

寒天ゲル上における繊維状塩化カリウム結晶の 生成条件の検討および結晶成長観察教材

林 英子^{1)*} 大島幸子²⁾

¹⁾千葉大学・教育学部

²⁾千葉大学教育学部・学部生

Study of formation of potassium chloride whiskers on agar gel and its application as teaching material

HAYASHI Hideko^{1)*} OSHIMA Sachiko²⁾

¹⁾Faculty of Education, Chiba University

²⁾Faculty of Education, Chiba University, Student

塩化カリウムは水溶液から結晶を作ると、食塩と同様の四角い形状の結晶ができるが、多孔質固体上では意外性のある繊維状結晶が生じる。寒天ゲルを用いて繊維状結晶の生成条件の検討を行ったところ、3 wt%の寒天を含む3 mol/Lの濃度の塩化カリウム溶液をビーカーに1 cmの高さまで入れ風乾すると繊維状結晶が30～50日間で成長した。繊維状結晶の成長には高湿度を保ちながら溶媒を蒸発させることが重要であり、ビーカー内の上部空間がこの結晶成長条件を保っていることがわかった。アクリルパイプを用いて、結晶の生成する日数を2週間程度に短縮する観察用器具を作成した。

キーワード：結晶成長 (Crystal growth) 繊維状結晶 (Whisker) 塩化カリウム (Potassium chloride)
寒天ゲル (Agar gel) 実験教材 (Experimental teaching material)

1. はじめに

溶液の中から美しい結晶が生成することは、理科に対しての興味をかき立てられる。結晶作成の実験は、小学校5年生のものの溶け方の発展教材としてや、結晶そのものの美しさへの興味や化学への関心喚起の意味からも、食塩の結晶やミョウバンの結晶の作成を中心に多くの検討が行われている。小学校5年生のもののとけ方では、物質によって水に溶かすことのできる量に違いがあること、食塩のように温度を変えたとき溶ける量がほとんど変化しない物質や、ホウ酸やミョウバンのように温度が高くなるほどたくさん溶ける物質があることを学ぶ。溶けている物質を溶液の中から再び取り出せることにより、溶けた物質が見えなくなってもまだ溶液中に存在していることを確認する際に、結晶析出の手法が使われている。溶液から溶けている物質を取り出す場合、溶解度の温度変化の大きい物質については溶液の温度を下げることによって、また、食塩のように温度依存性がほとんど無い物質は溶液を蒸発させることにより物質を析出させる。ある程度の大きな結晶を作るための方法としては、それぞれの物質の溶解の特性により、溶媒蒸発法、密度拡散法や、除冷法などの方法が報告されている^{1,2)}。

塩化カリウムは、塩化ナトリウムほどは身近な物質ではないが、カリ肥料や、食塩の代替として減塩調味料中に使われている。塩化カリウムは、塩化ナトリウム型の結晶構造であり、通常の溶媒蒸発法で作成すると、塩化ナトリウムと同じ立方体の結晶が生成する。一方、塩化

カリウム水溶液を多孔質ガラス³⁾や素焼き板⁴⁾、ガラス板上のシリカゲル膜⁵⁾、逆浸透膜としても使われる酢酸セルロース膜⁶⁾などの多孔質固体に浸み込ませた状態から水分を蒸発させると、表面から繊維 (ウィスカー) 状の結晶が析出することが知られている。多孔質を足場として、その穴にとらえられた溶液が結晶に供給されつつ蒸発することが、繊維状結晶を生成させる要因であると言われている。

本研究では、今までの溶液中での結晶成長とは異なる、新しい形態の結晶成長の教材としての可能性を探るために、表面から気相中に向けて成長する繊維状結晶について検討することにした。塩化カリウム溶液を寒天で固めて、これをそのまま風乾することで、表面から繊維状の結晶が成長することが確認出来た。寒天から作られるゲル (寒天ゲル) はその溶解条件により水中でのミクロな分散状態が異なるため、寒天の溶解時間や濃度を変化させて、繊維状結晶の成長の観察を行うこととした。また、寒天ゲルからの結晶生成は溶媒の水が蒸発し塩化カリウムが過飽和濃度になることにより始まるため、寒天ゲルを風乾する条件についても検討を行った。これらを踏まえて結晶成長を観察する器具について工夫したので報告する。

