

「両性金属」と「両性元素」について

—大学図書館所蔵図書および高校化学教科書の調査を中心に—
～見えてきた日本における新たな教育上の問題～

武井隆明*・石井綾佳**

(2019年9月30日受付, 2020年1月14日受理)

1. はじめに

高校の段階で習う「両性元素」として主にアルミニウム(Al), 亜鉛(Zn), スズ(Sn), 鉛(Pb)の4元素が登場する. この「両性元素」は酸にも塩基にも反応して溶けるということで, 「両性」と呼ばれていた. ところが, 高校の先生から亜鉛やスズの金属が強塩基水溶液に溶けないという話を聞き, 実験と理論面および教科書や専門書の調査も含め, 著者の一人の卒業研究(2013年度卒業 石井(旧姓沼尾)綾佳)¹⁾のテーマとした. その後, 追試と追加調査を行ったので, 併せて報告する.

明らかになった点は以下の通りである.

- ① 実験と理論面から塩基との反応で, 亜鉛はゆっくりではあるが溶けること, スズと鉛はかなり溶けにくい, あるいは溶けないことが分かった.
- ② 驚くべきことに, 書籍調査から比較的良好に聞く「両性金属」という用語はあまり使われていないこと, しかも高校教科書には「両性金属」という用語は載っていないことが分かった²⁾
- ③ 書籍調査から「両性」を含む各用語もいくつかの異なる定義がなされていることが分かった

結果として, 高校教科書の記述の一部が実験結果と異なっており, しかも長いことは正されずにいたこと, そして, 「両性」という専門用語の定義がいくつか異なって使われていたことを明らかにした. なお, 対象書籍は岩手大学の図書館所蔵のものおよび手元にあるものに限っていることをお断りしておく. 日本人の著書22冊(以下邦書とする)と洋書の訳書15冊(以下訳書とする)との比較を中心に行っている. その結果, 両者に明確な違いがあることが分かり, また古いものは1920年代のものもあり, 歴史的な流れも幾分追うことができた気もしている. なお, 現在の表記と異なるものがあるが, そこには様々な理由があり, 可能な限りにおいて敢えてそのまま載せることとした.

* 岩手大学教育学部

** ㈱北日本銀行 仙台支店

そして、辞書類も含めた専門書や教科書を調査する中で、十分な確認(実験事実も含め)もないまま、引用、孫引きしているケースと思われるものが邦書に多いことに驚いた。いわゆる研究者・専門家の姿勢も問題であるが、一方で研究者・専門家ももっと教科書の内容などの教育の問題におおに関心を示すべきであると感じたので、最後にその点についても触れたい。

以下に、先ずは実験結果と理論面での結果をまとめ、次に書籍調査の結果・考察を行っていく。

2 両性元素と塩基との反応実験について

(1) 実験結果の確認

金属は高校化学で両性元素とされているAl, Zn, Sn, Pbを対象として塩基水溶液との反応を調べた。塩基は水酸化ナトリウム水溶液で濃度は約3 mol/Lである。反応(気泡の発生)が確認できない場合は、加熱したり、表面を酸で処理したり、粒をカットして新しい表面を出し、反応を再確認している。著者の一人の卒業研究の段階での結果は以下の通りである。¹⁾

表1 金属と水酸化ナトリウム水溶液との反応^a

表面処理	なし		金属粒を酸で処理後		金属粒を分割後	
	なし	あり	なし	あり	なし	あり
Al	激しく反応	—	—	—	—	—
Zn	反応なし	少し反応	少し反応	少し反応	少し反応	少し反応
Sn	反応なし	反応なし	反応なし	反応なし	反応なし	反応なし
Pb	反応なし	反応なし	反応なし	反応なし	反応なし	反応なし

^a 金属粒の表面処理の有無と、それぞれの加熱処理の有無の結果

いわゆる「両性元素」と言われている金属にも反応の起こり方に差があること、さらには反応を確認しにくいものもあることが分かった。

後の4で触れるが、書籍調査を進める中で、Snは濃厚熱塩基と反応するというものがある。いくつかあり、改めて沸騰している湯浴中で確認したところ、1, 2時間程度放置しておくとはっきりと気泡の発生を確認できた。³⁾ よってSnの場合は常温で気泡の発生から反応を確認するには反応速度があまりにも遅いと思われる。また、Pbについては同様の濃厚熱塩基で長時間放置しても気泡の発生は確認できなかった。³⁾ なお、書籍調査の結果では、Pbと塩基は反応するとしているものや塩基との反応そのものに触れていないものなどさまざまであった。この点も4で扱う。

(2) 起電力による考察

酸と塩基による反応の有無を酸化還元反応の起電力の計算値から検討してみた。結果は表2の通りであり、(1)の実験結果を支持するものだった。

「両性金属」と「両性元素」について

表2 酸と塩基水溶液中における酸化還元反応の起電力の計算結果^a

	酸性水溶液	塩基性水溶液
Al	1.66 V	1.47 V, 1.50 V ^b
Zn	0.76 V	0.37 V, 0.43 V
Sn	0.14 V	0.08 V
Pb	0.13 V	-0.25 V, -0.29 V

^a 詳細な説明は附録A参照

^b 2つの値は、用いたデータの違いによる

ここで、SnとPbの生成物として、酸化状態+2を仮定している。⁴⁾ また、塩基との反応生成物は、それぞれ $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 、 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$ と仮定している。

起電力の値が正だと反応は進行するので、標準状態においてAl、Zn、Snは塩基に溶けることになり、Pbは塩基と反応しないことになる。上記(1)の実験結果(加熱時も含む)と一致することになる。特に、Snの場合は起電力が低くても正であって時間がかかったが確かに反応を確認できたこと、Pbは起電力が負で長時間放置でも反応を確認できなかったことから、Pbは塩基と反応しないという結論で正しいものと判断できる。なお、ここでいう「反応しない」は、水素の気泡発生で確認できないという意味である。また、起電力が正でも水素の気泡発生が確認しづらい理由として水素過電圧の存在があるという。それについては附録Bで検討する。

(3) SnやPbと塩基との反応についての高校教科書の記述について

以上の実験事実及び起電力による理論的な判定から、明らかにPbが塩基と反応するという記述は間違いである。また、高校レベルで考えた時、加熱時にわずかな気泡の発生で漸く反応を確認できたSnと塩基についても、「反応する」とすべきでない。改めて、高校化学の出版社5社の教科書を調べ、4つの金属と酸や塩基との反応についての記述の様子を表3にまとめた。2012年と2017年の両検定版でも、Snと塩基は5社中4社が反応する(加熱には触れずに)とし、1社のみSn単体と塩基との反応について、個別反応のところでは扱っていなかった。また、Pbについては3社が反応するとし、そのうちの2社は特に個別反応のところでの記述はなかった。出版社による記述の違いからも、AlやZnとは異なり、SnやPbの反応は曖昧であることが伺える。ところで、SnもPbも個別反応として具体的に扱っていない出版社(Snの1社、Pbの2社)でも、総論として「酸と塩基に溶けるからSnやPbも両性を示す」というような表現は残っていて、出版社においても混乱している様子が分かる。結論としては、全ての出版社が見直すべきであるということである。

