

化学実験室に放置した石灰水から晶出した未知の針状結晶群

貴治康夫¹⁾，石野昌彦²⁾

1) 大阪府立箕面東高等学校 kjmcho@uranus.dti.ne.jp

2) 大阪府立箕面東高等学校 hermit_i@nike.eonet.ne.jp

キーワード：石灰水，針状結晶，カルシウム化合物

(受付：2011年2月2日)

I. はじめに

化学実験室の金属製バケツ内に，広く学校化学実験で利用されている，いわゆる石灰水（水酸化カルシウム飽和水溶液）の白色沈殿部分（以下，スラリー状石灰乳と記す）が放置されていた。

金属製バケツの放置期間は定かではない。金属製バケツにビニール袋が敷かれており，蓋はない。ビニール袋の端には赤褐色になった溶液部分があるため，ビニール袋が一部やぶれ，バケツと内容物が接触していた可能性もある。また，蓋がないために長期間直接空気に触れていた状態である。

2009年のある日，スラリー状石灰乳の新鮮な部分を1.5Lペットボトルに約200cc詰めた後，蒸留水を満たして密閉した状態で暗所に保存した。その後，半年以上経過したと思われる2010年の6月，化学実験で石灰水を若干使用してから，再び蒸留水を満たして容器ごと激しく攪拌した後保存した（図1）。その時点で石灰水には何の変化も認められなかったが，10月に入って，スラリー状石灰乳の表面全体を覆うように晶出した肉眼的に明瞭な無色透明の針状結晶群を見出した。私たちはこのような現象をこれまでに観察したことはなく，この結晶した物質に大変興味を持った。現在のところ，物質を同定するにはいたっていないが，これまでに明らかにできた特徴を報告する。



図1 石灰水の入ったペットボトル

II. 結晶の特徴

1. 結晶の形態

スラリー状石灰乳の表面からは長さ約4～5mmの針状結晶が多数晶出している（図2）。結晶の最大長径は11mmであった。ペットボトルからスラリー状石灰乳とともにすくい取り，蒸留水で慎重に洗浄しながら結晶を破損しないように集めた。結晶は単独で延びるもの（単結晶）もあれば，複数の結晶が放射状に集合するものがある（図3）。結晶を自然乾

乾燥したのち双眼実体顕微鏡および偏光顕微鏡を使用して観察を行なった。

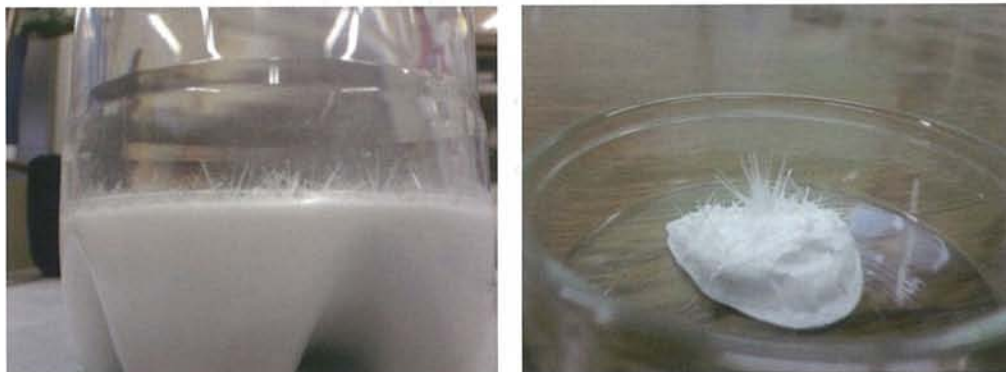


図2 晶出した結晶群：ペットボトル内（左）とシャーレに取り出したもの（右）

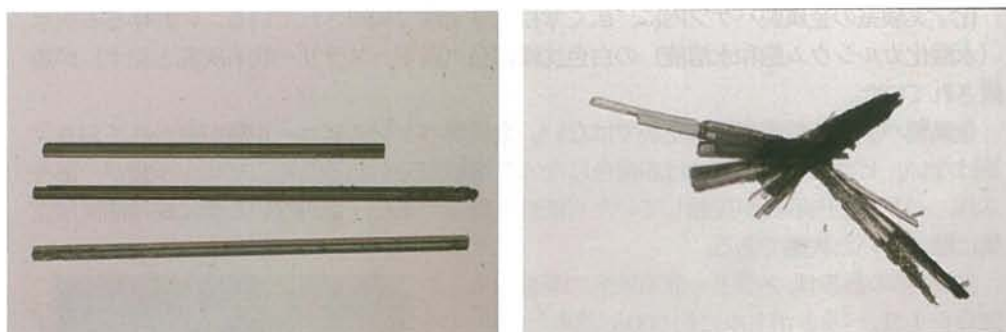


図3 結晶の形態：単結晶（左）と集合体（右） 横幅は9mm

結晶は無色透明で正確には針状というよりは細長く伸びた板状をなす（図4）。結晶の幅は0.03~0.6mmである。長径8.5mmの結晶の場合、幅が0.3mm、厚みが0.06mmであった。結晶の長さとの相関関係は今のところみられない。柱面には長軸に平行な条線が認められる。偏光顕微鏡で観察したところ、直交ニコル下で集片双晶をなしていることがわかる（図5）。端面が認められる結晶の観察から、結晶学的には単斜晶系であることがわかった（高田，私信）。



