

溶液中のコロイド粒子は結晶成長を妨げるのか —酢酸ナトリウムの飽和水溶液を用いた結晶化実験—

3年A組 水戸 愛琳
3年A組 辻本 理菜
3年C組 由井さくら
指導教員 松浦 紀之

1. 概要

酢酸ナトリウムの水溶液中に不純物である水彩絵の具が含まれると、結晶がどのように析出するのかを実験により確かめた。まっすぐ伸びた結晶の長さや本数の比較から、水彩絵の具の量が多いほど、枝分かれの程度が多くなることが分かった。水彩絵の具の粒子は、酢酸ナトリウムの結晶成長に影響を及ぼす程度の大きさと質量であることが分かった。

キーワード 酢酸ナトリウム 再結晶 過飽和 コロイド粒子 結晶成長

2. はじめに

2年生の夏休み、理科の授業で「ミョウバンのきれいな結晶を作る」という宿題が出された。ミョウバンの結晶¹⁾は、八面体をしている。ミョウバンの水溶液中で、1週間程度で1cmくらいの結晶に成長した。ミョウバン以外にも、理科の授業では、食塩の結晶(直方体)、硫酸銅の結晶(板状)²⁾などを学習した。これらは、水溶液を放置して溶媒の水を蒸発させたり、加熱した溶液を冷却することで結晶を作ることができる。しかし、大きな結晶を作ろうとしたとき、溶液中に小さなごみが入っていたり、先に微小の結晶が表れているときには、結晶は大きくは成長しなかった。先生に相談したところ、大きな結晶をつくるためには、「溶液中にごみなどの不純物が入っていないこと」、そして、「種結晶と呼ばれる、すでに結晶になっている小さな1粒を溶液中に入れることで、

この種結晶が成長して大きな結晶になる」ということを教えて頂いた。

私たちは、溶液中に不純物が入っているとき、結晶がどのように成長するのかについて興味を持った。1年生の授業では、溶液とは目に見えない粒子が溶媒に溶けている状態であることを学習した。例えば、ビーカーに入った硫酸銅の水溶液を見ると、色は青色だが、粒子は見えずに透き通っており、ビーカーの向こう側が見える。さらに調べてみると、コロイド溶液というものがあるそうだ。コロイド溶液とは、コロイド粒子という大きさが 10^{-9} ~ 10^{-7} m程度の粒子が水中(溶媒中)に分散している状態のことである³⁾。例えば、牛乳や泥水、寒天、墨汁などが当てはまる。これらは、溶液が透き通っておらず、濁って見える。粒子がいつまでも水中に漂っているためだ。

コロイド溶液中では、結晶はどのように

成長するのだろうか。コロイド粒子を不純物と見立てて、過飽和^{4,6)}の溶液から針状の結晶を容易に作る事ができる酢酸ナトリウムを用いて、結晶成長の様子を調べる研究を行うことにした。酢酸ナトリウムは、針状の結晶なので、成長の様子を一方向で比較することができるメリットがある⁷⁾。

そこで本研究では、コロイド溶液中での酢酸ナトリウムの再結晶の仕方を調べることが目的とした。酢酸ナトリウムの過飽和溶液に種結晶を落とすと、種結晶の先端から針状の結晶が放射状に伸びるように進んでいく。もし、溶液中に不純物としてコロイド粒子があり、これによって結晶の成長が妨げられるなら、結晶は枝分かれするのではないかという仮説を立てた(図1)。

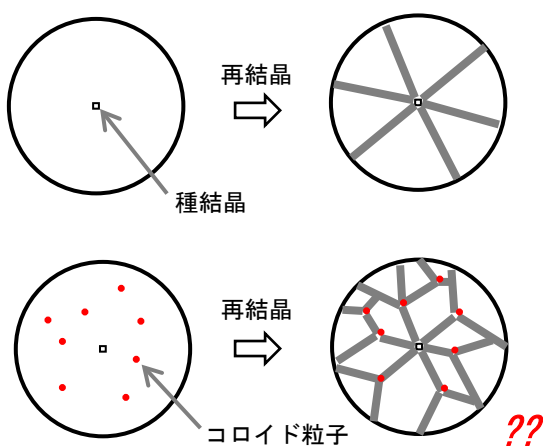


図1. コロイド粒子を含む水溶液から酢酸ナトリウムの結晶を析出させる実験

2. 実験

実験で用いた酢酸ナトリウム三水和物は、ナカライテスク(試薬特級)をそのまま利用した。温度の測定には、アルコール温度計を用いた。純水や溶液をはかり取るときは、マイクロピペットを用いた。

