

実験でたどる水酸化ナトリウム製造の歴史

神奈川県立荏田高等学校教諭 神崎夏子

1. はじめに

高等学校では、平成15年度（2003年）より、新指導要領が実施される。ここでは、探究的な学習が一層重視され、生徒一人一人の能力・適性、興味・感性、進路希望などに応じて、豊かな科学的要素を養うことができるよう、科目の構成が現行の13科目から11科目になる。この11科目のうちこれまでと大きく違うのがなんと理科学科基礎であろう。科学史をとおして、科学的なものの見方や考え方を養う科目として設置されている。

科学史を授業や高校の部活動に導入する事の意義は数あると思うが¹⁾、筆者は「人間と自然のかかわり」を学習するのに適切であると考え、昭和57年（1982年）実施となった理科Iをはじめ、平成6年度（1994年）から実施された現行の教育課程の化学の授業や部活動で、適宜取り入れてきた²⁻⁵⁾。ここでは部活動で、教科書にも記載のある水酸化ナトリウムの製造方法を歴史的に追ったものを理科基礎の参考になればと考え紹介したい。

2. 水酸化ナトリウム製造の歴史

水酸化ナトリウムは基礎原料として広範囲の需要があり、亜硫酸ソーダ、ケイ酸ソーダ等無機薬品の原料となるばかりでなく、紙、パルプ、化学繊維の製造工程に使われる等、その必要分野は多岐にわたっている。

水酸化ナトリウムの製造を歴史的にたどると^{6,7)}、7世紀頃には木灰に生石灰を加えて、アルカリ性を強める方法が知られていたことが、まず挙げられる。13世紀頃にはこの方法で水酸化アルカリをつくっていた。

アルカリ工業はもっとも古い工業の一つで、18世紀頃まではアルカリの原料として天然ソーダ、海藻灰、木灰などから、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムを採取して洗浄、漂白、ガラスの原料に用いていた。が、繊維やガラス工業が発達、セッケンが多量に使われるようになり、アルカリの需要が激増した。1775年フランス科学アカデミーは炭酸ナトリウム

を食塩から作る方法の開発に賞金をかけた。多くの人の試みがあって後、賞金は1790年ルブラン(N. Leblanc., 1742-1806)に授けられた。

水酸化ナトリウムについては、食塩水溶液から炭酸ナトリウムをつくる過程で水溶液として得る方法も試みられたが、19世紀中頃にはルブラン法により得られた粗製ソーダ液そのものを原料として石灰乳、あるいは生石灰を加えることにより水酸化ナトリウムを得るカセイ化法が行われた。

水酸化ナトリウムを得るにはカセイ化法の他に食塩水の電解法がある。電解法の原理はデーヴィ(Davy, Sir Humphry, 1778-1829)により明らかにされていたが、その工業化の実現は1890年代、水力電気事業が確立するまでまたなければならなかった。しかも、その工業化には適切な隔膜の材料を見出す必要があったが、20世紀前半に優れたアスベストの膜が発明されるにおよび隔膜法が盛んに行われた。その後、より純度の高い水酸化ナトリウムが得られるために水銀法が隔膜法にかわって用いられるようになり、1970年代まで、日本では水銀法が主流であった。が、1973年、水俣病の問題(1952年)に端を発した国民の水銀使用に対する警戒心の高まりを受け、政府は世界に先駆けて水銀法廃止の方針を打ち出した。これをきっかけに水銀法から再び隔膜法に転換され、さらにイオン交換膜の研究が進むと、イオン交換膜法が使用されるようになり、1986年には水銀法は終息し、現在は大部分がイオン交換法に転換されている。

3. 実験方法と結果

上記に記載した水酸化ナトリウムの製造の歴史を、県立鶴見高等学校化学部(1989年度)の生徒とともにモデル実験を行いながらたどってみた。

(1) カセイ化法

0.01mol/lの炭酸ナトリウムの水溶液と0.01mol/lの水酸化ナトリウムの水溶液を混ぜ、ろ紙を用いてろ過する。沈殿が細かいためろ過には時間を要し、一部がろ紙を通過するのでろ液を温め再ろ過した。