表3 2017年2月検定(2017年度発行)教科書5冊の比較^a
金属単体と酸・塩基との反応についての記述

	Al		Zn		Sn		Pb		「両性元素」の使用について	「両性」の対象
	酸	塩基	酸	塩基	酸	塩基	酸 ^b	塩基		
K社	○	○	○	○ ^d	○	○	—	—	使っていない	単体, 化合物 ^e
J社 ^c	○	○	○	○ ^d	○	○ ^e	硝酸	○	使う	単体, 化合物
S社	○	○	○	○	○	○ ^e	硝酸	○	“両性金属” ^f	単体, 化合物
D社	○	○	○	○	—	—	硝酸	—	使う	単体, 化合物
T社 ^c	○	○	○	○	○	○	硝酸	○	“両性金属” ^f	単体, 化合物

^a ○：反応する(一部反応時の様子も記載)，—：記載なし

^b Pbの酸の欄の「硝酸」は，硝酸と反応することを示す。

^c 単体と酸・塩基との反応式に酸化還元反応であることを明記している出版社(今回初めて)

^d Znと塩基との反応で，前回(2012年)の検定教科書では「穏やか」「遅い」という，実際の実験結果に近い表現をしていたが，今回は削除されていた出版社

^e 水素の気体発生という記述がある。

^f 用語「両性元素」の代わりに「両性金属」という用語を使っている出版社。今回は5社とも「両性金属」は使っていなかった。それ以前でもほとんど使われていない。^{2, 5)}

^g K社のみは，前回の教科書では「両性」の対象を化合物に限定していた。

また，2012年検定の教科書と2017年検定の教科書を比べた際，表3の脚注のc, d, f, gにあるように，この最近のことであるが表現や内容等にゆらぎが見られるのである(特に今回は普段になく大きな修正と思われた)。間違った記述や不十分な記述そのものが問題であるが，出版側も何か自信がないまま出版を続けているようにも思われ，それも問題と感じる。

なお，高校教科書にみられた表現や中身そのもののゆらぎは，次の3で確認する邦書でも様々な表現が現れてきていることと似ている気がする。

次に，なぜ間違った，あるいは無理な記述が高校の教科書で継続していたかを考えなければならぬが，その前に，歴史的流れを捉えるために書籍調査の結果についてまとめておきたい。

3. 専門書(邦書と訳書)における「両性」という記述についての調査結果

(1) 用語「両性」の使われ方の分類について

無機物質に対する「両性」という用語は大きく分けて次の3通りの意味で使われているようである。例えば，石川他著「無機化学要論」(培風館，初版1926年，五訂版1966年)邦書¹²⁾には「両性」について以下の3通りの説明があった。

(a) 金属と非金属の両方の性質を持つ元素(以下，a-typeとする)

「(元素は)周期表の中で，金属元素と非金属元素とに大別されている。周期表の右上ほど非金属性が大きく左下ほど金属性が大きい。両者の境に接する元素は多少両方の性質を持っているので両性元素 amphoteric elements とかメタロイド metalloids 等とい

「両性金属」と「両性元素」について

われている。」(p.215.以下,下線は筆者による)とある。この説明はある意味包括的で、周期表上での分類ということであり、歴史的にみても根源的なものが含まれている内容と感じる。つまり、この表現に疑問を挟む余地はないと思われた。

(b) 酸と塩基の両方の性質を持つ化合物(以下, b-typeとする)

「 Al^{3+} イオンの水溶液に OH^- を加えると次の反応が起こって $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ が沈殿する。この沈殿に酸を加えると逆の方向に反応が進んで溶けるが、過剰の OH^- を加えても沈殿は溶解する。酸とも塩基とも反応する物質を両性 amphoteric であるという。水分子 H_2O も両性である。」(p.184) というものである。なお、化合物の性質として、この表現に疑問を挟む余地はないと思われた。

(c) 金属が酸にも塩基にも溶ける性質を持つ元素(以下, c-typeとする)

「亜鉛は酸に溶けて水素を発生し、またアルカリにも溶けて亜鉛酸 $\text{H}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ の塩と水素を発生する。すなわち亜鉛は両性元素である。」(p.255) とある。この場合は両性の意味が明確でないと思われた。ここで起こっている反応は酸性水溶液中あるいは塩基性水溶液中での酸化還元反応であり、直接酸や塩基が関係している反応ではないからである。なお、これについては附録Cで検討している。

以上から、「両性」という用語の使われ方の中で、「両性」の性質の対象が元素の場合(a-typeとc-type)と化合物の場合(b-type)があり、また「両性」の意味が、a-typeのように金属性と非金属性の場合、b-typeのように酸性と塩基性の場合、そしてc-typeのように酸にも塩基にも溶ける性質の場合、と1冊の本の中でも多様な使われ方をしていることが明らかになった。

(2) 邦書22冊の記述について

邦書22冊について(1)の分類に従って表4にまとめた。また、具体的なSnやPbと塩基との反応についても4で扱うため、併せて載せている。

表4 邦書における用語「両性」の使われ方およびSn・Pbと塩基との反応について^{a, b}

邦書	年号 ^c	用語「両性」の使われ方		Sn + 塩基	Pb + 塩基
1)	1919	b-type	両性	沸騰溶液	—
2)	1925	b-type	～物質	煮沸	—
		c-type	～物質		
3)	1926, 30	b-type	～物質	煮沸	空気を通ずる
		c-type	～物質		
4)	1928, 31	a-type	～元素	溶ける	溶ける
		b-type	両性, ~化合物, ~酸化物		
		c-type	～元素		
5)	1931	b-type	両性	—	—
6)	1934, 44	b-type	両性, ~化合物	煮沸	侵され難い
		c-type	両性		
7)	1936, 43	b-type	両性, ~物質, ~化合物	煮沸	—
8)	1948, 61	b-type	～酸化物	溶ける	—
		c-type	～元素		
9)	1952, 71	b-type	両性	—	—
10)	1959	b-type	両性	煮沸	—

邦書	年号 ^c	用語「両性」の使われ方		Sn + 塩基	Pb + 塩基
11)	1960, 66	b-type	両性, ∼酸化物, ∼水酸化物	熱濃アルカリ	徐々に溶ける
		c-type	両性		
12)	1966	a-type	∼元素	—	—
		b-type	両性, ∼物質, ∼水酸化物		
		c-type	∼元素		
13)	1972	b-type	両性	要加熱	—
14)	1979	b-type	∼酸化物	—	—
		c-type	両性		
15)	1980	a-type	∼金属	溶ける	—
		b-type	両性, ∼酸化物		
		c-type	∼金属		
16)	1985	a-type	∼元素	—	—
		b-type	両性, ∼酸化物		
		c-type	両性		
17)	1985	a-type	∼元素	溶ける	—
		b-type	両性, ∼酸化物		
		c-type	両性, ∼元素, ∼金属		
18)	1986	b-type	∼酸化物	—	—
		c-type	∼元素		
19)	1988	b-type	両性, ∼元素	熱アルカリ	—
		c-type	両性, ∼元素		
20)	1989, 93	a-type	両性, ∼元素 —	—	—
		b-type	両性, ∼元素, ∼酸化物		
		c-type	∼金属		
21)	1993	c-type	両性, ∼元素	—	—
22)	2002	b-type	両性, ∼化合物, ∼酸化物 他	—	—

