

水溶液中における炭酸カルシウムの変化

道脇綾子・松井信行

(2009. 10. 31 受)

【キーワード】 科学教育、均一反応、不均一反応、炭酸カルシウム、カルサイト、バテライト、アラゴナイト

1. はじめに

化学は、出発物質を反応させることによって出発物質とは違った新しい物質ができるという魅力的な分野である。化学はそれを化学反応式を使って説明するため非常に便利な点が多い一方、不思議な現象を見て感動する感覚がなくなり、実験や観察をする楽しさから遠ざけてしまう可能性も多々ある。

科学を教えることは、科学を理解させるだけでなく、どんな分野にも通用する考える力を身に付けさせることである。これまでに筆者等は炭酸カルシウムの合成においては、同じ実験条件・実験方法で合成しても溶液の状態や生成物等の結果を同じにすることが難しいことを明らかにしてきた。^{1), 2), 3), 4), 5), 6), 7), 8)} 一般的には液体と液体の反応は、均一反応として扱われている。しかし、筆者等は均一反応にも、不均一反応と均一反応があるという立場で常に反応を考えてきた。今回もこの立場で水溶液中における炭酸カルシウムの変化について研究してきたので報告する。

なお、このシリーズの研究は、化学教育研究協議会、無機マテリアル学会及び日本化学会等で発表し、『留学生日本語教育センター論集』^{1), 2), 3), 4), 5), 6), 7), 8)} にまとめてきた。

2. 実験装置・方法

(1) 実験装置

走査型顕微鏡(日本電子製 JSM-5200)、X線回折装置(日本電子製 JDX-3500)、定温乾燥器(内田洋行製 UIS-1)

(2) 実験方法

(a) 不均一反応

反応物質である 0.1mol/l の炭酸ナトリウム水溶液 50ml と 0.1mol/l の塩化カルシウム水溶液 50ml を用いて炭酸カルシウムを合成する。反応条件は次の通りである。反応は静置とし、反応温度は 25℃である。反応時間は、5分、10分、30分、1時間、2時間、3時間、6時間、12時間、24時間とする。

反応生成物は 60℃で 24時間乾燥し、それぞれ表面を走査型顕微鏡 (SEM) で観察し、X線回折により物質を同定した。

(b) 均一反応

反応物質である尿素と塩化カルシウムを含んだ水溶液を 100ml とする。この 100ml は 0.1mol/l の尿素水溶液と 0.1mol/l の塩化カルシウム水溶液に調整したものである。反応温度は 100℃である。反応時間は、1時間、2時間、3時間、6時間、9時間、12時間、18時間、24時間、48時間とする。

反応生成物は、5分間の水冷後 (a) の不均一反応の場合と同様に処理した後、表面の観察及び物質の同定を行った。

3. 実験結果と考察

(a) 不均一反応の場合

0.1mol/l の塩化カルシウム水溶液と 0.1mol/l の炭酸ナトリウム水溶液から不均一反応によって炭酸カルシウムを合成した今回の静置による反応条件内において、生成物はカルサイトとバテライトの混合物であった。

図1は反応生成物の X線回折によるカルサイトのメインピーク ($d : 3.04 \text{ \AA}$) の強度を表したものである。横軸に反応時間を表し、縦軸に X線回折強度を表している。このグラフから、反応時間 5分から 30分では、カルサイトのピークは 10分で極大になり、30分で急激に減少し極小になっている。反応時間 30分から 1時間では急増し、反応時間 2時間、3時間と再び減少に転じている。反応時間 3時間から 6時間、12時間では、ピークの増減は緩やかに変化している。しかし、反応時間 12時間から 24時間では、急激に増加し、反応時間 1時間における強度を越えている。反応時間 24時間までの間では、反応時間 10分における強度が最大であることが分かる。

図2は、反応生成物の X線回折によるバテライトのメインピーク ($d : 3.30 \text{ \AA}$) の強度を表したものである。横軸に反応時間を表し、縦軸に X線回折強度を表しているのは、図1と同様である。このグラフから、反応時間 5分から 30分では、バテライトのピークは 10分で極小になり、30分で増加している。反応時間 30分から

1時間では、さらに増加している。反応時間1時間から6時間にかけては、緩やかに増減を繰り返しているが、反応時間6時間から12時間、24時間での変化は小さい。

カルサイトの変化とバテライトの変化を比較すると、カルサイトの方が激しく変化し、バテライトの変化は小さいことがわかる。また、反応の初期段階においては、カルサイトの増減とバテライトの増減の向きが逆向きに顕著であり、反応時間が長くなると緩やかになる。

