

石灰水から晶出した針状結晶群のその後の検討

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，有機酸カルシウム，テレフタル酸

(受付：2011年12月21日)

I. はじめに

貴治・石野(2011, 本誌12号)で報告した石灰水中の針状結晶群を形成する物質の正体(図1)については、いまだ明確にはなっておらず、報告以降さまざまな貴重なご意見をいただき、物質の正体について検討を進めることができた。そのご意見の幾つかは、「複雑な錯塩ではないか」、「このような針状結晶は有機化合物によくみられるのではないか」、「ごくありふれたカルシウム塩の異像ではないのか」、「長い時間をかけて成長した結晶であることから微量の不純物を主体とした化合物ではなくカルシ

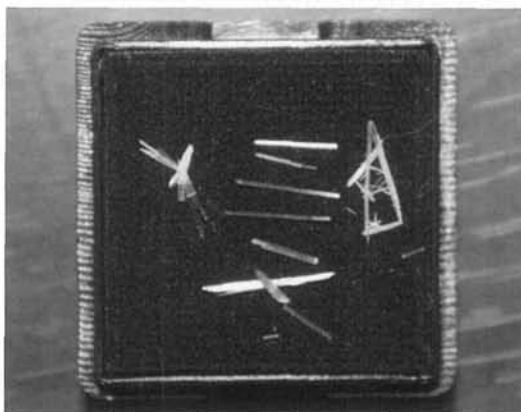


図1 取り出した結晶(ケースは4cm角)

ウムの化合物を想定するのが妥当である」などいろいろであった。そのなかでもっとも私たちが注目したのは、日本赤十字看護大学元教授の山崎昶氏のご指摘であった。氏のご指摘に基づけば、この物質は無機塩ではなく有機酸のカルシウム塩の可能性が高いということになる。今回はその根拠を述べるとともに結晶形成の再現性と化学教材としての意義についてふれる。

II. 有機酸カルシウム塩の可能性

山崎昶氏の指摘内容の重要点は以下の3つにまとめることができる。

1. 石灰水は強アルカリであり、ペットボトルのエステルポリマー(ポリエチレンテレフタレート)をアルカリ加水分解してテレフタル酸イオンを生成する可能性がある。
2. X線粉末回折データからは面間隔がかなり大きい物質であると考えられる。このことから、本物質はかさ高の有機酸のイオンを含んだ塩である可能性が高い。
3. 本物質が有機酸の塩とすれば、希塩酸や希硫酸に溶けず蒸留水にはゆっくり溶解するという事実は、物質外部の酸によって結晶表面に遊離酸(有機酸)が析出するために難溶(溶解速度が格段に遅い)となり、物質が純水と接触した場合には徐々に溶解していくも

のと考えて説明可能かもしれない。

著者のひとり、石野は本結晶の光沢が樹脂状であること、酸と反応させたときに結晶表面が白濁して膨潤するといった無機化合物らしくない特徴に注目していたものの有機酸が結晶の形成に関与している可能性については全く念頭になかった。石灰水は強アルカリであるため、化学実験用に保存するためにはガラス容器は適さない。最近はペットボトルが石灰水の保存によく用いられている。そのような経緯から、ペットボトルがアルカリによって加水分解する可能性は想定していなかった。石灰水中にもっとも多い陽イオンがカルシウムイオンであることから、本結晶の正体はテレフタル酸カルシウムである可能性が高いということになる。

Matsuzaki and Iitaka (1972) は酢酸カルシウムの水溶液を水酸化カリウムとテレフタル酸の水溶液に加えることによって形成された2層を拡散させて混合し、24時間放置した後、テレフタル酸カルシウムの結晶を得た。さらに結晶構造を詳細に解析し、結晶は3水和物 ($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{Ca} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) であり単斜晶系で、すべて双晶(双晶面は(001))を形成していることを報告した。結晶の特徴は私たちの観察結果ともよく一致している。テレフタル酸カルシウムの比重は1.69である。今回、四塩化炭素原液(比重1.6)に問題の結晶を浸したところ、容易に沈んだことから比重は1.6よりも大きいことがわかった。また、ASTMによる1986年版までの資料にはテレフタル酸カルシウムのX線粉末回折データや私たちの報告データに該当するような物質の記載がないことを確認している(福田、私信)。