^a —: その項目の記述がないことを表す

^b ∼: 用語「両性」の使われ方の欄で、この記号は両性の略 (例えば、∼物質=両性物質)

^c 年号で2つあるのは、初版発行年と改訂発行年 (おおよそ) を表す

但し、邦書9)のみ、改訂版、新版の発行年となっている。(初版は1942年である)

邦書12)は初版が1926年で3)と同じであるが、5訂版(66年)で大きく変更していた

a-typeの金属性と非金属性の両方の性質を持つ「両性」は、無機化学一般の専門書(大学レベルの教科書)22冊中6冊に見られた。一応元素を対象としているが、その分類には化合物の性質(b-typeの意味で)も含めて判断されているものが散見された。例えば、井口他著「無機化学」(廣川書店、1980年)^{邦書15)}には「(第Ⅴ族元素の)窒素とリンは非金属であるがビスマスは金属である。ヒ素とアンチモンは非金属と金属の両方の性質を持ち両性金属とも呼ばれる」(p.117)としているが、続けて「窒素とリンの酸化物は酸性酸化物、ヒ素とアンチモンの酸化物は両性、そしてビスマスの酸化物は塩基性を呈する」(p.119)と具体的にはb-typeの両性化合物の性質も併せて記述されている。また、木田著「無機化学」(裳華房、1989年)^{邦書20)}に「短周期表の左上から右下への対角線近傍の典型元素は、非金属と金属の境界にあり、中間的性質を示す。・・・電氣的に半導体の性質を、化学的には両性的性質を示すことが多い。」(p.21)とあり、脚注でその両性的性質について、「・・・両性元素では、酸性溶液では水和陽イオン、アルカリ性溶液では、オキソ酸イオンとなる」とふれており、ここでも化合物についても併せて注目している。これらのように、あ

「両性金属」と「両性元素」について

くまでも周期表上の位置に於いて、金属元素群と非金属元素群の間にあり、分類として金属性と非金属性の両方の性質を持つ「両性元素」群のような意味合いを持たせているのが、a-typeの分類と言える。そして、a-typeの分類の条件の1つとしてb-typeの化合物の性質を利用している書物もあるということである。なお、a-typeの両性元素は「半金属」あるいは「メタロイド」とも呼ばれている元素群と同じ定義と考えられるが、現在の日本の高校教科書には周期表上の分類としてそのような分類はなされていないようである（本研究とは直接関係していないが、単に金属と非金属のみの分類では、高校レベルとしては物足りないのではと思われる）。

今回調べた邦書のほとんど（22冊中21冊（邦書21以外））に見られた記述はb-typeの“酸化物や水酸化物という化合物が酸と塩基の両方の性質を持つ「両性」”である。著者の一人の卒業研究の段階で用語の使い方として提案したものが、¹⁾

両性元素…その元素の酸化物、水酸化物が酸とも塩基とも反応する場合、その元素のことを両性元素という。

両性酸化物…酸とも塩基とも反応する酸化物のことを両性酸化物という。

両性水酸化物…酸とも塩基とも反応する水酸化物のことを両性水酸化物という。

であるが、その正しさを再確認できた。ただし、「両性元素」についてはa-typeの使い方もあり得るので、5のまとめで改めて検討したい。

最後に、c-typeの“金属が酸にも塩基にも溶ける「両性」”という記述は22冊中15冊もあった。かなり多いという印象である。これはa-typeと同じで元素が対象である。「両性」という表現のほか、「両性元素」、「両性物質」あるいは「両性金属」という様々な呼び方が散見された。「両性物質」は1925年発行^{邦書2)}、26年初版^{邦書3)}の2冊に、「両性金属」は1980年発行^{邦書15)}、85年^{邦書17)}、89年発行^{邦書20)}の3冊に、そして残りの11冊には「両性」あるいは「両性元素」が使われていた。なお、1985年^{邦書17)}の1冊には「両性」、「両性元素」、「両性金属」と3通りの表現が見られた。ここで注意しておきたいことは「両性金属」という表現は少ない方であり、しかも時期も限定的で、1980年辺り以降発行された邦書^{邦書15, 17, 20)}にしか見られなかったことである。また、この「両性金属」という表現は2012年検定版の高校の教科書にも見られなかったものでもある⁵⁾（ただし、何故か2017年検定版では5社中2社で使われていた²⁾）。

他に、金属の塩基性という記述が1冊あった。塚本著「近世無機化学講義」^{邦書2)}に、「金属が酸に溶解するのは塩基性を有するが為である。従って、多くの金属がアルカリに溶けないのは当然である。唯、アルミニウム及び亜鉛の如き少数金属が、強塩基に溶けて水素を発生する。是は、これ等金属の塩基性が弱いからである。」(p.394)とある。これは金属そのものが塩基性を示すわけではないため、間違った表現である（附録C参照）。強塩基に溶けたから塩基性が弱いと考えていたわけである。ここに1つ誤解が起こる原因説明のヒントが与えられていると思われた。一方、「酸性溶液においてもまたアルカリ性溶液においても還元剤になる」（亀高他、1934年初版(p.347))^{邦書6)}、「(Znは)酸性、アルカリ性水溶液中でともに強い還元性を示す」（無機化学研究会編、1960年初版(p.168))^{邦書11)}という記述もあったが、こちらの表現は正しく、また本質に沿った説明である（附録C参

照)。このような本質的で重要な説明が22冊中2冊にしかなかったということも強調しておく必要がある。

(3) 訳書の記述について

訳書15冊についても分類して表5にまとめた。

表5 訳書における用語「両性」の使われ方およびSn・Pbと塩基との反応について^{a, b}

訳書	年号 ^c	用語「両性」の使われ方		Sn + 塩基	Pb + 塩基
1)	1870, 87	—	—	—	—
2)	1900, 04	— ^d	—	—	—
3)	1927, 30	b-type	両性, ~物質	煮沸	—
4)	1967, 69	b-type	両性, ~酸化物	—	—
5)	1970, 74	b-type	両性, ~水酸化物	—	—
6)	1976, 77	b-type	両性	—	—
7)	1980, 87	b-type	両性, ~酸化物, ~水酸化物	ゆっくり	ゆっくり
8)	1983, 84	b-type	両性	—	—
9)	1988, 92	b-type	両性	—	—
10)	1994, 96	b-type	両性, ~物質, ~酸化物	—	—
11)	1994, 97	b-type	~酸化物	—	—
12)	2006, 09	b-type	両性, ~酸化物, ~水酸化物, ~金属 ^e	—	—
		c-type	両性, ~金属	—	—
13)	2008, 12	b-type	両性	熱アルカリ	—
14)	2008, 12	a-type	両性	—	—
15)	2014, 16	a-type	~酸化物	—	—
		b-type	両性, ~酸化物, ~物質	—	—

