

無機鹽類結晶の變形

岡 宗 次 郎

1. はしがき

鹽類の結晶というものはその鹽類それぞれに定つた結晶系があり、常に同一の形をとるはずであるが、水溶液から結晶が析出する際の条件いかんによつては結晶外形のかなり異なるものが現れてくる。そしてそのことは鹽類の純度と関連をもつ場合がすくなくない。鹽類の精製について研究中、遭遇した結晶外形の變化のうち興味を感じた若干の鹽類について次に述べてみたいと思う。

2. 鹽化ナトリウムの透明結晶

食鹽 NaCl は等は軸晶系に屬するもので、水溶液から析出する場合は白色不透明のいわゆる骸晶をなし、第1圖のように階段狀のくぼみを示すことはすでによく知られていることである。そして液の表面に結晶が析出する時は液の表面に浮遊しながら結晶が成長し、第2圖 a または b のような漏斗狀の結晶となる。これは結晶が成長する際、まず稜が発達し、續いて各面が発達するので、その速度の違いが、このような結晶の生成となるわけである。従つて徐々に結晶を成長させた場合は大體平らな面で圍まれた六面體の結晶が得られるが、その場合でも結晶面の発達速度は一様でなく、結晶中には母液が吸蔵されその結果、結晶は第3圖のような白色不透明となるのである。

ところがおもしろいことにはこの食鹽の溶液に微量の Mn イオンを加えると析出する結晶は第4圖のような透明結晶となるのである。

これは Mn イオンがまず食鹽結晶の隅角、次いで稜に吸着され、結晶面の成長

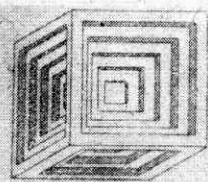
無機鹽類の溶液から結晶を析出させる時、これに第三物質として金屬イオン、色素等を加えると結晶形が變化するとか色素が吸着されるとか興味ある結果が見られる

速度を等しくした結果母液の吸蔵はなくなり透明結晶となつたものと考えられる。従つてその透明結晶中

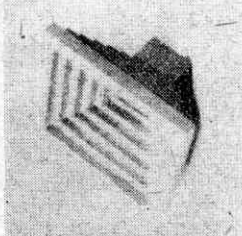
には當然 Mn イオンの吸着による混入が考えられるのであつて、これは分析によつても、または紫外線による Mn イオン特有の紅色の螢光によつても明かに認められるのである。Mn イオンの微量の混入はあつても食鹽の結晶は透明となり母液をふくまぬこととなるから、得られた結晶はかなりよい純度のものとなるはずである。

3. 鹽化カリの透明結晶

鹽化カリ KCl も等軸晶系に屬し、一般に食鹽の結晶と同様、その溶液からはザクザクのいわゆる骸晶六面體結晶として析出するものであり、これと同類のハロゲン化カリすなわち KBr, KI もほとんど KCl 同様の結晶として析出する。ところが KCl の飽和溶液に Pb イオンまたは Sn イオンの微量が存在するときは析出する結晶は透明の結晶となり、しかもその結晶は正六面體であつたものが正八面體となつて現れる。Sn イオンとして SnCl₂ を用いるときは、白色沈澱を生じるが、液を少し酸性にしておけば加水分解せず、従つて液は無色透明に保たれる。そしてこの液に Sn を 0.1 g-ion// 以上に加えて徐々に蒸發させると、第6圖 (および第8圖 'a) のような透明結晶が得られるのである。少し大型の結晶になると八面體の面の中央が少しくぼんだ第7圖のような透明結晶が得られる。KBr の場合には同様 Sn イオンの影響によつて KBr は透明の八面體の結晶となるが、この溶液を徐々に冷却したときは第8圖 b のように 100 の面を現



第1圖 NaCl-骸晶



第2圖 a NaCl-漏斗狀



第2圖 b 同上(實大)



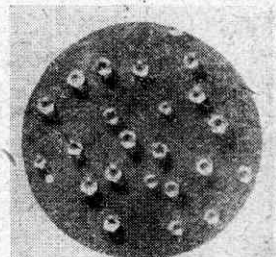
第3圖 NaCl-白色(實大)



