

# 強者の戦略

研伸館・化学科の森上総(かずさ)です。今年度は、私と古谷勇馬先生との二人体制で「強者への道」の化学コーナを担当させてもらう運びになりました。今年度も二人で「あまり馴染みない」「あまり見慣れない」と思われる単元を中心に問題を紹介したいと思います。どうぞよろしくお願いたします。

今回は、化学史に関する問題。2002年の京都府立医科大学の問題です。化学史とはいえ、やれ「質量保存の法則」だの「原子説」だのといった、ベタな知識なんてほとんど要求されず、高校生にはややマニアックだろうって知識が目白押し。出題の幅も理論化学にとどまらず、無機化学工業なども登場し、幅広いです。色々な知識の確認が出来るんじゃないでしょうか。チャレンジしてみてくださいね！

## 【問題】

つぎの文章を読んで設問 1～15 に答えなさい。

1700年代の半ば、アルカリは繊維の精練、石鹼、ガラス工業などに欠かすことができない物質で、木灰や海藻灰を精製して作られていた。ヨーロッパでは、産業革命によりアルカリの需要が増え、何らかの方法で手に入れる必要があった。特に工業化で後れをとったフランスでは、1779年科学アカデミーが「岩塩からアルカリを作る方法」を賞金付きで募集した。

パリで化学と医学を学んだルブラン(1742-1806)は、オルレアン公の主治医となっていたが、10年後の1789年、1つの方法を提案した。

その方法は、(1)岩塩(NaCl)と硫酸を混合し反射炉で800℃に加熱し硫酸ナトリウムを作り(反応1)、得られた硫酸ナトリウムに木炭と石灰石(CaCO<sub>3</sub>)を加え、再び反射炉で900℃に加熱し、炭酸ナトリウム(別名、炭酸ソーダとも呼ばれていた)を作る(反応2)、というものであった。

炭酸ナトリウムが得られれば、(2)炭酸ナトリウムと消石灰(石灰乳とも言っていた)を混ぜ、容易にアルカリ(NaOH)にすることができる。(反応3)

現在から見れば、難しい反応ではないが、まだナトリウムもカリウムも元素として認識されておらず、現在使われているような元素記号も化学式もなかった時代のことである。

今日、この方法はルブラン法とよばれているが、このルブラン法は当時の科学アカデミーでは評価されず、ルブランは賞金も貰えなかった。オルレアン公の援助により、パリ郊外に工場を建設することができたが、オルレアン公はフランス革命にて断首刑になり、工場も革命政府に没収され、ルブランは1806年失意のうちに亡くなった。

ルブラン法は1823年にイギリスで工業化されたが、直ちに環境汚染の問題が生じた。反応1で煙突から出てくる塩化水素ガスと、反応2で炭酸ナトリウムを取り除いた残渣の硫化カルシウムが問題であった。塩化水素ガスは水洗して取り除き、川に流したが、(3)これも問題となった。1866年、触媒を用いて(4)塩化水素を空気(酸素)で酸化し塩素ガスとし(反応4)、これを消石灰(石灰乳)に通じてサラシ粉を作る方法(反応5)が開発され、やっと解決した。

硫化カルシウムは初めは野積みで放置していたが、(5)問題となった。海に捨てたりしたが、これも問題であった。1887年、(6)硫化カルシウムは水溶液中で二酸化炭素と反応させ硫化水素にし(反応6)、得られた硫化水素の1/3を空気(酸素)と混ぜて燃焼させ二酸化硫黄にし(反応7)、生じた二酸化硫黄と残りの硫化水素を

# 強者の戦略

反応させ、硫黄華(硫黄)を得る(反応 8)、という方法が開発され、環境汚染問題は解決した。しかしながら、この頃がルブラン法の最盛期であって、ルブラン法は約 1 世紀続いた後、新しい方法に替わっていった。

新しい方法の発端は 1811 年に始まっている。この年、水溶液中で<sup>(7)</sup>食塩(NaCl)と炭酸水素アンモニウムを混ぜると炭酸水素ナトリウムが得られる(反応 9)、という報告があった。この報告はしばらく顧みられなかったが、1838 年に、この方法で合成した炭酸水素ナトリウムを加熱して炭酸ナトリウムを作るという方法で特許が出された。この方法はクリーンな反応であったが、工業化されるには 30 年の歳月を要した。理由は、反応に使うアンモニアが高価であったことと、反応設備がまだ進歩していなかったことによる。当時、<sup>(8)</sup>アンモニアを得るには、石炭乾留でコークスを作るときに副生するガス液に、消石灰を加えて加熱蒸留して得るしかなかった。

<sup>(9)</sup>アンモニアが合成されるようになったのは、ずっと後になってからである。

もう 1 つの理由は、岩塩の水溶液にアンモニアと二酸化炭素ガスを吹き込むと、大きな中和熱が生じ、アンモニアの損失が大きく、二酸化炭素ガスの吸収が悪くなり、収率が低下することであった。

