

石灰水入りペットボトル内で晶出した テレフタル酸カルシウム 3 水和物と考えられる結晶

貴治 康夫¹⁾, 木谷 幹一²⁾, 斎藤 範三³⁾, 石野 昌彦⁴⁾

- 1) 立命館高等学校 kjmcho@uranus.dti.ne.jp
- 2) 大阪市立関目小学校 kankitani@nifty.com
- 3) 大阪府立大学大学院理学系研究科 n_saito@chemeng.osakafu-u.ac.jp
- 4) 大阪府立箕面東高等学校 hermit_i@nike.enet.ne.jp

キーワード：テレフタル酸カルシウム，結晶，石灰水，ペットボトル

(受付：2022 年 1 月 30 日)

I. はじめに

常温下で石灰水とペットボトルが反応し、テレフタル酸カルシウムと考えられる物質の結晶が晶出する現象については、貴治・石野（2011, 2012）で報告された。その後、晶出した結晶の粉末 X 線回折データからテレフタル酸カルシウム 3 水和物に相当するピークが得られたことが貴治ほか（2014）で明らかになった。しかしながら、研究対象の石灰水は理科室で金属バケツに廃棄されていた石灰乳から生成したものであったため、テレフタル酸カルシウムと考えられる物質の生成過程を正確に検討することが困難であった。

今回、著者のひとり、木谷は廃棄された使用済みの理科実験用石灰水入りペットボトルの底に多量に残った白色針状の結晶を新たに見出した。X 線回折の結果、結晶はテレフタル酸カルシウム 3 水和物に相当することが判明した。この発見によって、常温下で石灰水を満たしたペットボトル内で、テレフタル酸カルシウムに相当する物質が生成する現象の存在が確実になった。ここでは晶出した結晶の特徴とペットボトル内で生じた反応の経過を報告する。さらにペットボトルを材料とした新しい生徒実験の開発についてふれる。

II. 回収されたペットボトル内の様子

結晶が見出されたペットボトルは大阪市内の小学校の理科室に放置されていた使用済みのナリカ社製石灰水（二酸化炭素検出用）1L 入りペットボトル（Cat.No S75-8065-05）である（図 1）。ナリカ社に問い合わせたところ、本容器は Kisco（株）製であることが明らかになった。形状から炭酸飲料用（耐圧用）であると考えられる。購入時期や使用後の放置期間は不明であり、容器の底には亀裂が形成されていた。亀裂にはわずかな間隙が生じていた（図 2）。回収時にはすでに容器内は乾燥しており、内壁は薄く曇って透明度が低下した状態になっていた。

容器の高さは 27cm で、上の開口部からそれぞれ 9, 19, 21, 25cm の位置に白い筋が付いていた。おそらく、この筋は使用する度に容器に残った石灰水の上面の位置を示していると考えられ、石灰水は少なくとも 5 回に分けて使用されたものと考えられた。そのなかで

21cm の位置の筋が最もはっきりと残っており幅は3~5mm 幅(他は0.5~1mm)であった。白い筋は拡大観察すると、微細な針状結晶および粉末状物質の付着によって形成されていた。粉末状物質は、おそらく実験で使用するたびに石灰水の上面が空気中の二酸化炭素と反応して生じた炭酸カルシウムであると考えられる。特に3 回目の使用後(21cm の位置)は長く放置されていたために石灰水の反応時間も長くなり、白い筋の幅が広がったものと考えられた。また、容器の底に亀裂が生じた時期は不明であるが、石灰水が亀裂の間隙から徐々に漏れ出していた可能性も高い。ペットボトルの底の亀裂や容器の透明度低下は、強アルカリ性の石灰水との反応による溶解が原因であると考えられる。



