

塩化ナトリウムと濃硫酸による塩化水素の発生は、濃硫酸の不揮発性によって起こるとされている説明についての問題提起

—高校化学教科書に書かれ続けている説明への疑問—

東大寺学園中・高等学校 松川利行

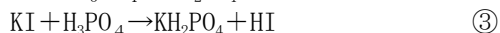
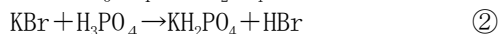
高校化学の教科書には、硫酸の性質の一つである不揮発性の説明のために、塩化ナトリウムに濃硫酸を加えると塩化水素ガスが発生する反応をとりあげている。この反応が起こる理由は、濃硫酸は酸性は弱い、不揮発性であることにより揮発性の塩化水素が追い出されることによって起こると説明されている。しかし、この理由については、種々の観点から疑問点が認められるので問題提起をする。

キーワード：濃硫酸 希硫酸 不揮発性 強酸性 解離定数 pK_a 平衡の移動

1 はじめに

塩の分解によって、酸や塩基が遊離する反応には二種類がある両方も平衡の移動で説明される。

一つは次の①, ②, ③式のような反応で

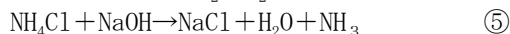
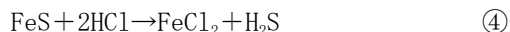


揮発性の酸の塩 + 不揮発性の酸



と一般化されるものである。リン酸は沸点が高く不揮発性の酸で、この反応が右に進むのは揮発性の酸が気体となって系外に出て行くからである。以後、この反応形態を「不揮発性の反応」と呼ぶ。

もう一つは④, ⑤式のような反応で

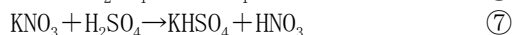
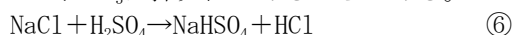


弱酸の塩 + 強酸 → 強酸の塩 + 弱酸

弱塩基の塩 + 強塩基 → 強塩基の塩 + 弱塩基

と一般化される。これは、塩の電離度は1であり、弱酸や弱塩基の電離平衡定数が、強酸、強塩基より小さいことによる平衡の移動によって起こると説明されている¹⁾。以後、この反応形態を「強酸(塩基)の反応」と呼ぶことにする。

ところで、教科書では次の⑥, ⑦式に示したような、塩化ナトリウムや硝酸カリウムと濃硫酸を反応させて、塩化水素や HNO_3 (分解して NO_2)を発生させる反応は、「不揮発性の反応」と分類されている²⁾。理由は、濃硫酸は沸点が 338°C と高く不揮発性で、 HCl や HNO_3 は揮発性であるからである。



さらに、この見解を確固たるものにしてしているのは、塩化ナトリウムは弱酸の塩ではなく強酸(HCl)と強塩基(NaOH)からできた塩であり、そして濃硫酸はほとんど電離していないので弱酸であるということから、「強酸(塩基)の反応」の例には該当し得ないという一般的な理解である²⁾。

そのため、濃硫酸の不揮発性は、濃硫酸のかかわる塩の分解反応において重要なファクターであるとして、高校の教科書のみならず、ポーリングの「一般化学」などの大学の教科書³⁾、中国の教

科書⁴⁾などにも相当以前からこのような分類で紹介されてきおり、そう信じている現場教師も多い。

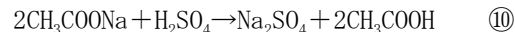
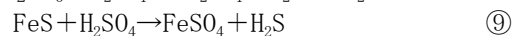
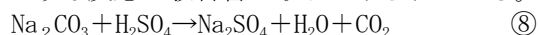
しかし、ポーリングですらそう思っていたくらいに、あまりにも常識的なこの見解は、いくつかの偶然が重なって事実誤認の上に成り立って信じ込まれてきた可能性がある。この反応は、むしろ「強酸(塩基)の反応」に分類されるべきではないかと考えられるので、試論としてここに問題提起をする。

