

カルボキシラートイオン ($-\text{COO}^-$) を有する媒晶剤による NaCl 結晶面の成長機構

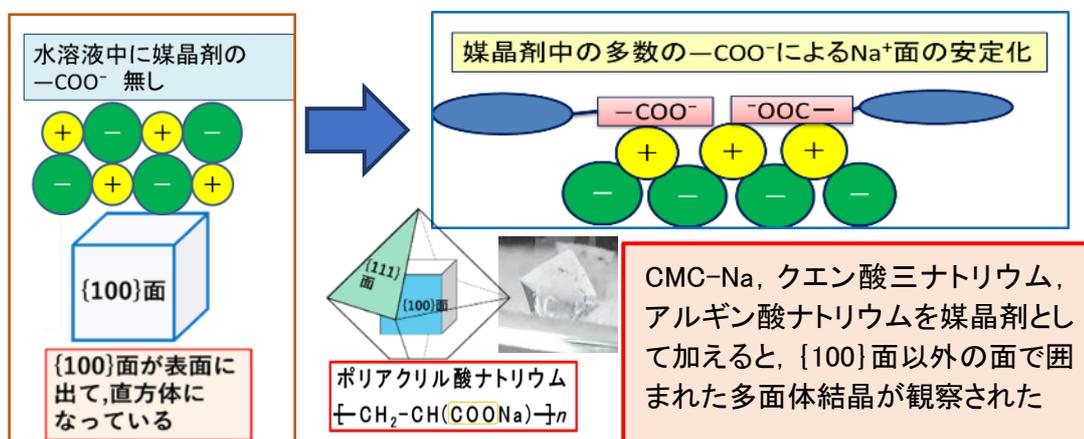
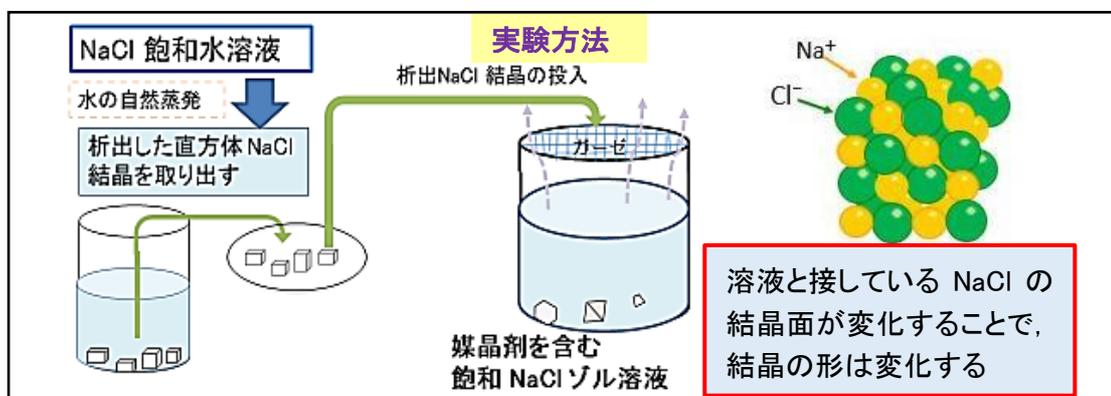
富山県立富山中部高等学校 (スーパーサイエンス部)

渡邊愛織・鎌田のどか・本郷巧望・中田隆誠

指導教員：浮田直美

研究概要

これまでの研究で、飽和 NaCl 水溶液にポリアクリル酸ナトリウムを加えて水を蒸発させると、 $\{100\}$ 面で囲まれた直方体 NaCl 結晶ではなく、 $\{111\}$ 面で覆われた形の正八面体 NaCl 結晶が析出することが分かった。本研究では分子内に NaCl 結晶の $\{100\}$ 面を変化させる他の媒晶剤を見つけることを目的とし、ポリアクリル酸ナトリウムと同様にカルボキシラートイオン $-\text{COO}^-$ を有するさまざまな分子を媒晶剤として用いた。カルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC-Na)、クエン酸三ナトリウム、L(+)-グルタミン酸水素ナトリウム、EDTA-2Na、アルギン酸ナトリウムをそれぞれ加えた飽和 NaCl 水溶液に直方体の NaCl 結晶を入れ、水を自然蒸発させた。投入した NaCl 結晶や析出結晶の外観の変化と光学顕微鏡による微結晶の観察を行った。その結果、CMC-Na、クエン酸三ナトリウム、アルギン酸ナトリウムを含む飽和 NaCl 水溶液から、 $\{100\}$ 面以外の面で囲まれた多面体結晶が観察された。



1. 背景と目的

これまでの研究では、ポリアクリル酸ナトリウム $[-CH_2-CH(COONa)-]_n$ を含む過飽和 NaCl 水溶液内では、ミラー指数 {100} 面で囲まれた直方体 NaCl 結晶は、{111} 面で囲まれた正八面体結晶に変化することが分かった⁽¹⁾。この変化が生じるのは、ポリアクリル酸ナトリウムに含まれる多数のカルボキシラートイオン-COO⁻には、引き寄せられた Na⁺が並んでできる {111} 面を安定化する効果があるからだと考えた。

