

# 簡易アンモニアソーダ法で得られた白色粉末の分析

6年B組 二見 悠輝

指導教員 松浦 紀之

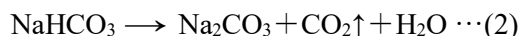
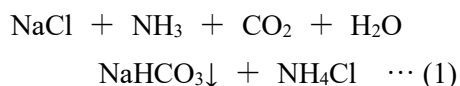
## 1. 概要

実験室でも実施可能な簡易型のアンモニアソーダ法により、炭酸水素ナトリウムの合成を試みた。得られた白色粉末はアンモニアの臭いがし、水に対する溶解度は大きかった。白色粉末の一部を水に溶解させ、塩酸で滴定したときの滴定曲線は、市販の炭酸水素ナトリウムのものと異なっており、わずかに二段階に見える曲線となった。これらのことから、簡易型アンモニアソーダ法では、純粋な炭酸水素ナトリウムが得られないことが分かった。

キーワード アンモニアソーダ法 炭酸水素ナトリウム カルバミン酸アンモニウム

## 2. はじめに

ガラスやセッケンの原料になる炭酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  は、工業的にはアンモニアソーダ法（ソルベール法）により得られることを化学の授業で学んだ（図1）<sup>1)</sup>。この方法では、アンモニア  $\text{NH}_3$  を吸収させた食塩水にソルベール塔で炭酸ガスを吸収させて炭酸水素ナトリウム（重曹） $\text{NaHCO}_3$  を析出させる。これをろ過して  $200^\circ\text{C}$  で焼成して炭酸ナトリウム（ソーダ灰） $\text{Na}_2\text{CO}_3$  とするものである。



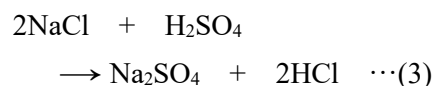
調べてみると、実験室でも実施可能な簡易アンモニアソーダ法についての報告<sup>2-9)</sup>があったので、実際に実験を行った。すると、式(1)に相当する操作で得られた白色粉末からアンモニア臭がした。これは炭酸水素ナトリウム  $\text{NaHCO}_3$  ではなさそう。疑問を解決したいと思い、研究

を行った。

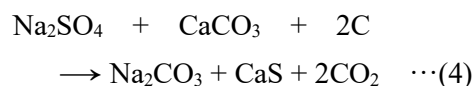
## 3. 炭酸ナトリウム製造の歴史<sup>10)</sup>

19世紀までは植物灰や海藻灰を用いて、炭酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を取り出していた。炭酸ナトリウムの工業的製法として、18世紀末に開発されたのがルブラン法である。これは海水からとった塩化ナトリウム  $\text{NaCl}$  から炭酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を作り出す方法だ。

まず、硫酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を生成させ、硫酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  と炭酸カルシウム  $\text{CaCO}_3$ 、炭素（石炭） $\text{C}$  とを反応させることによって、炭酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を生成させる。

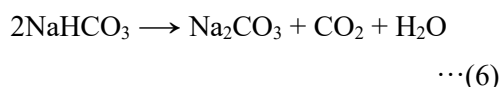
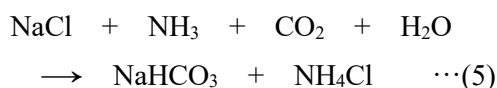


生成した炭酸ナトリウムは水に溶けるため、ろ過して脱水することで固体の炭酸ナトリウムを得ることができる。



しかし、この段階で水に溶けにくい硫化カルシウム  $\text{CaS}$  が生成する。これは使い道がない。また、硫酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を生成する過程で、塩化水素  $\text{HCl}$  が大気中に放出され、環境汚染が問題となる。つまり、ルブラン法は経済的、環境にもあまり良い方法ではなかった。

そこで、ベルギーのソルベールがアンモニア  $\text{NH}_3$  を用いて塩化ナトリウム  $\text{NaCl}$  と炭酸カルシウム  $\text{CaCO}_3$  を熱分解して得られた二酸化炭素  $\text{CO}_2$  から炭酸水素ナトリウム  $\text{NaHCO}_3$  を作り出し、この炭酸水素ナトリウム  $\text{NaHCO}_3$  を熱分解して、炭酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を生成するアンモニアソーダ法を開発した。



