

石灰水から晶出した針状結晶についての新知見

-X 線回折の再検討と新たな結晶形成-

貴治康夫¹⁾, 石野昌彦²⁾, 斎藤範三³⁾

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_j@nike.eonet.ne.jp

3) 大阪府立大学大学院工学研究科 n_saito@chemeng.osakafu-u.ac.jp

キーワード：石灰水，針状結晶，テレフタル酸カルシウム，X 線回折，二酸化炭素

(受付：2013 年 5 月 14 日)

I. はじめに

これまで私たちは、本誌で報告した石灰水中の針状結晶群（貴治・石野，2011，2012）を形成する物質がテレフタル酸カルシウムである可能性について指摘してきた。今回、針状結晶の X 線回折データ（貴治・石野，2011）を再検討した結果、テレフタル酸カルシウムの可能性が高いことがあらためて判明した。また最近、ペットボトル中で針状結晶の新たな晶出過程を観察することができたのでこれらの知見をまとめて報告する。

II. X 線回折データの再検討

石灰水中の針状結晶の X 線回折結果（貴治・石野，2011）について、最新の X 線回折データベースを利用した比較検討が著者のひとり、斎藤によって行われた。

針状結晶の主成分を Ca，未確定元素を H，C，O として結晶性物質の国際的な回折データである ICDD PDF-2 (2011) および AMCS (2009) にもとづいて同定を行なった。その結果、テレフタル酸カルシウム 3 水和物（番号 46-1873）が本結晶の候補として挙げられた。なお、（登録番号 46-1873）の回折パターンは計算によるものである。

件の針状結晶とテレフタル酸カルシウムの格子面間隔について、少なくとも $d > 2.5 \text{ \AA}$ の範囲において良好な一致が認められた。しかしながら両者の回折強度比 (I/I_0) は大きく異なっている（表 1 および図 1）。例えばテレフタル酸カルシウムが最大回折強度比を示す面 $hkl=(020)$ での試料の回折強度比はかなり低い。テレフタル酸カルシウムの格子定数は $a=7.11 \text{ \AA}$ ， $b=21.67 \text{ \AA}$ ， $c=6.59 \text{ \AA}$ である。試料がテレフタル酸カルシウムであれば b 軸が特異的に長い（ b 軸方向に伸長した針状結晶になる）ので、試料ホルダーにマウントした際に結晶が配向してしまい、 b 軸に直交する ($0k0$) 面の回折強度が低くなった可能性も考えられる。また試料の $hkl=(200)(3.55 \text{ \AA})$ の回折強度が大きい原因としてはリン酸カルシウム（登録番号 77-5360）の存在も否定できない。