本研究では、ポリアクリル酸ナトリウムのように-COO⁻を多数有する他の媒晶剤で、直方体の NaCl 結晶の形を変化させたり、直方体でない結晶を析出させたりする化合物を探した。

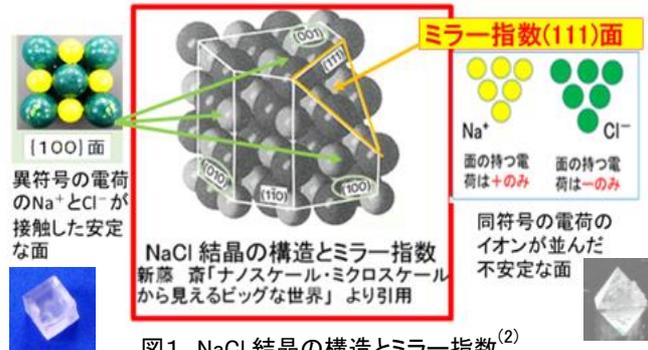


図1 NaCl 結晶の構造とミラー指数⁽²⁾

2. 実験方法

- ① 飽和 NaCl 水溶液から室温下で水を自然蒸発させ、析出した直方体 NaCl 結晶を取り出した。
- ② 飽和 NaCl 水溶液に媒晶剤(表 1)をそれぞれ溶かした。溶解しにくいものは溶けるだけ溶かした。ポリ γ-グルタミン酸は文献(3)の方法を用いて、市販の納豆から精製して使用した。ポリリン酸ナトリウムはカルボン酸ナトリウム塩と比較するために用いた。
- ③ ②の溶液を入れたそれぞれのビーカーに、①で取り出した NaCl 結晶を加え、ビーカーをガーゼで覆い、室温下で水を自然蒸発させた。

投入した直方体結晶の形の変化や、新たに析出した結晶の形を観察した。また、ビーカーの底に析出した細かい結晶は、光学顕微鏡で観察した。

3. 結果

NaCl 結晶の外観はアルギン酸ナトリウムと CMC-Na で大きく変化した。CMC-Na はポリアクリル酸ナトリウムのように、結晶をピラミッド形に変えた。また、クエン酸三ナトリウムによって形が少し変化した。これらの結果は顕微鏡写真からも確認でき、微結晶が成長する過程で、{100} 面以外の面が成長したことが分かった(表 2)。

表 1 使用した媒晶剤

	-COOH	-COO ⁻
カルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC-Na) (和光純薬)		
クエン酸一水和物 (和光純薬、特級)	※	
クエン酸三ナトリウム二水和物 (和光純薬、特級)	※	
L-グルタミン酸 (和光純薬、特級)	※	
L(+)-グルタミン酸水素ナトリウム一水和物 (富士フィルム和光純薬)	※	
ポリγグルタミン酸 (納豆から抽出)	-[NHCH(COOH)CH2CH2CO]- _n	
エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム (EDTA-2Na) (同仁化学研究所)	※	
アルギン酸ナトリウム (和光純薬、一級) (株式会社キミカのホームページより下の構造式図を引用)		
ポリリン酸ナトリウム (富士フィルム和光純薬)	下図はトリホリン酸ナトリウムの構造 $Na^+O^--P(=O)(OH)-O-P(=O)(OH)-O-P(=O)(OH)O^-Na^+$ $O^-Na^+O^-Na^+O^-Na^+$	

※の構造式は、富士フィルム和光純薬株式会社ホームページ内の製品カタログより引用

一方、グルタミン酸水素ナトリウムと、EDTA-2Na はカルボキシキレートイオンをもつが、NaCl 結晶は {100} 面で囲まれた直方体結晶に成長した。ポリリン酸ナトリウムでは、NaCl 結晶から多くの細長い直方体結晶が成長したが、斜め方向の角度の結晶面をもつ NaCl 結晶はできなかった。

4. 考察

ポリアクリル酸ナトリウムのような多数のカルボキシキレートイオン-COO⁻を有する高分子化合物である CMC-Na とアルギン酸ナトリウム、そして1分子中に 3 個の-COO⁻を有するクエン酸三ナトリウムがなぜ NaCl の結晶面を変化させたのだろうか。

過飽和溶液からイオン結晶が析出する時、結晶の表面エネルギーが最小になるようにイオンが配列して成長する。そのため、①表面での同符号のイオンによる反発力を少なくする、②表面積を小さくするという 2 つの要因で結晶の外観が変わる。水に溶解した過飽和 NaCl 溶液では、周りが水分子だけなので、①の要因により {100} 面で囲まれた直方体結晶が成長する。しかし、溶液中に多数の-COO⁻が存在すると、同符号の Na⁺が並ぶ面が安定化されて②の要因から、表面積が小さい {100} 面以外の面で覆われた結晶に成長する。媒晶剤としてポリアクリル酸ナトリウムを加えれば、{111} 面で囲まれた正八面体結晶に変化していく(図 2)。