^a —：その項目の記述がないことを表す

^b ~：用語「両性」の使われ方の欄で、この記号は両性の略

^c 年号は、原著と訳書の発行年を表している

^d 訳書2)は脚注に訳者によると思われる「両性物質」という表現が1ヶ所あった

^e 訳書12)のb-typeの「両性金属」は誤訳で、「両性」の間違いである。⁷⁾

原著1870年の「ダブリウ・エー・ミルレル 密氏無機化学」(文部省編輯局)^{訳書1)}には関連箇所「両性」の用語は使われていなかった。また、原著第1版1900年の「オストワルド 近世 無機化学」(池田菊苗譯, 1904年)^{訳書2)}では「同時に酸並(ならび)に鹽基として作用する物質は弱酸並に弱鹽基ならざるべからず。*」とあり、その脚注に「* 同時に酸及び鹽基として働くものを両性物質と云ふ。」(p.1094)との記述が1ヶ所だけあった。ただ、これは訳者注と考えられ、原著には無いものと思われる。そして、原著1927年の「ホレマン 無機化学」(眞島・久保共訳, 1930年)^{訳書3)}で2ヶ所(p.372, p.379)にb-typeの意味で「両性」が使われているのを確認できた。少ない資料で、明確なこととして言うことはできないが、欧米において1900年辺りでは「両性」という表現はなかったと思われ、その後に「両性(amphoteric)」という用語が使われ出したのではなかろうか。(2)で見たように、今回調査した一番古い邦書(田中, 1919年(下巻p.85))^{邦書1)}で「両性」がb-typeの意味で1ヶ所のみではあるが使われていたことからそのように考えられる(つまり、1919年には「両性」の表現が日本にも伝わっていた)。⁶⁾その後、年代は飛ぶが1967年原著の「サ

「両性金属」と「両性元素」について

ンダーソン 無機化学」^{訳書4)}、有名なボーリングの「一般化学」(原著第3版1970年)^{訳書5)}でもb-typeの意味のみで「両性」が表れている。

また、2014年原著の「シュライバー・アトキンス 無機化学」(第6版)^{訳書15)}では、a-typeの金属と非金属の境界という表現とb-typeの両性酸化物という表現の両方があった。

念のためであるが、扱う内容としてa-type、b-type、c-typeの中身に関わる記載はあったとしても、それに対し、「両性」という用語を用いているかどうかに注目しているだけである。なお、c-typeの中身の具体的な記述については次の4で扱う。

改めて、全体としては、15冊中a-typeは1冊、b-typeは13冊、c-typeは1冊、そして用語「両性」が使われていないのは2冊という分布である。明らかに、邦書と比べ、「両性」が使われるケースは少なく、その上、b-typeの化合物が酸性と塩基性の両方の性質を示すところでの使い方が圧倒的で、特にc-typeが1冊しかなかったということも特筆すべきであろう。また、訳書15冊中1冊だけ(2006年原著「レイナーキャナム 無機化学」(第4版))^{訳書12)}に「両性金属」という表現が出てきていた。ただ1ヶ所「アルミニウムはベリリウムと同様に両性金属であり、酸とも塩基とも反応する。」(p.194)とあり、明らかにアルミニウムが単体で酸とも塩基とも反応するから「両性金属」としている(c-typeの例である。またc-typeでの使われ方は訳書ではこれ1冊のみ)。欧米では「両性金属」という使い方は少ないというより、無いのではと思っていたため、¹⁾ 大きな驚きではあった。なお、原著を取り寄せて確認をしたところ、「両性金属」と訳している部分が2ヶ所あったが、上記以外の所ではmetalがついていなかったため、もう一方は誤訳と分かった。⁷⁾つまり、「両性金属」という用語は訳書では1冊にしかなく、それもc-typeのみに使われていたことになる。

(4) 書籍での「両性」の現れ方についてのまとめと考察

まずは、訳書(洋書)はある程度まとまりがあり、b-typeの意味での「両性」の現れ方が主であることが分かった。また、邦書もほとんどすべてにb-typeの意味で現れていた。よって、まずはb-typeでの使い方が本来のものと思われる。一方、邦書の中で、a-typeの金属性と非金属性の両方の性質について「両性」としている書籍が22冊中6冊あり、洋書と比べても多いが、これも特に問題はないと思う。

問題は金属が酸と塩基の両方に溶けるから「両性」と表現するc-typeの意味での現れ方である。まずは、邦書では22冊中15冊にあったが、訳書では15冊中1冊のみであった。附録Cに示したように、あたかも金属そのもの(イオンや化合物ではなく)が酸性や塩基性を示すがごとく理解されそうな表現であり、実際そのような誤解も多いと思われる。よって、書籍や教科書の記述において、そのような誤解に基づく混乱も見られたため、結論として金属が酸と塩基の両方に溶けるからといって、c-typeの意味で用語「両性」を使わないことにすべきである。

もう一つ、「両性金属」は邦書でも訳書でも教科書でももともとはなかったものであり、やはり使わないことにすべきである(「両性金属」となると金属そのものが酸性や塩基性を示すような誤解をますます生みやすいのではなかろうか)。

最後に、「○○は両性元素である」とだけ書かれているケースが時々あり、分類の判断に迷った。対象が元素なのはa-typeかc-typeであるが、困ったことにb-typeの場合でも「両性化合物」をつくる元素だから「両性元素」と呼ぶ」という場合もあるから、余計分からな

くなる可能性がある。引用、孫引きの際に混乱が生じ、長い年月を経て混乱が増幅したのかもしれない。混乱の原点はここにあるのかもしれない。そのような意味で、b-typeの意味での「両性元素」も使わない方がよいといえる

(5) 辞書類から見た「両性」の定義について

化学大辞典（共立出版，1964年縮刷版）^{辞書1)}によれば，「両性」とは「酸性および塩基性の両性を共有する物質すなわち両性化合物，両性イオンなどの有する性質をいう。」としており，b-typeの意味での説明であり，対象は化合物やイオンに限定している。続けて「したがって，このことばは最も普通には両性物質について与えられた名称であるので，両性元素というような用法は厳密には正しくないが，陽性および陰性元素に対してその中間にある元素でその両性を有する元素，あるいは両性酸化物を生ずる元素ということから，両性元素というように用いることもある。」とあり，「両性元素」という使い方は正しくないとし，a-typeの意味で，あるいは両性化合物を生じる元素として「両性元素」として用いることもあるとしているのである。ただし，c-typeの意味の酸にも塩基にも溶ける元素には触れていない。また，「両性金属」という用語は載っていない。「両性化合物」「両性酸化物」「両性水酸化物」は載っており，先ずはb-typeの意味での用法が普通と考えられる。

ちなみに，「理化学辞典 第5版」（岩波書店，1998）^{辞書6)}では関連する用語の中で「両性酸化物」しか載っていない。

これら辞書類の記述からも，上記(4)の考察は支持されるものといえる。

4. 金属（スズと鉛）と塩基との反応についての具体的な記述について

改めて，3で使用した著書について表4と表5を基にして，スズと鉛の塩基との反応についての記述を確認してみたい。ここでは，「両性」という表現のあるなしに関係なく，金属と塩基との反応をどのように記述しているかに注目して調べている。