表 1 X線回折結果

1		2					1		2				
d [Å]	Int	d [Å]	Int	h	k	l	d [Å]	Int	d [Å]	Int	h	k	l
10.867	50	10.835	999	0	2	0			2.2182	39	-2	7	1
7.109	300	7.1048	285	1	0	0	2.185	10	*2.1837	108	2	7	1
6.761	270	6.7508	864	1	1	0			*2.1637	108	0	1	3
6.310	110	6.3003	957	0	1	1			*2.1699	55	2	4	2
5.952	30	5.9411	274	1	2	0			*2.1699	55	3	4	0
		5.4175	9	0	4	0			2.1634	71	-1	9	1
5.059	30	5.0551	345	1	3	0			*2.1546	45	2	8	0
4.908	20								*2.1546	45	-3	3	1
4.869	20	4.8662	150	0	3	1			2.1463	57	1	9	1
		4.8652	49	-1	1	1			2.1423	57	-2	5	2
4.627	10	4.6263	22	1	1	1	2.100	10	2.1001	88	0	3	3
		4.4655	18	-1	2	1			*2.0779	41	3	5	0
		4.3079	44	1	4	0			*2.0779	41	2	5	2
		4.0714	8	-1	3	1			2.0621	28	-2	8	1
		3.9603	9	1	3	1			*2.0357	73	-2	6	2
		3.6999	70	1	5	0			*2.0357	73	-1	3	3
		*3.6202	207	0	8	0			2.0021	39	-3	5	1
		*3.6202	207	0	5	1			1.9991	28	2	9	0
3.953	1000	3.9521	845	2	0	0			1.9838	72	-1	10	1
3.507	40	3.5054	82	2	1	0			1.9802	73	2	6	2
3.375	20	3.3754	37	2	2	0			1.9752	57	-1	4	3
		3.2924	60	0	0	2			1.9705	87	1	10	1
3.299	10	3.2547	13	-1	5	1	1.960	10	1.9581	113	0	5	3
		3.2195	76	1	5	0			1.9367	12	1	4	3
3.194	10	3.1876	28	2	3	0			1.9289	24	-3	2	2
3.147	100	3.1463	319	-2	1	1			1.9196	17	-2	9	1
3.046	200	3.0446	518	2	1	1			1.9143	14	-3	5	1
3.005	20	3.0047	105	-1	1	2			*1.8959	21	2	9	1
2.915	30	*2.9157	184	-1	6	1			*1.8958	21	-2	1	3
		*2.9157	184	1	1	2			1.8917	21	-3	3	2
		2.8718	20	1	5	1			1.8869	24	3	0	2
2.836	10	2.8380	158	1	7	0			1.8791	27	3	6	1
		2.8294	160	2	3	1			1.8589	20	3	2	2
		2.8135	78	0	4	2			1.8499	19	2	10	0
2.802	10	*2.8016	141	0	7	1			1.8432	14	-3	4	2
		*2.8016	141	-1	3	2			1.8390	15	-2	3	3
2.726	10	2.7425	29	-2	4	1	1.827	10	*1.8291	108	-1	6	3
		2.7250	56	1	3	2			*1.8240	91	-3	7	1
		2.6743	19	2	4	1			*1.8240	91	1	11	1
		2.6471	7	-1	4	2			1.8101	25	0	10	2
2.626	10	2.6215	4	-1	7	1			1.8058	24	0	12	0
		*2.5857	9	1	4	2			1.7994	78	1	5	3
		*2.5857	9	1	7	1			1.7935	70	3	7	1
		2.5639	19	-2	5	1			1.7859	36	-3	5	2
		2.5310	60	1	8	0			*1.7828	41	3	8	0
		2.4645	18	-2	0	2			*1.7828	41	3	4	2
2.449	10	2.4497	43	-2	1	2	1.776	30	1.7761	59	4	0	0
		2.4031	14	-2	2	2			1.7701	69	4	1	0
		2.3857	49	-2	6	1			1.7634	37	-1	10	2
		2.3739	32	-1	8	1	1.792	10	1.7527	15	4	2	0
2.369	20	2.3681	38	3	0	0			1.7502	16	1	12	0
2.354	30	2.3638	81	2	1	2			1.7414	31	-2	5	3
		2.3414	56	2	5	1			1.7376	26	2	4	3
		2.3325	76	-2	3	2			1.7300	16	3	5	2
2.314	40	2.3135	83	3	2	0			*1.7228	23	2	11	0
2.281	10	2.2804	226	1	9	0			*1.7228	23	4	3	0
		2.2513	65	0	9	1			1.7106	6	-4	2	1
		2.2553	59	0	7	2			1.7053	5	0	8	3
		2.2500	67	2	3	2	1.693	10	1.6926	41	4	1	1

* multiply indexed line, ** doubly indexed line
 1. 貴治・石野 (2011)
 2. テレフタル酸カルシウム3水和物 (ICDD#6-1873)

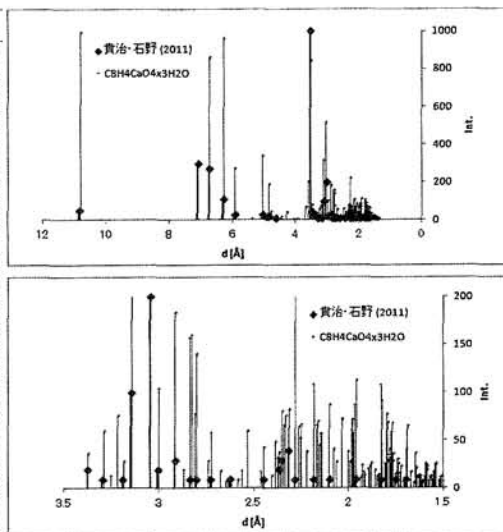


図 1 回折強度の比較

Ⅲ. 新たな針状結晶の形成過程

1. 2012 年の観察

私たちは当初、結晶の形成過程について、結晶を成長させる核のようなものが溶液ではなく、ペットボトルの底に溜まった石灰乳のなかで形成し、石灰乳表面から上方に結晶が成長していったと考えていた。また、これまで2回の報告 (2010, 2011 年の観察) ではペットボトル中の結晶は夏から秋にかけて成長しており、本結晶の成長には夏から秋に向かう気温の変化が何らかの影響を与えている可能性があると考えていた。2012 年になってしばらくは容器内に変化は見られなかった。ところが、10 月に入って以下に示すような変化が認められた。