{100} 面と {111} 面での同じ面積に Na⁺の占める個数は {111} 面の方が {100} 面よりも多いため(図 3)、-COO⁻による静電的安定化によって多くの Na⁺が表面に並びやすくなると、表面積が小さくなるような面を表面にして、次々とイオンが配列して形を変化させると考えられる。

電離したポリリン酸ナトリウムは NaCl 結晶面を変化させなかったこと

表 2 析出した微結晶と大きな NaCl 結晶の変化

媒晶剤	微結晶	大きな結晶
CMC-Na (0.1%)		
クエン酸		
クエン酸三ナトリウム(0.1%)		
L-グルタミン酸		
L-グルタミン酸水素ナトリウム		
ポリγ-グルタミン酸		
EDTA-2Na (0.1%)		
アルギン酸ナトリウム		
ポリリン酸ナトリウム (0.1%)		

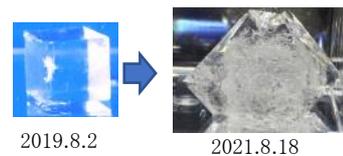


図 2 ポリアクリル酸ナトリウムを 2% 含む過飽和 NaCl 溶液中の岩塩の変化(容器の上部は密閉) 2 年後の結晶の中心部が、最初の岩塩であったことがわかる

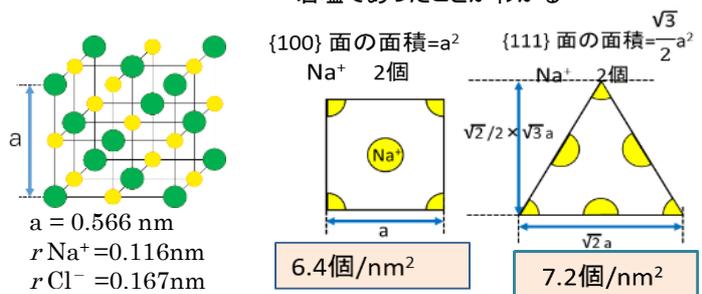


図 3 NaCl 結晶の{100}面と{111}面の同面積に Na⁺が占める個数

から、負電荷をもつ官能基の中でもカルボキシラートイオン -COO^- は、 NaCl 結晶の表面エネルギーへの影響が大きいと考えられる。カルボキシラートイオンは、その負電荷が2個の酸素原子に非局在化して共鳴構造をとる安定な陰イオンになっている(図4)ことも Na^+ が並ぶ面を安定化する要因になっている可能性がある。クエン酸溶液はpHが1~2であり、電離している -COOH も存在しているのだが、直方体 NaCl 結晶の形は変化せず、微結晶も直方体であった。カルボン酸分子間に水素結合が生じることや、水中で電離して生じた -COO^- の近くにオキソニウムイオン H_3O^+ が存在して電離平衡状態でいることが影響するのかもしれない。一方、クエン酸分子の -COOH がすべて Na 塩になったクエン酸三ナトリウムでは NaCl 結晶の形に変化が生じたことから、カルボキシラートイオンの状態になっていることが NaCl 結晶の形を変化させるのに必要だと考えられる。

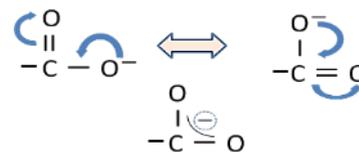


図4 カルボキシラートイオンの共鳴構造

5. 結論

NaCl 水溶液からゆっくり規則正しくイオンが配列する時、 -COONa 構造を多数持つポリアクリル酸ナトリウム、 CMC-Na 、アルギン酸ナトリウム、クエン酸三ナトリウムが周りに存在すると、 NaCl 結晶の表面は $\{100\}$ 面では覆われず、正八面体や複雑な多面体の結晶に成長する。

6. 今後の課題と展望

重合度が少ないポリアクリル酸ナトリウムを用いても直方体 NaCl 結晶が正八面体 NaCl 結晶に変化するか調べる予定である。また、多量のホルムアミド HCONH_2 や尿素 H_2NCONH_2 を媒晶剤として加えると $\{111\}$ 面が安定になることが報告されている⁽⁵⁻⁶⁾。一方、本研究では酸性アミノ酸のグルタミン酸類では $\{100\}$ 面の変化は起きなかった。カルボキシ基 -COOH 、カルボニル基 C=O 、アミノ基 -NH_2 と NaCl 結晶面の変化について、さらに調べて行きたい。

7. 参考文献

- (1) 富山県立富山中部高等学校 スーパーサイエンス部「正八面体に変化する NaCl 結晶」第63回日本学生科学賞 入賞作品 (2019年)
- (2) 新藤斎「ナノスケール・ミクロスケールから見えるビッグな世界」中央大学出版部
- (3) 「納豆から生分解性プラスチックの成分を取り出す」富山県総合教育センター
- (4) 村上正祥「食塩の結晶形態について」日本海水学会誌 第40巻 第1号 p17-32 (1986年)
- (5) 岡次郎「食塩の結晶について」日本塩学会誌 8巻 3号 103-107 (1954年)
- (6) N. Radenovic, W. van Enkevort, E. Vieg, J. Crystal Growth 263 (2004) 544-551