尚、現行の高校教科書は、啓林館、数研出版、実教出版、三省堂のものを参考にしたが、各社の表現は若干の違いはあっても、内容(結論)についてはほぼ同じであるので、検討に当たっては本校で長年採用している啓林館の教科書を元にした。

確認実験について、各種無機試薬、濃硫酸、リン酸は市販の試薬1級あるいは特級のものをそのまま用いた。

2 希硫酸は強酸で濃硫酸は弱酸か

希硫酸の場合は強酸であるからという理由で、次のような反応が教科書に取り上げられている。



ここで示す H_2SO_4 は希硫酸である。⑨式は④式と全く同類である。

教科書では、高沸点(不揮発性)、吸湿(脱水)性、熱濃硫酸の酸化力については記述しているが、濃硫酸は水を含んでいないことなどの理由で、酸性の強さについては特に触れられていない。しかし、「濃硫酸を水で薄めて希硫酸にすると強い酸性を示す」という間接的表現で弱酸、もしくは酸性を示さないという見解になっている。そのため、上記反応で使用する場合の H_2SO_4 は、希硫酸とされている。

しかし、これらの反応は、濃硫酸で行った場合でも可能なのである。ただし、⑨式の場合、濃硫酸ではその酸化力で、一旦生成した H_2S がさらに酸化されてSが生じる。すなわち、濃硫酸を使うと別

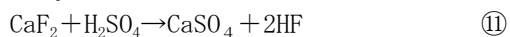
の反応が引き続き起こるので、 H_2S を捕集する目的では好ましくないだけである。

この反応は、生成物が気体なので、濃硫酸の〈不揮発性の反応〉で起こったとも考えられないことはないが、しかし、⑩式の反応は酢酸ナトリウムの三水和物で実験したところ、生成物は気体ではないので、外見からは反応したのかどうかの確認はできない。臭いを嗅ぐと酢酸臭が僅かにするので酢酸が遊離していることは分かる。この場合は〈不揮発性の反応〉とはいえないであろう。

濃硫酸を薄めていって希硫酸と濃硫酸の境界を見極めることは不可能であり、反応の機構が途中から徐々に本質的に変わっていくと考えるのも無理がある。濃硫酸も弱酸ではなく強酸と考え、〈強酸の反応〉であると考えたほうがスッキリする。

3 フッ化カルシウムから HF を得る反応になぜ濃硫酸か

さて、フッ化カルシウムと硫酸からフッ化水素を得る実験は、教科書では、濃硫酸を使用するとされている。



CaF_2 は弱酸HFの塩なので、反応の類型から言えば〈強酸の反応〉に該当し、希硫酸を使うべきはずだが、この反応にはなぜかわざわざ濃硫酸と書かれてある。そのため、この反応は濃硫酸を使うので〈不揮発性の反応〉で説明されている⁴⁾⁵⁾。

濃硫酸が強酸性を示さないというのが教科書の見解なので、そもそもこの反応は、〈強酸の反応〉では起こらない特殊な事例ということになるはずである。HFが揮発性の酸だから〈不揮発性の反応〉で起こるという理屈は一応は成り立つ。しかし教科書では、特殊な事例であるというのに、希硫酸を使わない理由については何ら記載が無い。

教科書の論理なら、弱酸の塩であるので強酸である希硫酸が第一選択であるはずのこの反応で、なぜ希硫酸を使わずに濃硫酸を指定しているのか、濃硫酸でなければならない必然性があるはずである。

ここで、考えついた理由は、HFは水によく溶ける気体であるということである。希硫酸で行うと発生したHFの気体はすぐに水に溶けてしまい、集気できないからではないだろうか。

この水溶性という観点で見直してみると、〈不揮発性の反応〉と分類されている⑥、⑦式の生成物HCl、 HNO_3 はどちらも水に極めて易溶な気体という点で一致する。

気体を得る目的では、生成物が水によく溶ける物質では水溶液である希硫酸は用いられないという理由が成り立つのではないか。

たとえば、実験室で NH_3 を得る場合、 NH_4Cl (固体)と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (固体)を混ぜて加熱して得る。 NH_4Cl 水溶液に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や NaOH 水溶液を混ぜれば〈強塩基の反応〉で弱塩基の NH_3 は遊離するが、 NH_3 は水に溶けて