このアンモニアソーダ法で生成する二酸化炭素  $\text{CO}_2$  や塩化アンモニウム  $\text{NH}_4\text{Cl}$  は再利用することができるので、ルブラン法よりも経済的で環境に優しい方法となっている

#### 4. 実験

実験で用いた試薬は、市販のものをそのまま用いた。カルバミン酸アンモニウムは、東京化成工業から購入してすぐの試薬を用い、保存は冷蔵庫内で行った。

pH メーターは HORIBA B-711 および SAGAPH201 を用いた。

##### (1) 簡易アンモニアソーダ法による炭酸水素ナトリウムの合成

簡易アンモニアソーダ法は文献の方法を参考にした<sup>11)</sup>。ポリ袋（日本サニパッ

ク、ポリプロピレン製 260 mm×380 mm, 厚さ 0.030 mm) の上部の口の一部を残してテープで封をした。このポリ袋に飽和塩化ナトリウム水溶液 15 mL と 28%アンモニア水 12 mL を入れ、二酸化炭素（ケニス実験用ボンベ）を注入した。ポリ袋が注入した  $\text{CO}_2$  で十分に膨らんだらポリ袋を閉じ、室温 (22°C) で激しく振り混ぜた。袋はしぼんでいき溶液は暖かくなり、ポリ袋内の溶液は白濁していた。1日後、ポリ袋の中に生じた白色の沈殿物を吸引ろ過し（ろ紙はアドバンテック No.2), 少量の冷水で洗浄した。ろ過した白色粉末は、自然乾燥させた (図 2)。収量 2.78 g

ポリ袋に飽和塩化ナトリウム水溶液、アンモニア水、二酸化炭素を入れて激しく振り混ぜる操作を、低温(氷水中, 0°C)、高温(水浴中, 35°C)でも行った。収量：低温(0°C) 1.39 g, 高温(35°C) 2.00 g

##### (2) 得られた白色沈殿の滴定曲線

白色粉末を 0.200 g を 20 mL の蒸留水に溶かして、0.100 mol/L の塩酸で滴定を行い、滴定曲線を作成した。滴定実験で用いた 0.100 mol/L の塩酸は、0.0500 mol/L のシュウ酸標準溶液（一次標準）より 0.100 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液（二次標準）を標定し、この溶液を用いて 0.100 mol/L の塩酸の力価  $f$  を求めた。

#### 5. 結果と考察

室温 (22°C) で反応させることで得られた白色粉末（乾燥させた状態）はアンモニア臭がして、純水によく溶けた。この白色粉末が  $\text{NaHCO}_3$  かどうかを確かめるために、中和滴定を行い、得られた滴

定曲線を比較することにした。白色粉末 0.200 g を純水 20.0 mL に溶かして、0.100 mol/L の塩酸で滴定したときの滴定曲線は、市販の  $\text{NaHCO}_3$  のものと大きく異なっており、白色粉末の滴定曲線はわずかに二段階にみえた (図 3 (b))。これより、得られた粉末は、純粋な  $\text{NaHCO}_3$  ではないと考えた。

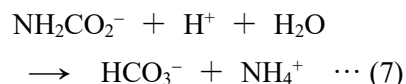
比較のために、実験 3. 1 のポリ袋に飽和塩化ナトリウム水溶液、アンモニア水、二酸化炭素を入れて激しく振り混ぜる操作について、低温 (氷水中,  $0^\circ\text{C}$ )、高温 (水浴中,  $35^\circ\text{C}$ ) で実験したところ、室温と同様に白色沈殿が生成した。これらをろ過して乾燥させた白色粉末の滴定曲線の形は、室温のときに得られた曲線とよく似ていたが、中和点までの塩酸の滴下量がわずかに異なっていた (図 3 (a)(c))。