第4圖 NaCl-透明(實大)



第5圖 純 KCl (x15)



第6圖 KCl-透明(實大)

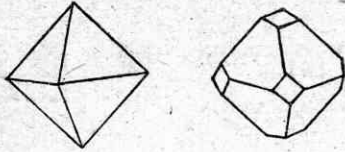


第7圖 KCl-透明(x2)

つて KBr は透明の八面體の結晶となるが、この溶液を徐々に冷却したときは第8圖 b のように 100 の面を現

すものが多くでき
てくる。

同様に溶液中に
Sn イオンの代り
に Pb イオンを添
加した場合もきれ



(a) 第 8 圖 (b)

いな第 8 圖 a のような八面體の透明結晶が得られる。

この透明となる理由は鹽化ナトリウムに對する Mn イオンの場合と同様であると想像される。すなわちこれらの結晶の成長速度は稜が面より速かに成長するのであつて、(顯微鏡的觀察によれば隅がまず最初に成長することが認められる) NaCl に對する Mn イオン、KCl に對する Pb または Sn イオンのような特殊なイオンは吸着作用によつて、この隅または稜の成長速度を遅くするため食鹽の場合には各面一様の成長速度となつて質緻密の透明六面體となると考えられ、KCl の場合は (NaCl の場合も同様であるが) 隅角を斜に切つた面、すなわち 111 の面は + イオンだけの配列のときと - イオンだけの配列の場合とが考えられ、- イオン配列のとき、この特殊イオンの吸着があつて、その面の發達が緩漫となり、遂に入面體の結晶となつて現れるのであろうと想像される。食鹽の場合にも、Mn イオンによつて透明の六面體となつたもののうち、實際には隅の缺けたすなわち 111 の面の現れたものが数多く見出されることがある。そしてこれらの金屬イオンが結晶中に入りこんでいることは NaCl における Mn と同様紫外線により金屬イオン特有の螢光 (Pb は紫色、Sn は綠色) を發することによつて確かめられるのである。

4. 明礬の六面體結晶

明礬 $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$ は等軸晶系に屬し、一般には八面體の結晶として、その溶液中から析出してくるものであるが、特殊の染料を溶液に加えておくと、生成した結晶は成長するに際してこの染料を結晶面に吸着し、無色透明の八面體であるべき明礬結晶は美しく着色され染料の多い場合には一様に着色された六面體の結晶となつて析出するという興味のある事實を知つた。

一般には鹽類の溶液に染料を加えて液に色をつけ、冷却法あるいは蒸發法によつて析出する結晶を着色させようとしてもほとんど成功しない。溶液がいくら着色されていてもできてくる結晶は大概無色である。

もつとも鹽化カリとか食鹽とかいう白色のいわゆる霰晶となるものは結晶内に母液を吸蔵するから、母液が着色されている場合は析出する結晶は薄く着色されるが、しかし、これは結晶面への吸着とは全く意味を異にするものである。

ところが明礬は結晶の成長に當つて一二の特殊の染料をよく選擇的に吸着し、従つてその吸着した面は吸着物のため成長速度がある程度さまたげられて晶相に變化をきたすのである。

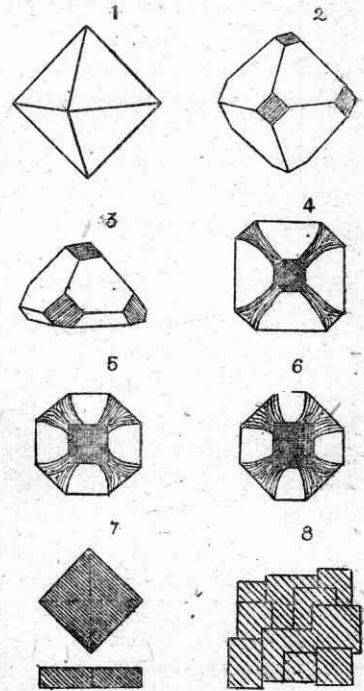
筆者は數十種の染料を用いてこのような實驗を行つてみたのであるが、大部分の染料はほとんど吸着現象を認められず、わずかにオキザミンブルーとかビスマルグブ