写真1、2、3は、不均一反応における生成物のSEM写真である。写真下のDはそれぞれ、写真内の上部に示されているマーク間の長さを表している。

写真1は反応時間5分、10分、30分の場合である。この反応時間ではどの場合にもカルサイトとバテライトが観察できるが、反応時間30分ではカルサイトが少ないことが分かる。反応時間5分では、カルサイトとバテライトともに結晶性が悪い。写真右のカルサイトの表面はステップ状であり、きれいな立方体ではない。反応時間10分では、カルサイトの結晶の方がバテライトの結晶より大きいことが観察できる。写真右の拡大したものからカルサイトの結晶表面が滑らかになり、カルサイトの上に見えるバテライトもきれいな球状であることが分かる。反応時間30分の写真左からカルサイトが減少しているだけでなく、反応時間5分、10分の場合と比較して全体的に結晶性がよくなり、結晶の一つ一つが小さくなっていることが観察できる。反応時間5分、10分の場合のように結晶が凝集した塊状ではなく、個々に独立した状態になっている。

写真2は反応時間1時間、2時間、3時間の場合である。この写真から反応時間1時間ではカルサイトが少なく、2時間ではバテライトが少ないことが分かる。反応時間1時間では、大小様々なバテライトがあるが、カルサイトは見当たらない。写真右は詳細に観察した結果見つけたカルサイトであり、バテライトより大きな結晶である。観察できる3つの表面はそれぞれステップ状に穴が開いているが、それらの表面は滑らかである。反応時間2時間では、反応時間30分、1時間よりカルサイトが多く観察できる。しかし、拡大してみると、その表面は滑らかではなくなり、結晶性が悪くなっていることが分かる。それに対してバテライトの表面は相変わらず滑らかである。反応時間3時間でも、カルサイトの結晶はバテライトよりも大きい、立方体が崩れているものもある。この変化はX線的にカルサイトのピークが反応時間1時間から3時間にかけて減少しているところに該当している。バテライトは反応時間2時間の場合にピークが極小になっているところである。写真2の反応時間2時間の場合にバテライトが少ないことはX線的な変化と一致している。

写真3は反応時間6時間、12時間、24時間の場合である。これらの写真からは、バテライトがカルサイトよりも多いことが分かる。反応時間24時間ではカルサイトの表面が最も滑らかな立方体状の結晶であることが分かる。反応時間12時間ではバテライトの結晶が球状ではなく変形しているのが観察できる。反応時間24時間は、X線的にカルサイトのピークが増加して高くなる場所である。しかし、写真からはほかの反応時間と比較してカルサイトが急激に増加しているようには観察できない。X線的に増加しているのは、カルサイトの結晶性がよくなったためであると考えられる。

以上のことから、設定した条件内における水溶液からの不均一反応による炭酸カルシウムの合成では、X線的にもSEM写真からも、生成物はカルサイトとバテライトであった。X線的なカルサイトの変化は、バテライトより大きく激しいものであった。それは、カルサイトの生成量の変化のみではなく、水溶液中での結晶表面の変化が大きく、結晶性がX線的な変化に大きく影響していることが考えられる。

(b) 均一反応の場合

反応物質である尿素と塩化カルシウムを含んだ水溶液を0.1mol/lに調整した100mlを反応温度100℃で反応させた場合の各反応時間による生成物は、1時間、2時間では、アラゴナイトのみであり、3時間から48時間ではアラゴナイトとカルサイトの混合物であった。

図3は反応生成物のX線回折によるカルサイトのメインピーク ($d: 3.04 \text{ \AA}$) の強度を表したものである。横軸に反応時間を表し、縦軸にX線回折強度を表しているのは、図1と同様である。このグラフから反応時1時間、2時間では、カルサイトのピークは検出されていないことが分かる。反応時間1時間で初めて検出され、6時間まで増加して極大になり、反応時間9時間では急激に減少し、極小となる。反応時間12時間、18時間と再び増加に転じて、18時間で極大になっている。反応時間24時間で再び減少し、48時間では急激に増加し、反応時間6時間における強度を越えている。反応時間18時間の極大値は、反応時間6時間における極大値よりも低いことが分かる。反応時間24時間の極小値は反応時間9時間における極小値よりもわずかに高くなっている。

図4は、反応生成物のX線回折によるアラゴナイトのメインピーク ($d: 3.39 \text{ \AA}$) の強度を表したものである。横軸に反応時間を表し、縦軸にX線回折強度を表しているのは、図1と同様である。このグラフから、反応時間1時間から2時間では、