図1 使用済みペットボトル



図2 ペットボトルの底(径8cm)の亀裂

Ⅲ. ペットボトル内の結晶について

1. 結晶の特徴

ペットボトルの底に残っていた結晶は無色透明で、肉眼では針状に見えるが、正確には細長い板状の結晶であり、集片双晶をなしている(図3)。

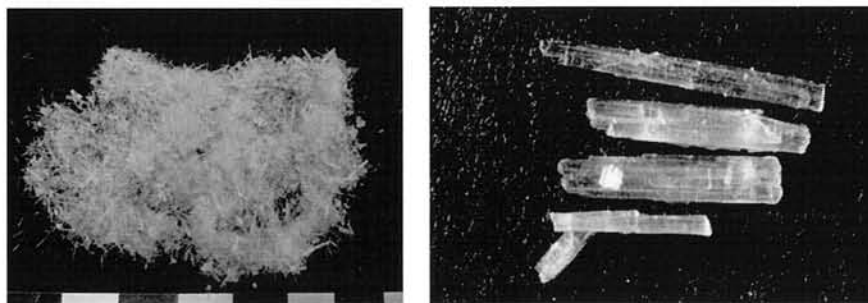


図3 使用済みペットボトルから取り出した結晶

(左: 容器底に残った結晶(スケールの目盛は1cm), 右: 最長の結晶は8mm)

長軸に垂直な面でへき開が完全である。また、放射状に集合した結晶も認められた。容器放置後の振動などの影響で結晶がへき開によって折れているものが多いと考えられる。そのなかで最も長い結晶は長さ11mm, 幅1mm で厚さは1mm 未満である。結晶幅について

は最大で 1.5mm であった。これらの値は貴治・石野 (2012) で報告した結晶とほぼ同様であった。

2. X線回折データの検討

今回、ペットボトルに残っていた多量の白色結晶の新鮮な試料について粉末 X 線回折分析を行った。測定機器は島津製作所の XRD-6000 を使用した。回折データ (表 1) は著者のひとり、斎藤によって検討された。ICDDPDF-2 (2011) から、テレフタル酸カルシウム 3 水和物 (46-1873), リン酸カルシウム (77-5360), 炭酸カルシウム多形 3 種 (calcite : 5-586, aragonite : 5-453, vaterite : 24-30) のデータを抜粋し、比較を行った。今回のデータには貴治・石野 (2011) のデータと同様の特徴が認められた。両者の格子面間隔はテレフタル酸カルシウム 3 水和物と良好な一致が見られるが回折強度比が大きく異なる。特にテレフタル酸カルシウムは最大回折強度の格子面間隔が, 10.84Å (hkl=020) であるのに対し, 今回の試料は 3.55Å (hkl=200) とかなり低い。その解釈としては試料をマウントした際の結晶の配向により, 長軸である b 軸に直交する (0k0) 面の回折強度が低くなった可能性やリン酸カルシウム (最大回折強度の格子面間隔が 3.53Å) の共存が考えられる。本報告のデータには calcite の最大回折強度である格子面間隔 3.04Å 付近にピークが認められたが, 他に合致するピークは認められなかった。また, aragonite や vaterite と合致するようなピークも認められず, 炭酸カルシウム (多形 3 種) の存在は確認されなかった。今回は結晶の晶出に関わっている物質は, ペットボトルの材料であるポリエチレンテレフタレートと石灰水だけであり, リンの存在は考えにくい。ペットボトル内の結晶はテレフタル酸カルシウム 3 水和物とみなせる物質が晶出したものと考えられるが今後, 熱分析 (DSC/TG) や赤外分光光度計 (FT/IR) による分析など, 別のアプローチからの確認が必要である。

IV. ペットボトル内での結晶の形成過程

ペットボトルの底に残っていた結晶が容器内でどのように形成されたのかを検討した。容器内の結晶を計量したところ, 1.21g であった。ただし, ペットボトルの内壁には長径 1mm にも満たない細かな結晶が付着していることや, 底の亀裂の間隙から落下した結晶も少量ながらあると考えられることから, 容器内で形成された結晶を正確には計量できていない。生成した物質をテレフタル酸カルシウムと考え, 大まかに以下の計算を行った。

