

5 『結晶の成長に関する研究』

1) 動機 化学 I の授業で、結晶の成長の様子を動画で見させてもらったとき、その様子がとても面白くて興味を持った。また、自分たちで結晶を作ってみたいというのが、この研究の始まりであった。その後実験を重ねていくと、硫酸銅の結晶の成長で予想もしなかったような興味深い現象を発見した、そこでこれらの内容についてより詳しく研究したいと思った。

2) 目的 本研究は次の2点を研究の目的とした。

①『カリウムミョウバンの結晶成長過程』、②『硫酸銅の結晶が容器側面に成長する過程』を調べる。

・カリウムミョウバンについて調べる理由:カリウムミョウバンは、温度により溶解度が大きく変化し、かつ、溶解度自体も大きいので、短時間のうちに効率よく結晶を成長させることができると考えて、今回の研究材料として選んだ。・硫酸銅について調べる理由:硫酸銅は青い結晶でミョウバンとは違った美しい結晶である。この硫酸銅でも大きな結晶を作ろうと思い実験を開始した。また、硫酸銅の結晶を作ろうとしていたときのことである。実験中、硫酸銅の飽和水溶液を入れたビーカーを放置しておいたところ、ビーカーの外面に多量の結晶が発見された。これは、他の薬品では見られない現象であった。我々は、これを「こぼれだし現象」と呼び、これについても研究の対象とすることにした。

【「こぼれだし現象」】の詳細について:ビーカーで結晶を成長させていたところ、結晶がビーカーの外側にまで出てきて、ビーカーの外側だけでなく、ビーカーを置いた台までにも結晶が広がるという現象である。本実験では結晶の広がり方と結晶が広がるときのビーカー表面の性質を調べることで、その仕組みについて解明しようとした。



写真1 結晶の作製中の容器



写真2 ミョウバンの結晶の成長を撮影する装置

3) 装置、記録方法

①『カリウムミョウバンの結晶成長過程』の場合

装置:200mlのビーカーに、150ml程度の 50℃程度に熱したカリウムミョウバン飽和水溶液を入れ、その中に結晶の種(小さいカリウムミョウバンの結晶)を入れる。そして徐々に温度を下げいき、結晶を大きくさせる。結晶の大きくなる過程をデジタルカメラの接写撮影機能とインターバル撮影機能(1~10分毎に1枚ずつの写真を撮る機能)で、1~2日間程度記録する。記録は上の写真のような装置で行なう。

②『硫酸銅の結晶が容器側面に成長する過程』の場合

装置:結晶の製作については、ミョウバンと同様な装置を組んで結晶を成長させた。「こぼれだし現

象」の記録については、この現象の原因究明のため、・きれいなビーカー・汚いビーカー・水だけ、の3つの条件のビーカーを用意した。・きれいなビーカー・汚いビーカーについては硫酸銅の飽和溶液(50°Cくらいに加熱したもの)を200mlビーカーに100ml程度入れ、下の写真のような実験装置を組んだ。「こぼれだし現象」の過程を、デジタルカメラの接写撮影機能とインターバル撮影機能を使い1分間隔で3~4日間記録をした。



写真3 実験を始めてしばらくした状態



写真4 写真8の87時間後

- 4) 分析方法 ①『カリウムミョウバンの結晶の成長する過程』の分析:表示した結晶の画像について、2~10分間隔毎にディスプレイ上の結晶の縦横の長さを、定規を用いて測定した。

【各成長条件】

ミョウバン結晶1、2、3(ミョウバンの結晶を飽和水溶液の中に沈めたガラス上に置いた場合)

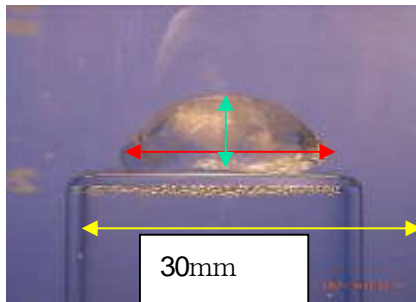


写真5 結晶1:計測対象とした縦横

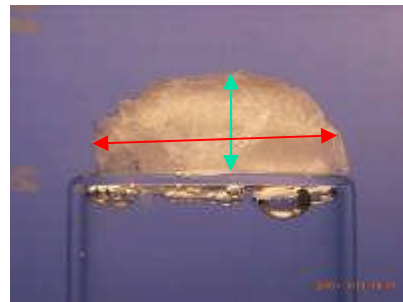


写真6 結晶1:写真10の80分後



写真7 結晶2:計測対象とした横幅



写真8 結晶3:計測対象とした縦横

②『硫酸銅の結晶が容器側面に成長する過程』の分析

ア:硫酸銅の「こぼれだし現象」では、ビーカーの付着する“結晶の面積”を計測するために、撮影画像内のビーカーの、手前側の壁面について、ビーカー内面上部、ビーカー外面上部、ビーカー外面下部、の3面について注目した。また、結晶が形成されていく過程で水面の低下が観察されたので、各条件のビーカーにおける“水位低下量”についても計測することにした。