予備実験「酢酸ナトリウムの観察」

酢酸ナトリウム三水和物の無色の結晶 0.50 g を金属製の葉さじに乗せ、バーナーの炎で加熱し、その様子を観察した⁸⁾。

実験1「どの濃度の酢酸ナトリウム水溶液のときに結晶が析出しやすいか」

6本の試験管A~F(内径18mm)に、酢酸ナトリウム三水和物 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶 10.0 g (0.0735 mol) をそれぞれ入れた。これらに表1に記載した体積の純水をそれぞれ加えて、試験管をよく振った⁹⁻¹¹⁾。

表1. 実験1で加えた純水の体積

試験管	A	B	C	D	E	F
酢酸ナトリウム三水和物 [g]	10	10	10	10	10	10
加えた純水 [cm ³]	2.0	5.0	6.0	7.0	8.0	10.0

試験管A~Fを水浴中で振り混ぜながら80°Cまで加熱し、固体の酢酸ナトリウムを完全に溶解させた。この溶液を、シャーレ(直径9cm)に流し入れて室温(16.0°C)で放置した。室温付近まで冷えたら、シャーレA~Fの中央に、酢酸ナトリウム三水和物の種結晶(約0.8mm)を落とし結晶化の様子を観察した。実験は、複数回行い、再現性があることを確認した。

実験2「コロイド粒子中での酢酸ナトリウム結晶の析出(1)」

赤色の水彩絵の具¹²⁾0.70 g を電子天秤ではかりとり、純水 25 cm³ を加えて均一な溶液とした(これを、絵の具標準溶液とする)。この絵の具の溶液と純水を表2のように、混合して全量を 5.0 cm³ にした。液体をはか

り取るときには、マイクロピペットを用いた。

表 2. 絵の具標準溶液の希釈

水彩絵の具の溶液	①	②	③	④	⑤
絵の具標準溶液[cm ³]	0	0.1	0.2	0.3	0.4
加えた純水[cm ³]	5.0	4.9	4.8	4.7	4.6

5本の試験管G~K(内径18mm)のそれぞれに、酢酸ナトリウム三水和物CH₃COONa・3H₂Oの結晶10.0g(0.0735mol)を入れた。表2に記載した絵の具の溶液①~⑤をそれぞれ加えて、試験管をよく振った。試験管を80°Cまで加熱し、固体の酢酸ナトリウムを完全に溶解させた。この溶液を、シャーレ(直径9cm)に流し入れて室温(16.0°C)で数分間放置した。室温付近まで冷えたら、シャーレG~Kの中央に、酢酸ナトリウム三水和物の種結晶(約0.8mm)を落とし結晶化の様子を観察した。

3. 結果と考察

予備実験「酢酸ナトリウムの観察」

酢酸ナトリウムには、無水塩(CH₃COONa)と三水和物(CH₃COONa・3H₂O)の2種類が販売されている。

市販の酢酸ナトリウム三水和物は、無色の結晶であり、グラニュー糖よりも小さい粒状であった(0.4~0.8mmの大きさ)。固体のまま金属製の葉さじの上でバーナーの炎で加熱すると、すぐに融解した¹³⁾。その様子は水溶液が煮詰まっていくように見えた。これは水和水が融けて、水溶液になっているからだ。調べてみると、熱帯魚などの飼育で、水道水から溶けている塩素を除くた

めに使われている「カルキ抜き剤」の成分であるチオ硫酸ナトリウム十水和物でも、同じような現象があるとのことだ。さらに葉さじの上で加熱すると、溶液が煮詰まったように見え、白色の固体となった。これは、酢酸ナトリウムの無水塩である。さらにしばらく加熱すると黒い粉末になった。今回の結晶化の実験では、種結晶として三水和物を用いた。

実験1「どの濃度の酢酸ナトリウム水溶液のときに結晶が析出しやすいか」

酢酸ナトリウム三水和物10.0gに水を加えて加熱して過飽和の状態をつくったのち、種結晶を入れて観察した結果、酢酸ナトリウムの針状の結晶がきれいに析出する条件は、水の量が5.0cm³のとき(シャーレB)であった(図2)。