テレフタル酸カルシウム 3 水和物 ($C_8H_4CaO_4 \cdot 3H_2O$) の化学式量は 258.24 であり, 1.21g はモルで表すと 0.0047mol となる。この値はペットボトルと反応した水酸化カルシウムのモル数を表していることにもなる。一般に標準的な石灰水 (25℃で 100ml 中に 0.13g 程度の水酸化カルシウムを含む) の場合, 0.0047mol の $Ca(OH)_2$ を含む石灰水は約 268mL となる。この値は今回のペットボトル内に生じていた開口部から 21cm の位置 (底から 6cm) に相当する容積 (約 280mL) に近い。このことから, 容器内に残されたテレフタル酸カルシウム結晶のほとんどは, 容器内で石灰水が 260~280mL になってから後に晶出が進んだのではないかと推察した。貴治ほか (2014) はテレフタル酸カルシウムの結晶群が容器内の石灰水液面から下方に向かって放射状に晶出している現象を報告した。今回も容器内の液面付近で結晶が晶出したのかどうか, あるいは晶出が容器内のどの部分で開始したのかは, 内壁に付いた白い筋状の物質の形成過程と合わせて今後の検討課題である。

表1 結晶の粉末X線回折

1					2					3					1					2					3				
d [Å]	ht	d [Å]	ht		d [Å]	ht	h	k	l	d [Å]	ht	d [Å]	ht	d [Å]	ht	d [Å]	ht	d [Å]	ht	h	k	l	d [Å]	ht	d [Å]	ht	h	k	l
10.785	30	10.867	50		10.835	999	0	2	0					1.9838	72	-1	10	1						1.9802	73	2	6	2	
7.079	260	7.109	300		7.1043	285	1	0	0	1.979	10			1.9752	57	-1	4	3						1.9705	87	1	10	1	
6.739	210	6.761	270		6.7508	864	1	1	0					1.9581	113	0	5	3						1.9367	12	1	4	3	
6.293	110	6.310	110		6.3003	967	0	1	1	1.968	10			1.9288	24	-3	2	2						1.9196	17	-2	9	1	
5.937	40	5.952	30		5.9411	274	1	2	0	1.958	20		1.960	10									1.9143	14	-3	6	1		
					5.4175	9	0	4	0					1.9196	17	-2	9	1						*1.8958	21	2	9	1	
5.061	30	5.069	30		5.0651	345	1	3	0	1.927	10			1.8917	21	-3	3	2						*1.8958	21	-2	1	3	
		4.908	20											1.8869	24	3	0	2						1.8917	21	-3	3	2	
4.861	20	4.869	20		4.8662	190	0	3	1					1.8791	27	3	6	1						1.8869	24	3	0	2	
4.796	10				4.8062	49	-1	1	1					1.8791	27	3	6	1						1.8791	27	3	6	1	
4.623	10	4.627	10		4.6263	22	1	1	1	1.888	10			1.859	10									1.8589	20	3	2	2	
					4.4865	18	-1	2	1					1.8499	13	2	10	0						1.8499	13	2	10	0	
4.302	10				4.3079	44	1	4	0					1.8432	14	-3	4	2						1.839	15	-2	3	3	
					4.0714	8	-1	3	1	1.879	10			1.8291	108	-1	6	3						1.839	15	-2	3	3	
					3.9603	9	1	3	1	1.859	10			*1.824	91	-3	7	1						*1.824	91	-3	7	1	
3.693	10				3.6999	70	1	5	0					*1.824	91	1	11	1						1.8101	26	0	10	2	
					*3.6202	207	0	6	0					1.8058	24	0	12	0						1.8058	24	0	12	0	
					*3.6202	207	0	5	1					1.7984	78	1	6	3						1.7984	78	1	6	3	
3.548	1000	3.553	1000		3.5521	845	2	0	0	1.827	10		1.827	10										1.7935	70	3	7	1	
		3.507	40		3.5054	82	2	1	0					1.7859	36	-3	5	2						1.7859	36	-3	5	2	
3.376	20	3.375	20		3.3754	37	2	2	0					*1.7828	41	3	8	0						*1.7828	41	3	8	0	
3.293	10				3.2924	60	0	0	2					*1.7828	41	3	8	0						1.7761	59	4	0	0	
		3.299	10		3.2547	13	-1	5	1					1.7701	69	4	1	0						1.7701	69	4	1	0	
3.216	10				3.2195	76	1	6	0	1.798	10			1.7634	37	-1	10	2						1.7634	37	-1	10	2	
		3.194	10		3.1876	28	2	3	0					1.7527	15	4	2	0						1.7527	15	4	2	0	