2. 繊維状塩化カリウム結晶の生成条件についての 検討

2-1 実 験

寒天粉末を80℃で塩化カリウム水溶液に溶解して寒天溶液を作成し、100cm³ビーカー中に1 cmの高さまで入れた。この溶液を室温まで冷却することで得た寒天ゲル

*連絡先著者：林 英子

*Corresponding author :

を、大気中で放置・風乾し水を蒸発させ、結晶の生成・成長を観察した。その際、(1)寒天を溶解する際の加熱時間、(2)寒天の濃度、(3)塩化カリウム溶液の濃度、(4)風乾する条件、の点について検討した。寒天を風乾した部屋はエアコンで室温は15～20℃、湿度は40～60%に保持した。塩化カリウムおよび寒天粉末は、和光純薬社製の試薬特級を使用した。

(1) 寒天を溶解する際の加熱時間

塩化カリウム水溶液の濃度は質量モル濃度で3 mol/kg、寒天粉末は水の質量に対して3%で固定して、寒天の溶解時間を変化させた。まず、ビーカーに水と塩化カリウムを天秤で量りとり、ホットプレート付きマグネティックスターラーで攪拌しながら溶解した。この溶液の温度を80℃に保持し、寒天を加え攪拌しながら、10分、15分、20分、30分、60分、120分加熱溶解させた。加熱途中、蒸発により減った水は適宜補充した。

(2) 寒天の濃度

(1)の寒天の添加量を1, 3, 5%に変化させた溶液を作り、30分、60分、120分間加熱溶解させたものについて、同様に観察を行った。

(3) 塩化カリウム溶液の濃度

1 mol/kgおよび3 mol/kgの濃度について、寒天の濃度は3%, 加熱時間は30分、60分、120分間にしたものについて観察を行った。

(4) 風乾条件

(1)から(3)の実験では、ビーカー中に底面から1 cmの高さまで寒天ゲルを入れており、寒天ゲルの上部のビーカーの空間に湿度がこもる状態であった。より水分の蒸発を早めるために、寒天ゲルを切り出してシャーレの上で風乾させた。また、ビーカー中の寒天ゲルについて部屋の湿度を20～25%付近に下げて風乾した場合についても観察を行った。

2-2 結 果

図1に、繊維状結晶が成長する過程を、塩化カリウム

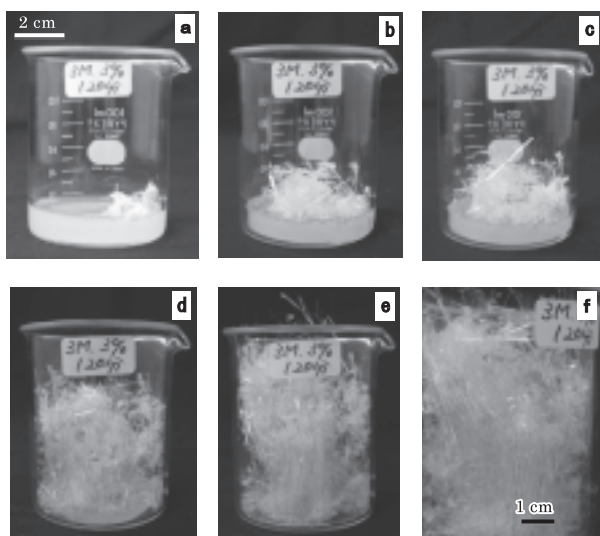


図1 寒天ゲルからの塩化カリウムの析出の様子

KCl濃度：3 mol/kg、寒天濃度：3%, 加熱時間120分。

風乾時間 a：10日、b：17日、c：20日、d：36日、e：54日、f：eの拡大

濃度3 mol/kg、寒天量3%で120分加熱した寒天ゲルについて示す。風乾後10日目ごろに結晶が析出し始め、その後、時間に伴って繊維状結晶がゆっくりと成長していることが分かる。初めに表面に析出する結晶は不定形のものであり、その後、繊維状の結晶が先に出た結晶を押し上げるように成長している。結晶の成長は寒天が完全に乾燥するまでつづき、50日程度で止まった。生成した繊維状結晶は、無色透明で直線的に伸びていた。

