

ポスター

pH の変化でコントロールする NaCl 型結晶の形

富山県立富山中部高等学校 スーパーサイエンス部
2年 西島累世 1年 伊東愛 日野絢音 神谷怜実
1. 研究の背景と目的

過飽和溶液内で成長する結晶は全体の表面エネルギーが小さくなるような形に成長する。表面積が大きい結晶の形は表面エネルギーが大きいことが知られているが、表面エネルギーは、溶液と接する結晶表面の静電的な安定も大きく関係する。

これまでの研究で、飽和 NaCl 水溶液に媒晶剤としていずれも多数のカルボキシラートイオン-COO⁻を有しているポリアクリル酸ナトリウム [CH₂-CH(COONa)]_n (重合度 22000~70000, カルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC-Na), アルギン酸ナトリウムをそれぞれ溶解して、水を自然蒸発させると、{111}面

で囲まれた正八面体 NaCl 結晶や、{100}面以外の面で囲まれた多面体の NaCl 結晶が析出することがわかった。NaCl 型結晶の{111}面は、同符号イオンが並んでいるので静電的反発力による表面エネルギーが大きい。しかし、媒晶剤分子内の多数のカルボキシラートイオンがこの反発力を減少させるため、NaCl 型結晶は直方体よりも表面積の小さい正八面体や多面体結晶に成長したと考えられた。

本研究では、このことを検証するため、ポリアクリル酸塩を加えた NaCl や KCl 飽和溶液に強酸を加えて pH を低くすることで媒晶剤の-COO⁻を-COOH に変化させ、溶液内で成長する NaCl 型結晶の形が直方体にならないか調べた。さらに、この強酸性にした溶液に強塩基を加えて pH を高め、-COOH を-COO⁻に戻すことにより、正八面体や複雑な多面体結晶が形成されないか調べた。

2. 研究方法

(A) 光学顕微鏡を用いた短時間での微結晶の経時的成長過程(ミクロな変化)の観察(図3)。

(B) 濃度変化を抑えた溶液内で徐々に起きる肉眼で観察可能な析出結晶の変化(マクロな変化)

【実験Ⅰ】重合度の異なるポリアクリル酸塩とポリアクリル酸を媒晶剤にした時の NaCl 結晶と KCl 結晶の形の変化

〈方法〉飽和 NaCl 水溶液と飽和 KCl 水溶液に重

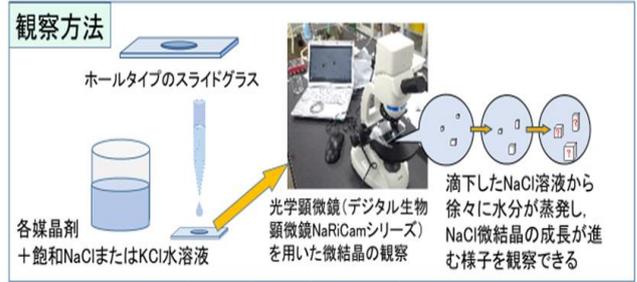


図3 微結晶の成長と変化の観察・記録方法

合度の異なる3種類のポリアクリル酸塩(ナトリウム塩2種類とアンモニウム塩1種類)およびポリアクリル酸(カルボキシ基が電離していない)をそれぞれ加えた溶液中の結晶の成長を観察した。

〈結果と考察〉光学顕微鏡でのミクロな変化の観察では、-COO⁻を多数有する①~③のポリアクリル酸塩を加えた NaCl 水溶液と KCl 水溶液中の微結晶は、短時間で形が変化しながら成長し、{100}面以外で囲まれた複雑な多面体結晶になった。一方、-COOH が電離していない④ポリアクリル酸を加えると NaCl 微結晶は角が暗くならず成長したので、直方体結晶に成長したと判断した。