気体としては捕集できない。この場合と同じではないか。この反応は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の〈不揮発性の反応〉で起こるとは説明していない。

4 NaCl と希硫酸の反応

HClの気体を得る目的の⑥式の反応も、濃硫酸を使うのは、希硫酸では水に溶けてしまい集気できないからという理由であるとする、反応自体は希硫酸でも生じているはずである。

それを確認するために、⑥式の反応で濃硫酸の代わりに希硫酸(3mol/L)を使用して実験した。HClの発生は、反応液面上に、 NH_3 をかざし NH_4Cl の白煙生成で確認した。希硫酸をNaClに加えただけではHClの発生は認められなかったが、反応溶液を加熱すると、予想通り、 NH_4Cl の白煙を認め、HClの発生が確認できた(図1)。



図1 希硫酸の反応

ただし、この方法は、希硫酸の〈強酸の反応〉により生じたHClが水に溶けていたものが、加熱によって出てきたのか、希硫酸でも不揮発性の酸であることは否定できないので、硫酸の〈不揮発性の反応〉で出てきたのか、どちらであるかの判断は、これだけではできない。

5 不揮発性の酸、リン酸との反応性の比較

硫酸は強酸性と不揮発性を併せ持つ物質であることが、硫酸のかかわる塩の分解反応のメカニズムを決める際の混乱の元である。

そこで、NaClからHClを発生させるとき、純粋に〈不揮発性の反応〉がどのようなものなのか見極めるため、不揮発性を併せ持つ弱酸であるリン酸を用いて、次のような実験で濃硫酸との反応の違いを比較した。

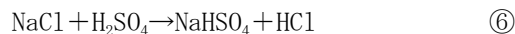
HClの発生の確認は、 NH_3 をかざし NH_4Cl の白煙発生で確認した。

NaClを6g程度、50mLのビーカー2個に入れ、一方には約10°Cのリン酸、もう一方には同温度の濃硫酸を20mL程度加えた。硫酸では直ちに泡立ちHCl



図2 NaClと濃硫酸の反応

が発生した(図2)。



反応中の溶液の温度上昇は2℃～3℃程度であった。

一方、リン酸の場合は加えただけ(10℃)では何も起こらない。バーナーで加熱していくと50℃程度で白煙の確認ができ始め、80℃程度で気泡が、140℃程度で濃い白煙が確認できた(図3)。リン酸の場合は加熱することによって①式の反応が起きていることが確認できた。



図3 NaClとリン酸の反応

硫酸の場合は、加熱せずとも激しく⑥式の反応が起こり、HClの発生が見られたのと比べると、反応性はとても弱い。

また、炭酸ナトリウム(無水)についても同様の比較を試みた。この場合、濃硫酸、リン酸とも、加熱せずとも混合後直ちに泡立ち、CO₂の発生

が十分に確認できた。反応熱のため濃硫酸では50℃程度、リン酸では10℃程度反応液の温度上昇が見られた(図4)。この反応は⑧、⑫式のように反応したと考えられる。

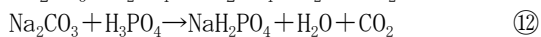
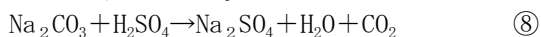


図4 Na₂CO₃と濃硫酸(左)とリン酸の反応

①式の場合、リン酸は塩酸より弱い中程度の酸であるため、反応メカニズムは純粋にリン酸の<不揮発性の反応>によって起こったと考えられる。この反応が起こるためには加熱が必要であることはメカニズム上、理にかなっている。

しかし、不思議なことに濃硫酸の場合は加熱の必要なく反応していることは注目できる。

一方、炭酸ナトリウムとの場合(⑧、⑫式)は、濃硫酸、リン酸とも加熱の必要なく直ちに反応する。この反応性の一致からは、どちらも<強酸の反応>の場合は加熱の必要は無いということが分かる。