一方、これら白色粉末 (低温, 室温, 高温) の滴定曲線は、二段階の滴定曲線をもつカルバミン酸アンモニウム  $\text{NH}_3\text{NH}_2\text{CO}_2$  と似ていた (図 3 (e))。

$\text{NH}_3$  水中に  $\text{CO}_2$  を通じたとき、最初に生成する物質がカルバミン酸アンモニウム  $\text{NH}_3\text{NH}_2\text{CO}_2$  であることが既に知られている<sup>12-13)</sup>。

白色粉末の一部を少量の冷水 ( $5^\circ\text{C}$ ) に溶かして 1.0 mol/L の塩化カルシウム  $\text{CaCl}_2$  水溶液を 0.50 mL 加えたところ、僅かに白色沈殿が生じた。これを  $40^\circ\text{C}$  の水浴中で温めると、白色沈殿の量が増加した。これをさらに冷却しても、白色沈殿の量は、見た目には変化しなかった (図 4, 表 1)。一方、市販の  $\text{NaHCO}_3$  について同様の操作を行ったところ、異なる挙

動を示した。市販の  $\text{NH}_3\text{NH}_2\text{CO}_2$  を冷水に溶かして塩化カルシウム水溶液を加えたところ、沈殿はほとんど生じなかった。しかし、これを水浴中、 $40^\circ\text{C}$  で加熱すると、多量の白色沈殿が生じた。調べてみると、文献<sup>14-15)</sup>にカルバミン酸アンモニウムは熱分解するという記述があった。



さらに、白色粉末の水溶液の炎色反応では、黄色の炎が観測されたことから、Na が含まれていることが分かった (図 5)。

これらの結果から、白色粉末は炭酸水素ナトリウム  $\text{NaHCO}_3$  とカルバミン酸アンモニウム  $\text{NH}_3\text{NH}_2\text{CO}_2$  の混合物 (または複塩)、さらに  $\text{NaNH}_2\text{CO}_2$  や  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  も含まれている可能性がある。

純水なカルバミン酸アンモニウム  $\text{NH}_3\text{NH}_2\text{CO}_2$  に比べ、中和滴定操作での塩酸の滴下量が少なかった。これは、白色粉末に水和水 (結晶水) が含まれていたため、また、塩基以外の成分、例えば塩化ナトリウム  $\text{NaCl}$  が共沈によって混入した可能性からも説明できるが、十分な証拠が得られなかった (塩化ナトリウムの溶解度は、他の塩と比べて比較的小さい) (表 2)。

白色粉末の再結晶による、生成物の精製を試みたが成功しなかった。これは、生成物の一つ、カルバミン酸アンモニウムの水に対する不安定性によるものと考えた。

## 6. まとめ・今後の展望

実験室でも実施可能な簡易アンモニア

ソーダ法についての報告は多数報告されている。文献の方法を参考に飽和食塩水、アンモニア水、二酸化炭素（気体ボンベ）を用いて実験を行うと、得られた白色粉末は純粋な炭酸水素ナトリウム  $\text{NaHCO}_3$  ではないことが分かった。

得られた白色粉末の中和滴定による滴定曲線の形や加えた塩酸の滴下量、水に対する溶解度、水溶液にして加熱したとき変化や炎色反応の結果より、白色粉末は炭酸水素ナトリウム  $\text{NaHCO}_3$  とカルバミン酸アンモニウム  $\text{NH}_3\text{NH}_2\text{CO}_2$  の混合物（または複塩）、さらに  $\text{NaNH}_2\text{CO}_2$  や  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  も含まれている可能性がある。

今後は、様々な条件で合成した白色粉末中に含まれる陽イオンや陰イオンの定量分析（比色法、滴定操作による分析、ICP発光分析やイオンクロマトグラフィーによる装置を用いた分析）や熱分析（TG-DTA）を行うことで、生成物の組成を決定させたい。

