

仁川学院高等学校 米 沢 剛 至\*



## 目的

カリミョウバンの結晶づくりは、溶液の単元での集成であり、結晶づくりの中でも王道といえる定番実験である。きれいなミョウバン結晶を得るために条件は各種実験集にいとまがないが、筆者はさらにきれいな結晶を求めて、色素を取り込ませることを思いつき、ふさわしい色素を捜した。その結果、虹のように七色のミョウバン結晶をつくることができるようになった。

本作品は、色つきミョウバン結晶の作出から、それによって無視できなくなった不純物の取り込みについて、生徒たちに示す材料を提供するものである。

## 概要

### I. 色つきミョウバン結晶

#### 1. 色素の選定

カリミョウバン飽和水溶液に加えても凝析しない色素を捜し、次のものを選定した。

- ・ローダミン B
- ・メチレンブルー
- ・フクシン

田中直染料店の染料

- ・デルクス B ブルー
- ・アストラキシン FF
- ・クリスタルバイオレット

ペンテル社の水彩絵の具

- ・ペンテル F 水彩（特に黄色、朱色、黄緑色が優れている（写真1）。）

### 2. 生徒実験の場合（一班分）

カリミョウバン飽和水溶液 300mL にカリミョウバン粉末 15g を加え、加熱攪拌し溶解させる。これを 100mL ビーカー 3 個に分け、それぞれに色素を小さじ一杯分加え、攪拌して溶解させる。水溶液の温度が 35~40℃ に下がったら、割りばしに釣り用 0.7 号ナイロン糸でしばった種結晶を 2 個吊るして溶液につける。翌日、種結晶は 1g 程度に成長しているので、生徒たちに見に来させ、引き上げてティッシュでふき、ポリ袋に入れて持ち帰らせる（写真2）。



写真1 結晶に取り込むことのできる色素



写真2 生徒実験でつくる 1g クラスの色つきミョウバン結晶

### 3. 科学部での場合

2L ビーカーにカリミョウバン飽和溶液 1.75L、カリミョウバン粉末 250g を加え、加熱攪拌して溶解させる。これを 200mL ビーカー 9 個に分け、色素を溶かし、湯を張ったクーラーボックスにつける。湯の温度が 47℃ 付近にまで下がったら、割り箸に吊るした種結晶を 2 個入れる。2 日後、種結晶は 5~10g 程度に成長している（写真3）。



写真3 クラブでつくる 5~10g のカリミョウバン結晶

\* よねざわ たけし 仁川学院高等学校 教諭 〒662-0812 兵庫県西宮市甲東園 2-13-9

☎(0798)51-3621 E-mail yonezawa@nigawa.ac.jp

#### 4. 結晶の観察

結晶の中に色素は不純物として取り込まれている。そのため、いつも決まった入り方をするのではなく、一つ一つ違っている。たいへんに興味深い。比較のためにクロムミョウバンとカリミョウバンの混晶をつくってみる。クロムミョウバンはクロムイオンが結晶の部品として使われているために、全体が同じ色になっている（写真4）。



写真4 クロムミョウバンとの混晶（左は全体が均一な色）メチレンブルー+ローダミンBを取り込ませたカリミョウバン結晶（右）は部分的に色が入る

### II. 純粹な結晶

#### 1. カリミョウバン

冷却法では、色素を加えなくても、結晶中に白くにごった部分ができる。これは結晶の成長が速いために、不純物を排除する暇がないため、イオンが規則正しく並ぶことができず、配列が乱れたり、水分子などの不純物が紛れ込んだためである。

不純物を取り込ませないためには、密度拡散法<sup>3)</sup>でゆっくりと成長させなくてはならない（図1）。

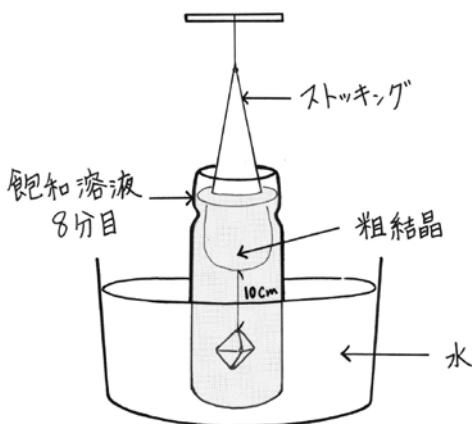


図1 密度拡散法による大きくて無色透明な結晶の育成<sup>1)</sup>

#### 【工夫したところ】

まず3の方法で冷却法により、白くにごった結晶をつくる。次にこの結晶を種にして、密度拡散法で外側に無色透明な結晶を成長させる。約2ヶ月で90gまで成長する。生徒には、白くにごった中心部分と、無色