イ:結晶が付着している部位の面積計測に関しては、下に示す写真の赤枠部位を区画を描いたOHPの透明シート下に描き、パソコンのモニター画面の上にセロテープで貼り付け、各区画において結晶が

占める面積の割合を、0%、25%、50%、75%、100%のどれかに判定して、その数値を4区画分合計して各面の結晶の面積と見なした。判定は3名の班員で同時に行なった。

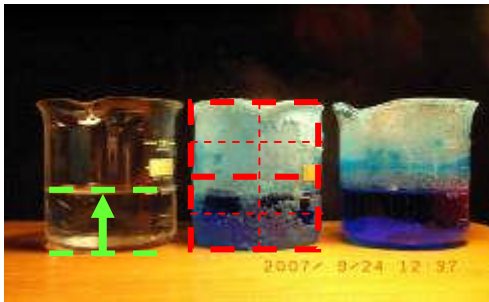
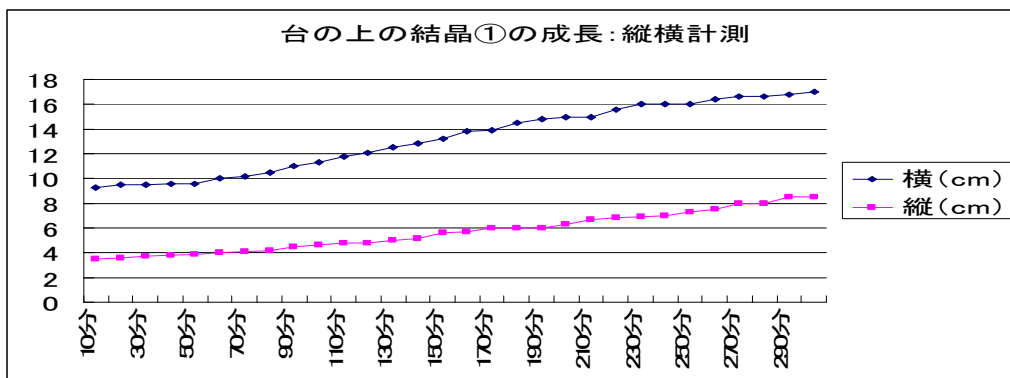


写真9 “液面の計測”と“結晶面積の計測” 写真10 モニターに貼り付けた、OHPフィルム
 ウ:“水位低下量”については、10分毎の変化があまりにも小さいので、フリーソフト“二点間距離”を利用し、モニター画面の上で、ビーカーの底を基点とし、正面から見た各ビーカーの液面の中心までの長さを、画面上のドット単位で精密に測定した。

5) 実験結果

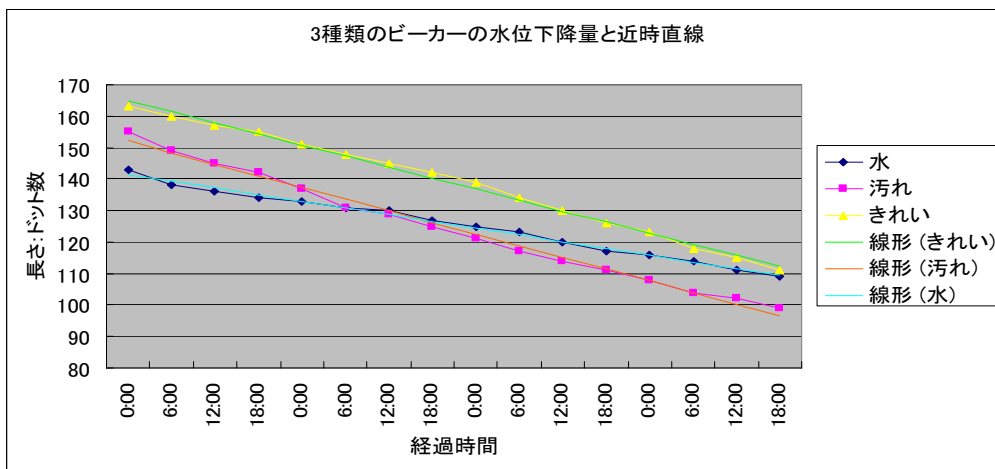
①『カリウムミョウバンの結晶成長過程』の場合 ア:ミョウバン結晶1の場合 単位:cm(画面上)



