫化水素、その他数えきれないほど多くの新化合物を発見した。そのうえ、まだ誰も手をつけていなかったクエン酸やグリセリンといった炭素化合物まで研究をすすめ

た。

当初は学会に論文を発表しても、印刷もされず、ほとんど読まれないまま放置されることが多かった。やがてスウェーデンのウプサラ大学で化学の教授をしていたベリマンに見出され、ベリマンが理論の講座を受け持っていたウプサラ大学の付属製薬所で、シェーレは実験を担当することになった。シェーレの実験技術の評価は非常に高かったが、後に小さな町シェーピングに引きこもり、そこで薬屋を開きながら研究を続けた。

業績が知られるにつれ、ドイツとイギリスの大学から化学の教授に熱心に誘われたが、彼はこう言ってことわった。「今のままでけっこう食べていきますから、よその土地へは行きたくありません。シェーピングに住んで研究していただければそれで満足です。」

もともと病気がちの彼は、44歳で亡くなるまで、好きな化学に打ち込んだ人生を送った。

フッ素の命名者、アンペール (図2)

シェーレが発見した酸は、実は純粋なフッ化水素酸ではなく、ガラス容器が侵されて生成されたヘキサフルオロケイ酸との混合物だった。

純粋なフッ化水素酸は、1809年にゲイ・リュサック (Joseph Louis Gay-Lussac, 1778-1850)^{*4} とテナール (Louis Jacques Thenard, 1777-1857)^{*5} が鉛のレトルト中で、蛍石と硫酸を熱して得た。

1年後の1810年、フッ素研究史上きわめて重要な転機が訪れた。

フランスのラボアジェ (Antonie Laurent Lavoisier, 1743-1794)^{*6} は、あらゆる酸は酸素を含むと考えていたが、イギリスのデーヴィ (Humphry Davy, 1778-1829) とフランスのアンペールは、フッ化水素酸は違うと考えた。彼らは親交があり情報を交換していたが、アンペールはデー



図2 アンペール

ヴィに、それは水素と未知の元素の化合物に違いないと示唆した。アンペールはフッ化水素酸の中にも塩素に似た元素が存在すべきことを推測し、その元素に le fluor すなわち「フッ素」の名称を与えた。

アンペールが提唱したフッ素の名称「le fluor」(仏)、「fluorine」(英)、「Fluor」(独)の由来は二説ある。ひとつは、ラテン語の「流れる」を意味する「fleure」に因んだ名称とする説。もうひとつは、ギリシア語で「有害な」にあたる「phthorine」から借用したとする説である。前説は、フッ素の原鉱石である蛍石「fluorite」にも通じた命名だが、

^{*5} テナール (Louis Jacques Thenard, 1777-1857)

フランスの化学者。1802年にコレージュ・ド・フランス、1809年にパリ大学、1810年にパリ工科大学の各教授を歴任。過酸化バリウムと硫酸とから得られる過酸化水素の発見(1818-1820年)やゲイ・リュサックとの共同研究で知られる。国会議員、教育委員、大学評議委員などを歴任し、産業と科学教育の振興にも努力した。

^{*6} ラボアジェ (Antonie Laurent Lavoisier, 1743-1794)

フランスの化学者。マザラン・カレッジ在学中に数学、天文学などを学ぶ。1761年、パリ大学法学部に移ったが、在学中に化学の講義を聴講し、化学研究を本格的に始める。1768年、徴税金請負事務所にポストを得、またアカデミー・デ・シアンズ化学会員に選ばれた。1789年、酸素による燃焼理論および新しい化学命名法にもとづいた『化学要論』を出版、元素の定義や質量保存の法則を明確に述べた。フランス革命後、恐怖政治が始まった1793年に元徴税請負人として逮捕され、翌年、革命裁判後にギロチンで処刑された。

^{*4} ゲイ・リュサック (Joseph Louis Gay-Lussac, 1778-1850)