アラゴナイトのピークは減少し、2時間で極小になり、3時間、6時間で大きく増加している。反応時間9時間で急激に減少し、12時間で再び大きく増加する。反応時間18時間では極小になり、24時間での増加は緩やかになり、48時間ではわずかに減少する。アラゴナイトは反応時間の短い方が変化が大きく、反応時間が長くなるとその変化は緩やかである。

写真4、5、6は均一反応における生成物のSEM写真である。

写真4は反応時間1時間、2時間、3時間の場合である。これらの写真からはカルサイトはほとんどなく、アラゴナイトの針状結晶や棒状結晶が観察できるだけである。反応時間3時間でX線的にカルサイトのピークが生じるが、まだメインピークが低く、写真からもカルサイトは少ない。詳細に観察した結果見つけたのが写真右に拡大した1個である。カルサイトの結晶やアラゴナイトの結晶の表面は滑らかできれいである。

写真5は反応時間6時間、9時間、12時間の場合である。反応時間6時間ではカルサイトが多く生成していることが観察できる。この反応時間においてアラゴナイトは針状結晶よりも棒状結晶の方が多くなっている。反応時間6時間、9時間の拡大した写真からこの反応時間では、まだ結晶表面は滑らかである。反応時間が12時間になるとアラゴナイトの結晶は成長し、長く伸びているのが観察できる。反応時間6時間はX線的にカルサイトが急激に増加しているところであり、写真からもカルサイトが増加していることが確認できる。

写真6は反応時間18時間、24時間、48時間の場合である。反応時間18時間、48時間では、24時間と比較してカルサイトが多く観察でき、18時間と48時間では48時間の方がより多くカルサイトが観察できる。アラゴナイトはこれらの反応時間では反応時間12時間の場合と比較して結晶が短く、表面が滑らかではなくなり、結晶性が悪くなっている。

以上のことから、設定した条件内における水溶液による均一反応を用いた炭酸カルシウムの合成では、X線的にもSEM写真からも、反応時間3時間以後での生成物はカルサイトとアラゴナイトであった。X線的なカルサイトの変化は、アラゴナイトより大きく激しいものであった。反応時間6時間、18時間、48時間の場合は、X線的にカルサイトが増加しているところであり、写真からもこれらの反応時間にはカルサイトが多いことが確認できた。写真から反応時間が長くなると結晶性が悪くなることが分かった。アラゴナイトは反応時間12時間までの変化が大きく、反応時間が長くなるとその変化は緩やかであるが、カルサイトは反応時間48時間で

も変化が大きい。

均一反応の場合には不均一反応とは異なり X 線的にアラゴナイト、カルサイトともに6時間まで増加している。この原因は、均一反応の場合には尿素を分解し、水溶液中に発生する二酸化炭素を利用して炭酸カルシウムを合成するために起こる現象であると考えられる。アラゴナイト、カルサイトがともに増加するのは反応時間とともに炭酸カルシウムの合成が進んでくるためである。反応時間が長く12時間を過ぎると、不均一反応の場合と同様の傾向を示すことから明らかである。均一反応の場合にもカルサイトの変化はアラゴナイトの変化よりも大きいことが明らかになった。

4. まとめ

炭酸カルシウムの合成は、どんな方法で合成してもカルシウムイオンと炭酸イオンの反応によって合成される。炭酸カルシウムの結晶形は、カルサイト、アラゴナイト、バテライトの3種類である。これらの熱力学的な安定性は、カルサイト>アラゴナイト>バテライトの順である。しかし、水溶液中で合成した炭酸カルシウムは、このような一方向への変化ではなく、熱力学的には一番安定性が高いといわれているカルサイトが、均一反応、不均一反応にかかわらず、反応時間とともに変化することをこれまでも明らかにしてきた。

今回の研究から、反応時間が比較的短い場合には不均一反応では、カルサイトの増加・減少の向きとバテライトの増加・減少の向きが逆であることが明らかになった。それ以後、バテライトの変化はわずかな範囲内であるが、カルサイトはその後も増加・減少の変化が激しいことが分かった。

