

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

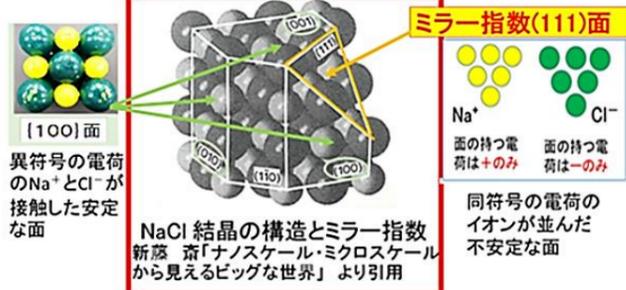
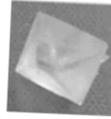


研究の背景および動機

【これまでの研究結果】 直方体ではなく正八面体 NaCl 結晶の形成

紙おむつなどに用いられている身近な高吸水性高分子であるポリアクリル酸ナトリウムを飽和 NaCl 水溶液に加えて水を自然蒸発させると、常に **正八面体 NaCl 結晶** が析出することがわかった

正八面体の NaCl 結晶



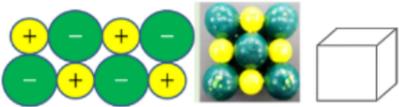
ミラー指数: 結晶は規則正しく配列しているため、多数の結晶面がある。結晶面や格子面が各結晶軸となす傾きを用いて定義する指数をミラー指数という

ポリアクリル酸ナトリウムが溶けていると、なぜ NaCl 溶液中から析出する NaCl 結晶は正八面体になるのか

過飽和溶液からイオン結晶が析出する時 結晶の表面エネルギーを最小にする形になる

二つの大きな要因

NaCl 結晶の表面はイオンが $\text{Na}^+ \text{Cl}^- \text{Na}^+ \text{Cl}^- \dots$ と並ぶことで静電的に安定になる



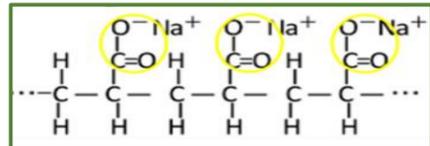
{100} 面は静電的に安定

NaCl 結晶の表面積を小さくすることで、溶液内での表面エネルギーが小さくなる

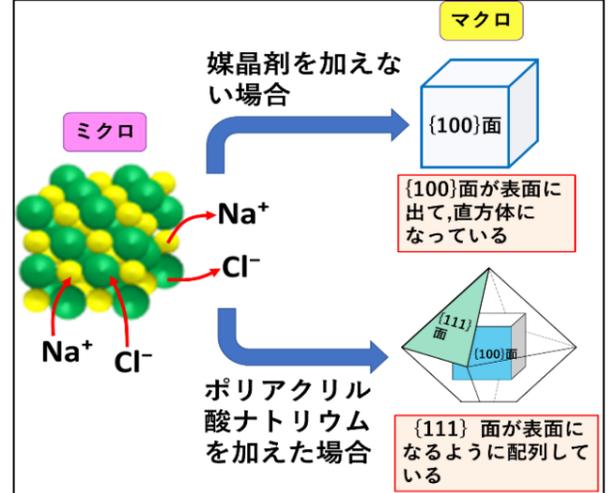


{111} 面は安定な面になる

ポリアクリル酸ナトリウムに含まれる多数のカルボキシレートイオン -COO^- が過飽和水溶液中で成長する NaCl 型結晶の {111} 面を安定化する



ポリアクリル酸ナトリウムの構造



【目的】 溶液内で媒晶剤の -COO^- と -COOH の電離平衡を移動させて NaCl 型結晶の形をコントロールする

強酸性にしてポリアクリル酸塩の -COO^- を -COOH に変化させると、NaCl 型結晶の形は正八面体や複雑な多面体から再び直方体に変化するか

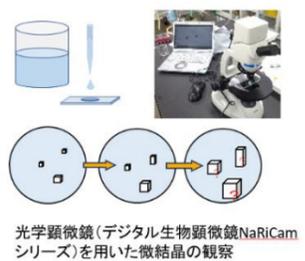
-COO^- を構造にもつ媒晶剤を加えた場合、どれくらいの酸性 (pH) にすれば、NaCl 結晶の形が大きく変化するのか (3種類の媒晶剤)

【実験1】 重合度の異なるポリアクリル酸塩とポリアクリル酸を加えた時の NaCl 結晶と KCl 結晶の形の変化

媒晶剤	構造式	重合度
① ポリアクリル酸ナトリウム	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COONa})-]_n$	22000 ~ 70000
② ポリアクリル酸ナトリウム	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COONa})-]_n$	2700 ~ 7500
③ ポリアクリル酸アンモニウム	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COONH}_4)-]_n$	70 ~ 110
④ ポリア	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-]_n$	8000 ~ 12000

ポリアクリル酸塩 3種類 ①, ②, ③ 《分子内に多数の -COO^- が存在》
《マクロ》 NaCl: ①, ②, ③ で正八面体結晶になった
KCl: ② で正八面体結晶, ③ で複雑な多面体結晶になった