#### 参考文献・注釈

- 1) 齋藤烈, 藤島昭編, 化学改訂版, 啓林館, 2018, p.271.
- 2) 日本化学会近畿支部, もっと化学を楽しくする 5 分間, 化学同人, 2003, pp.26-30.
- 3) 盛口襄, 高田博史, いきいき化学アイデア実験, 新生出版, 1990, p.83.
- 4) 貝谷康治, 授業に役立ち理解を深める実験と教材, 東京都理化教育研究会化学専門委員会, 2006, pp.45-46.
- 5) 西川友成, 化学教育 1974, 22, 313.
- 6) 加藤道夫, 化学と教育, 1989, 37, 634.
- 7) A. W. Hooton, J. Chem. Edu. 1929, 6, 437.
- 8) S. S. Parmar, J. Chem. Edu. 1981, 58, 1035.
- 9) 岡田安司, 平成10年度東レ理科教育賞受賞作品集, pp.22-25.
- 10) 安藤淳平, 佐治孝, 無機工業化学第4版, 東京化学同人, 1995, pp.93-95.
- 11) 水間武彦, 化学と教育 2014, 62, 128.
- 12) 西川友成, 化学と教育, 1990, 38, 696.
- 13) 西川友成, わかる化学の教育, 自費出版, 1986, p.125-128.
- 14) 日本化学会編, 実験化学講座9無機化合物の合成と精製, 丸善, 1958, pp.136-137.
- 15) カルバミン酸アンモニウム  $\text{NH}_4\text{NH}_2\text{CO}_2$ : 式量 78.07。乾いた空気中では安定。湿った空気中ではアンモニアを放出して炭酸水素アンモニウムに変わる。
- 16) 日本化学会編, 改訂5版化学便覧基礎編I, 丸善, 2004.

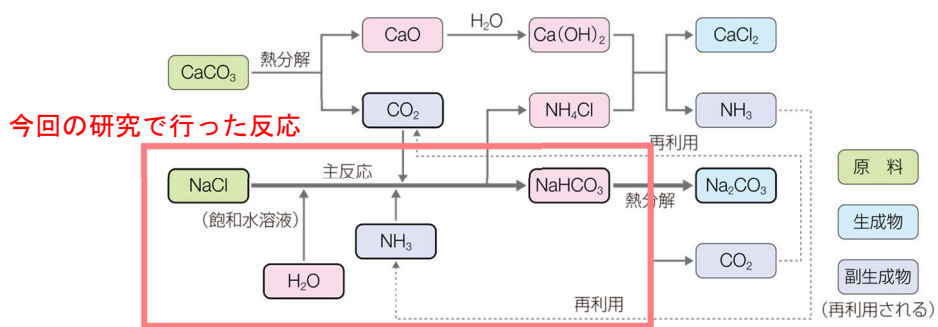


図1. アンモニアソーダ法の反応図と今回の研究で行った反応



図2. 簡易アンモニアソーダ法による炭酸水素ナトリウムの合成実験

(a) 二酸化炭素の注入, (b) よく振り混ぜる (22°C), (c) 生じた白色沈殿, (d) 吸引る過

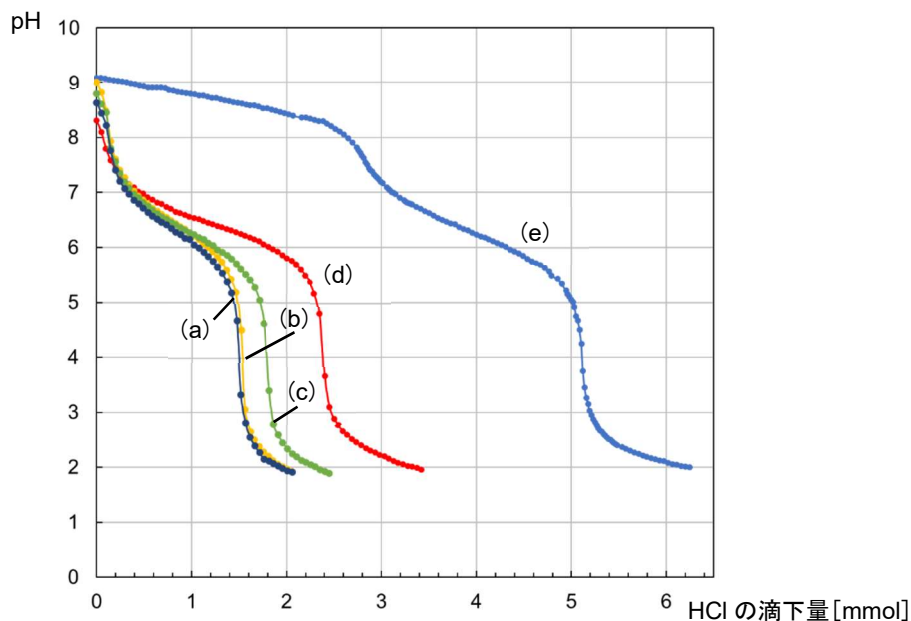
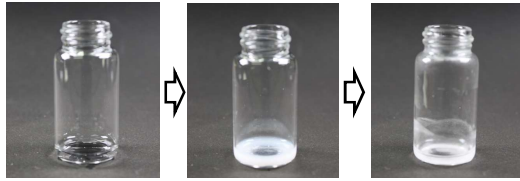