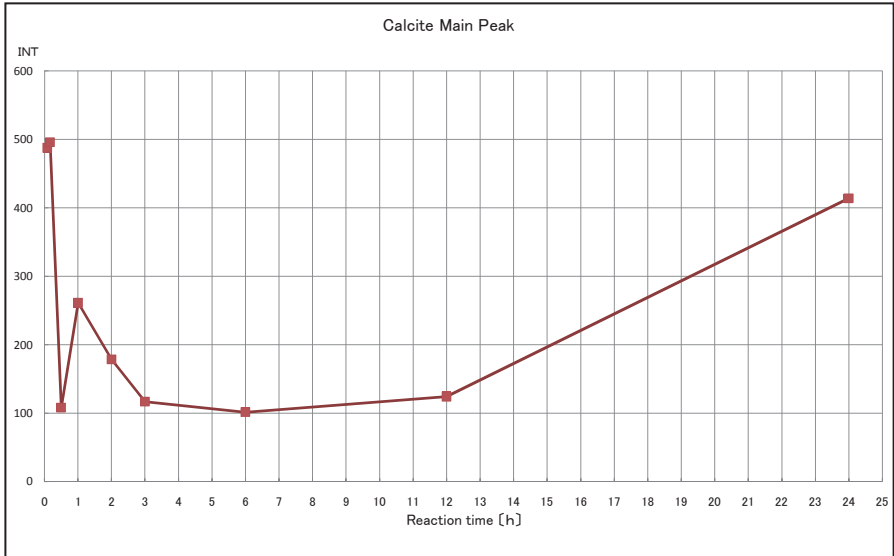
均一反応においては、反応時間が比較的短い2時間までは、生成物はアラゴナイトのみであったが、それ以後の生成物は、不均一反応とは異なりアラゴナイト、カルサイトともに6時間まで増加している。それ以後も、時間とともに増加・減少を繰り返しているがカルサイトの変化は、不均一反応と同様にアラゴナイトの変化よりも大きいことが明らかになった。

参考文献

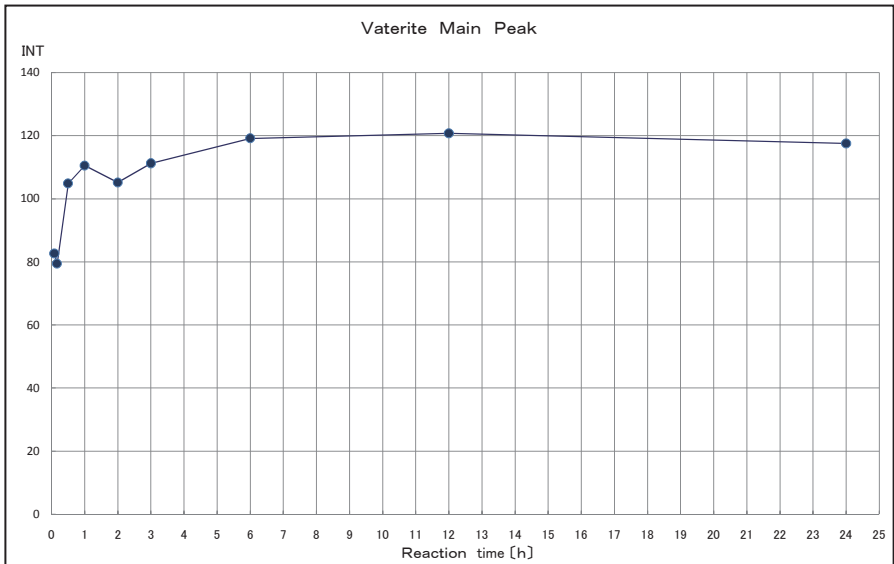
- 1) 松井信行・道脇綾子、(2000)、「均一沈殿法を利用した炭酸カルシウムの合成」、『留学生日本語教育センター論集』26号
- 2) 松井信行・道脇綾子、(1995)、「均一反応における炭酸カルシウムの合成」、『留

学生日本語教育センター論集』22号

- 3) 松井信行・道脇綾子、(1994)、「均一反応を利用した炭酸カルシウムの合成」、『留学生日本語教育センター論集』20号
- 4) 道脇綾子・松井信行、(1994)、「不均一反応を利用した炭酸カルシウムの合成」、『留学生日本語教育センター論集』20号
- 5) 松井信行・道脇綾子、(1993)、「不均一反応を利用した炭酸カルシウムの合成」、『留学生日本語教育センター論集』19号
- 6) 道脇綾子・松井信行、(1992)、「不均一反応を利用した炭酸カルシウムの合成(1) —静置を中心にして」、『日本語学校論集』18号
- 7) 道脇綾子・松井信行(1990)、「留学生の科学的思考力を養成する科学教育について(その八) —不均一反応を利用した炭酸カルシウムの合成—」、『日本語学校論集』17号
- 8) 道脇綾子・松井信行、(1989)、「留学生の科学的思考力を養成する科学教育について(その七) —不均一反応を利用した炭酸カルシウムの合成—」、『日本語学校論集』16号