(1) 金属スズと塩基

Snと塩基との反応については，古くは1919年の「^{スズ}錫は苛性ソーダ又は苛性カリの沸騰溶液に遇えば水素を放ちて^{えん}錫酸鹽を生ずる」（下巻p.80）^{邦書1)}や，1925年では「苛性^{ソーダ}曹達と共に煮沸すれば，水素を發生して異性錫酸ナトリウムとなる」（p.568）^{邦書2)}とあり，また1926年初版^{邦書3)}，1934年初版^{邦書6)}，1936年初版^{邦書7)}，1959年^{邦書10)}，1960年初版^{邦書11)}，1972年^{邦書13)}，1988年^{邦書19)}でも同様に加熱の必要性に触れている。22冊中Snと塩基の反応に触れているものが13冊で，そのうち9冊で加熱の必要性を述べ，残り4冊ではただ溶けるとしている。よって，我々の結果通りの記述がきちんとされており，またその記述の方が多いのである。ここで2つの点が気になる。1つ目は，加熱に触れた方が多いのになぜ不十分な記述が高校の教科書にまん延したのかである。原因究明は大変であるが，先ずはこの事実は明記すべきことと思う。もう1つは正しいと思われる記述は比較的古い時代に多いということである。このことを詳しくみると，9冊中7冊は1960年以前であり，残りは1972年と1988年の2冊のみというものである。間違った記述は1928年，1948年，1980年，1985年の4冊であり，1970年以降で見ると加熱に触

「両性金属」と「両性元素」について

れたのが2冊、ただ溶けるとしたものが2冊と同数なのである。この事実も明記されなければならない。

訳書の場合は、1927年原著の「煮沸せる加里にて水素発生を伴いて錫酸鹽に變化」(p.368)^{訳書3)}、1980年原著第4版の「(スズおよび鉛は) 冷アルカリではゆっくりと、熱アルカリでは急速に侵されてスズ酸鹽および亜ナマリ酸鹽になる」(p.378)^{訳書7)}、2008年原著第3版の「熱アルカリ水溶液は、金属を(反応式に従い) Sn (IV) に酸化する。」(p.383)^{訳書13)}と3冊にあった。単に塩基に溶けるという記述は見つからず、他はスズと塩基の反応は扱っていなかった。ここから伺えることは、日本国内においてある時期を境にSnと塩基の反応には加熱(あるいは煮沸)が必要であることが抜け落ち、それ以降に伝わっている(引用された?)らしいということであろうか。ただし、1冊ではあるが、今回調べた邦書の中で比較的新しい方である1988年のもので、“熱アルカリ”^{邦書19)}としており、十分に検討されたであろう邦書が手に入ったことは少しは救われる思いがする。また、今回見た訳書に限れば、加熱が抜け落ちた例はなかった。上記で気になった2つの点は、あくまでも日本独自のことらしい。

(2) 金属鉛と塩基

Pbと塩基との反応が載っている著書は極端に少なくなっていた。邦書では4冊のみで、1934年初版では「(鉛は) 酸類やアルカリ類に侵され難いから、実験室の「流し」を張るのに用いる」(p.398)^{邦書6)}とあったが、次の2冊は注釈がなく単に溶けるとしたものである。1928年初版ではAl, Zn, Sn, Pbの4つの金属をまとめて「両性元素即ち非金属の性質を有する金属は鹽基に溶解す」(p.189)^{邦書4)}として、ちょうど現在の高校教科書に近い扱いになっている。また1960年初版でも「(アルカリに対しては) 鉛もナマリ酸イオンとなって徐々に溶ける」(p.205)^{邦書11)}としている。訳書では1980年原著第4版^{訳書7)}の1冊だけ記述があったが、(1)のスズで記したように、鉛も熱アルカリに溶けるとしたものであり、これは間違いとすべきであろう。

なお、邦書の1冊、1930年に「(鉛は) 有機酸及びアルカリには空気を通ずる時に溶解せらる。」(p.190)^{邦書3)}とあり、酸素の酸化力の助けを借りると溶ける場合もあるということである。重要な注釈と思われる。

(3) 辞書類の記述について

辞書類でも、以下の様にさまざまであった。

まず、定性分析で定番の高木誠司著「新訂 定性分析化学 中巻」(南江堂、1964)によると、スズは「熱時濃厚な水酸化アルカリ溶液に、H₂ガスを発生しつつ溶けてスズ酸鹽を生ずる」(p.91)^{辞書3)}とあり、鉛では塩基との反応についての記述はなかった。実験結果に沿う記述である。さらに、「無機化学全書 XII-1-1 スズ」(丸善、1963)でも、「スズは水酸化アルカリの熱水溶液にとけ、スズ酸アルカリと水素とを生ずる」(p.164)^{辞書2)}と高木と同様な表現になっている。「無機化学ハンドブック」(技報堂、1965)でも「(スズは) 苛性アルカリ溶液と熱すれば溶けて亜錫酸鹽となる。」(p.324)^{辞書4)}とあり、また、鉛と塩基については触れていない。

また、荻野博著「岩波講座 現代化学への入門 11 典型元素の化合物」(岩波書店、

2004) では、直接スズと塩基の反応には触れていないが、鉛については「鉛はアルカリとも反応せず，耐薬品性が高いため水道管や実験室の流しの内張りなどに用いられたが，環境汚染の問題から，ほとんど他の材料で置き換えられた．」(p.208)^{辞書⁸⁾} と、Pbは塩基とも反応しないとしている。

以上は実験結果に近い記述であるが、「化学大辞典(縮刷版)」(共立出版，1963年)^{辞書¹⁾}によると、スズは「水酸化ナトリウムのような強アルカリとは冷希溶液でも作用してスズ酸塩を生じて溶解する」(p.104)と、あえて「冷希溶液でも」反応するとしている。ただし、鉛については「アルカリには比較的強い」(p.657)とあった。

また、中原勝儼著「無機化合物・錯体辞典」(講談社，1997)^{辞書⁵⁾}によると、スズについては「酸には水素を発生して溶けSn(II)の塩を生成する」，「強水酸化アルカリ水溶液に溶けてスズ酸塩をつくる」(p.421)とあるだけで、塩基との反応で特に注意書き(加熱の必要性など)は見あたらない。また、鉛についても「冷アルカリ水溶液には徐々に、熱濃アルカリにはすみやかに溶けて亜鉛(なまり)酸塩を生成する」(p.656)とだけあり、特に注意書きは見られなかった。

なお、「チュートリアル化学シリーズ4 典型元素の化学」(化学同人，2003)^{辞書⁷⁾}ではスズも鉛も塩基との反応について触れていない。

辞書や総説などでも、記述がさまざまであり、混乱は避けられない状況といえる。

また、亜鉛について、「アルカリ水溶液では、酸の場合よりはゆるやかに反応して水素を発生し、溶解する」(p.2)^{辞書⁵⁾}とあり、反応が穏やかであることに触れているものがあった。

(4) 金属と塩基との反応についてのまとめ

我々の実験結果(2 (1))と、以上の書籍における記述調査(4 (1)，(2)，(3))から、①スズと塩基との反応は、熱強塩基の場合に、水素の気体を発生して溶け、②鉛の場合は塩基とは反応しない、そして③アルミニウムと比べれば亜鉛と塩基との反応は比較的緩やかである、ということを一般的な表現としてよいのではないかと思われた。