1) 石灰乳表面からではなく、ペットボトル中の上澄み液面から下方に針状結晶が放射状に成長する現象が新たに観察された (図 2)。著者のひとり、石野が変化に気づいた時点で、

結晶の長さは最大で約 7mm であった。さらに結晶はある程度の大きさになると、液面からペットボトル下方の石灰乳表面に落下して定着し、石灰乳表面でさらに成長する様子がみられた (図 3)。



図2 液面下の結晶 (図の横幅はおおよそ 6cm)



図3 落下定着した結晶 (ペットボトルの径は 8.5cm)

2) ペットボトル容器に亀裂 (上方から約 13cm の位置に、幅約 2cm) が入り、そこから液が外部にわずかながら滲出していた。亀裂の形成はアルカリ性の石灰水によってペットボトルが溶解し、容器の厚みが減少・劣化していることを示しているものと思われる。その後、容器の数か所に同じような亀裂が生じている。

2. 観察結果の検討

ペットボトル中の液体が完全に密閉されていた 2010, 2011 年には見られなかった結晶の成長過程を解釈するうえで、ペットボトルの亀裂は重要であると考えられる。亀裂を通して、本来密閉状態にあるペットボトル中の液体と外気とが接する状況がつけられたことになるからである。今回、観察された変化を通じて、液面の結晶成長には外気 (大気) 中の何らかの物質 (おそらく二酸化炭素) が深く関わっている可能性がある。また、一連の報告で使用した石灰乳はもともと外気にふれる状態で放置されていたものであり (貴治・石野, 2011), その間に空気中の二酸化炭素と接触する状態が永く続いていた。

二酸化炭素と石灰水が反応した場合、一般には炭酸カルシウムや炭酸水素カルシウムができるが、これらの物質が針状結晶を形成する原因になったのかどうかは今のところ不明である。

IV. おわりに

今回の再検討で、針状結晶はテレフタル酸カルシウムの可能性がさらに高くなったが、データの不一致の原因を解明するうえでも結晶を構成している元素の特定と試料の再調整による X 線回折実験が必要である。最近、報告されたテレフタル酸カルシウムとその包接化合物の分光学的研究 (Mazaj et al., 2013) の付録にはテレフタル酸カルシウム結晶 (単斜晶系) の電子顕微鏡 (SEM) 写真が示されている。その結晶形態は私たちがこれまで観察した結晶と極めて類似している。特に双晶と考えられる結晶は c 軸に伸長したものとみなせば、(100) が双晶面となっている。電子顕微鏡写真で示された代表的な結晶の幅は約 5 μm (単結晶) や約 10 μm (双晶) であり、私たちが報告している結晶はこれらよりはる

かに大きい(幅は 30~600 μm)。また 2012 年に見出した新たな結晶の晶出の観察から、針状結晶は単純に石灰水とペットボトルとの反応のみの産物とはいえず、気体(おそらく二酸化炭素)の影響も無視できないことが予想される。今後は二酸化炭素の関与も考慮しながら、結晶成長のメカニズムを解明していく必要がある。

謝辞

X 線回折データの再検討については大阪府立大学大学院工学研究科の小西康裕教授に大変お世話になり、今後の研究の方向性についてもご教示いただきました。日本赤十字大学の山崎和元教授にはテレフタル酸カルシウムとその包接化合物の分光学的研究に関する最近の文献をご紹介いただきました。高田クリスタルミュージアム(京都市)の高田雅介館長には結晶の見方について貴重なご意見をいただきました。記して感謝いたします。

文献

- AMCSD (American Mineralogist Crystal Structure Data base) 2009.
- ICDD (International Centre for Diffraction Data)PDF(Powder Diffraction File)-2 2011.
- Kaduk, J., Amoco Corporation, Naperville, IL, USA, Private Communication, 1995.
- 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.
- 貴治康夫・石野昌彦 2012. 石灰水から晶出した針状結晶群のその後の検討. フォーラム理科教育, 13, 1-3.
- Mazaj, M., Mali, G., Rangus, M., Žunkovič, E., Kaučič, V., and Logar, N. Z. 2013. Spectroscopic studies of structural dynamics induced by heating and hydration: a case of calcium-terephthalate metal-organic framework. J. Phys. Chem. C, 117, 7552-7564.