グラフ1 ミョウバン結晶1の縦横の変化

②『硫酸銅の結晶が容器側面に成長する過程』の場合

ア:“水位低下量”について

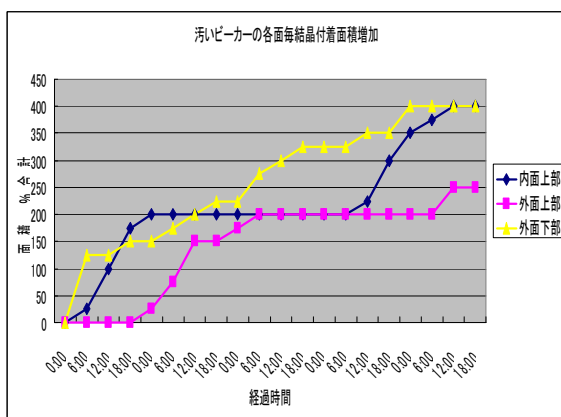


グラフ2 3条件のビーカーの水位低下量の相対的割合

《気づいた点》・水位低下量は、汚いビーカー(硫酸銅飽和水溶液)で最も速く、きれいなビーカー(硫酸銅飽和水溶液)、水の順で低下している。・どの条件でも水位の低下速度は、ほぼ一定している。

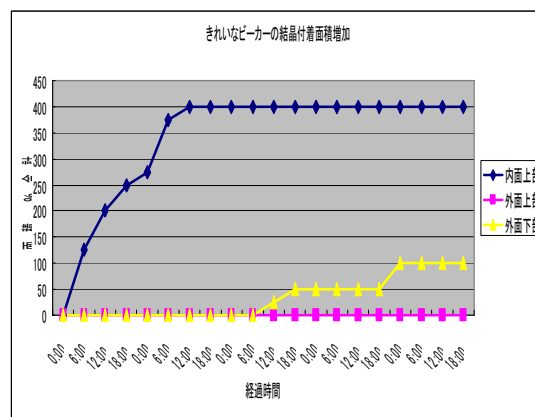
イ：“結晶面積”について

【汚いビーカーの場合】



グラフ 3 汚いビーカーの結晶面積増加速度

【きれいなビーカーの場合】



グラフ 4 きれいなビーカーの結晶面積増加速度

《気づいた点》・きれいなビーカーでは、内面上部に結晶は急激に広がったが、ガラス外面にはあまり広がらなかった。・汚いビーカーでは、最初から内面、外面にかかわらず結晶の面積が増加している。・汚いビーカーでは、結晶の広がりにおいて面の位置による優先順位が明確でなく、さらに一度広がりが停止した後再度急激に増加する場合は見られた。

5) 結論

①『カリウムミョウバンの結晶成長過程』の場合：■ミョウバンの結晶の成長については、初期段階では、成長速度はやや遅く、その後増加し、再び遅くなり、定常状態になる。■置いた結晶は必ずしも正四面体にはならない。吊るした場合は、正四面体に似た形となることが多い。■縦方向より、横方向の成長が速い傾向が見られる。■結晶1の成長から、成長速度は、縦方向 1.6cm/時(実速度 0.37cm/時)、横方向 0.9cm/時(実速度 0.21cm/時)である。(実速度：結晶が実際に成長する速さ)

②『硫酸銅の結晶が容器側面に成長する過程』の場合：■水位の低下(水分の蒸発)は、水→きれいなビーカー→汚いビーカーの順で大きくなる。■水位低下の速度は各条件ともほぼ一定速度で、水：きれいなビーカー：汚いビーカーの比は、約 8:13:15 の比である。この比に比例した水分蒸発が各ビーカーで起こっていると考えられる。■きれいなビーカーでは、結晶が外面まで広がらないが、汚いビーカーでは外面での広がりが速い。■汚いビーカーの外面での広がりは、上部より下部で速い。