1年生の理科の授業では、溶解度曲線について学習した。酢酸ナトリウムの溶解度曲線¹⁴⁾は、図3のようになり、水温が高くなるにつれて、溶解度は大きくなる。溶解度曲線は、物質の溶解度と温度との関係をグラフにしたものであるので、ある温度において溶液中に結晶が析出するかどうか分かる。

溶解度曲線から求めた最も結晶が析出しやすい条件は、水の量が2.0cm³のときである。しかし、実際に実験すると、水の量が2.0cm³のときは、水の体積が少ないためか、結晶がきれいに成長しなかった。また、水の量が8.0cm³以上のときは、種結晶を入れても、種結晶自体が水に溶けてしまい、結晶が析出しなかった(飽和になっていなかった)。この結果から、きれいな結晶を析出させる実験の水の量を5.0cm³とした。

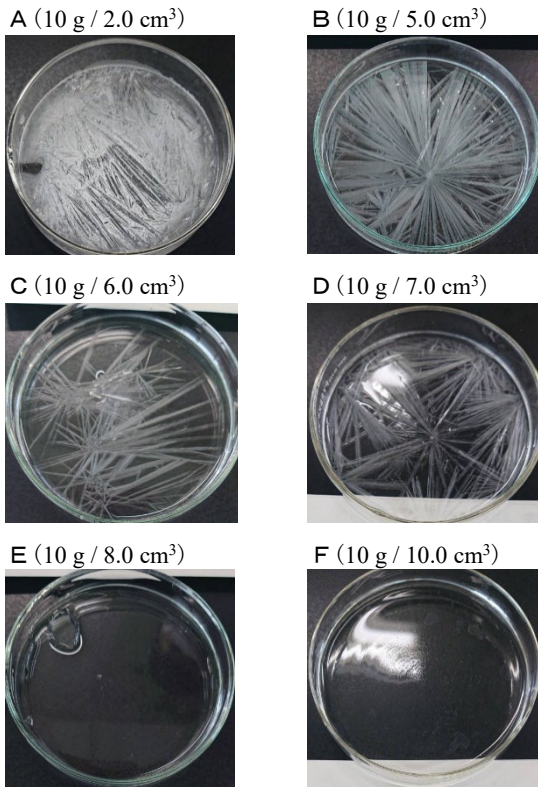


図2. 実験1「どの濃度の酢酸ナトリウム水溶液のときに結晶が析出しやすいか」の結果写真左上より, A (10 g / 2.0 cm³), B (10 g / 5.0 cm³), C (10 g / 6.0 cm³), D (10 g / 7.0 cm³), E (10 g / 8.0 cm³), F (10 g / 10.0 cm³)

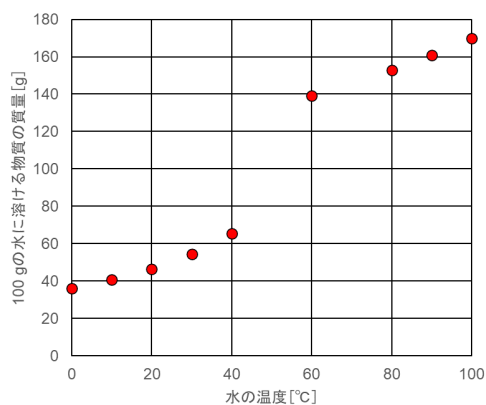


図3. 酢酸ナトリウムの溶解度曲線¹⁵⁾
水温が高くなると、酢酸ナトリウムの溶解度が大きくなること分かる。

3-3. 実験2「コロイド粒子中での酢酸ナトリウム結晶の析出(1)」

コロイド粒子には様々な種類がある。コロイド粒子は有機物であったり、無機物であったりする。調べてみると、有機物であるコロイド粒子は、親水コロイドと呼ばれるコロイドになることが多い¹⁶⁾。親水コロイドは、水中では水和と言って、水分子がコロイドの周りに集まっており、安定化しているため沈殿することはない。しかし、多量の電解質を加えると、コロイド粒子に引きつけられている水分子が取り除かれて、親水コロイドの粒子が集まり、沈殿してしまう(これを塩析という)。手作り石鹸をつくる時に、途中で食塩水を入れる操作があった。これも塩析現象であり、電解質である食塩(塩化ナトリウム)によって石鹸分子が沈殿する。