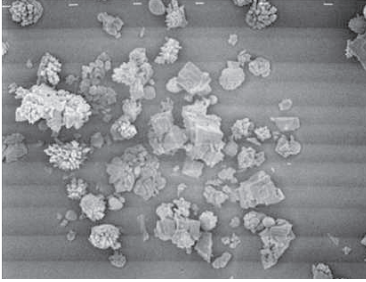
☒ 1



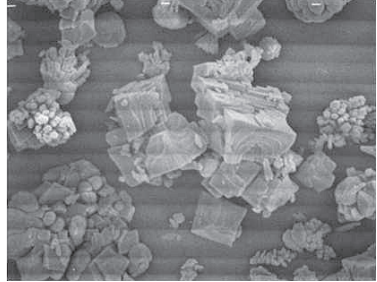
☒ 2

不均一

5min

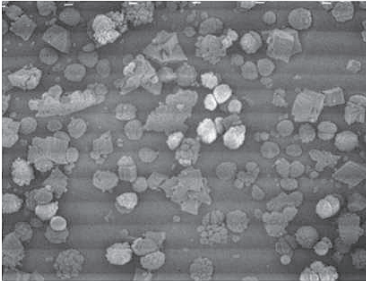


D=100 μ m

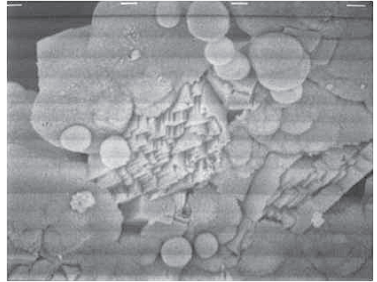


D=100 μ m

10min

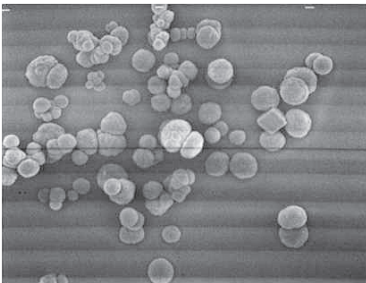


D=100 μ m

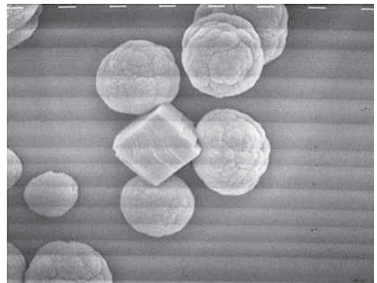


D=10 μ m

30min



D=100 μ m

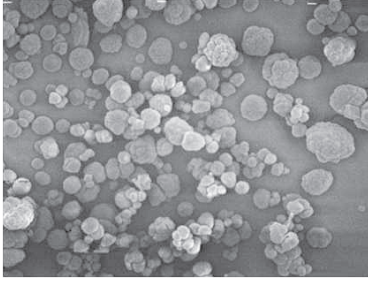


D=10 μ m

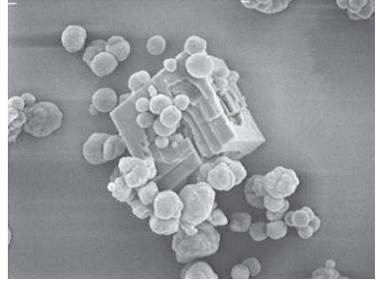
写真 1

不均一

1hour

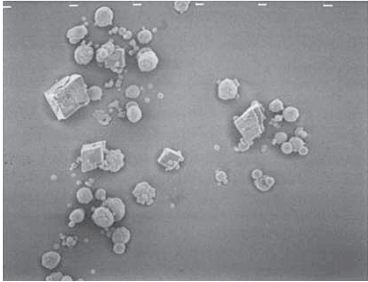


D=100μm