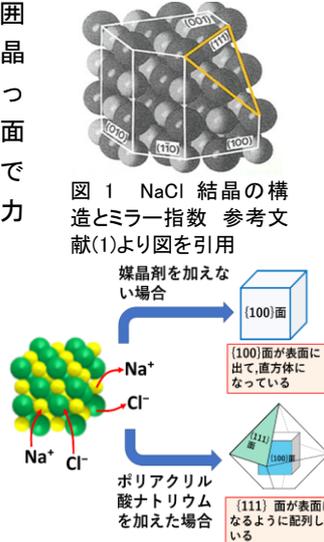


図1 NaCl 結晶の構造とミラー指数 参考文献(1)より図を引用

図2 媒晶剤による NaCl の結晶の形の違い

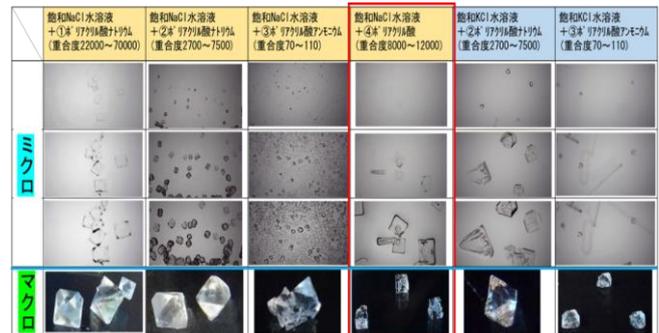


図4 上3段: NaCl と KCl の微結晶の短時間での成長(時間は上から下へ経過) 4 段目: 長期間経過後の NaCl と KCl の結晶

マクロな変化を確かめるために長期間経過後の容器の底に析出した結晶を観察した。重合度の異なるポリアクリル酸塩①, ②, ③を加えた飽和 NaCl 水溶液中の析出結晶はすべて正八面体結晶に成長した一方、ポリアクリル酸では、ポリアクリル酸塩と異なり直方体結晶が析出した。

そこで、多数の-COO⁻が含まれる溶液中で正八面体になった NaCl 結晶は、その溶液中の-COO⁻が強酸を加えることで-COOH になれば直方体に変化するのではないかと考え、次の実験を行った。

【実験Ⅱ】pH を連続して変化させたときの NaCl 結晶および KCl 結晶の変化

〈方法〉

(1) 飽和 NaCl 水溶液に②ポリアクリル酸ナトリウム, ③ポリアクリル酸アンモニウムをそれぞれ加えた溶液, 飽和 KCl 水溶液に②ポリアクリル酸ナトリウムをトリウムを加えた溶液, 全てに HCl 水溶液を過剰量加え, 時間をおいて光学顕微鏡で微結晶を観察した。

- (2) (1)の溶液に、NaOH水溶液を過剰量加えた。
- (3) (2)の溶液中のNaClおよびKCl微結晶を光学顕微鏡で観察した。
- (4) 長期間静置後に、容器の底に析出したマクロなサイズの結晶を観察した。

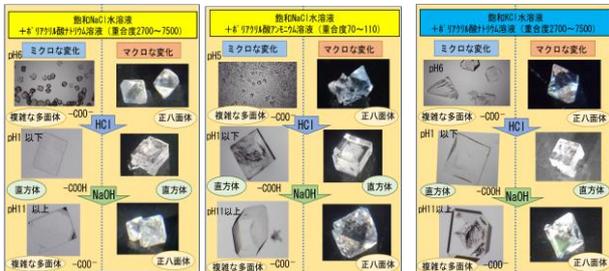


図6 pHを連続して変化させたNaCl結晶及びKCl結晶

〈結果と考察〉HClを加える前のpH6前後では、どの溶液中でも結晶はミクロで複雑な多面体、マクロでは正八面結晶になった(図5)。この要因は-COO⁻が周りに存在すると、立方体の中心から8つの頂点方向の{111}面(図6)の成長速度が遅くなるからだと考えられる。溶液を強酸性にすると、-COO⁻が-COOHに変化するためNaClやKClの{100}面が安定になるが、続いて強塩基性にすると再び-COOHが-COO⁻に戻り{111}面が安定化されたと考えられる。