酢酸ナトリウムは、水中では、酢酸イオン CH_3COO^- とナトリウムイオン Na^+ とに電離する電解質である。有機物のコロイドでは塩析が起こり、実験がうまくいかないことが予想される。そこで、無機物であるコロイド粒子(そのほとんどは疎水コロイドである)を用いることにした。

さらに調べていくと、疎水コロイドでも、溶液中に電解質があるとコロイド粒子が沈殿する(これを凝析という)。社会(地理)の授業で、大きな川の河口に三角州ができることを習った。疎水コロイドである粘土(泥水)が、河口近くで海水に触れ、粘土粒子が集まって沈殿するために起こるのも凝析である。また、保護コロイドというものがあることを知った。これは、疎水コロイドに親水コロイドを加えると、疎水コロイドの粒子の周りに親水コロイドが取り囲み、凝析し

にくくなるものである。市販の墨汁も疎水コロイドである「煤」に保護コロイドの「にかわ」(動物から得られるコラーゲンなどタンパク質が主成分)を加えている¹⁷⁾。

そこで、実験で用いるコロイド溶液として、まず墨汁を選んだ。しかし、実際に行くと結晶が黒くなり見にくかった。そこで、コロイド溶液(粒子)には、市販の水彩絵の具(絵の具も無機物の顔料が含まれ、沈殿しにくい工夫がしてある)を用いることにした¹⁸⁻¹⁹⁾。

シャーレ G~K の赤色水彩絵の具を含む水溶液中で析出した結晶を比較すると、いずれも結晶が析出した(図4)。どの濃度の場合でも、針状の結晶が放射状に生成している。また、この実験条件では、結晶の成長点がたくさんあった。一見すると、シャーレ G~K の結晶の様子には違いがない。

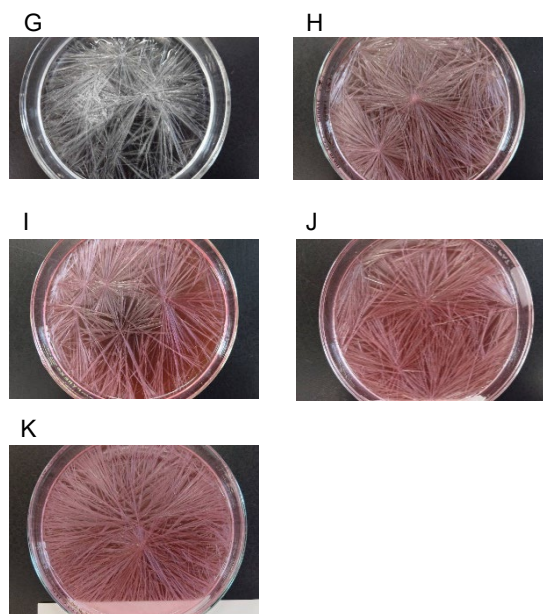


図4. 実験2「コロイド粒子中での酢酸ナトリウム結晶の析出(1)」の結果

赤色水彩絵の具を含む過飽和溶液からの結晶析出。写真左上より、G, H, I, J, K。

3-4. コロイド溶液の濃度

実験2では、析出した結晶の様子に大きな違いがなかった。繰り返し実験を行ったが、やはり違いがなかった。これより、酢酸ナトリウムの過飽和溶液から結晶ができる際には、実験2で加えたコロイド粒子の量では影響が少ないと考えた。そこで、コロイド溶液の濃度を変えて、実験を行った。

実験3「コロイド粒子中での酢酸ナトリウム結晶の析出(2)」

青色の水彩絵の具 1.61 g を電子天秤ではかりとり、純水 24.0 cm³ を加えて均一な溶液とした(これを、絵の具標準溶液(青)とする)。この絵の具の溶液と純水を表3のように、混合して、溶液の全量を 5.0 cm³ にした。

表3. 絵の具標準溶液(青)の希釈

水彩絵の具の溶液	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
絵の具標準溶液(青) [cm ³]	0	0.3	0.6	0.9	1.2
加えた純水 [cm ³]	5.0	4.7	4.4	4.1	3.8

5本の試験管 L~P (内径 18 mm) のそれぞれに、酢酸ナトリウム三水和物 CH₃COONa·3H₂O の結晶 10.0 g (0.0735 mol) を入れた。表3に記載した絵の具の溶液⑥~⑩をそれぞれ加えて、試験管をよく振った。試験管を 80°C まで加熱し、固体の酢酸ナトリウムを完全に溶解させた。この溶液を、シャーレに流し入れて室温 (20.0°C) で数分間放置した。室温付近まで冷えたら、シャーレ L~P の中央に、酢酸ナトリウム三水和物の種結晶を落とし結晶化の様子を観察した。