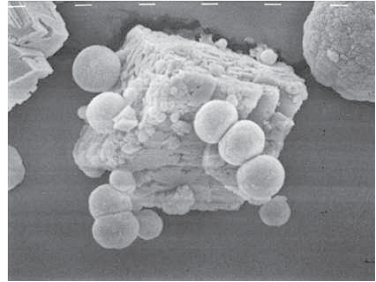


D=100μm

2hours

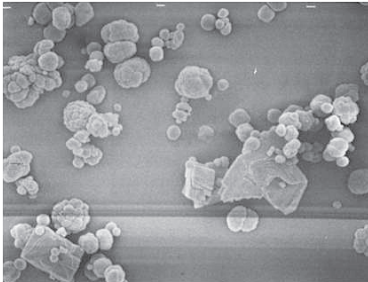


D=100μm

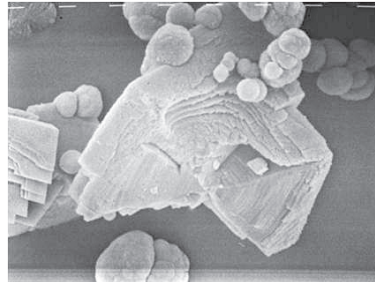


D=10μm

3hours



D=100μm

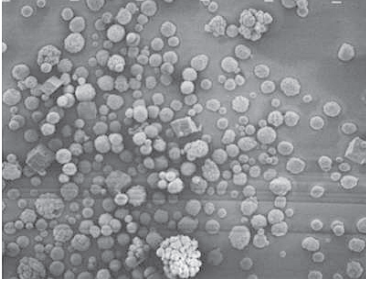


D=10μm

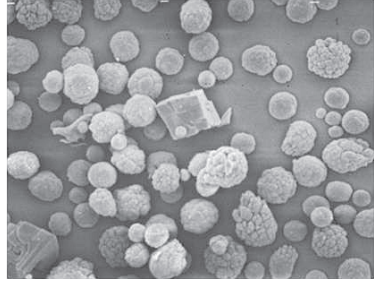
写真 2

不均一

6hours

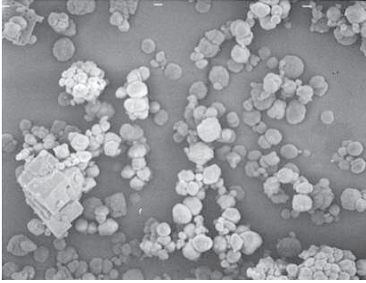


D=100 μ m

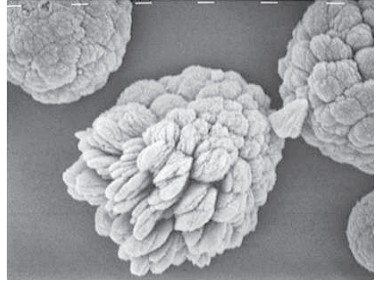


D=100 μ m

12hours

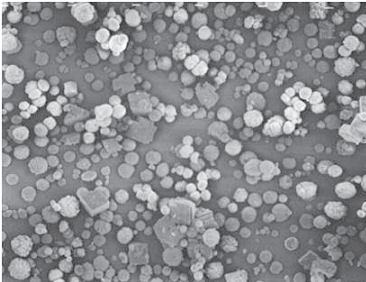


D=100 μ m

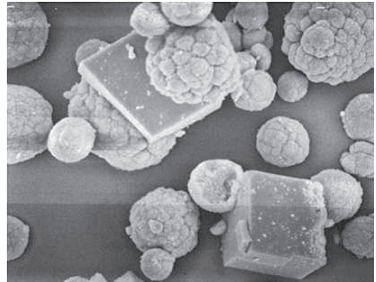