もし、濃硫酸が弱い酸であるとしたら、<不揮発性の反応>として⑥式の反応を考えなければならず、そうだとすれば①式と同じく加熱が必要であり、かつリン酸と同程度の弱い反応のはずであろう。

6 濃硫酸の不揮発性が反応の原理と信じられるようになった理由

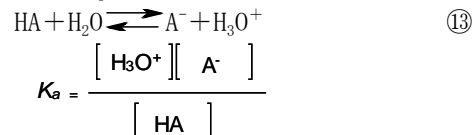
硫酸は不揮発性(高沸点)を有する強酸である。塩の分解反応においては、<不揮発性の反応>では

加熱が必要であり、<強酸の反応>と比べると圧倒的に穏やかである。

塩と硫酸の反応においては、希硫酸、濃硫酸を問わず同様に起こることが確認できた。これらの反応性の考察から、硫酸での反応は全て<強酸の反応>のために起こっていると考えられる。にもかかわらず、濃硫酸の<不揮発性の反応>という説明が教科書などにされてきたのはなぜだろうか。

最大の理由は、酸、塩基の定義にあると考えられる。

酸、塩基の定義にはアレニウスの定義、ブレンステッド・ローリーの定義、ルイスの定義の3種類がある。本来、硫酸の反応性を論ずるためには、拡大されたブレンステッド・ローリーの定義まで適用しなければ説明がつかないところを、アレニウスの定義で納めようとしたところにあったのではないかと推察する。アレニウスの定義による酸の強さは水溶液に限定されている。水と反応して電離した[H⁺]([H₃O⁺])の大小で決まる



K_aは酸の電離定数である。K_aの値が大きいほど強い酸である。⑬式を見て分かるようにこの定義では、水がなければ酸ではないのである。

濃硫酸はほぼ97%以上の純度の分子である。水がほとんど無い状態では電離できないので酸性は示さないという思い込みである。

アレニウスの定義しか知らなかった時代にはこれは仕方がなかたであろう。

前述したように、教科書には濃硫酸が酸性を示さないとか弱酸であるという直接の表現はないが、「濃硫酸よりも硫酸の濃度が低い希硫酸は、強い酸性を示し、銅や銀などを除く多くの金属を溶かし、水素を発生する。」と、暗に弱酸であることを匂わす表現になっている⁶⁾。しかも、初等中等教育では、後半にある「金属と反応して水素を発生する」というのは、酸の重要な反応と位置づけられている。

これを受けて、(図5)に一例を示すが、各社発行の図録には、濃硫酸が酸としては弱い作用しかないことを証明するために、必ずこの反応を利用して解説している

⁷⁾。そこには「濃硫酸は、ほとんど水を含まず、電離度が小さいため酸としての性質は弱い。希硫酸は電離度が大きい、強酸である。」



図5 図説の解説例

電離度が大きく、強酸である。Al, Zn, Feなどの金属と反応して激しく水素を発生する。」とのように、水素の発生量の激しさと酸の強弱が分かるかのような踏み込んだ説明がされている。このように、ほとんどの図説が同様の解説をしていることもあり、高校の現場においても多くの教師がこれを鵜呑みにして教えているのが現状であろう。したがって、初等中等教育において生徒たちは「濃硫酸は弱酸」と思い込んでしまっている。

上記の実験は単純なだけにインパクトはあるが証明実験として問題がある。

一つは、硫酸と希硫酸で、金属との反応で水素の発生速度が違うのは、濃硫酸の粘性の影響はないのかという点である。

粘性を合わせるためにグリセリンで薄めた希硫酸と濃硫酸で、マグネシウム片での反応を比べてみると、希硫酸でも濃硫酸同様、水素の発生はきわめて遅くなることが確かめられた(図6)。

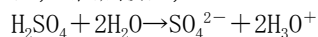


図6 Mgと硫酸の反応の粘性の影響 左から濃硫酸, グリセリンで粘性を持たせた希硫酸, 希硫酸の順

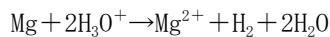
二点目は、金属との反応の、水素の発生量を目安にして、酸の強弱を測れるのかという根本的な疑問である。