ここで、注目に値する記述が2点あった。1つは水溶液中の酸素の存在である。酸素の存在は1930年^{邦書³⁾}の「(鉛は)有機酸及びアルカリには空気を通ずる時に溶解せらる。」のように、実験条件によって、反応したりしなかったりすることが起こる可能性を示唆している。もう一つは金属表面の不純物による電池効果で反応しにくい金属でも反応が促進されることに触れた記述である。^{邦書³⁾}

(亜鉛は)酸に溶けて水素を発生す。此の際亜鉛純粹なれば反應し難きも、之に鉛、鐵、銅、白金の如き電離溶壓小なる金属を觸るれば容易に作用す。粗製亜鉛が酸に侵され易きは鉛、鐵等を含むによる。(p.277)

このように特別な反応条件が整えば、実際にどうなるかは難しい問題であるが、上記の①～③は一般的な表現として受け入れられよう。

5. まとめ

(1) 塩基と金属との反応についての確認

まずは、①スズと塩基との反応は、熱強塩基の場合に水素の気体を発生して溶解、②鉛の場合は塩基とは反応しない、そして③アルミニウムと比べれば亜鉛と塩基との反応は比較的緩やかである、と一般的には記述できるであろう。

(2) 用語「両性」の使い方についての提案

用語「両性」を用いるなら、まずは対象を化合物に限定し、その化合物が酸性と塩基性の両方の性質を示す場合とする。もし、元素を対象とするなら、「金属性」と「非金属性」の堺界辺りに位置し、その両方の性質を示す元素という意味に限定すべきであるが、混乱を避けるためにもこちらは「半金属」と別な呼び方をした方がよいと思われる。そして、間違っても酸と塩基の両方に溶けるから両性であるとしてはいけない。

繰り返しになるが、今回の表現でいえば、「両性」はb-typeのみに限定し、両性化合物を作る元素だからその元素を「両性」あるいは「両性元素」とも呼ばないこと、そしてa-typeは「半金属」とし、c-typeについては「両性」としないことを提案する。

(3) 高校レベルでの扱いについての提案

また、「両性」という用語とは関係ないが、スズと塩基、鉛と塩基の反応については、少なくとも高校レベルでは触れるべきではない。しかし、スズや鉛の酸化物や水酸化物も両性を示すことは触れても問題ない（両性化合物等と言うかは別にして）。

(4) 教科書等の執筆について

教科書における不十分な記述が長いことは是正されず、しかも是正されたかなと思って、もまた元に戻るような表現・記述のゆらぎ（確信のなさの現れ）がみられ、そのこと自体が問題であることは自明であるが、まずはその事実を銘記することが重要であろう。つまり、表現のゆらぎの現れは疑問を抱いている証拠であり、教科書なりを執筆する際に常に確認を心掛けるべきであり、“つぎはぎ”で終始すればいいのではない（問題の解決にならない）。

(5) 「両性金属」と「両性元素」のどちらの用語も用いないことの提案

「両性金属」は、最近記述が少し増えたとはいえ、恐らく専門用語ではないと思われる。それなのに、よく聞くとと思われる言葉らしく、ここにも疑問がわいてくる。原因解明にはならないが、著者の一人の高校時代の化学の参考書（新訂版 化学の徹底整理（数研出版、1970年））にもしっかりと「両性金属」となっていたことも、触れておきたい。

上記（2）とあわせた結論として、「両性金属」と「両性元素」のどちらの用語も用いないことを提案する。

最後に

一大学で容易に手に入る書籍（専門書や教科書）に限定して調べたわけであるが、結果として記述内容が混乱している分野、内容があることが明らかとなった。まずは他の分野や内容でもありうるということも忘れてはいけない。特に教科書の内容が混乱しては困ることは自明なことであり、特に大学教員という専門家による注目・関心が必要である。

また、ある分野のある特定の内容に限定し、邦書22冊を調べたことになるが、問題を含む記述が多かったという印象が強く、安易な出版にならないように心がけるべきであると感じた。

最後に、今回気になった書籍の安易な引用や孫引きと思われるケースが邦書に多かったことは、教育・研究の姿勢への問題と捉えることができ、これまで日本で行われてきた教育を問い直す（検証のための）新たな1つの指針を与えるのではと思われた。今後は何故今回気になったケースが多かったのか、それを減らす方策はあるのか、そして関連してどのような教育上の問題が潜んでいるのか等、新たな視点への気づきとなる機会になればと思っている。

謝辞

本研究を進めるにあたり、助言を頂いた本学部の村上祐氏、菊地洋一氏、東邦大学の加茂川恵司氏に、そして特に電極電位について教えていただいた本学理工学部の八代仁氏、外国の高校レベルの教科書の情報などを提供していただいたお茶の水女子大学の佐藤明子氏に深く感謝申し上げます。

また、岩手大学図書館職員の皆様には特に古い図書の貸し出しにも快く応じていただきました。本研究を進めるにあたり、多くの書籍を借りることができたこと、そして明治時代までの書籍もきちんと保存していただいていた岩手大学図書館を利用できたことが大きいと思っています。ここに記して感謝の意を表します。

最後に、退職までの42年間、更に2年間も延期して岩手大学教育学部にお世話になっています。教職員の諸先輩・同僚の方々、卒業生の皆様方に改めて感謝申し上げます。

引用文献および注釈

- 1) 沼尾綾佳, 2013年度卒業研究“両性金属の定義について”
 - 2) 前回(2012年)検定の高校化学教科書までは5社(啓林館, 実教出版, 数研出版, 第一学習社, 東京書籍)とも用語「両性金属」は使っていなかったが, 今回(2017年)検定教科書では2社が使用していた。本文の2(3)参照。
 - 3) 武井隆明, 沼尾綾佳, 菊地洋一, 八代仁, 加茂川恵司, 村上祐, 2014年日本化学会東北地方大会(山形) “「両性金属」という用語について ―スズと鉛は塩基に溶ける?―”。
- ここで得られた主な結果は次の通り: Snの金属粒は加熱した3 M NaOH (aq) 中で気泡の発生を確認, 粉末の場合は20 M NaOH (aq) 中ならば室温でもゆっくりとした気泡の発生を確認できた。Pbの場合