D=10 μ m

24hours

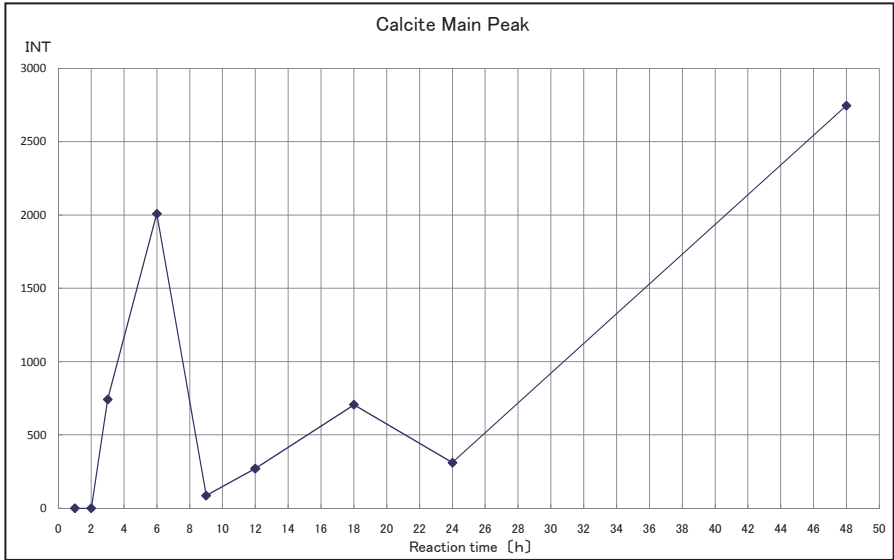


D=100 μ m

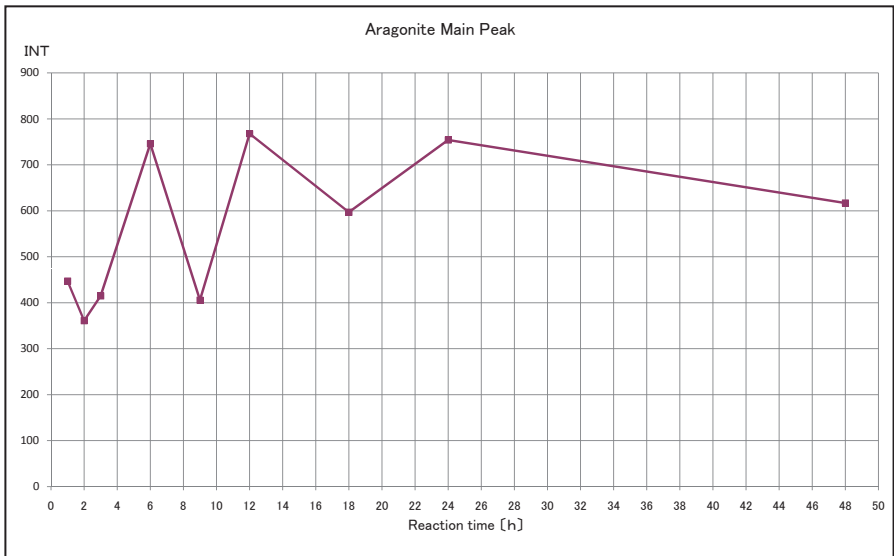


D=10 μ m

写真 3



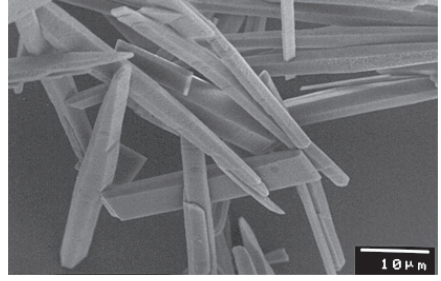
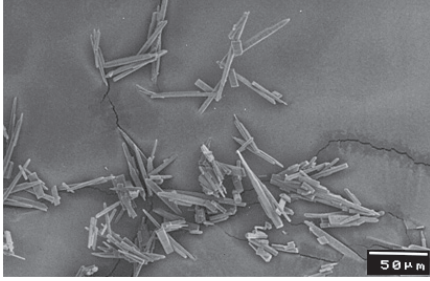
☒ 3



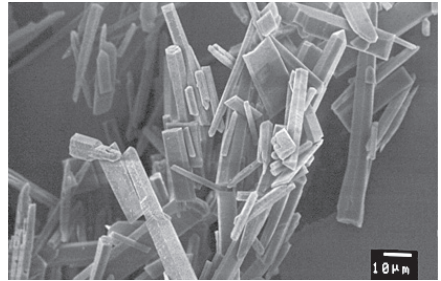
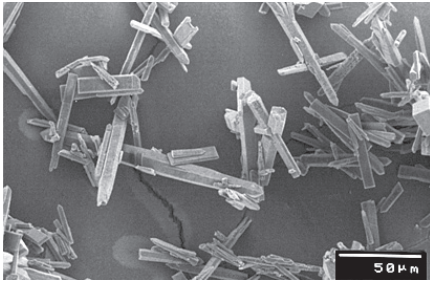
☒ 4

均 一

1 hour



2 hours



3 hours

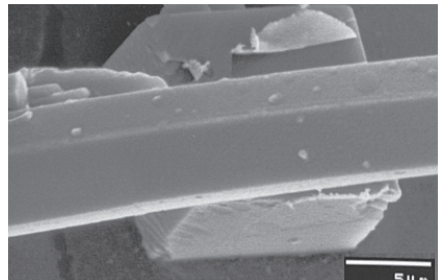
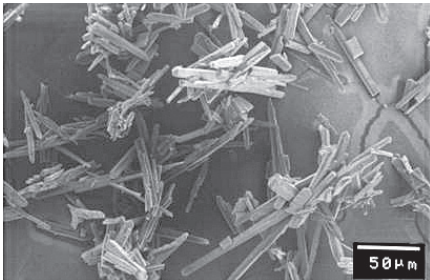
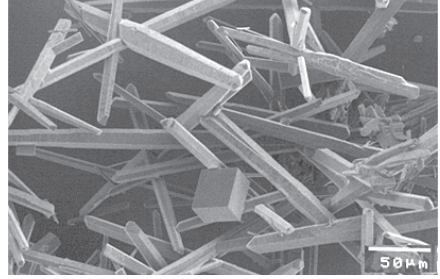
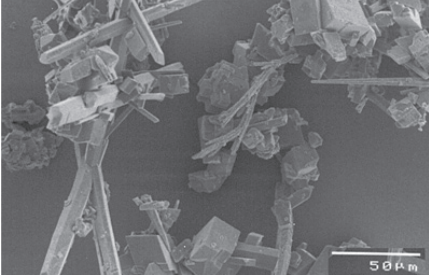