フランスの物理学者・化学者。1806年にアカデミー・デ・シアンズの物理部門の会員に選ばれ、後、パリ大学物理学教授、エコール・ポリテクニク化学教授も兼ねた。1802年に気体膨張の法則を発見。同僚のテナールとの共同研究は重要で、フッ素の研究のほか、水酸化カリウムを鉄粉で還元して金属カリウムを得る方法(1808年)、カリウムによるホウ素の単離(1808年)などがある。

後説は、当時の化学者にあまり知られていなかったフッ化水素酸の侵蝕性を、アンペールは良く知っていたとする説である。ギリシアやロシアでは、phthorine に基づいた元素名を採用している。

アンペールは、化学者であるとともに、数学者、物理学者としても有名で、電気力学の創始者のひとり、無定位磁針の発明者である。電流の基本単位アンペアは、彼の名にちなんでつけられた。

フランスのリヨン郊外の小さな村ポレミューの裕福な商人の家に生まれたアンペールは、友人への手紙などを見ると、幼年時代を過ごしたこの地に終生深い愛着を抱いている。

正規の学校に行ったことは一度もないが、よく本を読み、子どもの頃から並々ならぬ知力を見せていた。算数の能力が格別に優れ、記憶力も驚くほど良かった。家にあるものはむさぼるように読み、子どもの頃に読んだフランス百科事典のうち、紋章学のように変わった事柄の記事を大人になってからでも、苦もなく暗唱してみせた。リヨンの公共図書館でラテン語の数学の本を見つけたときは、2～3週間のうちにラテン語を習得し、その本を読了したという。

アンペールに大きな試練が訪れたのは、フランス革命が起こり、彼の父親が処刑されたことである。父の無罪を固く信じていた彼はショックから1年以上立ち上がれなかった。やがてそれを救ったのは、カトリックへの深い信仰と、自然への興味だった。カトリック信者の若い仲間との絆は生涯つづき、居住地が離れたときには何年にもわたって文通を交わした。

1796年夏のある夕方、植物の研究のために採集をしている途中に、女の子たちの一団に逢い、そのひとりに彼は一目で惚れ込んでしまった。文無しふたりはやがて婚約し、結婚した。ふたりの間に生まれた子ジャン・ジャックは後に有名な著



図3 モアサン

述家になり、父親には絶えざる文通相手となった。

アンペールは最初、地方の学校で教えていたが、1808年にはフランス大学視学官となり、この職は亡くなるまで務めた。彼の研究時期は大きく三つに分かれる。第1期は、純粋数学に身を入れていた時期。第2期は1808年から1815年にかけて、化学に専心していた時期。研究テーマはハロゲンや化学理論に関するもので、ときにはゲイ・リュサックと共同研究もした。フッ素についての研究もこの時期にあたる。第3期は、1820年から1827年あたり、電磁気学の研究の時期。その後は、哲学と、科学の研究に移っていった。

彼が関心を示した領域は驚くほど多方面にわたる。動物の系統学や博物学で専門的な見解を述べたり、就いた職を見ても、1809年から1819年まで高等理工科学学校の数学教授、1819年からパリ大学文学部の哲学教授、1820年には天文学の教授にもなり、1824年から亡くなるまでコレージュ・ド・フランスで物理学の教授を務めた。サイバネティックスという言葉もアンペールが作り出したものである。ただ、その天才ぶりと相まって、生活面では先のことがまったく見通せなかったり、黒板の字をハンカチで消したあと、すぐにそれで顔を拭いてしまうといった不器用さなども伝えられている。

*7 ファラデー (Michael Faraday, 1791-1867)

イギリスの化学者・物理学者。製本屋に年季奉公の後、王立研究所で H. デーヴィの講演を聴いたのをきっかけに科学を志し、1813年、デーヴィの下で王立研究所助手。1824年王立学会会員。1833年王立研究所化学教授。ベンゼンの単離 (1825年)、塩素の液化 (1823年) など、産業革命のなかでさまざまな技術的課題の解決に従事した。電気分解における電極系を流れる電気量と電極で反応する物質の量との定量的な関係についての法則 (ファラデーの法則) の発見が有名。