非水環境にある濃硫酸と、水溶液の希硫酸とでは、金属との酸化還元反応のメカニズムが異なるだろう。

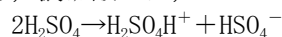
マグネシウムを例に考えて見ると、水溶液での反応では、希硫酸は、



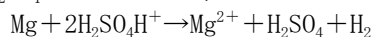
と電離する。ここで、金属と反応し酸化剤として働くのは H_3O^+ で、次の反応が起こり水素ガスが発生する。この段階がこの反応の律速段階になる。



一方、濃硫酸では、



と電離すると考えると、ここで酸化剤として働くのは $\text{H}_2\text{SO}_4\text{H}^+$ になるので、



と反応し H_2 が発生したものと推定される。酸化還元反応する相手は、水溶液では H_3O^+ が相手だが、濃硫酸の非水環境では $\text{H}_2\text{SO}_4\text{H}^+$ となり異なる反応になる。異なる反応の反応速度を比較して、酸の強弱の指標にするのはナンセンスではないかと考えられる。

水溶液に限定したアレニウスの定義による酸であれば、電離平衡定数が大きければ H^+ (正確には

H_3O^+)の濃度は高くなるので、金属との反応は激しくなるであろう。

中和反応に代表される酸と塩基が関係する反応は、電子対の受容体、供与体で定義されたルイスの定義では、固体液体気体を問わず一応理論的に統一され、説明できる。しかし、電子の授受を伴い酸化数に変化する酸化還元反応とは基本的に別種の反応である。水素の発生する反応は、 H_3O^+ と金属との酸化還元反応であって、酸と塩基の反応とは全く種類が異なるものである。よって、本当の酸性の強さの指標にはなり得ないであろう。

<強酸の反応>とされてこなかったもう一つの理由は、NaClは弱酸の塩ではなく強酸(塩酸)の塩であるからである。

アレニウスの定義による酸の強弱は、水に対する電離定数で示される K_a 値の大小で判断できる。しかし、強電解質である塩酸や硝酸、希硫酸(第1解離)などの K_a の値は大きすぎて測定が難しく、ほぼ同等とみなしていたのだろう。濃硫酸は電離しないので弱酸であるということ、NaClは強酸の塩であるという二つの観点の判断から、塩化ナトリウムと濃硫酸との反応のメカニズムは<強酸の反応>とは考えてこなかったのではないかと推測される。

7 <不揮発性の反応>として、平衡の移動原理から見た反応式の矛盾

最初に示した①、②、③式のリン酸の反応は純粋に<不揮発性の反応>である。

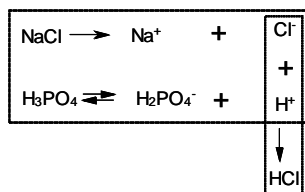


図7 ①式の平衡状態

①式を例に反応を分析してみる。

反応溶液では、図7の点線で囲んだ内容の平衡が成り立っている。ここで加熱すると、揮発性分子のHClは気体として

系外に去る。その結果、リン酸の平衡が右に移動し反応は進むと考えられる。したがって、反応後生じる塩はリン酸二水素ナトリウムである。

このように<不揮発性の反応>が成立するには、揮発性の物質の系外への追い出しが必須条件である。

では、次の濃硫酸の場合ではどうか。

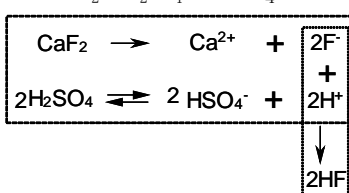
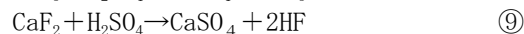
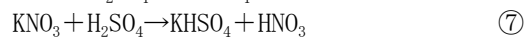
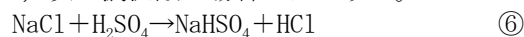