ラウンとかいう染料が結晶面に吸着するのを認めたのである。特に前者はいちじるしく吸着されることを知つた。

すなわち 100 の面にだけ染料が吸着されてその面の發達が遅れ、結局 100 の面が次第にあらわれることになり染料が多くなればますますこの現象はいちじるしく、遂には八面體の面は全然現れず、完全に六面體の結晶となつてしまうのである。

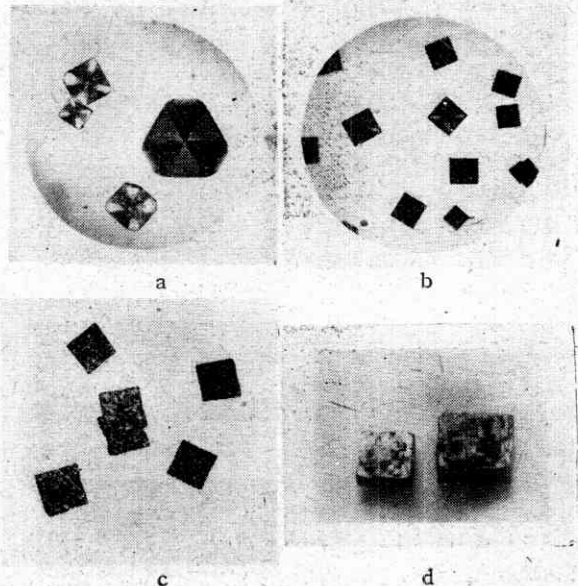
染料の濃度に従つて、溶液中から析出する結晶の晶相の變化の過程を圖示すると第 9 圖のようになる。

すなわち 1. は純明礬溶液から析出した正八面體の結晶、2. は溶液中に微量の染料 (オキザミンブルー) を添加した際析出したもので、100 の面だけに青く着色されており、他の部分は無色透明である。3 は同じ状態の溶液から多くできる結晶で、結晶の下半部は容器の底に接しているため充分成長し得なかつたものである。この結晶を上部から見たもの

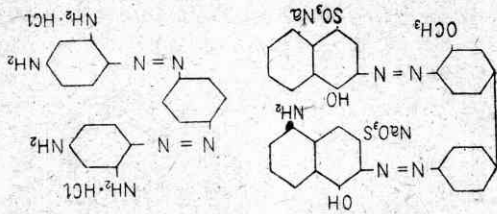


第 9 圖

が 4. であつて、染料の量が増すに従つて、5, 6 のよう



第 10 圖 (×2)



(オキザミンブルー B) (ビスマルクブラウン)

に着色された部分が多くなり、染料の吸着過程がこれによつてよくわかる。染料の量をさらに増すと、遂には無色の部分はなくなつて一面着色されたものとなり、7.のように完全な六面體となり、さらに進んで8.のように堆積状となつて析出してくる。これは六面體の堆積状に現れる食鹽が溶液中に尿素を加えた場合、単一の八面體結晶となつて現れる過程のちょうど逆をいく現象でまことに興味深いものがある。

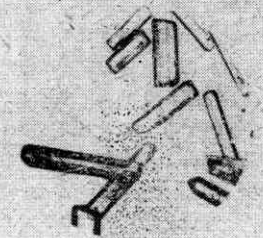
第10圖 a, b, c, d は第9圖 4, 6, 7, 8 に相當するもの寫眞である。

特殊の染料だけが吸着する機構を説明するのは困難であるが、吸着される染料の構造式を見ると、オキザミンブルーも、ビスマルクブラウンも $-N=N-$ 基を有しており、これが吸着に影響を興える何らかの因子ではないかと想像されるが、 $-N=N-$ 基を有するものが必ずしも吸着されるとはかぎらず、この説明にはさらに多くの實驗と理論の攻究が必要である。