結果	NaCl				KCl	
	飽和 NaCl 水溶液 + ① ポリアクリル酸ナトリウム (重合度 22000~70000)	飽和 NaCl 水溶液 + ② ポリアクリル酸ナトリウム (重合度 2700~7500)	飽和 NaCl 水溶液 + ③ ポリアクリル酸アンモニウム (重合度 70~110)	飽和 NaCl 水溶液 + ④ ポリアクリル酸 (重合度 8000~12000)	飽和 KCl 水溶液 + ② ポリアクリル酸ナトリウム (重合度 2700~7500)	飽和 KCl 水溶液 + ③ ポリアクリル酸アンモニウム (重合度 70~110)
ミクロ						
マクロ						



光学顕微鏡 (デジタル生物顕微鏡 NaRiCam シリーズ) を用いた微結晶の観察

微結晶の成長過程を短時間で観察、記録することができる
→ 媒晶剤の影響で結晶の形が変化する可能性が有るかを知ることができる

長期間での析出結晶の肉眼観察 溶液内での安定な形がわかる

考察

$\text{-COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{-COOH}$ の反応でカルボキシ基に変化すれば NaCl 型結晶は正八面体から直方体に変化するのではないか

ポリアクリル酸 ④ 《分子内は大部分が -COOH 》
《ミクロ》《マクロ》 NaCl は直方体結晶に成長した

-COOH が電離していなければ、直方体 NaCl 結晶が安定な形である

【実験2】 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】

- 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加えた 3 種類の溶液を調製した。
- それぞれに過剰量の HCl 水溶液を加え、光学顕微鏡で微結晶を観察した。
- (2) の溶液に、さらに NaOH 水溶液を過剰量加え、溶液中の微結晶を光学顕微鏡で観察した。
- 長期間静置後、(2), (3) の溶液の容器の底に析出した結晶を観察した。



析出結晶の形

結果	飽和 NaCl 水溶液 + ② ポリアクリル酸ナトリウム溶液 (重合度 2700~7500)	飽和 NaCl 水溶液 + ③ ポリアクリル酸アンモニウム溶液 (重合度 70~110)	飽和 KCl 水溶液 + ② ポリアクリル酸ナトリウム溶液 (重合度 2700~7500)
ミクロな変化	pH6: 複雑な多面体 -COO^-	pH5: 複雑な多面体 -COO^-	pH6: 複雑な多面体 -COO^-
マクロな変化	HCl: 正八面体	HCl: 正八面体	HCl: 正八面体
	pH1 以下: 直方体 -COOH	pH1 以下: 直方体 -COOH	pH1 以下: 直方体 -COOH
	NaOH: 直方体	NaOH: 直方体	NaOH: 直方体
	pH11 以上: 複雑な多面体 -COO^-	pH11 以上: 複雑な多面体 -COO^-	pH11 以上: 複雑な多面体 -COO^-

結果と考察

《強酸性》 -COO^- が -COOH に変化したため NaCl や KCl の {100} 面が安定になり直方体結晶に変化
《強塩基性》 -COOH が -COO^- に戻り、{111} 面が安定になったことで正八面体結晶に戻った

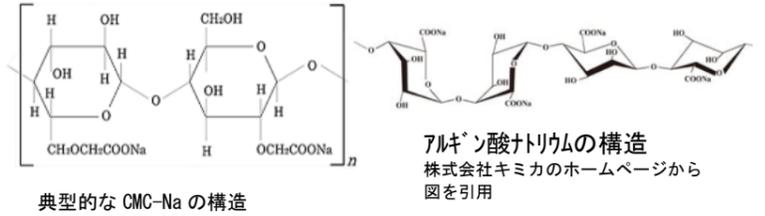
【実験3】カルボキシラートイオンにより直方体 NaCl 結晶の形が変化する pH ～どれくらいの酸性で NaCl 結晶の形は大きく変化するのか～

これまでの研究で、カルボキシラートイオンを多数有する高分子化合物

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

を媒晶剤にしても、NaCl 結晶が直方体でない形の結晶に成長することがわかった

媒晶剤	CMC-Na pH 6.5	アルギン酸ナトリウム pH 7.0
ミクロ		
マクロ		



目的 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を媒晶剤とした NaCl 水溶液内では、pH 1 から pH 6 の間のどれくらいの pH で、直方体でない NaCl 結晶が成長するか調べる

〈方法〉
 (1) NaCl と塩酸を用いて、pH 0.9, 2.1, 3.3, 4.5 の 4 種類の飽和 NaCl 水溶液を調製した。
 (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。
 (3) (2)のそれぞれの溶液に直方体の NaCl 結晶を複数個入れ、10 日後、容器底部から析出結晶を取り出し**双眼実体顕微鏡**で観察した。(ナリカ SRO-DX3 使用) 微結晶の成長も光学顕微鏡で観察した ※pH 2.1 の NaCl 飽和水溶液にポリアクリル酸ナトリウムを加えると、pH4.5 になった。