図3. 各物質 0.200 g を 20 mL の純水に溶かして塩酸で滴定したときの滴定曲線

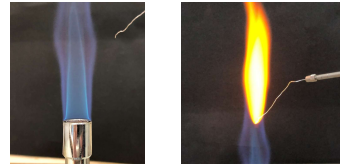
(a) 白色粉末 (0°C) ●, (b) 白色粉末 (22°C) ●, (c) 白色粉末 (35°C) ●, (d) 炭酸水素ナトリウム (市販) ●, (e) カルバミン酸アンモニウム (市販) ●

横軸の HCl の滴下量は、用いた 0.100 mol/L の塩酸の力価  $f$  が異なったため、物質質量に変換した。滴定実験は複数回行い、再現性があった。



①冷水に溶かす ②CaCl<sub>2</sub>aq 添加 ③加熱(40°C水浴)

図4. 得られた白色粉末の反応



炎色反応

図5. 白色粉末を水に溶かした溶液の炎色反応(白金線で黄色炎が観察されたことよりナトリウムが入っていることが分かる)

表1. 得られた白色粉末, 市販の NaHCO<sub>3</sub> および NH<sub>3</sub>NHCO<sub>2</sub> の反応

①→②→③の順に操作した

操作 \ 物質	得られた白色粉末	市販の NaHCO <sub>3</sub>	市販の NH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>
① 冷水に溶かす	溶けた	溶けた	溶けた
② 次に CaCl <sub>2</sub> aq を添加	白色沈殿(少)	白色沈殿(多) CaCO <sub>3</sub>	白色沈殿(少)
③ 最後に加熱(40°C水浴)	白色沈殿の量は増えた	変化なし	白色沈殿の量は増えた

表2. 各種塩の水に対する溶解度(100 gの水に溶解する無水塩の質量[g])<sup>16)</sup>

物質	化学式	0°C	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
塩化アンモニウム	NH <sub>4</sub> Cl	29.4	37.2	45.8	55.2	65.6	77.3
塩化カルシウム	CaCl <sub>2</sub>	59.5	74.5	114.6	137.0	146.9	159.1
塩化ナトリウム	NaCl	35.6	35.8	36.3	37.1	38.0	39.3
水酸化ナトリウム	NaOH	83.5	109.2	128.8	174.0	313.2	—
炭酸水素ナトリウム	NaHCO <sub>3</sub>	6.9	9.6	12.7	16.4	—	23.6
炭酸水素アンモニウム	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	11.9	21.7	36.6	59.2	109.2	354.5
炭酸ナトリウム	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *	7.0	21.1	49.5	46.2	45.1	44.7
炭酸カルシウム	CaCO <sub>3</sub>	0.13	0.09	0.06	0.04	0.03	0.02
炭酸アンモニウム	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> **	55.8	100	—	—	—	—

\* 炭酸カルシウムは、飽和溶液 100 mL 中の質量。

\*\* 炭酸アンモニウムは、溶解する一水和塩の質量。20°Cの欄は15°Cのデータ