(1) 寒天の溶解時間について

塩化カリウム濃度3 mol/kg、寒天量3%の場合で、加熱時間が30分、60分、120分にしたものについての写真を図2に示す。加熱時間が30分以上のものでは、繊維状結晶が成長した。加熱時間が長くなる程、成長は促進される傾向がみられた。図3には10分間加熱した寒天ゲルについての写真を示す。繊維状ではあるが白っぽく不透明で、枝分かれした結晶が成長した。加熱時間が15分まではこの様な結晶が成長し、20分のは、繊維状結晶の場合と枝分かれ結晶が出る場合の両方が見られた。枝分かれ結晶が得られた場合には、寒天の溶解が不十分であると考え、これ以降の実験では、加熱時間を30分以上にすることにした。

塩化カリウム濃度3 mol/kgの場合ではどれも、結晶が最初に析出するまでにかかる日数は10から14日程度であった。

(2) 寒天の濃度変化について

図4には、(1)で報告した寒天濃度3%のものに加えて、寒天濃度1%, 5%の寒天ゲルから生成した結晶の写真を示す。

寒天濃度1% (図4上段) の場合、加熱時間30分のものでは、繊維状結晶は全く生成せず、塩化カリウム溶液が寒天からしみ出しビーカー壁面を溶液が上昇しながら細かい結晶を析出した。60分、120分のものでは繊維状