透明な外側の部分を示して、成長のさせかたで不純物の入る度合いも違うと説明する（写真5）。



写真5 中心部は白くにごり、外側が無色透明に成長したミョウバン結晶  
結晶に含まれる不純物から、成長の様子がわかる

#### 2. 食塩

食塩結晶はシャーレに飽和食塩水を入れ、種結晶を並べ、ふたをかぶせた状態で、34℃の定温機でゆっくり水を蒸発させながら成長させる。一週間で5mm程度に成長するが、これも成長が速いために不純物を含み、白い結晶に育つ。無色透明に成長させるには、飽和食塩水1Lに塩化マンガンを小さじ一杯分溶解させた溶液で育てる<sup>4)</sup>。一ヶ月で1cm角の食塩結晶に成長する。マンガンイオンの濃度が高いと結晶の成長阻害が起るので注意する。

#### 【工夫したところ】

まず、食塩水だけで速く成長させ、その後、塩化マンガンを添加した食塩水でゆっくりと成長させる。できた食塩結晶は内部が白く、外側が無色透明な結晶である。この食塩結晶は週に一度くらいの手当てをするだけで大量に生産でき、生徒ひとりずつ配布している。白い部分と透明な部分があるところに気づかせ、どうしてそうなったのかを説明する（写真6）。



写真6 内部が白くにごり、外側が無色透明に育った食塩結晶

### III. 不純物があるときの結晶成長への影響 (生徒実験)

無水酢酸ナトリウム6g（夏は7g）を水10mLに加熱溶解し、直径9cmシャーレに流し込む。室温まで冷めたら種結晶を中心部に落とし、結晶の成長を観察する。水だけのときと比べて、5%カラギーナン水溶液

から成長させると、枝分かれが多くなり、細かい枝で成長する。これはカラギーナン分子が不純物として、結晶の成長を散乱させるはたらきをしたものである（写真7）。

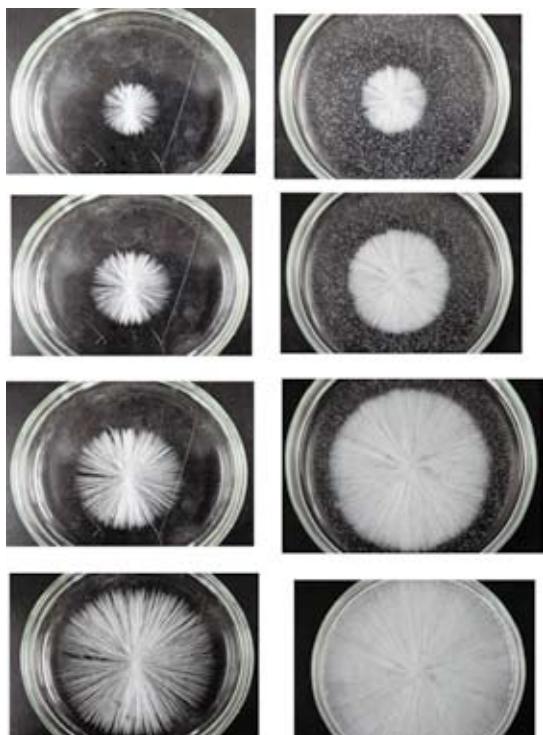


写真7 結晶成長

酢酸ナトリウムのみ（左）カラギーナン入り（右）カラギーナンがまじると枝分かれが多くなる。  
デンプン溶液でも同じ現象が起きる。

#### IV. 不純物の測定（クラブ）

カリミョウバン結晶に取り込まれているメチレンブルーの割合を測定した。

##### 1. サンプル

カリミョウバン飽和溶液1.6Lにカリミョウバン粉末200g、メチレンブルー600mgを溶解し、200mLビーカー9個に分け、湯を張ったクーラーボックスにつける。湯温が43℃に下がったら種結晶を2個ずつ吊るし、2日間育成した。

##### 2. 測定

サンプル結晶を水に入れ、加熱攪拌して溶解させる。水を加え体積を100mLに定容する。結晶に含まれるメチレンブルーにより水溶液は青い色がつく。

あらかじめ濃度のわかっているメチレンブルー溶液を用い、吸光光度計で420nmでの吸光度を測定し検量線を作成しておき、サンプルの吸光度と比較し、濃度を求め、結晶中のメチレンブルー質量を求める（写真8、図2）。



写真8 メチレンブルー標準溶液と吸光光度計

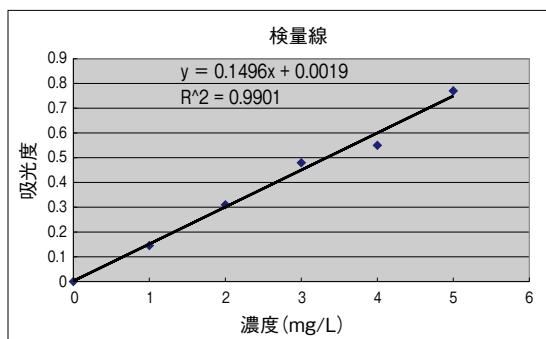


図2 検量線

#### 3. 結果

メチレンブルー含有量は20サンプルの平均で $9.5 \times 10^{-4}\%$ となり、見た目には濃い色がついていても、きわめて純度の高い結晶であることがわかった（写真9、図3）。