以上の点から未知の結晶が有機酸のカルシウム塩である可能性が考えられるが、今後の作業として、主成分にカルシウムが含まれていることと、赤外線吸収スペクトルを測定して有機酸の塩であることを確認する必要がある。

なお、テレフタル酸は2つのカルボキシル基がベンゼン環の水素を置換したもので1,4-ベンゼンジカルボン酸とも言われる。無色針状の結晶で融点は300°C、水、エタノール、エーテル、クロロホルム、酢酸に不溶でアルカリに可溶である。可燃性、低毒性の物質である。金属塩は触媒、顔料、乾燥剤、合成樹脂配合剤などとして有用である。

Ⅲ. 針状結晶形成実験の再現性

結晶形成について再現性があるかどうか、私たちは2010年12月からスラリー状石灰乳約200ccを新しい炭酸飲料用ペットボトル(2リットル)に入れ、純水を充填して化学準備室の暗所に保管していた。2011年8月の段階では、結晶の成長が認められなかったが、



図2 成長した結晶(図の横幅は4cm)



図3 成長した針状結晶群(図の横幅は3.2cm)

9月26日に観察したところ、石灰乳表面の中ほどにまばらに成長した針状結晶を見出した(図2)。結晶の長さは最大で10mm近くある。その後10月18日に観察したところ、新たに石灰乳表面の径約2cmの円形部分に晶出した長さ約5mmの細針状の結晶群を認めた。一見、白いカビのような外見である(図3)。これらの状況から結晶はひとたび形成すると急速に成長すること、約3週間で5mm程度成長したこと、結晶を形成する核に相当するものが溶液ではなく、石灰乳のなかにあることが示唆される。

約9か月間、何の変化もみられなかったペットボトルの中で結晶はこの1か月で急速に成長していったものと考えられる。2011年の夏、ペットボトルを保管していた暗所では気温が連日30℃を超えるような環境にあったと考えられる。前回と同様、今回も夏から秋にかけて結晶は晶出しており、微妙な気温の変化が結晶の成長に何らかの影響を与えている可能性がある。

IV. テレフタル酸と化学実験

石灰水の保存用に使用したペットボトルの材質(PET)はテレフタル酸とエチレングリコールが縮合重合した高分子化合物(ポリエチレンテレフタレート)である。現在、ペットボトルは資源循環型社会に適したリサイクル可能な容器として一般にも大量に使用されている。ペットボトルを物理的にリサイクルするだけではなく、水酸化カルシウム水溶液と反応させ、アルカリ加水分解することでベンゼンやトルエンを化学的に回収する技術もさかんに研究されている。また、浅野(1999)はペットボトルを水酸化ナトリウムでアルカリ加水分解してテレフタル酸を回収する高校生向けの実験を提案している。本針状結晶がテレフタル酸カルシウムであれば、環境教育にも関わる新しい化学実験が開発できるものと考えられる。

謝辞

物質の同定については日本赤十字看護大学の山崎和元教授および仁川学院高校の米沢剛至教諭に貴重なご助言をいただきました。また、文献の収集では大阪大学大学院理学研究科の福田庸太氏にお世話になりました。記して感謝いたします。

文献

- 浅野 仁 1999. ペットボトルのアルカリ加水分解によるテレフタル酸の回収.
化学と教育, 47, 270-271.
- 化学大辞典編集委員会 1963. 化学大辞典 6. 共立出版株式会社, 946pp., 東京.
- 貴治康夫・石野昌彦 2011. 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.
フォーラム理科教育, 12, 21-24.
- Matsuzaki, T. and Iitaka, Y. 1972. The crystal structure of calcium terephthalate trihydrate. Acta Cryst., B28, 1977-1981.
- 社団法人有機合成化学協会編 1985. 有機化合物辞典. 株式会社講談社, 1285pp., 東京.