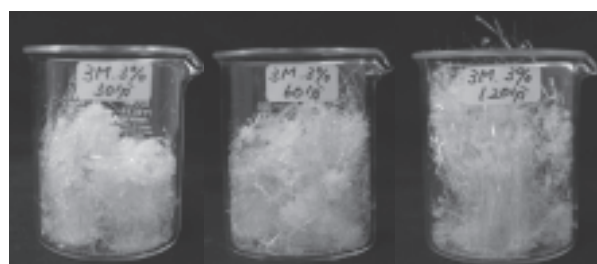


図2 寒天の加熱時間を変化させたときの塩化カリウムの繊維状結晶

KCl濃度：3 mol/kg、寒天濃度：3%, 風乾時間 54日

寒天の加熱時間 左から30分、60分、120分。

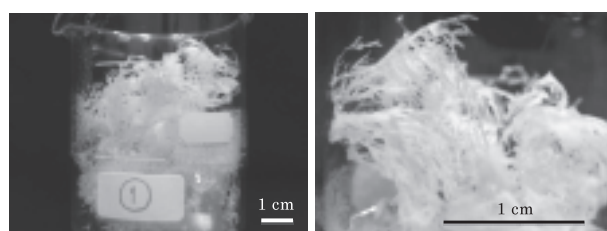


図3 加熱時間10分の寒天ゲルから成長した枝分かれ結晶

KCl濃度：3 mol/kg、寒天濃度：3%, 風乾時間：44日

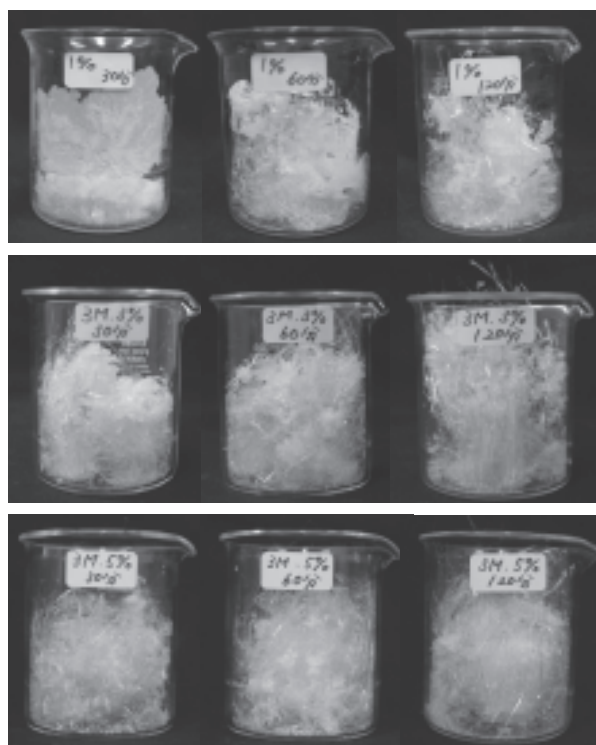


図4 寒天濃度1%, 3%, 5%のゲルから析出した塩化カリウム結晶

結晶成長が止まった状態のものを示した。KCl濃度：3 mol/kg
寒天濃度：1%（上段），3%（中段）5%（下段）
寒天溶液の加熱時間：左から30分，60分，120分
風乾時間：1% 67日 3% 54日 5% 74日

結晶が生成したが、溶液がしみ出してしまいう傾向も見られ、繊維状結晶の上部には溶液から通常の方法で析出させたときに観察される四角い形状の結晶が析出していた。寒天濃度1%のものは、3%（図4中段）のものに比べて生成した繊維状結晶の長さは短かった。5%（図4下段）のものでは、加熱時間30分から120分のどれも繊維状結晶が析出した。繊維状結晶の細さはどの加熱時間において3%のものよりも細かった。すべての寒天の濃度において加熱時間が長くなる程、繊維状結晶の生成量が多くなる傾向が見られた。

(3) 塩化カリウム溶液の濃度

図5に塩化カリウム濃度を1 mol/kg、寒天濃度1%および3%で生成した結晶を示す。いずれにおいても繊維状の結晶が生成し、塩化カリウム濃度3 mol/kgのもの（図4上段，中段）にくらべてそれぞれ結晶の生成が少ない。寒天濃度1%のものは、すべての溶解時間のもので表面に細かい結晶がシート状に出てからそれを持ち上げるように繊維状の結晶が成長した。3%のものは、シート状の結晶はせず、繊維状結晶は細くなる傾向が見られた。塩化カリウム濃度が3 mol/kgのものは、最初に結晶がみられるまで、約2週間であったが、1 mol/kgのものでは、約3週間かかった。

(4) 風乾条件

図6に、塩化カリウム濃度3 mol/kg、寒天濃度3%で作成した寒天を切り出してシャーレ上で風乾させた場合の経時変化を示す。3日目から結晶が表面に析出し6日目には全体が覆われてしまい、繊維状結晶は成長しな