フッ素単離への道とモアサン (図3)

アンペールが推測した未知の元素・フッ素の単離に、多くの化学者が挑戦した。デーヴィはフッ化水素酸の電気分解とフッ化物と塩素の反応の2通りの方法に2年間にわたって取り組んだが、少量のフッ化水素を吸い込んだためにひどく苦しみ、実験は中止に追い込まれた。彼は銀製・白金製容器が侵されることを見出し、蛍石の容器を使うならフッ素を単離できると考えた。彼の死後の1834年は、助手だったファラデー (Michael Faraday, 1791-1867)^{*7}も実験したが、単離は得られなかった。1836年にはアイルランド王立学会のふたりの会員、G. J. ノックス (George James Knox) と T. ノックス (Thomas Knox) 兄弟が蛍石を用いて巧妙な装置をつくり、5年間にわたって実験をおこなったが、その結果は兄弟そろっての重症だった。ベルギーのルイエット (Paulin Laurent Charles Evalery Louyet, 1818-1850) はノックス兄弟から装置を譲り受けて、10年間実験をおこなったが、有毒性化合物の影響で亡くなった。ルイエットの実験を見守っていたフランスのフレミ (Edmond Fremy, 1814-1894) は、無水フッ化カルシウムを電気分解し、陰極でカルシウムを得、陽極でフッ素を発生させたが、それを集めることに失敗した。イギリスのゴア (George Gore, 1826-1908) は、少量のフッ素を遊離させたが、すぐに水素と結合し実験装置は爆発してしまった。

彼らの実験を分析したモアサンが、ついにフッ素の単離に成功した。彼も電気分解の方法によったのだが、ファラデー、フレミ、ゴアの試みの失敗は、彼らが装置の材料とただちに反応するフッ素の「激しさ」を抑えられなかったことと考え、装置に工夫を凝らした。何回も失敗を繰り返し、フッ素中毒になり実験を中断しながら、装置を改良した。

最後に無水のフッ化水素酸に乾燥した酸性フッ化カリウムを溶解し、この溶液を電解質として使った。次に、装置は白金・イリジウム合金の二つの電極を、白金のU字管に封じ込み、蛍石のねじ栓で締め、それをガムラックの層で覆った。こうして陽極部と陰極部に発生した気体が絶対に接触しないようにした。

ついに1886年6月26日、陽極に気体が生じた。ケイ素で試験すると、炎を上げて爆発的に反応した。そして、彼はアカデミーに次のように謙虚な報告をした。

「遊離された気体の性質については、さまざまな仮説を立てることができる。すなわち、最も単純なのは、フッ素の存在をまのあたりにしているという仮説であろう。しかし、この気体が結晶ケイ素と反応するときのあの激しい作用を十分に説明できるものは過フッ化水素かもしれないし、フッ化水素酸とオゾンの混合物でさえあるかもしれない。」

彼はアカデミーの委員たちの前で実験し、単離が正しかったことを証明した。委員の中には、彼の師で、単離に失敗していたフレミもいた。彼は「学問はしょせん進歩しつづけるものであり、いつかは、だれかが自分をしのぐ運命である。それならば、自分の弟子にこそ自分をしのいでほしい。自分の弟子が自分をしのぐ、ということは、いかに自分の指導がよかったか、を示しているわけではないか」と語り、弟子の成功を喜んだ³⁾。

モアサンは、1852年、パリで生まれ、12歳のとき家族はセーヌ・エ・マルヌ県の小さな町モーへ移った。彼はそこの公立カレッジに通い、そこで科学への興味に目覚めた。18歳のときにカレッジを去り、パリに出て薬局の徒弟となった。そこで彼はヒ素を飲み込んで自殺をはかった人を、化学の知識をもちいて助けることができた。1872年、20歳のとき、自然史博物館でフレミに学ぶため薬局をやめ、フレミのもとで化学と薬学に急速な進歩を見せたほか、芸術や文学にも造詣を深め、彼がつくった韻文詩は、オデオン劇場の聴衆から喝采を博した。