図4 細長い板状結晶 横幅は6mm

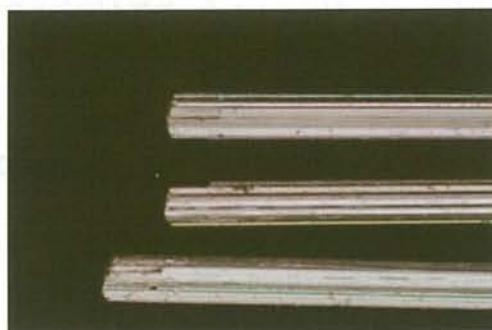


図5 集片双晶（直交ニコル） 横幅は3mm

単結晶の一方の表面にはしばしば細かな凹凸が発達している。抽出の段階で結晶の上下関係が不明になってしまったが、凹凸の発達した部分はおそらくスラリー状石灰乳に埋まっていたのではないかと考えられる。また、結晶は面相筆でわずかに触れただけでも長軸に垂直に容易に割れる傾向がある。おそらく、劈開が顕著であるものと考えられる。

2. 粉末X線回折

本結晶の特徴をより明確にするため粉末X線回折分析を行った。測定機器は島津製作所 XRD-6000 を使用した。その結果を表1に示す。不純物が少なく明瞭な3強線が得られた。American Society for Testing and Materials (ASTM) による無機物質の粉末回折データ(1965)のなかで今のところ3強線が一致する物質は見当たらない。

3. 化学反応

本結晶と塩酸(濃度2mol/l)との反応を観察したところ、発泡せず表面が白濁し、幾分膨潤した。硫酸(濃度6mol/l)と反応させた場合も同様であった。また、乾燥した結晶を蒸留水中に保存していたところ、約1ヶ月後には完全に溶解していた。本結晶は塩酸や硫酸に不溶で水に可溶、石灰水中(アルカリ性の状態)では安定であることがわかった。

表1 結晶のX線粉末回折値

d_{obs} (Å)	I/I _{max}	d_{obs} (Å)	I/I _{max}
10.867	5	2.915	3
7.109	30	2.836	1
6.761	27	2.802	1
6.310	11	2.726	1
5.952	3	2.626	1
5.069	3	2.449	1
4.908	2	2.369	2
4.869	2	2.354	3
4.627	1	2.314	4
3.553	100	2.281	1
3.507	4	2.185	1
3.375	2	2.100	1
3.299	1	1.960	1
3.194	1	1.827	1
3.147	10	1.776	3
3.046	20	1.752	1
3.005	2	1.693	1

測定条件: Target: Cu, 40kV-30mA, Div. Slit: 1°, Scatt. Slit: 1°, Rec. Slit: 0.3mm, 1°/min.

Ⅲ. 結晶物質の検討

本結晶はスラリー状石灰乳の内部で結晶核が形成したと考えられるが、その形態から、六角板状を示す水酸化カルシウム結晶(例えば, Dave and Chopra, 1966)ではない。また、実験室で石灰乳は空気と永らく接触していたことから、空気中の二酸化炭素が石灰乳にかなり溶解していたものと思われる。この場合、通常は炭酸カルシウムが生成する。しかしながら本結晶は塩酸に不溶であること、結晶形態が単斜晶系を示すことからアラゴナイト系の針状炭酸カルシウムではない。なお、炭酸カルシウムの結晶は今回のような短期間では肉眼で確認できるほど大きく成長しない。また、炭酸水素カルシウムであれば液中に溶解したままであり、結晶の晶出そのものが考えられない。結晶形態と成長速度の速さから二酸化炭素と同様、空気中にしばしば含まれる硫黄酸化物が石灰水に溶け、単斜晶系のセッコウ(硫酸カルシウム)が生成した可能性も疑われたが、X線分析の結果から否定

されている。以上のことから、本結晶は容易に推定される物質のいずれにも相当しない。

石灰水が生石灰から調整された場合、原料の石灰石に含まれるマグネシウムなどの不純物が石灰水に含まれることがあるかもしれない。また当初、スラリー状石灰乳が放置されていた金属製バケツのメッキに由来する亜鉛が溶け込んでいる可能性もある。しかしながら、マグネシウムや亜鉛を含んだ化合物で今回の結晶に相当する物質は見出していない。

本結晶がカルシウムを含む化合物であることは確実と思われるが、今後、詳細な化学分析が必要である。

IV. おわりに

私たちはこの針状結晶について学問的に関心を持っているだけではなく、単純かつ安全な環境で結晶が晶出したこと、結晶が大きく肉眼的に明瞭であることから、物質が同定されれば中等理科教育向けの新しい化学実験の開発にも寄与できると考えている。現在、得られた結晶を保存するとともに、針状結晶の晶出が再現性のある現象かどうかを検討しているところである。本報告が多くの識者の関心を集めることを願っている。

本研究に際し、結晶形態の記載についてはペグマタイト誌編集者・高田雅介氏、X線粉末法では益富地学会館・藤原卓研究員、および滋賀大学教育学部・中野聰志教授にお世話になりました。記して感謝いたします。

文献

American Society for Testing and Materials 1965. Index (inorganic) to the powder diffraction file. ASTM pub., 581pp. Philadelphia, Pa.

Dave, N.G. and Chopra, S.K. 1966. Preparation and thermal decomposition of calcium hydroxide crystals. J. Am. Ceram. Soc., 49 (10), 575.