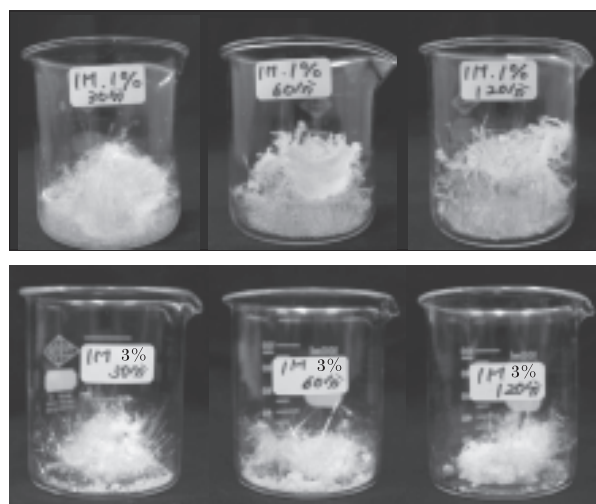


図5 塩化カリウム濃度1 mol/kgの寒天ゲルから析出した塩化カリウム結晶

寒天濃度：1%（下段），3%（上段）
寒天溶液の加熱時間，左から30分，60分，120分

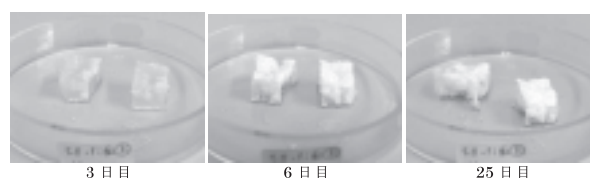


図6 切り出した寒天をシャーレで風乾した場合の経時変化

KCl濃度：3 mol/kg、寒天濃度：3%

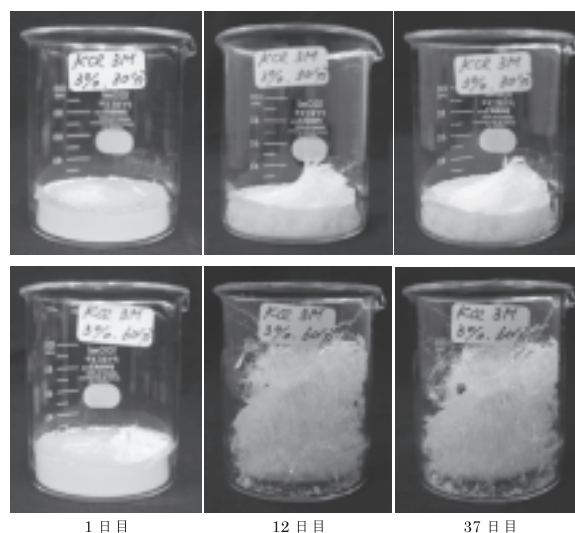


図7 湿度20～25%での風乾における結晶析出の経時変化

KCl濃度：3 mol/kg、寒天濃度：3%、加熱時間：30分（上段），60分（下段）

かった。

図7には、部屋の湿度を20～25%に下げ、ビーカー中で寒天ゲルを風乾した場合の経時変化を示す。風乾開始後1日目で細かいシート状結晶が寒天表面を覆うように出始め、その後でシート状の結晶を押し上げるように繊維状の結晶が成長した。結晶の成長は12日目あたりで停止した。寒天の溶解時間が30分のものでは、寒天表面に

粒子状結晶のシートが厚く生成し繊維状結晶はわずかに生じただけであった。

2-3 考 察

これまでに報告されている多孔質固体を基板とした繊維状結晶生成と同様に、今回の繊維状結晶生成においては寒天ゲルが多孔質基板としての役割を果たしたものと思われる。寒天の加熱時間が長い程、繊維状結晶の析出には有利な傾向が見られた。多孔質基板としての寒天ゲルの状態と塩化カリウム結晶の生成の関係について考察する。

ピーカー中での大気湿度40~60%での風乾では、寒天溶液の濃度が3%以上で加熱時間が30分以上の場合には、繊維状の塩化カリウムの結晶が得られた。寒天の加熱時間が20分以下では、白色の粒を巻き込んだような枝分かれ結晶(図3)が観察された。寒天は多糖類であり、高温では水中に分子分散しているものが、低温では架橋ドメインを形成してネットワーク構造を作り、このネットワーク中に水を蓄えゲル化すると考えられている⁷⁾。今回の寒天溶液の加熱時間が長くなる程、分子分散の状態が良くなり低温でのネットワーク構造が密に発達していたと考えられる。ピーカーに1cmの高さまで入れた塩化カリウム寒天ゲルを光にかざして底から見ると、透明度と色が違って見えた。透明度は120分のものが一番高く、わずかに青みがかって見えた。加熱時間が短くなるにしたがって透明度が下がり赤みを帯びようになり、15分ではさらに透明度が下がり色づいては見えなくなった。このことから、加熱時間が短い場合は分散状態が低いことが伺える。20分以下の加熱時間で白色の枝分かれ状結晶が析出した原因は未分散の寒天粒子とともに塩化カリウム結晶が成長し、含まれる寒天粒子を足場としてさらに分岐し成長したためと考えられる。