1879年、一般薬剤師の試験に合格するとともに、パリ薬科大学に職を得た。3年後結婚したレオニ・リュガン (Leonie Lugan) は献身的な妻であり、友であり、研究のよき助手でもあった。薬剤師である彼女の父親もモアサンに経済的な支援を惜まず、彼の研究を支えた。

人工ダイヤモンドの製造も試み、失敗に終わったものの多くの成果を生んだ。最初は炭素のフッ化物からダイヤモンドを分離しようとして失敗したが、この問題に取り組むうちに、高温を得られる電気炉を考案した。彼は、鉄と砂糖からつくっ

た炭を炭素ルツボで熱し、生成物をルツボごと冷水の入った容器に入れた。そして溶けていた炭素が冷却し、塊が固化するにつれ高圧力がかかり炭素粒子はダイヤモンドとして結晶すると予測し、何百回もテストを繰り返した。こうしてできた鉄を酸で溶かしていろいろな形態の炭素を主成分とする残留物を得る。さらにニトロ塩化水素酸、熱硫酸、フッ化水素酸などで抽出したり硝酸と塩素酸カリウムで煮沸するなどして、最終的に密度3-3.5の透明の粒子を得た。この粒子はルビーを傷つけ、燃えると二酸化炭素を生じるうえ、八面体の結晶面をもっていた。人工ダイヤモンドの製造に成功した、と当時は信じられたが、この粒子は人工ダイヤモンドではなかった。

しかし、モアサンは電気炉を用い、ウランやタングステン、ヴァナジウム、クロム、マンガン、チタン、モリブデン、ニオブ(コロンビウム)、タンタル、トリニウムなど、商業的に重要な価値を持つたくさんの新化合物を生んだ。彼の妻レオニは、世界で最初にアルミニウム製料理道具を使ったひとりである。化学と産業の幸せな結婚が多くなされた、ロマンあふれる時代がしのばれる。

彼の研究室は非常に清潔にされ、木の床には毎週土曜日にワックスがかけられた。彼の科学講義は明快な話ぶり、精選された実験、穏やかな気質

で大勢の聴衆をひきつけた。彼が残した有名な言葉に“われら全体は常に到達できないほどの高い理想を掲げるべきである”がある。

文 献

- 1) H. C. Hoover and L. H. Hoover : Agricola's de re metallica, 115 and 380-1, London, Mining Mag., 1912.
- 2) Johann Beckmann : A History of Inventions, Discoveries, and Origins, 4th ed., Vol.2, 87-92, Henry G. Bohn, London, 1846.
1) および2)は大沼正則監訳、ウィークス/レスター著：元素発見の歴史3, 794-817, 東京, 朝倉書店, 1990より。
- 3) 渡辺啓・竹内敬人：読み切り化学史, 156, 東京, 東京書籍, 1987.
坂上正信・日吉芳朗訳, D. N. トリフォノフ・V. D. トリフォノフ著：化学元素発見の道, 70-74, 東京, 内田老鶴園, 1994.
山崎昶訳, D. L. ハイゼルマン著：元素の世界のツアリングガイド, 44-47, 東京, マグロウヒル, 1993.
久保亮五・矢崎裕二訳, エミリオ・セグレ著：古典物理学を創った人々, 170-177, 東京, みすず書房, 1992.
植村琢：化学領土の開拓者たち, 98-106, 東京, 朝倉書店, 1976.
紫藤貞昭：化学のあゆみ, 77-78, 東京, 第一法規出版, 1970.
武田和子：化学と人間の物語, 83-85, 東京, 河出書房新社, 1966.
日本化学会編：化学の発明発見, 17-19, 東京, 第日本図書, 1958.