図8 硫酸の不揮発性の場合

⑥、⑦式は硫酸一水素塩だが、⑨式は正塩になっている。<不揮発性の反応>であれば、まず

HF が追い出されたことによって起こる硫酸の平衡の右への移動という理屈上、図 8 のように硫酸一水素塩でなければならないはずである。

この矛盾の解決には、濃硫酸は弱酸ではなく、図 9 に示したように<強酸の反応>として働いていると考えざるを得ないであろう。

<強酸の反応>の場合、平衡の移動は図 9 の点線で囲んだような平衡が溶液中で起こる。ここでは、フッ化水素は硫酸の第二解離よりも弱い解離度ゆえ硫酸は第 2 解離まで電離する。この平衡の移動は反応系内で起こるので加熱の必要はない。

では、⑥、⑦式は硫酸一水素塩なので、むしろ、こちらは<不揮発性の反応>の理屈に合うのではないかと考えるかもしれないが、次節で述べるように、硝酸や塩酸の解離定数が、硫酸の第一解離定数と第二解離定数の間にあれば、電離平衡から見ても<強酸の反応>とみなしても、理論上から矛盾はないのである。

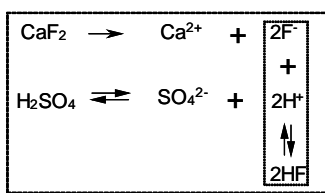


図 9 硫酸の強酸性の場合

8 電離平衡からの検討 硫酸は強酸であること

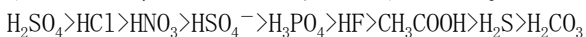
⑬式で示したように、水溶液中での酸の強さを見る指標には、酸の電離定数 K_a あるいは $pK_a (= -\log_{10} K_a)$ が用いられる。各酸の値を表 1 に示す。

表 1 水溶液中での解離定数⁸⁾

酸	溶媒：水	pK_a
H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + HSO ₄ ⁻	—
	HSO ₄ ⁻ + H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + SO ₄ ²⁻	1.99
HF	HF + H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + F ⁻	3.17
HCl	HCl + H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + Cl ⁻	-8*
HNO ₃	HNO ₃ + H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + NO ₃ ⁻	-1.8*
H ₂ S	H ₂ S + H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + HS ⁻	7.2
	HS ⁻ + H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + S ²⁻	13.9
H ₂ CO ₃	H ₂ CO ₃ + H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + HCO ₃ ⁻	6.35
	HCO ₃ ⁻ + H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + CO ₃ ²⁻	10.33
H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄ + H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + H ₂ PO ₄ ⁻	2.15
	H ₂ PO ₄ ⁻ + H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + HPO ₄ ²⁻	7.20
	HPO ₄ ²⁻ + H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + PO ₄ ³⁻	12.35
CH ₃ COOH	CH ₃ COOH + H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + CH ₃ COO ⁻	4.56

HNO₃のみ活量, 他は濃度 *推定値

上記の表 1 で“測定されない”硫酸の第一電離が HCl の推定値-8 より小さい、即ち強酸であるとするならば、その序列は次のようになる。



したがって、HCl や HNO₃ は、硫酸の第一解離 (H₂SO₄ → H⁺ + HSO₄⁻) よりも弱く、硫酸の第二解離よりは強い酸となる。

そうすると⑥～⑩式で生じる塩は、NaCl では NaHSO₄、KNO₃ では KHSO₄ であり、H₂CO₃、CH₃COOH、

H₂S、HF は硫酸の第二解離よりも弱い酸であるから Na₂SO₄、FeSO₄、CaSO₄ の正塩になっていると考えると、すっきり説明がつくわけである。

問題は、硫酸の第一解離の pK_a はどの程度なのかということである。

水を溶媒とした場合の硫酸の第一解離の平衡は右に極端に偏っているため測定できないが、有機溶媒で行った解離定数は既知であり表 2 に示す。

表 2 各種溶媒中の解離定数 pK_a 値⁸⁾

溶媒	酢酸	AN	ピリジン	DMF
HCl	8.6	8.9	5.7	3.4
HBr	6.1~6.7	5.5	4.4	1.8
HI			3.4	
HNO ₃	9.4	8.9	4.1	
H ₂ SO ₄ (pK_1)	7.2	7.2		4.3
(pK_2)		25.9		