寒天の濃度(図4)については、1%の場合には加熱時間が30分では繊維状にはならず、繊維状結晶が生成したものでは1, 3, 5%と寒天濃度が高くなるにしたがって、繊維状結晶の太さは細くなる傾向が見られた。寒天ゲルのネットワーク構造から考えると、1%では濃度が低いためネットワーク構造の発達が不十分で、特に加熱時間の短い30分では3 mol/kgの溶液を保持できずピーカー壁に塩化カリウム溶液がしみ出し結晶化してしまったと考えられる。また、寒天濃度が高くなるにしたがってゲルのネットワークが緻密な構造になっていたため、5%では繊維状結晶が細くなったのであろう。1, 3, 5%のどの寒天濃度においても、繊維状結晶は加熱時間が長いもの程多く生成したことも、ネットワーク構造の発達が密であることが関係していると考えられる。

塩化カリウム濃度については、1 mol/kgの場合(図5)には寒天濃度が1%でも、3 mol/kgの場合(図4上段、左端)のように結晶がピーカー壁に析出することはない、寒天ゲル表面にシート状(外皮状)結晶が生成したのち、その下から繊維状の結晶が生成した。塩化カリウム濃度が薄い溶液の方が寒天ゲル中に保持されやすいものと考えられる。寒天濃度が3%の方が1%の場合より生成した結晶量が少なく繊維の太さが細かったの

は、3%の方が寒天ゲルが緻密であることと、同じゲルの体積中では含まれる寒天の濃度が高い分、相対的に塩化カリウム溶液の体積は少なくなり、足場となるネットワークの間隔に含まれる塩化カリウムの量が少ないためと考えられる。

今回の実験において、繊維状塩化カリウム結晶は、大気中の湿度40~60%程度において、寒天ゲルから水分が蒸発し過飽和の状態になったときに、ゲルの表面から生成した。より乾燥を早くしようと切り出した寒天をシャーレー上において乾燥させた場合(図6)には、ピーカー中においては繊維状結晶が生成した寒天ゲルであっても、表面は塩化カリウム結晶の外皮状の殻で覆われてしまい繊維状結晶の生成は見られなかった。また、部屋の湿度を25%以下に下げた場合(図7)には、ピーカー中の寒天ゲル表面を細かい結晶の外皮層が覆ったのちに、内側から繊維状結晶がその層を押し上げる形で生成した。外皮層が覆った内部では、湿度が高く保持され、繊維状結晶が生成する条件になったものと考えられる。Zang⁵⁾らは、シリカ粒子をコーティングしたガラス基板を大気中に曝した状態での繊維状塩化カリウム結晶の生成実験を、湿度をコントロールして行っている。湿度70~80%にコントロールした場合繊維状結晶が生成し、65%以下では繊維状結晶は短くなり、今回の実験で見られたのと同様に外皮状の結晶の生成が報告されている。今回は、風乾を行った大気中の湿度のみしか測定できなかったが、繊維状結晶の析出したものでは寒天上部のピーカーの壁に囲まれた部分の湿度は、70%以上あったのではないかと考えられる。繊維状塩化カリウムの形成には、溶液が乾燥により過飽和濃度まで濃縮されるだけでなく、ある程度の湿度を保った状態が必要であると考えられた。この湿度が高い状態での繊維状結晶の成長は、多孔質基板と繊維状結晶の接触面(結晶の底部分)から起こる^{5,8)}のか、結晶表面に吸着した空気中の水分で結晶の底部以外の部分で起こる^{3,4,9)}のか、議論が続いている。今回の結果では、最初に寒天ゲル表面に析出した粒状の塩化カリウム結晶や、シート状の塩化カリウム結晶が繊維状結晶の成長により上部に持ち上げられた状態になっていることから、上部の成長ではなく、底面からの成長と考えられる。また、図8(a)に示すように、繊維状結晶が何らかの原因で辺が成長した小さなタワーのような結晶も得られた。このことから、底面から結晶は生成していると考えられる。また、ピーカー中で糸のように折れ曲がった繊維状結晶も観察された。今回得られた繊維状結晶は粉末X線回折で塩化カリウムのみであることを確認しているが、イオン性結晶は硬くてもろいと言う性質にかかわらず、細い繊維状結晶はかなりフレキシブルで、図8(b)のように曲がった結晶も自由に伸ばすことができた。これらのことから、高湿度環境は寒天表面において繊維状結晶の生成を妨げる細かい粒子状結晶の析出を押さえるとともに、生成した繊維状結晶表面に水分が吸着することにより結晶をフレキシブルにする効果があると考えられる。