3.144	100	3.147	100		3.1463	319	-2	1	1					1.7502	16	1	12	0						1.7502	16	1	12	0	
3.044	270	3.046	200		3.0446	518	2	1	1					1.7414	31	-2	5	3						1.7414	31	-2	5	3	
3.002	20	3.005	20		3.0047	105	-1	1	2					1.7376	26	2	4	3						1.7376	26	2	4	3	
2.913	50	2.915	30		*2.9157	184	-1	6	1	1.775	60		1.776	30										1.73	16	3	5	2	
					*2.9157	184	1	1	2	1.769	60			1.7228	23	2	11	0						*1.7228	23	2	11	0	
					2.8718	20	1	6	1					*1.7228	23	4	3	0						*1.7228	23	4	3	0	
2.832	30	2.836	10		2.838	158	1	7	0	1.753	10		1.752	10										1.7106	6	-4	2	1	
					2.8294	160	2	3	1					1.7053	5	0	8	3						1.7106	6	-4	2	1	
					2.8135	78	0	4	2					1.6926	41	4	1	1						1.7053	5	0	8	3	
2.796	20	2.802	10		**2.8016	141	0	7	1	1.739	10			1.6926	41	4	1	1						1.6926	41	4	1	1	
					**2.8016	141	-1	3	2					*1.6877	66	2	5	3						*1.6877	66	2	5	3	
					2.7425	29	-2	4	1					*1.6877	66	4	4	0						*1.6877	66	4	4	0	
2.725	10	2.726	10		2.725	58	1	3	2	1.724	10			1.6701	18	-1	8	3						1.6701	18	-1	8	3	
					2.6743	19	2	4	1					*1.6561	6	-3	7	2						*1.6561	6	-3	7	2	
					2.6471	7	-1	4	2					*1.6561	6	2	11	1						*1.6561	6	2	11	1	
		2.626	10		2.6215	4	-1	7	1	1.692	30		1.693	10										*1.6462	37	0	0	4	
					**2.5857	9	1	4	2					*1.6462	37	1	8	3						*1.6462	37	1	8	3	
					**2.5857	9	1	7	1					*1.6414	22	-3	1	3						*1.6414	22	-3	1	3	
					2.5639	19	-2	5	1					*1.6414	22	0	1	4						*1.6414	22	0	1	4	
2.527	10				2.531	60	1	8	0					1.6357	13	2	6	3						1.6357	13	2	6	3	
2.465	10				2.4645	18	-2	0	2					1.6275	14	0	2	4						1.6275	14	0	2	4	
2.448	10	2.449	10		2.4487	43	-2	1	2	1.647	10			*1.6243	13	0	9	3						*1.6243	13	0	9	3	
					2.4031	14	-2	2	2					*1.6201	11	4	4	1						*1.6201	11	4	4	1	
					2.3867	49	-2	6	1					*1.6201	11	-1	0	4						*1.6201	11	-1	0	4	
					2.3739	32	-1	8	1					1.6135	8	-1	1	4						1.6135	8	-1	1	4	
2.366	30	2.369	20		2.3681	38	3	0	0					1.6098	7	2	12	0						1.6098	7	2	12	0	
2.352	50	2.354	30		2.3538	81	2	1	2					*1.5987	13	3	10	0						*1.5987	13	3	10	0	
					2.3414	66	2	6	1					*1.5987	13	-3	3	3						*1.5987	13	-3	3	3	
					2.3325	76	-2	3	2					*1.5938	26	4	6	0						*1.5938	26	4	6	0	
2.311	70	2.314	40		2.3135	83	3	2	0					*1.5938	26	-1	9	3						*1.5938	26	-1	9	3	
2.278	20	2.281	10		2.2804	226	1	9	0					*1.588	24	-3	8	2						*1.588	24	-3	8	2	
					2.2613	65	0	9	1					*1.588	24	1	0	4						*1.588	24	1	0	4	
2.250	10				2.2553	53	0	7	2					*1.5858	20	1	1	4						*1.5858	20	1	1	4	
					2.25	67	2	3	2					*1.5858	20	-4	1	2						*1.5858	20	-4	1	2	
2.216	10				2.2182	39	-2	7	1					1.5833	23	0	12	2						1.5833	23	0	12	2	