ろ液を蒸発・濃縮後、スライドグラスに一滴とり、顕微鏡で観察すると水酸化ナトリウムの結晶のみが観察された。また、炎色反応を観察するとナトリウムの炎色が観察され、カルシウムの色は観察されなかった。

(2) 隔膜法⁸⁾

アクリル板と鉄芯を利用、図1のような膜を挟める3槽式電解槽を組む。厚手のアクリル板11枚を使用、A槽の4枚(縦1枚、横2枚、底1枚)、B槽の3枚(横2枚、底1枚)、C槽の4枚(A槽と同じ)をアクリルダインで接着、側面となる板には木工用ドリルで穴をあけ、鉄芯が通るようにする。膜の適切な位置に穴をあけ、A槽とB槽の間、B槽とC槽の間に挟み鉄芯を通して両端をボルトで止める。なお、水が漏れないよう、膜とアクリル板の間には鉄芯の部分に穴をあけたゴムのパッキングを挟み込む。(アクリル板の厚さの幅に切ったゴムのシートを利用した。)

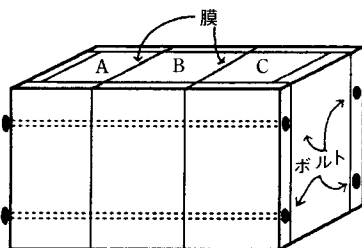


図1 電解槽

隔膜法では、工業的には石綿を利用するが、ここでは石綿と同様、繊維膜であるろ紙をセルの形に合わせて切り、膜として利用した。実際の電解槽にB槽はないが陰極、陽極付近のpHを測定するために3槽とした(水銀法の図4参照)。試料水は膜がろ紙であるため、他槽に移動するのでA、B、C槽同時に入れるようにする。電極として、陽極にはコイル状に巻いた鉄線(針金を希塩酸につけておいたもの)、陰極には炭素棒を用いた。

A、B、C槽に0.1%食塩水を入れ(実際の工業では濃度の高いものを使うがここでは測定の都合によりこの濃度とした)、5Vの電圧をかけると、A槽、C槽から気体が発生する。A槽の電極から発生する気体はヨウ化カリウムデンプン紙を青変させることから、塩素であることが、推定される。図2にこの時の3槽におけるpH変化を示す。時間の経過とと

もにA槽では酸性にC槽では塩基性に変化していく。

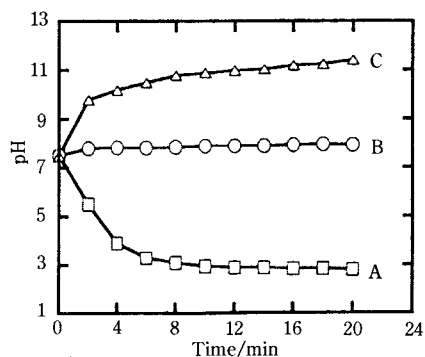


図2 隔膜法電解中の各槽のpH変化

B槽に濃度0.1%の食塩水、A、C槽に純水を入れ20分電解後、A槽、C槽から溶液を取り出し、水を蒸発濃縮する。これをスライドグラス上に一滴とり、水を完全に蒸発、顕微鏡により溶液中の物質を調べた。A槽では食塩の結晶がC槽では水酸化ナトリウムと食塩の結晶が混じっているのが観察された(写真1)。これから食塩水はろ紙を通して、A、C槽に拡散していることが推定できる。



写真1 隔膜法電解後の溶液から析出した結晶

(3) 水銀法⁹⁾

上記隔膜法のセルを利用、図3にあるように、C槽の底に水銀を薄い層になるように満たす。A槽は炭素板を電極とし、C槽は水銀に鉄線がふれるようにしてリード線につなぎ、水銀を電極とする。実際の水銀法では隔膜はないが、ここではpHを測定するため、食塩水が拡散できるろ紙をセパレーターとして用いた。図4にA、B、C槽に0.1%食塩水を満たして、5Vの電圧で電解した時のpH変化を示す。

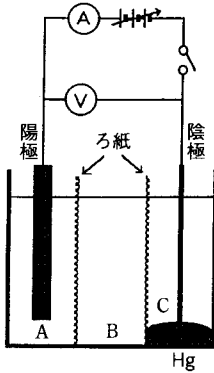


図3 水銀法電解槽 (I)