今回の寒天ゲルの方法を用いて、アルカリ金属イオンの塩化物である、塩化ナトリウム、塩化ルビジウム、塩化セシウムについても繊維状結晶の生成について実験を

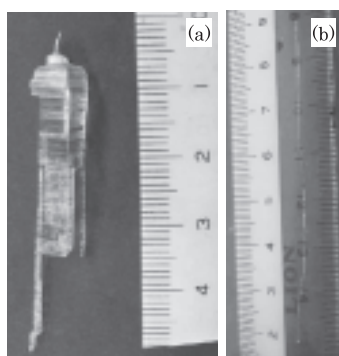


図8 ビーカー中で析出した結晶

- (a) タワー型結晶 上部の繊維から四角状に数ミリ成長した後、四角の2辺のみが縦方向に成長した。成長の状態が横縞状に見える。その後左下の程度の棒状結晶が伸び、結晶全体が持ち上げられた。
- (b) 曲がった繊維状結晶を伸ばしたところ。物差上の透明部分に糸のように見えるものが繊維状塩化カリウム結晶。

行った。塩化ナトリウム、塩化セシウムでは、寒天表面が外皮状に覆われてしまい繊維状結晶は得られなかった。塩化ルビジウムについては、表面に粒状の結晶が析出したものの長さ1 cm程度の短い繊維状の結晶が成長した。塩化ナトリウムでも繊維状結晶が得られる報告がある⁸⁾が、ハロゲン化アルカリ塩においては、塩化カリウムのみが特異的に繊維状結晶が成長することが報告されている³⁾。寒天ゲルを用いた条件では、観察に足る繊維状結晶を析出するのは塩化カリウムのみであった。

3. 繊維状塩化カリウム結晶の成長観察器具の検討

3 mol/kg塩化カリウム溶液で寒天を30分以上溶かし、これを湿度を保ちながら水を蒸発させると繊維状の結晶が得られることが分かった。特別に除湿をしていない環境で放置すれば繊維状の結晶が成長するが、100mLビーカーに高さ1 cmまで入れた寒天の風乾で結晶が出始めるまでに2週間程度かかり、3 cm程度の長さの繊維状結晶となるまでに50日程度と長い時間がかかる。より早く結晶を析出させるためには、溶媒の蒸発速度を速くして塩化カリウムを過飽和濃度にしなくてはならないが、上で報告したように部屋の湿度を下げる方法は繊維状結晶ではない結晶を生成する傾向があった。上部に湿度を保つ空間がある状態で寒天量を減らし、観察日数を短縮