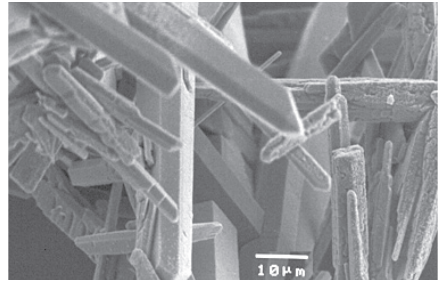
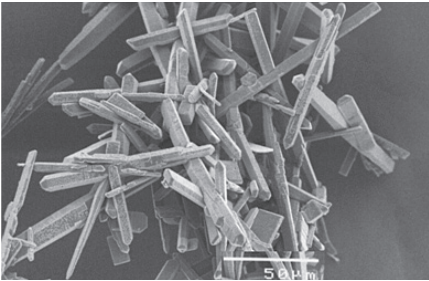
写真 4

均 一

6hours



9hours



12hours

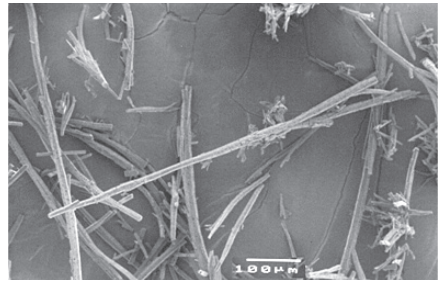
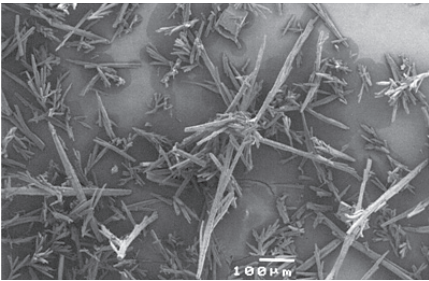
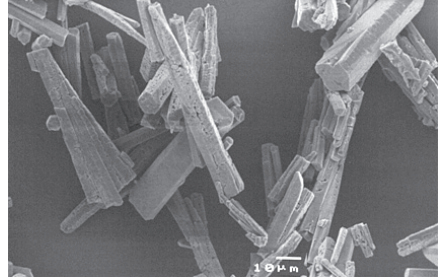
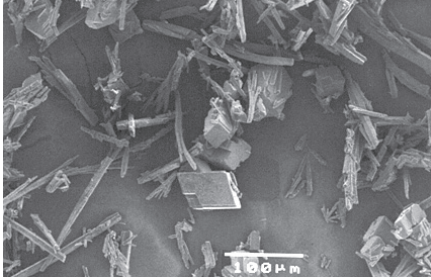


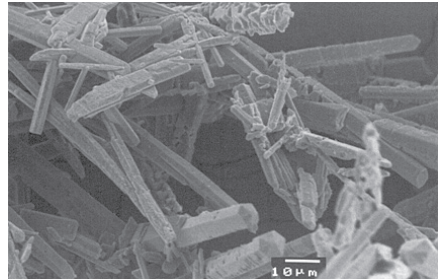
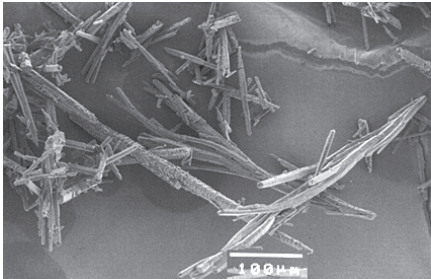
写真 5

均 一

18hours



24hours



48hours

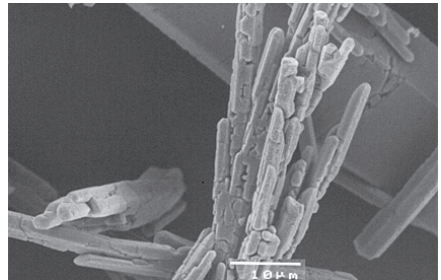
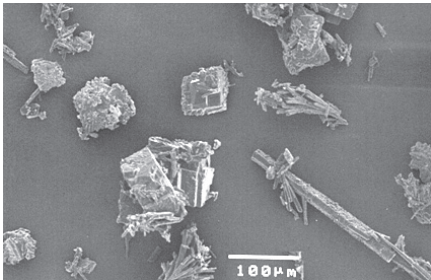


写真 6