実験の結果、シャーレ L~P 中の成長した結晶には、違いがあった(図5)。コロイ

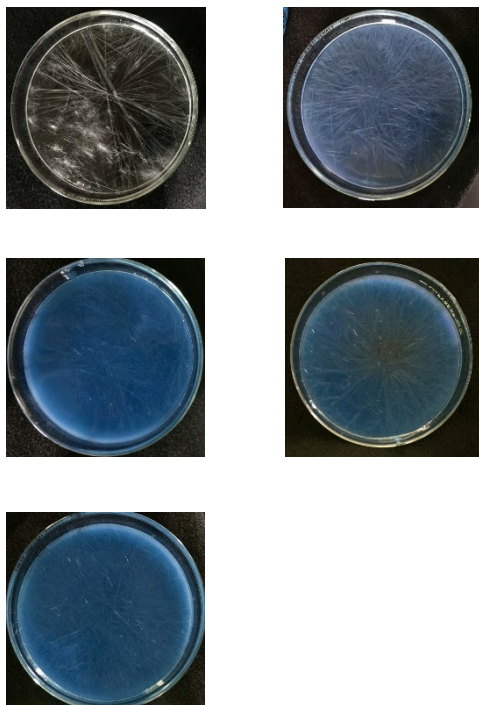


図5. 実験3「コロイド粒子中での酢酸ナトリウム結晶の析出(2)」の結果

写真左上より, L, M, N, O, P. 残っている溶液から, さらに結晶が析出するのを防ぐために, 結晶が析出したシャーレL~P中の溶液をシャーレから取り出し, 結晶だけにした。このシャーレの写真を取り, 6倍に拡大コピーした(図6中の写真)。そして, コピーおよび実際のシャーレを観察した。

ド溶液の濃度が高いと, 仮説の通り, 枝分かれが多い結晶になることが分かった。枝分かれが多いと, 結晶の透明性が低下して, 白っぽく見えた。この実験は, 赤色の絵の具でも青色の絵の具でも同じ結果が得られ, 再現性もあった。

図6の結果より, 種結晶の中心から放射状に伸びた結晶が初めに枝分かれするまでの距離のばらつきについては, 大きな差はなかった。しかし, 枝分かれしている結晶の数については, 明らかに溶液⑨の水彩絵の具を含む過飽和溶液からの結晶化の方が多かった。

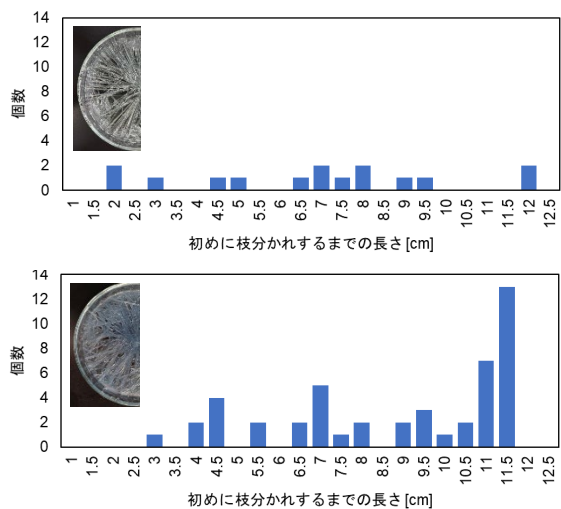


図6. 初めに枝分かれするまでの長さ [cm] とその個数

(a)溶液⑥ (水彩絵の具なし), (b)溶液⑨ (水彩絵の具あり)。溶液番号 (⑥と⑨) は, 表3の絵の具標準溶液(青)の希釈に相当する。写真は, 観察した結晶 (測定はシャーレの半分)。

表4は, 観察結果をまとめたものである。種結晶の中心から放射状に伸びた結晶が初めに枝分かれするまでの距離の中央値について, 水彩絵の具の溶液⑥ (絵の具なし) と⑨ (絵の具あり) とを比較すると, 絵の具無しの方が, 枝分かれまでの距離は若干長いことが分かる。絵の具の濃度が異なる他の実験でも, 絵の具なしよりも短めであったが, 大きな違いはなかった。しかし, シャーレの中心に落とした種結晶から放射状に伸びた結晶が枝分かれせずにシャーレの端 (シャーレの直径は9 cm) まで届いている本数を比較すると, 溶液⑥の方が溶液⑨よりも多かった。この結果は, 初めに枝分かれするまでの距離の測定に用いた本数の差と矛盾はない。なお, 赤色絵の具でも同様の傾向があった。