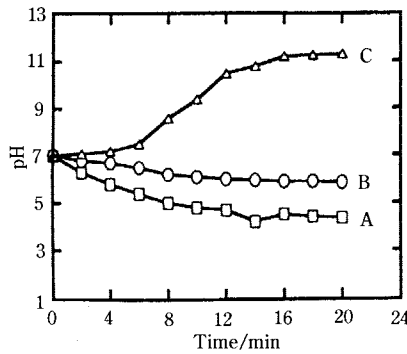


図4 水銀法電解中のpH変化

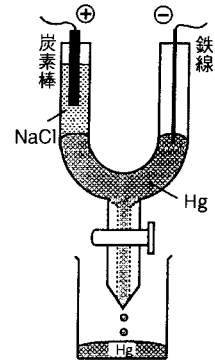


図5 水銀法電解槽 (II)

図5のようにコックの付いたU字管を利用，水銀を取り出せるようにした装置を別に組む。U字管の底に水銀を満たし，炭素棒を陽極とし，水銀を陰極とする。10%の食塩水を水銀と陽極の間に入れ，電解した。電解中，陽極の管口にヨウ化カリウムデンプン紙を近づけると青変する。電解後，コックを開けて，水銀をピーカーに集め，純水を加えると水銀の表面から



写真2 解汞して得た溶液から析出した結晶

から気体が発生するのが観察される。また，溶液の一滴をスライドグラスにのせ水分を蒸発後，顕微

鏡で観察すると水酸化ナトリウムの結晶が観察された(写真2)。溶液の残りにフェノールフタレインを加えると赤く変色した。これからナトリウムアマルガムが解汞して水酸化ナトリウムとなったことが分かる。

(4) イオン交換膜法⁸⁾

A極ではフェライト棒(またはコイル状に巻いた鉄線)を電極とし，C極では炭素板を電極とした。

アクリル板の電解槽のA槽とB槽との間には陰イオン交換膜(旭硝子製市販品，セレミオン膜)，B槽とC槽との間には陽イオン交換膜(陰イオン交換膜と同様)を挟んで電解槽とした(実際の電解工業では陽イオン交換膜のみが使用されB槽はない)。

A, B, C槽に0.1%の食塩水を入れ，電解すると両極から気体が発生，pHは隔膜法と同様A槽は酸性(図6)，C槽では塩基性となり，A槽では塩素が発生することが確かめられた。

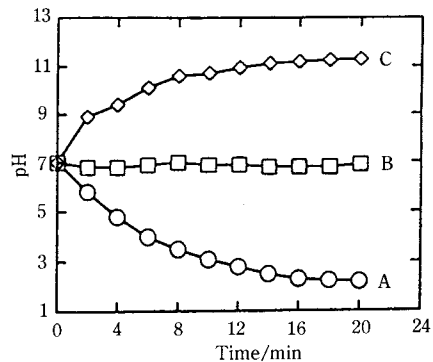


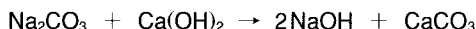
図6 イオン交換膜法の各槽のpH変化

B槽に0.1%の水溶液を，A, C槽に純水を入れ20分電解後，A槽，C槽から溶液を取る。水分を蒸発して濃度を濃くしてから，スライドグラスに一滴とり，水を蒸発させ，結晶を観察すると，A槽では結晶が観察されず，C槽では水酸化ナトリウムの針状の結晶のみが観察された。また，自然拡散を観察するため，B槽に0.1%の食塩水を，A, C槽には純水を入れて，電導度を直後および30分後に調べると，いずれの槽にも値の変化が見られなかった。これから，膜は電圧をかけなければ食塩水中のイオンを通さないことが分かる。なお，実際の工業では濃食塩水を使用する⁸⁾。

4. まとめ

(1) カセイ化法

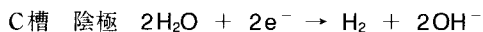
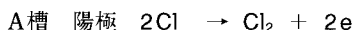
次の反応により水酸化ナトリウムを得る。



この方法は原料の水酸化カルシウムが水に溶けにくく、炭酸カルシウムがろ過されにくかったため生産の効率が悪く、製品の純度も悪かった。実際に生徒と実験し、ろ過に手間取ったこと、原料の濃度が薄くなるため、薄い水酸化ナトリウムの水溶液しか得られないことから、当時の苦労が伺えた。

