フォーラム理科教育　No.3　2001

理科教育に取り入れる自然科学史　－不定比性の発見を例にして－

芝原寛泰

京都教育大学　理学科　shiba@kyokyo-u.ac.jp

キーワード: 自然科学史、理科教育、不定比性
（受付け：2001 年 3 月 30 日）

Ⅰ．はじめに

2003 年からの学習指導要領では、高等学校において「理科基礎」の中で自然科学史をとりあげることになっている。生徒にとっては歴史の勉強というと、年代と史実の丸暗記を強いられそうで、ますます理科嫌いを増やすことを懸念する。幸い指導要領の解説には、自然科学史に関係して、発見･発明に関与した人達の人間的な側面に注目した指導が望まれると記されている（文部省、1989）。また、自然科学史を理科教育にとりいれる重要性、教育的効果を、大学の物理教育に関係して、種村氏は次のように述べている（種村、2000）。（１）科学史上の偉大な発見やその発見を導いた実験は科学者の素朴な疑問やアイデアから行われることが多い、（２）発見を導いた時の実験装置は身近な素材で構成され、単純かつ容易に再現できる、（３）科学者が発見に至った思考過程を初学者の思考過程と重ねて追体験的に実験することは教育的効果があがる（番号は筆者が付記した）。われわれも上記の（３）の指摘に対応するものとして、ブラウン運動の発見の過程と粒子（原子･分子）論の発達に注目した教材開発と授業実践を行った（福島、1999、2000）。ブラウン運動の原因は最初、生命体の動きと考えられたが、様々に条件を変えた実験を繰り返して真実を探る過程は科学史上でも特に興味のある内容である。筆者らは粒子論を理科教育の早い時期（小学校高学年）に導入する方が合理的であるとしたが、その根拠の一つとして、原子･分子の存在が身近になっていることをあげた（福島ら、2001）。例えば、電子顕微鏡による結晶中の原子配列を示す写真が多くの理科教科書にとりあげられている(戸田ら、1998)。電子顕微鏡による単原子像（結晶構造像ではない）の撮影の成否については、発表当時、日本物理学会、物理学会誌などで、激しい議論が繰り返されたことが記憶に新しい(橋本、1973)。筆者はこのやり取りを学生時代に触れることができ自然科学研究の厳しさとおもしろさを知ったような気がする。今まで授業ではあまり取り上げられなかった自然科学の現代史の内容に注目するのも臨場感がありおもしろい。

Ⅱ．不定比性の発見の歴史

理科教育に取り入れると興味ある自然科学史のひとつとして、「不定比性」の発見についてのべる。不定比性を示す化合物は定比例の法則に従わない物質とされている。本来は、定比性を化学量論性（stoichiometry）、不定比性を非化学量論性（nonstoichiometry）と訳する方が、定比性の本質的な意味を理解しやすいが、理科教育では用いられていない。不定比性に関連する科学史として、化学における重要ないくつかの発見の歴史にふれる必要がある。まず定比例の法則「純粋な物質における組成はいつも一定であり、かつ必ず整数比となる」は、ドルトンによる原子仮説の当然の帰結であり、1799 年にプルーストが確認したとされている。18 世紀後半においては、「質量保存の法則」と同じく暗黙の前提とされていた化学の基本原理であった。1803 年にベルトレは、定比例の法則はきわめて例外的で、化学親和力の考え方から組成は一般にはある範囲で変動すると反論した。これに対してプルーストは、定比例の法則が成立しない場合は、化合物ではなく溶体または混合物であると反論を展開した。科学史上でもまれにみる激しい議論があったとされているが、彼らの議論は対象とする物質の分類があいまいでかなり観念的であることは否定できない（森本、1971）。1805 年に論争は、プルーストの「定比例の法則」の勝利におわり、ドルトンらの原子説の承認を促すことになる。ところが、19 世紀初頭にクルナコウは、定比組成と一致しない合金、金属化合物において、特徴的な物理的性質（伝導性や融点など）を示す場合があることを見つけた。不定比性を示す物質を提案者にちなんでベルトライド、定比性を示す化合物をドルトナイドと命名した。当時は、金属結合において特有な現象とみなされ、一般性は認められなかった。その後、遷移金属のカルコゲン化物、酸化物、窒化物についても、ある一定範囲で組成が変動する安定な化合物が見出され、ベルトレの考え方が復活した。1920 年頃から、ベルトライドについての X 線回折、磁気測定の研究がブームとなった。さらに、統計熱力学的にも、不定比化合物と欠陥構造の関係が、ワーグナー、ショットキーらによって議論され、すべての物質は本質的に不定比組成をもち、定比組成はその特別な場合にすぎないとされた。第二次世界大戦後、J.S.アンダーソンらにより不定比化合物の研究が復活し、チタン酸バリウムに代表されるペロブスカイト酸化物の研究のように、基礎的、応用的研究の重要なテーマとなった。近年、発見され話題になった酸化物の高温超伝導体も、遷移金属（銅元素）を含む不定比化合物の延長線上にあり、また、最近、物性研究の対象になっている巨大磁気抵抗を示す一連の酸化物も Mn 元素を含み、この不定比性と密接に関係する。一般的な不定比化合物の分類、物理的性質、化学的性質の解説については文献に譲る（小菅、1985；舘野、1993）。

Ⅲ. 教材化について

以上の概略の流れからもわかるように、不定比性の発見は、ドルトンの原子仮説（古代ギリシャ時代の原子概念、ニュートンの粒子概念に由来すると言われている）から端を発し、現代の材料開発までにつながる長い歴史のなかで、多くの科学者が実験を繰り返し激しい議論の末、真実を勝ち取った成果であることがわかる。このプロセスを自然科学史の学習にとりいれることを考えたが、すでに関連する内容として、理科教育の歴史においては次のような展開があったことがわかった（三井、1987）。