AN: アセトニトリル DMF: N,N-ジメチルホルムアミド

溶媒が酢酸や AN の場合、硫酸の第一解離定数は 7.2 であるのに対して、HCl では、それぞれ 8.6、8.9 と高く、硫酸の方が強酸として働いていることが分かる。また、硝酸と硫酸の比較からは、硫酸のほうが強い酸として働いていることを示している。

吉野諭吉も溶媒が酢酸の例を取り上げ、酸としての強さの順は明らかに H₂SO₄ > HCl > HNO₃ であると述べている⁹⁾。

硝酸と硫酸の酸性の強さについては、ベンゼンのニトロ化反応において硝酸と硫酸の混酸を用いるが、そのとき、

HNO₃ + H₂SO₄ → HNO₃H⁺ + HSO₄⁻ → NO₂⁺ + H₂O + HSO₄⁻ の反応が起こるといわれていることも一致する。以上より、⑦式も<強酸の反応>である可能性を強く示唆している。ただし、DMF での反応については、HCl のほうが若干強い酸として働いたことを示しているように、溶媒(プロトンの受容体の塩基)によって傾向は似ているが値は違う。ブレンステッド・ローリーの定義でのプロトンのやり取りは、受容体の条件によって決まることだから、受容体が変われば多少の順序の入れ違いはあってもおかしくはないだろう。

表 1、2 のデータのように、共通した塩基に対する解離定数の比較ではその塩基に対する酸の強弱の序列は分かるだろうが、対応する塩基によっては変わるものであるため、絶対的なものではないことには留意が必要であろう。本当にどちらが強い酸であるかどうかを比べる場合には、上記の硝酸と硫酸のように、直接測定しないと分からない。そこで重要なのは反応条件である。

<強酸の反応>の場合は、反応原理より、解離平衡の移動で決まるので、基本的には加熱は必要がない。<不揮発性の反応>の場合は、平衡の移動を起こすためには揮発性の分子を反応系外に追い出さなければならないので加熱が必要である。この

反応条件の違いは反応の種類決定に重要な決め手になるであろう。

この基準に照らし合わせて矛盾がある反応の場合は、CaF₂からHFを発生させるとき、HFの溶解性のため希硫酸ではなく濃硫酸を用いなければならない場合のように、何らかの個別的事情が絡みあっていると考えるべきである。

たとえば、〈不揮発性の反応〉の例に教科書で採り上げられているKNO₃と濃硫酸との反応(⑦式)であるが、硝酸は硫酸より弱い酸であるはずなのに、この場合はNaClの場合と違い加熱が必要である²⁾と書いてある。一見、〈不揮発性の反応〉を支持しているように思える。しかし、問題点はないだろうか。これも、HNO₃は溶媒の濃硫酸によく溶けるからではないかと考え、次のような実験をして確かめた。

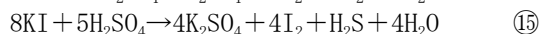
10℃の濃硝酸 10mLに同量の濃硫酸を徐々に加えて混合溶液にすると、温度は希釈熱により30℃程度上昇し、HNO₃と思われる白煙が少し認められる。しかし、この混合液を元の10℃程度に冷却すると白煙は認められなくなる。硝酸は濃硫酸によく溶けるのである。

また、KNO₃を約5gとり、10℃の濃硫酸10mLを加えると溶液の温度は10℃程度上昇し、白煙が観察される。白煙の濃さはほぼ上記の混酸の場合と同程度である。この反応溶液を10℃まで冷やすと、この場合も、混酸の場合と同様にほとんど白煙は認められなくなった。

10℃に冷やした硝酸カリウム反応溶液と混酸溶液の温度を上げていくと、白煙の量は徐々に増加した。

以上の結果は、〈強酸の反応〉で生じた揮発性のHNO₃は溶液中に溶けているので、それを取り出す段階に加熱が必要であると考えれば合理的である。

ハロゲン化物については、検討してきたように、教科書ではCaF₂とNaClの例だけが採り上げられているが、KBr、KIについて濃硫酸との反応は面白い⁴⁾ (⑭、⑮式)。