「両性金属」と「両性元素」について

はどの場合でも気泡の発生は確認できなかった。なお、危険性を考えれば高校生レベルでは普通に行える実験条件ではないであろう。また、先行研究⁹⁾を参照。

- 4) スズと鉛には+2と+4の2つの酸化状態(酸化数)があり、また、金属と酸や塩基との反応の有無は水素気体(気泡)の発生で判断しているため、還元雰囲気中の反応ということでより酸化数の低い状態(+2)のスズや鉛を含む化合物の生成を仮定している。
- 5) 手元にあった高校化学の教科書(古くは1973年検定版から2012年検定版まで)40冊ほどを見た限り、「両性金属」と記載があったのは「化学」(大原出版1983年)、「新化学」(第1学習社, 1984年)の2冊のみであった。
- 6) 当大学図書館に古い化学語彙集(明治, 大正, 昭和初期の4冊)があり, 1900 (M33) 年発行の初版「本稿化学語彙」(内田老鶴圃)では「両性の」は現れていなかったが, 1906 (M39) 年の増訂2版では「両性の」[amphoteric]と載っていることを確認できた。つまり, 「両性」という用語は1900年から1906年の間に日本に伝わったことになる。ただし, 本文3の(3)に記したように, 欧米でも「両性」という用語はその時期から現れたと考えられる。当然であるが増訂第3版(1918(T7)年), 増訂第4版(1928(S3)年)でも確認できた。なお, 欧米で1900年以前は「両性」という用語が使われていなかったらしいという結果は, 少し不思議な気がする。いわゆる錬金術の時代には様々な条件, そして苛酷な条件でも実験が行われたであろうことを考えると, である。ただし, 「両性」という用語はなくても実験結果は把握していたのであろう。
- 7) 訳書12)にあった「両性金属」が気になり, 原著で確認したところ, 確かに“Aluminum, like beryllium, is an amphoteric metal, reacting with both acid and base” (p.293)とあり, 間違いではなかった。もう一か所「両性金属」と訳しているところ(訳書12)のp.226)があったが, そちらは“amphoteric”のみでmetalはついていなかった(原著のp.339)ため, ここでは誤訳と判断した。
- 8) 田島栄著「電気化学通論」(共立出版, 改訂新版1971年, pp.186, 187)
- 9) 西川友成, 化学と教育, 36 (5), 1988, 512。既に, スズと鉛は塩基との反応で水素の気体を発生しないことを, 鉛と塩基については理論的にも反応しないことを報告し, 高校の教科書の記述への疑問も述べていた。

調査対象とした岩手大学図書館所蔵書等

(以下, おおよその年代順に並べている)

邦書) 日本人による著書(いわゆる無機化学の大学教科書, 専門書)

- 1) 田中伴吉編「増補新版 無機化学 下巻」(金刺芳流堂, 訂正4版1919 (T9) 年)
- 2) 塚本又三郎著「近世無機化学講義」(内田老鶴圃, 1925 (T14) 年)
- 3) 石川清一編「無機化学要論」(培風館, 初版1926年, 15版1930年)
- 4) 岩永源作編「横観無機化学」(培風館, 初版1928年, 改訂16版1931年)
- 5) 石川總雄著「無機化学」(共立社, 1931年)
- 6) 亀高德平, 榎本竹治共著「要説 新無機化学」(丸善, 初版1934年, 全訂改版1944年)
- 7) 石川總雄著「詳解 無機化学」(内田老鶴圃, 初版1936年, 訂正第6版1943年)
- 8) 永海佐一郎著「高等教育 無機化学の基礎」(内田老鶴圃, 初版1948年, 第5版1961年)
- 9) 千谷利三著「新版 無機物理化学」(産業図書, 初版1942年, 改訂版1952年, 新版1971年)

- 10) 千谷利三著「新版 無機化学」(産業図書, 1959年)
- 11) 無機化学研究会編著「最新 無機化学」(廣川書店, 初版1960年, 改稿版1966年)
- 12) 石川清一, 五十嵐真登共著「無機化学要論」(培風館, 初版1926年, 3訂版1941年, 4訂版1953年, 5訂版1966年)(注:初版は3)と同じ. 5訂版で大きな変更が見られた)
- 13) 伊藤尚夫著「金属元素の化学」(培風館, 1972年)
- 14) 鈴木康雄著「一般教育 無機化学」(東京教学社, 1979年)
- 15) 井口和夫, 田部井克己, 松原チヨ, 高村喜代子, 山田泰司共著「無機化学」(廣川書店, 1980年)
- 16) 中原昭次, 小森田精子, 中尾安男, 鈴木晋一郎共著「無機化学序説」(化学同人, 1985年)
- 17) 今井弘著「現代無機化学」(培風館, 1985年)
- 18) 岩本振武, 山崎祖共著「無機化学」(裳華房, 1988年)
- 19) 梅本喜三郎著「無機化学」(裳華房, 1988年)
- 20) 木田茂夫著「無機化学」(裳華房, 初版1989年, 改訂1993年)
- 21) 松永義夫著「無機化学」(廣川書店, 1993年)
- 22) 平尾一之, 田中勝久, 中平敦共著「無機化学ーその現代的アプローチ」(東京化学同人, 2002年発行)

訳書) 外国人の著書の日本語訳

- 1) ダブリウ・エー・ミルレル「密氏無機化学」(文部省編輯局, 原著1870, 1887 (M20) 年)(中学校・師範学校教科用書)
- 2) オストワルド著, 池田菊苗譯「近世 無機化学」(東京開成館, 原著第1版1900年, 1904 (M37) 年)
- 3) 眞島俊雄, 久保久俊共訳「ホレマン 無機化学」(大日本図書, 原著1927年, 1930年)
- 4) 藤原鎮男監訳「サンダーソン 無機化学」(廣川書店, 原著1967年, 1969年)
- 5) ボーリング著, 関・千原・桐山訳「一般化学」(岩波書店, 原書第3版1970年, 1974年)
- 6) 齋藤喜彦訳「R. B. Heslop・K. Jones 無機化学」(東京化学同人, 原著1976年, 1977年)
- 7) 中原勝儼訳「コットン・ウィルキンソン 無機化学」(培風館, 原著第4版1980年, 1987年)
- 8) 小玉剛二・中沢浩訳「J. E. Huheey 無機化学」(東京化学同人, 原著1983年, 第1版1984年)
- 9) 荻野博監訳「バトラー・ハロッド 無機化学」(丸善, 原著1988年, 第2刷1992年)
- 10) 玉虫, 佐藤, 垣花訳「Shriver・Atkins・Langford 無機化学」(東京化学同人, 原著第2版1994年, 1996年)
- 11) 日高, 安井, 海崎訳「Douglas・McDaniel・Alexander 無機化学」(東京化学同人, 原著3版1994年, 1997年)
- 12) 西原, 高木, 森山訳「レイナーキャナム 無機化学」(東京化学同人, 原著第4版2006年, 2009年)
- 13) 巽, 西原, 穂田, 酒井 監訳「ハウスクロフト 無機化学」(東京化学同人, 原著第3版2008年, 2012年)
- 14) 山下, 塩谷, 石川 訳「ハウス 無機化学」(東京化学同人, 原著2008年, 2012年)
- 15) 田中, 高橋, 安部, 平尾, 北川 共訳「シュライバー, アトキンス 無機化学」(東京化学同人, 原著第6版2014年, 2016年)

辞書) ハンドブックや総説類も含む

- 1) 「化学大辞典(縮刷版)」(共立出版, 1963年)
- 2) 「無機化学全書 XII-1-1 スズ」(丸善, 1963)
- 3) 高木誠司著「新訂 定性分析化学」中巻(南江堂, 1964)
- 4) 永井彰一郎編集委員長「無機化学ハンドブック」(技報堂, 2版1965年発行)
- 5) 中原勝儼著「無機化合物・錯体辞典」(講談社, 1997)

「両性金属」と「両性元素」について

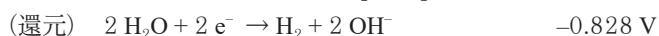
- 6) 理化学辞典 第5版 (岩波書店, 1998)
 7) 「チュートリアル化学シリーズ4 典型元素の化学」(化学同人, 2003)
 8) 荻野博著「岩波講座 現代化学への入門 11 典型元素の化合物」(岩波書店, 2004)

附録

附録A 塩基性水溶液中でのSnおよびPbの酸化反応と水の還元反応に伴う起電力の計算

(a) スズと塩基の反応について

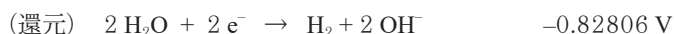
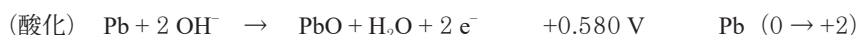
起電力から(標準還元電位はCRC Handbook of Chemistry and Physics (97th ed., 2016-2017) より)



(新たな酸化還元反応が含まれないため, 上記2つの反応の起電力は等価である.)