(2) 隔膜法

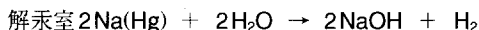
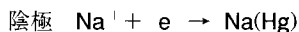
隔膜法では、陰極では塩基性となり水酸化ナトリウムが製造され、陽極では塩素が発生、水に溶け酸性となることが推定され、次の化学反応を確認できる。



(Na^+ , Cl^- イオンは隔膜を通して両極に移動)。

(3) 水銀法

陰極では水銀とナトリウムが結びつく(アマルガム)。水銀を取りだし水を加えると気体(水素)を発生、水酸化ナトリウムとなる。

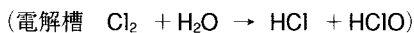
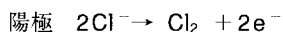
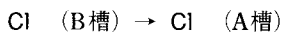


(4) イオン交換膜

自然拡散がほとんどおこらないことが、結晶の観察や電導度の測定から分かる。また、陰イオン交換膜は陰イオンのみを、陽イオン交換膜は陽イオンのみを通す膜であることから、次の化学反応が推定でき、B槽に食塩水を入れ電解すれば、C槽に純粋な水酸化ナトリウムが得られることが理解される。

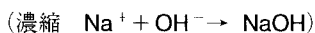
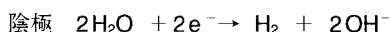
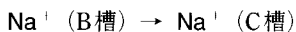
A槽 (陽極, B槽との間に陰イオン交換膜)

膜 (陰イオンのみが移動できる)



C槽 (陽極, B槽との間に陽イオン交換膜)

膜 (陽イオンのみが移動できる)



5. おわりに

ここにある実験は、10年前のもので、歴史を追うということもあり、最近高校ではほとんど扱われなくなった水銀を使って一部展開しているが、当時、生徒ともに実験を追っていき、流れる金属水銀の特性に関心する一方、公害となってしまうことの残念さに感慨を持たずにはいられなかった。また、水酸化ナトリウムの純粋な結晶が得られると、安心して感動したのを覚えている。生徒は、授業で学習した物質の製造が教科書の化学反応や電気分解の原理の応用であることなどにも関心を示し、活動の成果を化学クラブ研究発表大会で発表⁹⁾した際には「実験で製造の歴史をたどることによりカセイ化法ではろ過が難しく、隔膜法では塩化ナトリウムとの分離が大変となり、水銀法では水銀を使う欠点があり、イオン交換膜法では装置の工夫がかなり必要なことがよく理解でき、科学技術変革の課程には社会の要求や様々な分野での科学の進歩がかかわりあっていることが分かった」と結んでいった。

この例のように科学史を授業に取り入れることは①物質の特性や化学反応が実生活や工業にどのように利用されてきたのかを知ることにより化学への興味を喚起できる、②社会の要求と科学技術の発展、環境の保全の大切さ等をとおして人間と自然のかかわりを教示できる、等の利点があることから、理科基礎ならずともクラブ活動や通常の授業の探究活動、さらには課題研究に取り入れていきたいものと考えられる。

主な参考文献

- 1) 高橋哲郎, 教師のための科学史教育入門, 新生出版(1985)
- 2) 神崎夏子, 第17回関東理科研究発表会群馬大会大会要項, pp.137(1987)
- 3) 神崎愷, 神崎夏子, 技術教育論文誌, vol. 1, 59 (1992).
- 4) 神崎夏子, 神崎愷, 安部光雄, 化学と教育, vol.47, 714(1999).
- 5) 神崎夏子, 福岡敏行, 日本理科教育学会第50回全国大会 宇都宮大会要項 pp.285 (2000) .
- 6) 田中実編, 化学の考え方, 学生社版, pp.256, (1963年発行) .
- 7) 化学史研究, vol.24, 148 (1997) .
- 8) 電気化学便覧, 電気化学協会編第4版 (1985) .
- 9) 神奈川県立鶴見高等学校化学クラブ, 日本化学会関東支部 主催第7回化学クラブ研究発表会要旨集pp.12 (1990, 4月)