写真9 分析に使ったメチレンブルーを取り込んだカリミョウバン結晶

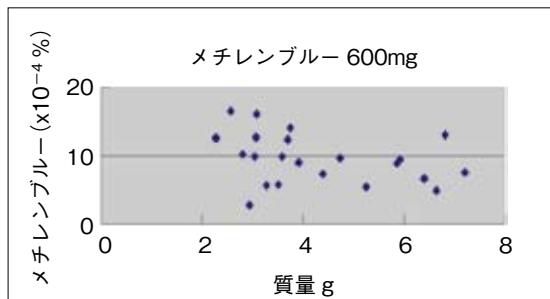


図3 カリミョウバン結晶の純度は99.999%  
(不純物メチレンブルーは0.001%)

## V. 結晶の成長の記録

カリミョウバンの結晶がどのように成長してゆくのかを記録した。

### 1. 方法

クーラーボックス内の1Lプラスチック容器のカリミョウバン溶液に、電子天秤にテープでとめた割り箸から吊るした、種結晶の表示質量を温度計の表示とともにカメラで30分毎のインターバル撮影をし、記録した（写真10、図4）。



写真10 表示質量と表示温度をインターバル撮影で記録

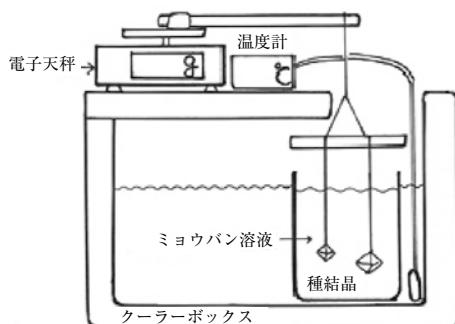


図4 実験装置

### 2. 結果

結晶の30分毎の増加質量は山型を描いている。不純物は質量増加が急になる山の部分で取り込まれていると推定される。質量増加が緩やかになると、不純物を排除するはたらきが増し、無色透明な部分ができる（図5）。

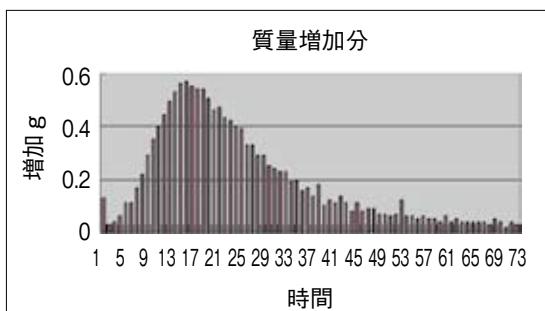


図5 30分毎の表示質量增加のグラフ（山型を描いている）

## 実践効果

生徒たちは小さいながらも色素の入ったカリミョウバンの結晶に、たいへん喜ぶ。また、クラブで作製の結晶は学院祭での人気商品となっている。中が不透明で外が透明な食塩結晶、見る見るうちに成長する酢酸ナトリウムも、興味づけになっている。

## その他補遺事項

I. YouTubeで結晶成長の動画を配信している。

・結晶の成長《酢酸ナトリウム》

【米沢】

<http://www.youtube.com/watch?v=LEoX5WiQQk8>

・結晶の成長《酢酸ナトリウム+カラギーナン 03%》

【米沢】

[http://www.youtube.com/watch?v=5rlq\\_CLCvag](http://www.youtube.com/watch?v=5rlq_CLCvag)

・結晶の成長《酢酸ナトリウム+カラギーナン》

【米沢】

<http://www.youtube.com/watch?v=leu119JTvU0>

II. 2008年度日産科学振興財団 理科／環境教育助成金を受けてDVD「世にも美しい結晶をつくろう」を作成。ご希望の方はご連絡下されば進呈します。

III. 謝辞

筆者の実験を温かく励ましてくださっていた、元渋谷教育学園幕張高校の盛口襄氏、元大阪府立大和川高校の西川友成氏の両氏のお名前をここに記し、感謝の気持ちとさせていただきます。ありがとうございました。

## 参考文献

- 1) 米沢剛至：ちょっとやってみようかな化学，日本評論社（2008）.  
※結晶づくりのノウハウを詳述している。
- 2) 米沢剛至：化学と教育 44, 61 (1996).
- 3) 左巻健男編、利安義雄 執筆担当：たのしくわかる化学実験事典、東京書籍、144 (1996).
- 4) 馬路英和、利安義雄：大阪と科学教育 3, 1-6 (1989).
- 5) 米沢剛至：化学と教育 44, 556 (1996).
- 6) 第28回高等学校・中学校化学研究発表会要項：日本化学会近畿支部、平成23年12月24日
- 7) 盛口襄編著、山本進一 執筆担当：いきいき化学明日を開く夢実験、新生出版、204 (1994).
- 8) 山本進一：平成4年度東レ理科教育賞受賞作品集、38-40 (1993).
- 9) 西川友成：近畿化学工業界 (1980).
- 10) 米沢剛至：理科教室 2012年1月号、日本標準、78.