V. ペットボトルを材料とした新しい生徒実験の開発

プラスチックは我々の生活のいたるところで使用され、中学校では理科をはじめ、技術・家庭科などの授業でも、教材の一つとしてその性質や用途についてしばしば取り上げられる。教科書では特にペットボトルに関わる記述が多い。ペットボトルの材料であるポリエチレンテレフタレートが熱可塑性樹脂であることから、ペットボトル片を加熱して繊維をつくる理科実験も紹介されている（梶田ほか，2020）。高等学校の化学教科書ではポリエチレンテレフタレートの構造式が示され、重合体の代表例として扱われている（竹内ほか，2017 など）。また、フタル酸から無水フタル酸を経てテレフタル酸が生成される過程やペットボトルの製造工程も紹介されている（相原ほか，2017 など）。

コンクリートに含まれるセメント水和物中のアルカリ成分でペットボトルを熱分解してテレフタル酸を回収する研究の一環として、水酸化カルシウムによるテレフタル酸の回収実験（例えば、丸山ほか，2006）も行われており、プラスチックの再利用を考える教材として、常温下で石灰水とペットボトルを活用した生徒実験が開発できる可能性がある。

また、著者の一人の石野は、貴治・石野（2012）で報告した実験を継続させた結果、最大25mmの長さの結晶を得ている（図4）。詳細は別途報告の予定であるが、立命館中学校サイエンス部の生徒が、使用済みのペットボトル（500mL）を各種準備し、石灰水を250mL入れた後、キャップをして暗所に放置した。夏場の約2か月間で、いくつかの容器に結晶が晶出し、現象の再現性を確認することができた。時間はかかるが、ペットボトルに石灰水を入れ、放置するだけで比較的安全に結晶成長を観察することができる。強アルカリの石灰水に留意したうえで、ミョウバンの結晶づくりと同様、簡単な理科実験を開発することが可能である。

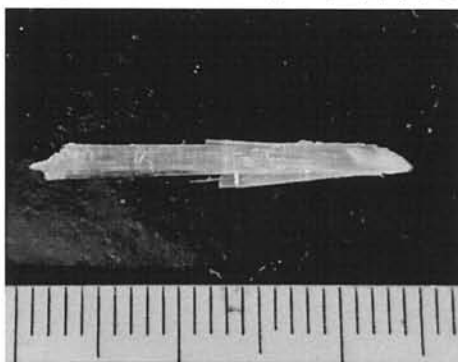


図4 大きな結晶（スケールの目盛は1mm）

VI. まとめ

使用済みの二酸化炭素検出用石灰水入りペットボトル内に多量の白色針状結晶が残っていた。この結晶を粉末X線回折により検討した結果、テレフタル酸カルシウム3水和物に相当する結晶であると考えられる。ペットボトルの内壁は透明度が低下しており、底には亀裂が生じていた。結晶は常温下で、石灰水とペットボトルが反応して晶出したものであることがわかった。この現象は再現性があり、プラスチックの再利用や結晶づくりに関わる理科実験の開発に応用することができる。

謝辞

本研究にあたっては大阪府立大学大学院・小西康裕名誉教授、東北大学大学院環境科学研究科・吉岡敏明教授から貴重なご意見をいただき、粉末X線回折では益富地学会館・藤原卓研究員にお世話になりました。記して感謝いたします。

文献

- 相原惇一・中村暢男ほか8名 2017. 新版化学新訂版. 実教出版, 東京, 319pp.
ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF (Powder Diffraction File)-2,
2011.
- 梶田隆章・真行寺千佳子・永原裕子・西原 寛ほか131名 2020. 新しい科学3. 東京
書籍, 東京, 327pp.
- 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.
- 貴治康夫・石野昌彦・斎藤範三 2014. 石灰水から晶出した針状結晶についての新知見.
フォーラム理科教育, 15, 15-18.
- 丸山怜子・藤田恵理子・高田朋典 2006. 水酸化カルシウムを用いた PET ボトルの分解.
Jour. The Society of Inorganic materials, Japan, 13, 234-238.
- 竹内敬人ほか19名 2017. 改訂新編化学基礎. 東京書籍, 東京, 197pp.