表 4. 成長した結晶の様子と比較

水彩絵の具の溶液※	⑥(絵の具なし)	⑨(絵の具あり)
初めに枝分かれするまでの距離の中央値 [cm]	9.7	7.1
シャーレの端まで枝分かれせず伸びている本数	27	6

※水彩絵の具の溶液の番号は、表 3 に対応している

枝分かれまでの長さの決定や本数の調査について、平面であるシャーレで実験したものの、溶液には厚みがあったため、針状の結晶が重なりあって判別しにくかったため、絵の具の濃度の違いによる定量的な比較が難しかった。この点が今後の研究の課題である。

4. まとめ・今後の展望

水彩絵の具を含む酢酸ナトリウムの過飽和溶液に種結晶を落とすと、放射状に結晶が成長した。この実験をシャーレ中で行い結晶の様子を写真に撮り、まっすぐ伸びた結晶の長さや本数の比較から、水彩絵の具の量が多いほど、枝分かれの程度が多くなることが分かった。水彩絵の具を構成する顔料粒子の大きさは不明であるが、水中では底に沈まずに溶液中に分散している。この水彩絵の具の粒子は、酢酸ナトリウムの結晶成長に影響を及ぼす程度の大きさと質量であることが分かった。

現在、画像解析ソフトの Image J を用いて酢酸ナトリウム結晶の面積を求めることで、より定量的に結晶の枝分かれの程度を求める実験を行っている最中である。この方法を発展させると、溶液中のコロイドの量や濃度を求める新しい実験方法になる。

謝辞

酢酸ナトリウムの結晶化のコツについて、仁川学院中学校・高等学校の米沢剛至先生に教えて頂きました。ありがとうございました。

参考文献・注釈

- 1) この実験で用いたミョウバンは、カリウムミョウバン（硫酸アルミニウムカリウム十二水和物 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）である。
- 2) 析出した青色板状の結晶は、硫酸銅(II)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ である。
- 3) 日常の化学辞典, 左巻健男, 山田洋一, 吉田安規良編, 東京堂出版, 2009, pp.120-122.
- 4) 飽和以上に濃い溶液のことを過飽和溶液という。この中に 1 粒の結晶を入れると、たちまち結晶が成長する。
- 5) ときめき化学実験, 林良重編, 裳華房, 1993, pp.85-86.
- 6) 酢酸ナトリウムが過飽和になりやすい理由として、溶液中で電離して生じた酢酸イオン CH_3COO^- の形が複雑なために、溶解度を超えても溶液中で結晶のような配列ができにくいためと考えられる（文献 5）。
- 7) L. A. フォード, E.W. グルンドマイア, 秋山仁監訳, おもしろ化学マジック, 白揚社, pp.138-140.

- 8) 山本進一, 水間武彦, 化学と教育 2003, 51, 422.
- 9) 米沢剛至, 化学と教育 1996, 44, 556.
- 10) 山本進一, 化学と教育 2001, 49, 346.
- 11) 盛口襄, いきいき化学 明日を拓く夢実験, 新生出版, 1994, p.233.
- 12) 使用した水彩絵の具は, サクラクレパスのマット水彩(ポリチューブ入)である。
- 13) 酢酸ナトリウム三水和物の融点は, 58°Cである (文献 10)。
- 14) 化学便覧基礎編改訂 5 版, 日本化学会編, 丸善, 2004, p.158.
- 15) 酢酸ナトリウムの溶解度曲線は, 文献 14 のデータを用いて作成した。
- 16) 身近な現象の化学, 日本化学会編, 培風館, 1978, pp.191-210.
- 17) 呉竹 Web ページ,
<https://www.kuretake.co.jp/product/calligraphy/sumi> (2021.8.20 参照)
- 18) 米沢剛至, 化学と教育 1996, 44, 61.
- 19) 文献 18 には, 水彩絵の具はカリウムミョウバン溶液で凝析を起こすと書いてあるが, 今回用いた実験条件では凝析しなかった。