よって, Snと塩基の反応の標準起電力は0.081 Vとなる.

(b) 鉛と塩基の反応について



(新たな酸化還元反応が含まれないため, この2つの反応の起電力は等価である.)

また, この場合のみ関連する熱力学データがあったので, それから起電力を求めた.

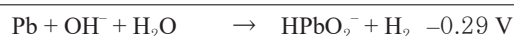
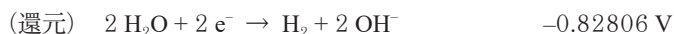


この反応の自由エネルギー変化は $\Delta G_0 = -188 - (-237) = 49 \text{ kJ/mol}$

よって, 起電力は $\Delta E_0 = -\Delta G_0 / nF = -49 \times 10^3 / (2 \times 96485) = -0.25 \text{ V}$

よって, 一致している.

また, 別な標準還元電位のデータによると



よってPbと塩基の反応の標準起電力は-0.25 V ~ -0.29 Vで, 起電力の値が負であることから塩基に溶けないことになる.

(c) Alと塩基との反応の自由エネルギー変化とそれから求めた起電力についての補足

著者の一人の卒業論文では, 2.05 Vという計算値を得ていて, 起電力から得た値1.47 Vと大きくかけ離れ, 長い間困惑していた.¹⁾ 結果的に1.51 Vを確認でき, また, 食い違った原因はLange's Handbook of Chemistry (12th ed., 1972) (p.9-5) の記載ミスと判明した. なお, 新しい版 (17th ed., 2017) (p.254) でも直っておらず, Al(OH)₃ (s)の生成自由エ

エネルギーが -1306 kJ/mol となっていて、 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{aq})$ の生成自由エネルギー -1305.3 kJ/mol とほぼ同じ値としていることが分かった。標準エントロピーから $\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{s})$ の標準生成エントロピーを求め、標準生成エントロピーは正しいとして求めた計算では $\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{s})$ の生成自由エネルギーは -1147 kJ/mol となり、これを使うと上記の 1.51 V が得られた。今思えば、まずは $\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{s})$ と $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{aq})$ の生成自由エネルギーがあまりにも近すぎることに疑問を抱くべきだったか。

附録B 水素の気泡発生速度と水素過電圧との関係について

2 (2) で、「起電力が正でも水素の気泡発生が確認しづらい理由として水素過電圧の存在がある」としているが、そのことについてここで検討したい。例えば、次のような記述があった。「スズの水素過電圧が大きいことは、このものが冷希酸に対する反応性を欠くことの原因である。しかし、スズは、加熱すれば濃塩酸、濃硫酸のどちらとも反応する。」(p.466) ^{訳書⁶⁾}とある。これは酸との反応についてであるが、塩基との反応で水素を発生する場合は同じことである。少し調べてみると、水素過電圧というのは、水素を発生させるために、さらに電圧(つまりエネルギー)が必要とされるというもので、これは反応速度で出てくる活性化エネルギーにあたり、反応速度に影響するという。

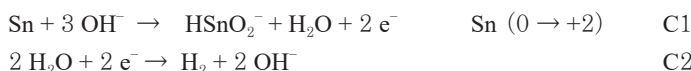
具体的には、スズの場合の水素過電圧は、 0.53 V とされている。⁸⁾一方、Snの塩基性水溶液中での起電力は表2より $+0.08 \text{ V}$ と符号が正なので反応するはずであるが、その反応の活性化に必要な電圧として $0.53 \text{ V} - 0.08 \text{ V} = 0.45 \text{ V}$ を余計に必要とすることになる。その結果反応の進行がゆっくりとなって反応を確認しにくくなり、そのために加熱をして速度を上げる必要があったということである。

ちなみに、Znの水素過電圧も 0.70 V と高く、⁸⁾塩基性水溶液中での起電力が $+0.42 \text{ V}$ であるので、活性化に必要な電圧として $0.70 - 0.42 = 0.28 \text{ V}$ を余計に必要ということになり、反応速度は遅くなるものと思われる。Snは 0.45 V 必要であり、Znよりさらに反応が遅いと言える。なお、この水素過電圧というのは、電気分解の時に測定されるもので、測定条件で変わることも多く、電極の表面の状態にも依存するらしいので、あくまでも目安の話である。

ついでに、Alの過電圧は 0.5 V 位で、⁸⁾塩基との反応の起電力が 1.47 V なので活性化電位以上の電圧が発生するので、激しい反応になるといえる。このことから、塩基との反応でAlに比べ、Znは緩やかであり、Snに至っては反応の確認ができないくらい遅いということになり、ここでも2 (1)の実験結果を説明できることになっている。

附録C 金属と酸や塩基との反応についての詳細

例として、スズと塩基との反応を書くと、以下の2つに分解できる。



反応式C1はスズの酸化(スズの酸化数 $0 \rightarrow +2$)を表し、反応式C2は水の還元(水分子中の1つの水素の酸化数 $+1 \rightarrow 0$)を表している。よって金属そのものが酸性を示したり塩基性を示したりしているのではなく、金属が酸性水溶液中あるいは塩基性水溶液中で酸化され、溶媒である水が還元されているのである。つまり、この場合でいえば、スズという

「両性金属」と「両性元素」について

金属は、塩基性水溶液中で水素イオンを生じたり、相手に水素イオンを渡したり、相手から電子対を受け取るという酸の3つのどの定義にも当てはまらないのである（酸性水溶液中でも同じ）。よって、3（1）で定義したc-typeの“酸にも塩基にも溶けるから「両性」”という使い方は、あたかも金属が酸性と塩基性の両方の性質を示しているという誤った理解をさせたのであるが、一方で、本質ではなく表面的な理解をする限りにおいて的を得た表現にとらえられたのではと思われる。本質に基づく理解が求まれず、何か形式的な理解が先行した教育が行われ続けた結果という気もする。今回のことだけで結論付けられることではないが、日本の教育の一端を考える際に深刻な事実の一つとすべきであろう。

改めて考えてみると、金属が酸と塩基の両方と反応したとして、いったい金属そのもののどのような性質が「両性」と表現できるのであろうか。にわかには化学用語として浮かばない（「両性」という用語の意味を相対する2つの性質をあわせ持つと解釈した場合）。

なお、酸性水溶液中の反応は以下のように状況は簡単で、Snが酸化され、H⁺が還元されている。

