

## 問題 16. トルコの温泉と硫黄の化学

トルコは約 1300 の温泉がアナトリア半島にあり、世界の中でも熱源に恵まれている 7 ヶ国の一つである。アンカラ、ブルサ、バルケシル、ヤロヴァ、エルズルム、シヴァス、アフィオンといった多くの都市に温泉宿がある。なかでも、アフィオンはエーゲ海地方にあり、トルコで最も温泉で有名な都市である。アフィオンの温泉水は 42 もの異なるミネラルと、多くの微量元素を含んでいる。最も濃く含まれる成分は硫黄、カルシウムイオン、塩化物イオン、ナトリウムイオン、炭酸イオンである。これらのミネラルの中で硫黄は、“天然の美のミネラル”として重要である。なぜなら、人体内で硫黄はコラーゲンの合成に必要であり、コラーゲンはヒトの肌をハリがあり、美しく、若く維持する効果があるためである。さらに、硫黄は、皮膚炎、湿疹、フケ、イボといった皮膚の病気の症状を緩和する。関節炎の患者は硫黄の温泉に入ると、痛みが和らぐことがあることも知られている。また、硫黄を含んだミネラルウォーターはコレステロールや血圧を低下させることも、示されている。そのため、硫黄の化学は重要なテーマである。この問題で様々な反応や化合物を学ぶことによって、皆さんも硫黄の化学に触れることができるだろう。



温泉

硫黄は地中から採取される元素である。多くの同素体を持ち、その化学は複雑であるが、最もよく見られる同素体は縮んだ環状分子の  $S_8$ (斜方硫黄、 $\alpha$ -硫黄)である。

**16.1**  $S_8$ の分子の形を図示せよ。また、分子面に平行な鏡映面を持つか答えよ。

$S_8$ を酸素下で燃焼させると、化合物 **A** が得られる。化合物 **A** を触媒的にさらに酸化すると化合物 **B** が得られる。**A** と **B** を水と反応(加水分解)させるとそれぞれ、**C** と **D** が得られる。化合物 **D** はオキソ酸の一種で、世界的に化学工業の中心的な物質である。

**16.2.** 化合物 **A—D** の化学式を書け。

**16.3.** それぞれの化合物の構造を図示し、分子の形(訳注：折れ線形など)を答えよ。

**16.4.** **C** と **D** の硫黄原子の酸化数を答えよ。

**16.5.** **A—D** の合成の化学反応式を書け。

化合物 **A** はアルカリ金属の硫化物か  $CaS$  のようなアルカリ土類金属の硫化物を過剰の空気下で加熱することによっても得られる。

**16.6.** **A** を  $CaS$  から得る化学反応式を書け。

**D** と **B** の反応によって、スルホン化に用いられる基本的な化学物質である高密度の腐食性液体化合物 **E** が生産される。

**16.7.** **D** から **E** を合成する化学反応式を書け。

**16.8.** **E** の分子式を書け。また、分子の形を図示せよ。

**16.9.** **E** 中の硫黄原子の酸化数を答えよ。

$S_8$ と化学量論量の塩素ガスを反応させると、化合物 **F** が得られ、さらに過剰の塩素と反応させると、**G** が得られる。**G** は硫黄染料の合成や合成ゴムの前駆体として用いられる。**G** と **B** を反応させると化合物 **H** と **A** が得られる。**H** は、有機合成において塩素化剤として用いられる有毒な化合物である。

**16.10.** **F, G, H** について、分子式を書け。また、分子の形を図示せよ。

**16.11.** **F, G, H** の合成の化学反応式をそれぞれ書け。

天然に産出する硫黄の鉱石で最も一般的なものの一つはパイライト( $\text{FeS}_2$ 、二硫化鉄(II))である。これは、色が黄銅色で、多くの人が金の鉱石だと勘違いするために、「愚者の黄金」と呼ばれる。パイライトを塩酸と反応させると、無色で可燃性の水によく溶ける腐卵臭を持ったガスである化合物 **I** が生成する。化合物 **I** はスパの用途で温泉水に溶かされている。というのも、温泉の療養効果は硫黄濃度に直接関係があることが報告されているからである。化合物 **I** は空気よりも若干重く、酢酸鉛(II)と化合物 **I** から化合物 **J** ができる反応を利用して、酢酸鉛(II)試験紙によって検出される。加えて、化合物 **I** を酸化すると、化合物 **A** を与える。

**16.12.** 化合物**I**と**J**の分子式を書け。

**16.13.** 化合物**I**の分子の形を図示し、形の名前を答えよ。

**16.14.** 化合物**I**と**J**の合成の化学反応式を書け。

硫黄のオキシ酸とは、硫黄、酸素、水素原子を含んだ化合物である。硫黄にはいくつものオキシ酸がある。一つはチオ硫酸で、 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の分子式を持ち、亜硫酸イオンと **I** を反応させることで得られる。一方、酸性溶液中で  $\text{MnO}_2$ によって亜硫酸の酸化を制御するとジチオン酸  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ と呼ばれる別のオキシ酸が得られる。

**16.15.**  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ と $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ の合成の化学反応式を書け。

**16.16.**  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ と $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ の分子の形を図示せよ。

一方、チオ硫酸イオン( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )は  $\text{Ag}^+$ イオンと容易に錯体を形成するため、写真フィルムを露光した後、残存した未反応の  $\text{AgBr}$  を取り除くのに用いられる。チオ硫酸ナトリウムと  $\text{AgBr}$  の反応によって、配位数が 2 の配位化合物のナトリウム塩が生成する。

**16.17.**  $\text{AgBr}$  と  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の反応の化学反応式を書け。

**16.18.** 得られた配位錯体の構造を、立体化学（訳注：配位する原子を含む）を明示して図示せよ。

**16.19.** 配位化合物(訳注：16.17 の反応によって得られたもの)の銀イオンの電子配置を書け。(訳注： $[\text{Ar}]4s^23d^1$ のように書け)

温泉水中の  $\text{H}_2\text{S}$  の定量は療養に温泉を用いるためには大切になる。定量にはヨウ素滴定が用いられる。ある実験では、500 mL の試料を温泉水から採取し、試料に窒素を送り込んで、試料中の  $\text{H}_2\text{S}$  をすべて 50 mL の 0.010 M NaOH 水溶液に閉鎖系の環境で、吸収させた。溶液の pH を 6.0 に調整したのち、1.25 mL の 0.0030 M の  $\text{I}_2$  溶液と 1.0 g の KI を溶液に加え、暗所でパラフィルム(訳注：パラフィルムによって、外気からはほぼ遮断される)を巻いて 15 分放置した。この溶液に 1.0 mL の 20 mg/mL のデンプン溶液を加えたのち、0.0500 M の  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  水溶液を終点まで加えると、加えた体積は 95.62 mL であった。

**16.20.** 上に示した反応すべてについて、化学反応式を書け。

**16.21.** 温泉水中の  $\text{H}_2\text{S}$  の濃度を ppm 単位で計算せよ。ただし、結果に影響する他の化学種は試料中にはないものとし、試料中の  $\text{H}_2\text{S}$  は全て NaOH 溶液に吸収されたものとする。