どちらもNaClの場合と同様、加熱しなくても発熱して激しく反応する(図10)。しかし、生成し

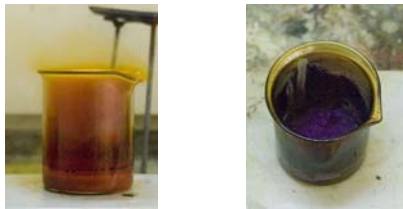


図10 濃硫酸とKBr(左)、KIとの反応

てくるものはHBr、HIではなくBr₂、I₂の単体である。これは、FeSと濃硫酸の場合がそうであったように、いったん生じたHBr、HIがさらに硫酸によって酸化されたものと考えられる。これらの反応は、表2に示した解離平衡定数の値から、HBr、HIのほうがH₂SO₄よりやや強い酸であることを示している。し

かし、これらの反応は引き続き起こる激しい酸化反応との複合反応であるので、反応のメカニズムを解析する上では断定的なことはいえないが、加熱しないで反応することやNaClとの類似性から、直接の解離平衡ではH₂SO₄が酸として勝っている、基本的には〈強酸の反応〉であると考えられる。

9 まとめ

濃硫酸は水をほとんど含まないので電離せず弱酸であるという立場から、塩化ナトリウムに濃硫酸を反応させると塩化水素が発生する反応は、教科書では〈不揮発性による反応〉と説明されてきた。

これは、濃硫酸が不揮発性の性質を併せ持っているので、反応溶液中に溶けこんだ揮発性の生成物を加熱して単に追い出しているだけのものを〈不揮発性の反応〉と勘違いしたものであろう。

なぜこのような勘違いに気付かなかったのか。問題は、酸の強弱を水溶液中での電離定数で決めるアレニウスの定義を全面的に適用し「濃硫酸は弱酸」としていることである。現在は、酸と塩基の反応は水溶液だけではなく、有機溶媒中、固体、気体の反応にも対応できるように、ブレンステッド・ローリー、あるいはルイスの定義まで拡大して論じるのが一般的である。硫酸が強い酸であることは、大学の専門家レベルでは現在では周知の事実である。教科書では、それを承知しながらも、指導要領のしぼりなどのために、アルケミストの時代と思しき濃硫酸の反応についての経験則を綿々と引き継いでいるのだろうか。

数社の教科書出版社では、筆者の指摘により、学習参考書のレベルでは、すでに記述の変更をしているところも出てきており、教科書も誤解を与えぬよう記述の微修正が検討されていると聞く。

教育の現場で、硫酸の反応性について正しい理解をさせるために、新しい酸塩基の概念も取り入れた解説に一新されるべき時期かと考える。

参考文献

- 1) 高等学校化学I改訂版, 啓林館, 2006, p101.
改訂版高等学校化学I, 数研出版, 2007, p99.
化学I新改訂, 実教出版, 2008, p115.
- 2) 高等学校化学I改訂版, 啓林館, 2006, p156.
改訂版高等学校化学I, 数研出版, 2007, p171.
化学I新改訂, 実教出版, 2008, p115, p167.
- 3) ポーリング, 一般化学(上), 岩波書店, 1974, p 279
津田栄, 基礎無機化学(新版, 1960, p 81.
- 4) 普通无机化学, 北京大学出版社, 1994, p 51.
- 5) 石川正明, 理系の化学(上), 第2版, 駿台文庫, 1985, p158.
- 6) 高等学校化学I, 三省堂, 2006, p126
- 7) 図説化学, 東京書籍, 2008, p103.
新課程化学図録, 数研出版, 2003, p116.
最新図説化学, 第一学習社, 2009, p135.
新訂化学図表, 浜島書店, 2005, p111.
- 8) 化学便覧基礎編II, 改訂3版, 日本化学会編, 丸善, 1984.
- 9) 吉野論吉, 酸・塩基とはなにか, 共立出版, 1989, p83.