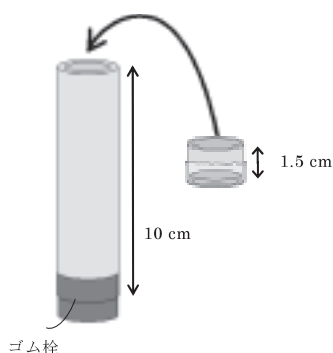


図9 アクリルパイプとゴム栓で作成した繊維状塩化カリウム結晶の成長観察器具

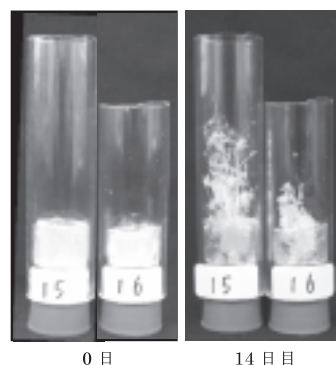


図10 作成した結晶観察用具での塩化カリウム結晶の成長

15番の外管は長さ10cm 16番のパイプは7 cm
寒天を入れた内管の長さはどちらも1.5cm

化する工夫を行った。図9に示すように内径18mmで長さ10cmの外管、内径14mmで長さ1.5cmの内管（いずれも肉厚2 mm）を用意し、内管の底をラップでふさぎ3 mol/kg塩化カリウムの3 %寒天溶液を注ぎゲル化させた。この内管をゴム栓を底として外管にセットし風乾した。図10に外管の長さが7 cmのものと合わせて、風乾14日後の結果を示す。外管の長さ10cmの器具では結晶が出始めるまでの期間は、ビーカーで作成したときの約2週間から4日間に短縮され、14日目には繊維状結晶の長さが7 cm程度となり成長が止まった。外管の長さが短い場合は、繊維状結晶の成長は少なかった。10cmの長さの外管は繊維状結晶を成長させるために湿度を保ちながら水分を蒸発させるという相反する条件を満たし、ビーカーで50日程度かかる日数を14日に短縮することができた。

繊維状塩化カリウムの授業への利用として、成長の様子を観察する利用法に加えて、得られた結晶を溶解現象の観察に用いることが考えられる。繊維状の結晶は同じ重さの立方体の結晶に対して表面積が大きいので早く溶解し、また今回できた結晶は、ピンセットなどでつかんで曲げるとしなやかに曲がるので適度に曲げて水を張ったシャーレーに入れると、見る間に溶けて無くなる様子が観察できる。

塩化カリウム溶液に寒天を加えて30分加熱したものを底から1 cm入れた100mLビーカーを、蓋も覆いもせず2ヶ月程度放置すると繊維状結晶が得られる。繊維状結晶の特異な形状は見ていると楽しい。また、図8(a)のような、変わった結晶の場合によっては生成することもある。時間のあるときに作っておくと、子供の興味を引く教材の材料となると考えられる。

4. おわりに

粉末状シリカゲルなどの試薬を用いずに寒天ゲルと塩化カリウムから繊維状結晶を作成することができた。食塩で繊維状結晶を作ることができたならより身近な教材となるが、今回は作成することができなかった。塩化ナトリウムの繊維状結晶生成については詳しく研究が行われているが、塩化ナトリウムで生成するものは短く塩化カリウムのような長く成長した繊維状結晶は報告されて

いない。塩化カリウムと塩化ナトリウムは陽イオンが違うだけだが、溶解度の温度依存性についても違いが見られ、基本的な物質でありながら、わかっていないことがある。両物質は溶液中で析出する結晶は立方体に準ずる結晶であるが、水溶液中での繊維状結晶生成の報告も見られる。古くて新しい結晶教材として今後も研究が必要である。

参考文献

- 1) 左巻健男編著, 理科 おもしろ実験・ものづくり完全マニュアル, 東京書籍 1993年.
- 2) 盛口襄編著, いきいき化学明日を拓く夢実験, 新生出版, 1994年.
- 3) N. Yellin, L. Ben-Dor, N. Zelingher, *J. Mater. Sci.*, **21** (1986) 2648.
- 4) Z. Gyulai, *Z. f. Phys.* **138** (1954) 317.
- 5) H. Zhang, Z. Wu, L.F. Francis, *Langmuir*, **26** (2010) 2847.
- 6) N. Yellin, N. Zelingher, L. Ben-Dor, *J. Mater. Sci.*, **21** (1986) 504.
- 7) 金田勇, 高分子, **55** (2006) 509.
- 8) T. Shichiri, *J. Cryst. Growth*, **24-25** (1974) 350.
- 9) N. Kato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **10** (1955) 1024.