叔父のガス工場で働いていた  は、独学で化学を学び、1863 年連続式の反応塔を考え出した。その方法は、主要な発熱性の中和反応を反応塔の上部で行わせ、中段以下で十分に冷却しながら反応塔下部へ導き、最後の反応(反応 9)を行わせるというものであり、高価なアンモニアの損失を防ぐことに成功した。さらに、ガス工場育ちでアンモニア回収技術に馴れていた<sup>(10)</sup>炭酸水素ナトリウムを分離した後のアンモニウム塩を含む母液に消石灰を加えてアンモニアを回収し(反応 10)、循環使用した。また、<sup>(11)</sup>炭酸水素ナトリウムは加熱すれば炭酸ナトリウム(炭酸ソーダ)になり(反応 11)、再生する二酸化炭素ガスも再利用している。

<sup>(12)</sup>この新しい方法は、法または法と呼ばれ、今日まで続いている。

1900 年頃から食塩を電解して水酸化ナトリウム(カセイソーダとも言っていた)と塩素とを製造する食塩電解法が始まった。

日本のソーダ工業(カセイソーダの製造も含める)は、欧米に比べ 100 年以上遅れていた。1881 年(明治 14 年)にルブラン法が導入されてはいたが、規模が小さかった。産業として発展したのは、1915 年頃のことである。したがって、法と食塩電解法が同時にスタートした。食塩電解法には、法、隔膜法、さらに隔膜法を発展させた法の 3 つがある。隔膜法では生成した水酸化ナトリウムの品質が悪いこともあり、余り普及しなかった。日本では、法による水酸化ナトリウムの製造が長い間続いたが、1970 年代に、問題がクローズアップしたために、法はなくなってきた。<sup>(13)</sup>現在日本国内では第 3 番目の法に転換されている。

## 設 問

問 1 ～に適切な語句を入れなさい。

問 2 下線部(1)の 2 つの反応(反応 1 および反応 2)を反応式で書きなさい。

問 3 下線部(2)の反応 3 を反応式で書きなさい。

# 強者の戦略

## 問 4

(i) 18世紀末には、元素を記号で表そうとする試みが始まっていたが、その中には、フロギストン(燃素)などと称する元素も含まれていた。フロギストンとはどのような性質を持つ元素と考えられていたか。説明しなさい。

(ii) フロギストンは誰によって否定されたか。次の人名(a～i)の中から選び、記号で答えなさい。

(iii) 1808年ドルトンは原子を表すのに円形の記号を考案し、水素を●, 酸素を○, 窒素を⊙のように表現した。しかし、ドルトンは水を●○, アンモニアを●⊙のように表現していた。これは間もなく



のように訂正された。このように訂正したのは誰か。次の人名(a～i)の中から選び、記号で答えなさい。

(iv) 元素記号を現在のように文字記号で表現することを考案したのは誰か。次の人名の中から選び、記号で答えなさい。

a : シャルル            b : ヘンリー            c : ラボアジエ

d : ベルセリウス      e : アボガドロ      f : ゲーリュサック

g : ウェーラー        h : パスツール      i : メンデレーエフ

問 5 下線部(3)では「これも問題となった。」とあるが、洗液を川に流すと、なぜ問題であるか。説明しなさい。

問 6 下線部(4)の2つの反応(反応4および反応5)を反応式で書きなさい。

問 7 下線部(5)ではなぜ問題となるか。説明しなさい。

問 8 下線部(6)の3つの反応(反応6, 反応7および反応8)を反応式で書きなさい。

## 問 9

(i) 下線部(7)の反応9を反応式で書きなさい。

(ii) 炭酸水素ナトリウム(以前は重曹とも呼ばれていた)はパンやケーキを作るときに使用されている。これは炭酸水素ナトリウムのどのような性質を利用しているのか。説明しなさい。

問 10 石炭の1種類である粘結炭 1.0 トンを下線部(8)のように加熱乾留すると、ガス液が 8.0%得られ、そのガス液からアンモニアガスが 2.0%取り出される。これを硫酸に吸収させ、肥料としていた。粘結炭 1.0 トンから、硫酸アンモニウムは何 kg 得られるか。主な元素の原子量は H=1.01, C=12.0, N=14.0, O=16.0, Na=23.0, S=32.1, Cl=35.5 である。

# 強者の戦略

問 11

- (i) 下線部(9)のアンモニアの製造法とはどのような方法か。方法の概略を書きなさい。
- (ii) 2人の名を冠したその製造法の名称を書きなさい。

問 12 下線部(10)の反応 10 を反応式で書きなさい。

問 13 下線部(11)の反応 11 を反応式で書きなさい。

問 14

- (i) 新しい方法(下線(12), イ法)はルブラン法に比べて、どこが優れていたのか。説明しなさい。
- (ii) 反応 9 は平衡反応である。反応 9 で炭酸水素ナトリウムが得られる理由を説明しなさい。
- (iii) 反応 9 の食塩(NaCl)を塩化カリウムに換え、新しい方法(イ法)を行った場合、炭酸水素カリウムは得られるか。次に掲げる溶解度(g/100g 水)の表を参考にして、考えを述べなさい。

	15°C	30°C	60°C
NaCl	36	36	37
KCl	33	37	46
NH <sub>4</sub> Cl	35	41	55
NaHCO <sub>3</sub>	9	11	16
KHCO <sub>3</sub>	31	39	60
NH <sub>4</sub> (HCO <sub>3</sub> )	19	28	59

問 15

- (i) 下線部(13)のエ法による食塩の電気分解で、陽極で起きる反応と陰極で起きる反応を反応式で書きなさい。
- (ii) 食塩を電気分解しているエ法の模式図を書きなさい。