不定比性を端的に示すはずの鉄あるいは銅の硫化物あるいは酸化物の合成実験が、かなり以前の教科書にも、化学反応を学ぶ極めて初期の段階の教材実験として頻繁に登場している（神奈川化学塾, 2000）。特に、硫化反応に用いるイオウは酸素よりも鉄、銅との親和性が大きく、典型的な発熱反応であること、また常温でも接触させるだけで、それぞれの硫化物が金属表面に簡単にできることなどが、教材実験として採用された理由である。また、生成物の確認も色の変化だけでなく、鉄の硫化実験の場合には、反応の前後により、磁石との反応が変化するので便利な教材とされてきた。中学校理科において、化学変化により物質が変化することを定性的に学ぶ身近な教材としては差支えない。しかし、イオウの蒸気が逃げない密封状態にした条件下では、質量保存の法則の確認と同時に、反応前後の金属と生成物の重量変化から、化合物の組成比を求める実験としても、高等学校化学では採用されている。ところが定比例の法則の学習として、鉄あるいは銅の硫化実験を利用する場合、重量変化の定量性に問題がある。例えば、銅の場合、高い温度では Cu_2S の組成をもち、低い温度（常温付近）では CuS の組成のように整数比になることを前提にした実験データの整理がされている。通常の試験管とガスバーナを用いる合成実験を繰り返し、平均的な組成比を求めると、銅：イオウ＝1.8〜1.9：1 となる。実験上の誤差を考慮するとして、Cu_2S の組成になることを導き、定比例の法則が成立するとしている。しかし、鉄および銅の硫化反応では、反応温度、イオウの分圧などにより生成物の組成は変化する。上記の条件では、定比組成の混合物ではなく比較的安定な不定比組成の硫化物が生成する（$Cu_{1.8}S$ で表せる組成をもつ）。組成が整数比になることを前提にしたデータの解釈には無理がある。幸い一部の啓蒙書では、銅の硫化実験において、不定比化合物の存在を注意書きに述べている場合もある（アルケミストの会、1997；盛口･高田ら、1990）。

化学反応により物質の性質が変化すること、さらには重量変化より定比例の法則が成立することを学ばせる場合、遷移金属の硫化実験、酸化実験は教材実験としては慎重に

扱うことが必要である。例えばMgの酸化実験、スズの硫化実験など、典型元素の金属を用いると不定比化合物の生成の問題はかなり回避できる。

Ⅳ．まとめ

筆者の研究室では、結晶を対象にした卒業研究を行うことが多く、結晶の作製、構造解析、結晶模型の作成、教科書での結晶の扱い等をテーマとしてとりくんできた。その中で不定比化合物のおもしろさを自然科学史の学習と共に学ぶ教材について考えてきた。本稿で述べた不定比性については、高等学校化学において定比例の法則の学習後、自然科学史の学習と並行して、簡単な実験により定比例の法則の例外事項として（実は定比性を例外とする方が熱力学的には正しいが）扱うことを考えている。高校理科における課題研究としての取り扱いも模索している。大学の卒業研究として、結晶化学的立場からも興味あるテーマであるが、まだ十分な検討にいたっていない。

自然科学史の学習が単なる暗記に終始しないためにも、この不定比性の発見の過程を、心踊る科学者たちの奮闘の歴史として、自然法則の学習と並行して学ぶ必要がある。不定比化合物の扱いは、理科教育に混乱をもたらすか、科学史に興味をもって学習できる題材となるか、あるいは化学のおもしろさを体験する教材となるか、さらに検討を重ねたい。

文献

アルケミストの会（小野英喜代表）編集 1997. 「授業が生きるときめき実験」 272pp. 新生出版、 東京.

神奈川化学塾編著 2000.「化学実験 －もの作りと環境実験で授業をつくる－」 208pp. 新生出版、 東京.

小菅皓二 1985. 不定比化合物の化学 233pp. 培風館、 東京.

舘野 淳 1993.「異端の化合物－不定比性とはなにか－」157pp. 大月書店、東京.

種村雅子 2000. 「物理学実験に取り入れた科学史」 日本物理学会編, 大学の物理教育. 3号: 46-50

戸田盛和 他35名 1998. 「新版 中学校理科１分野上」 117pp. 大日本図書、 東京.

橋本初次郎 1973. 日本物理学会誌 28. 385-388. 解説としては 大槻義彦 1976. 「原子を見た」 ブルーバックス. 講談社、東京. に詳しくインタビューを交えて紹介されている。

福島いずみ、芝原寛泰 1999. 「ブラウン運動の簡単な観察方法について」 フォーラム理科教育. No.1: 49-53.

福島いずみ　2000.　「理科教育における粒子概念の導入について　－小中学校を対象とした教材研究と実践例－」　京都教育大学大学院 理科教育専修 修士論文. 71pp.
福島いずみ、芝原寛泰、西村彰高、山田鈴子 2001.「小学校理科授業における粒子概念の導入の新しい試み―教育実践特別演習の新設に向けてのパイロット授業の実施―」 京都教育大学教育実践研究紀要 第１号: 67-80.
三井澄雄 1987.「化学教育入門」　184pp. 新生出版、 東京.
盛口　襄、高田博志 1990.　「いきいき化学アイデア実験」272pp. 新生出版、東京.
森本信男　1971.　「不定比化合物－結晶化学の新しい展開－」　現代化学 No.9: 8-20.
文部省　1989.「高等学校学習指導要領　解説　理科編　理数編」. 286pp.　実教出版、東京.