7) 考察・発展 今回の実験から、次の①～⑤のような疑問がわいた。これらの疑問にたいして、考察を行ない、それを確かめるための予備実験を行った。

① ミョウバンの結晶が成長するにつれ徐々に結晶の形が崩れるのはなぜか？

観察：ミョウバンや硫酸銅は、高温で飽和水溶液をつくり温度を下げた場合、結晶が急速に成長することがわかり、このような温度降下の条件で実験を行ってきたが、この場合いろいろな場所に多くの結晶が生じたり、成長させる目的の結晶の表面に別の結晶が生じることがよく見られた。しかし、同じ条件でもきれいな大きい結晶が成長することもあった。

考察：温度の急激な低下により、溶け切れなくなった溶質が、目的の結晶表面で析出できる量を上回り、各所で小さな結晶ができてしまい、それぞれが大きくなったと考えられる。今後は、析出する溶質の量をコントロールして1つの小さな結晶を大きく成長させる方法を考えたい。このために従来のように急速に温度を下げるのではなく、自然放置や風で水分を蒸発し濃度を徐々に高める方法を考案中である。

*ミョウバンの結晶が順調に成長した場合、その形には多様性があるのか？

観察：今回作ったミョウバンの結晶は、台に載せた結晶1では下側が平坦な結晶となることがわかったが、

吊り下げた結晶2や結晶3、その他の結晶(記録はしたが、詳細な分析の対象としなかった結晶)は、正八面体に近い形となった。また、シャーレで自然放置により作った結晶には下中央の写真12のようなものも見られた。



写真12 シャーレで自然放置により作った結晶

写真11 吊り下げた状態で作った結晶

写真13 立てたスライドガラスに登る硫酸銅の結晶

考察: 写真11の小さい結晶(上)の上部の水平部分は溶液の水面に相当する部分で、水面により成長が停止したための平面である。飽和水溶液に吊り下げた場合は正八面体に近い形となるように思われる。写真12はシャーレで作った結晶だが、上部の平面は溶液の水面によるものである。その回りには斜めの面が周囲に6面見られる。正八面体の変形であるならここが4面であってもいいのではないか。今後多数の結晶をつくり調べてみたい。

② 2個の結晶が成長し、接触すると融合するのか、それとも干渉(圧迫)するのか？

観察: 釣り糸に作ったミョウバンの種結晶の中に、偶然2個が近くの位置にあるものが見られたので、そのまま成長させてみた。どちらも正八面体に近い形をしたまま成長した。しかし、両方の結晶が衝突した時の様子を高速再生で動画風に観察すると、結晶が融合しているようにも見えるが両方の結晶内部の透明部分に白いヒビ割れのようなものが観察された。

考察: 結晶の成長が、溶き切れなくなった溶質が単に析出するだけによるものならば、衝突した段階で両方の結晶を包むように結晶が成長すると考えられる。

しかし、記録画像からは接触していない部位ではそのまま結晶が大きくなり、接触した部位では一方(下側の結晶)が他方(上側の結晶)にもぐり込むような形が見られる。

この衝突の詳細を観察しようと思い、シャーレに飽和水溶液を入れ、複数の種結晶をおいて結晶の衝突を試みた。しかし、種結晶が大きく成長せず、各所に小さな結晶が多数生じてしまい衝突を再現することができなかった。今後は、結晶3のように一本の糸に複数の種結晶を付けたり、種結晶の付いた複数の糸を近い位置で吊り下げるなど、衝突の様子を多数記録してみたい。

③ 硫酸銅の結晶は、どうして汚いビーカーでは外面まで出てくるのか？

観察: 最初は汚れたビーカーだけで見られる現象と思われたが、ところが十分長い時間放置してみると、比較的きれいなビーカーでも同様な現象が観察された。

考察: ビーカーの汚れは、傷、油、こびりついた薬品などと考えられる。この汚れが毛細管現象のような現象を生じ、飽和水溶液を導きその溶液の水分が蒸発することで新たに結晶が生じる。結晶は、硫酸銅の性質(結晶水を含む)から完全には乾燥せず、新たな毛細管現象を引き起こす構造体として働く、この連鎖反応で結晶が効率良く広がるのではないかとと思われる。

確かに、結晶の成長を高速で動画風に観察すると一度ある部分の結晶が成長を始めると、その部位で連続的、かつ急速的な成長がしばらく続く。結晶の成長は、一様ではなく、各所で断続的に偶発的に起こる。しかし、ミョウバンの飽和水溶液や食塩の飽和水溶液では、ビーカーの外面まで結晶が広がることはない。これは、これらの結晶があらたな毛細管現象を連鎖的に引き起こすほどの性質を持っていないからかもしれない。