媒晶剤を入れる前の pH	ポリアクリル酸ナトリウム	CMC-Na	アルギン酸ナトリウム	媒晶剤なし
2.1				
実際の pH	4.5	2.8	2.5	

丸みを帯びた複雑な多面体結晶

直方体

0.9				
実際の pH	1.1	1.1	1.1	
	直方体	直方体	直方体+他の形	直方体

pH1 では、これらどの媒晶剤でも、NaCl は直方体の形で析出した…{100}面が安定

pH3 程度の弱酸性で NaCl 結晶の形は大きく変化した

ポリアクリル酸ナトリウム	アルギン酸ナトリウム
pH 1.1 (pH0.9 の溶液に加えた)	pH 4.5 (pH2.1 の溶液に加えた)

CMC-Na	アルギン酸ナトリウム
pH 1.1 (pH0.9 の溶液に加えた)	pH 2.8 (pH2.1 の溶液に加えた)

pH※	ポリアクリル酸ナトリウム	CMC-Na	アルギン酸ナトリウム
3.3			
実際の pH	4.7	4.3	4.3
4.5			
実際の pH	5.5	5.2	5.2

※pHは媒晶剤を入れる前の値

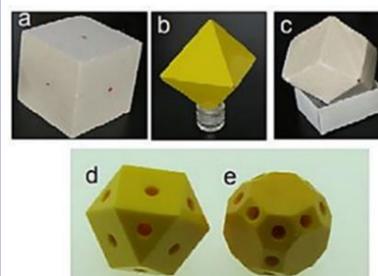
pH3 程度の弱酸性では、丸みを帯びたさまざまな形状の結晶が観察された

pH4.5 程度で中性に近いと、結晶面は平面状になり、多面体として観察された

考察 溶液の pH 変化で媒晶剤の $-COO^- + H^+ \rightleftharpoons -COOH$ の平衡を移動させると、 $-COO^-$ と $-COOH$ の比率が変わる。そして、溶液内の NaCl 結晶は、表面エネルギーが最小になるように成長する。

pH1 の強酸性では、媒晶剤の大部分のカルボキシ基は電離していない $-COOH$ の状態になって、同符号のイオンが並ぶ NaCl の結晶面は不安定となり、{100}面で覆われた直方体が安定な形になる。

pH3 程度の酸性では $-COO^-$ と $-COOH$ が両方存在しており、さまざまな結晶面が安定になり、複雑な形状になると考えられる。



- a: {100}面の作る立方体
- b: {111}面の作る正八面体
- c: {110}面の作る12面体
- d: {100}, {111}面からなる14面体
- e: {100}, {110}, {111}面からなる26面体

参考文献(3) 新藤 斎「塩粒表面の不思議な世界—結晶はどのようにでき、その表面では何が起きているのか」より上の図を引用

【結論】

NaCl や KCl の水溶液に媒晶剤としてポリアクリル酸塩を加えて過飽和状態にすると、媒晶剤の濃度や重合度の大小に関わらず、それぞれの NaCl 型結晶は正八面体に近い形に成長する。これら溶液内での NaCl 型結晶の安定な形は、カルボキシラートイオン $-COO^-$ の有無が大きく寄与している。

HCl や NaOH を加えた pH の大きな変化で、 $-COO^-$ を $-COOH$ にすれば直方体結晶が、 $-COOH$ を $-COO^-$ にすれば正八面体結晶が得られる。

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媒晶剤にして NaCl 水溶液に加えた場合、弱酸性溶液中でのカルボキシ基の平衡の移動により、pH 3~4 であれば、直方体以外の様々な形状の NaCl 結晶を成長させることが可能である。

【今後の課題と展望】

pH をコントロールすれば、NaCl 型結晶は{100}{110}{111}面からなる球状に近い 26 面体なども安定になる。塩の結晶の形状は、食品や薬品に使用する際重要となる³⁾。本研究で媒晶剤として使用したポリアクリル酸ナトリウム, CMC-Na, アルギン酸ナトリウムは衣食住の広い分野に使用されている安全性の高い物質なので、これら化合物を用いたさまざまな形状の NaCl 型結晶を作り、医薬や食品の分野へ応用できないか探究していきたい。

【参考文献】

- (1) 山澤・伊東・宮崎・松倉・三輪・横山・森山・石川・曾我部(富山中部高校), 日本学生科学賞(2019)入賞作品
- (2) 横山・森山・本郷・鎌田・渡邊・中田(富山中部高校), 第 17 回日本物理学会 Jr. セッション(2021 年)
- (3) 新藤 斎, 塩粒表面の不思議な世界—結晶はどのようにでき、その表面では何が起きているのか—, ソルト・サイエンス・シンポジウム 2013
- (4) 新藤 斎, 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
- (5) 岡宗次郎「食塩の結晶について」日本塩学会誌 8 巻 3 号 103-107(1954)
- (6) 村上正祥「食塩の結晶形態について」日本海化学会誌 第 40 巻 第 1 号 (1986) p17-32