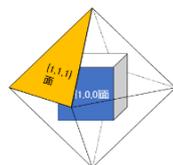


図7 立方体と正八面体

そこで、ポリアクリル酸ナトリウムを加えた溶液内では、どれくらいのpHの酸性で、立方体でないNaCl結晶が成長するのか調べた。

【実験Ⅲ】カルボキシラートイオンにより立方体NaCl結晶の形が変化するpH

〈方法〉媒晶剤：ポリアクリル酸ナトリウム(重合度2700~7500)、CMC-Na、アルギン酸ナトリウム
 (1) NaClと塩酸を用いて、pHが0.9, 2.1, 3.3, 4.5の4種類の飽和NaCl水溶液を調製して、それぞれ4本ずつガラスサンプル瓶に入れた。

(2) (1)の各pHの水溶液に、ポリアクリル酸ナトリウム、CMC-Na、アルギン酸ナトリウムをそれぞれ加えた。残りの1本ずつには媒晶剤は入れなかった。すべての溶液に立方体のNaCl微結晶を複数個入れた。投入したNaCl結晶は、過飽和NaCl水溶液から析出した純度の高い結晶を使用した。

(3) 10日後、(2)の各瓶の底部に析出した細かな結晶を取り出し、実体顕微鏡で観察した。

〈結果と考察〉
 媒晶剤を入れる事で若干溶液のpHが変化した。実体顕微鏡で結晶を観察した(図7)。pH 1.1では、ポリアクリル酸ナトリウムやCMC-Naを入れると

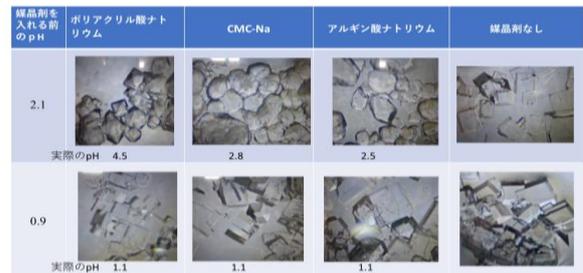


図8 弱酸性およびpH1の溶液中で析出したNaCl結晶

立方体NaCl結晶が析出した。アルギン酸ナトリウムでは、立方体と複雑な多面体結晶が観察された。アルギン酸ナトリウムのpH2.1の溶液(実際はpH2.5)では結晶が丸みを帯びて析出したが、pH3.3とpH4.5に入れたものでは頂点や面が明瞭な多面体結晶が観察され、{100}以外の面の安定化が進むと考えられた(図8)。CMC-NaをpH2.1, 3.3, 4.5(実際のpHはそれぞれ2.8, 4.3, 5.2)の溶液に入れると、いずれも角が不明瞭な丸みを帯びた結晶が成長した。いずれの媒晶剤であっても、pHが1ならば主に{100}面が安定となるため立方体結晶の成長が進み、pHが3~4程度の弱酸性ならば表面エネルギーが最小になるように結晶が成長し、様々な形状の結晶が観察されたと考えられる。



図9 pH3.3およびpH4.5の溶液にアルギン酸ナトリウムを加えた溶液から析出したNaCl結晶

3. 結論

NaClやKCl水溶液に加えるポリアクリル酸塩の濃度や重合度の大小に関わらず、各結晶は正八面体に近い形に成長する。このNaCl型結晶の形状変化には、カルボキシラートイオン-COO⁻の有無が大きく寄与し、HClやNaOHを加えてpHが変化する事による媒晶剤の構造変化で、結晶の形の制御が可能である。

4. これからの課題と展望

今回はポリアクリル酸ナトリウムを含むpH2程度のNaCl飽和水溶液で析出する結晶の形状を確認出来なかった。現在、あらかじめ媒晶剤を溶かした水溶液にHClを加えるなど水溶液のpHを求めたい値にできるよう実験を行っている。

また、NaCl型結晶は球状に近い26面体等も考えられ、塩粒の形状は食品や薬品に使用する際重要となる。本研究で媒晶剤として用いた物質は広い分野に使用される安全性の高い物質のため、NaCl型結晶が医薬や食品の分野へ応用可能か探究していきたい。

5. 参考文献

1) 新藤齋, ナノスケール・ミクロスケールから見えるビッグな世界, 2013, 中央大学出版部