5. 硫酸カリの板状結晶

硫酸カリ K_2SO_4 は斜方晶系に屬し、その溶液からは通常透明の第11圖のような柱状結晶として析出するが K_2SO_4 は他の鹽と複鹽を作りやすい性質があり、明礬中の一成分であることから想像されるように、ある種の染料ははなはだよく吸着する。

たとえばオキザミンブルーを加えた K_2SO_4 の溶液から、ゆるやかな蒸發によつて析出させた結晶は、染料がごく少量の場合でもよく結晶面に吸着し、着色された柱状結晶として現れるが、染料の量が増すと共に柱状結晶は次第に第12圖のような扁平な形をとるようになる。そしてさらに進むと第13圖のような崩れやすいもろい結晶となつてくる。



第11圖 純 K_2SO_4 (×15)



第12圖 K_2SO_4 -扁平 (×15)

なお染料としてはオキザミンブルー以外に、ウオターブルー、プライマブルー、コンゴレッドその他2~3の染料が相當影響を興えることがある。

第14圖はプライマブルーの影響による扁平結晶であるが、この程度の扁平結晶はオキザミンブルーも、プラ



第13圖 K_2SO_4 -扁平 (×15)

第14圖 K_2SO_4 -扁平 (×15)

イマブルーも大體 K_2SO_4 飽和液 10 cc に對して染料 1/100 mg 程度を溶解した際に現れるものである。

なお K_2SO_4 の結晶に染料以外の第3物質を加えた場合、たとえば少量のアンモニアで少しアルカリ性にした際には、第15圖のように結晶が少し不整になることもあり、Sn イオンを少量加えた際には第16圖のように菱形を連ねたような結晶が現れる場合もある。



第15圖 K_2SO_4 +Amm (×15)

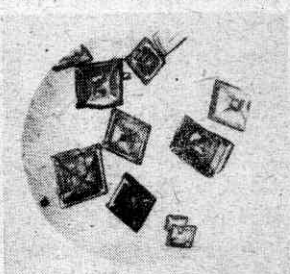
第16圖 K_2SO_4 +Sn (×15)

K_2SO_4 はわずかの物理的條件または化學的條件の變化によつて析出結晶の外観を容易に變える性質を持つていように思われる。

6. 鹽素酸カリの針状結晶

鹽素酸カリ $KClO_3$ も染料によつていちじるしい影響をうけるもの一つである。 $KClO_3$ は單斜晶系に屬し、通常水溶液からは第17圖のような薄い菱形板状の結晶として析出するがこれに少量のウオターブルーを加えると、その染料の添加量が増すと共に菱形は次第に崩れていく。

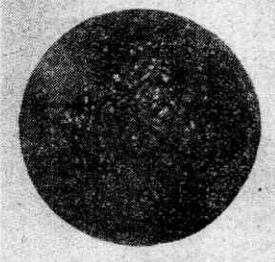
すなわち微量の染料でもこの菱形は隅が少し崩れていき、やがて着色によつて結晶は不透明になると共に、次第に纖維状の結晶となり(第18圖)、遂には細い絹糸状結晶に變り(第19圖)原結晶とは全く異つたものになる。



第17圖 純 $KClO_3$ (×15)



第18圖 KClO_3 -針状
($\times 15$)



第19圖 KClO_3 -絹糸状
($\times 15$)

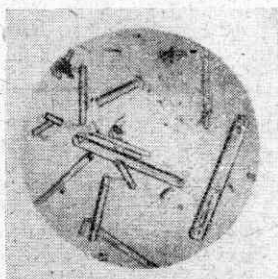
7. 硫酸アンモニウム針状結晶

アンモニウム鹽類のうち硫酸アンモニウム(COONH_4)₂はさきに述べたカリ鹽ほどには染料を吸着しないが、しかし特殊の染料によつてはやはりいちじるしい變化のあらることが知られる。

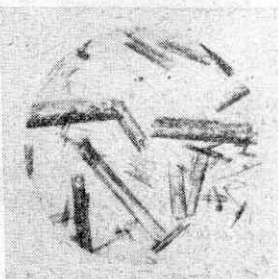
硫酸アンモニウムは斜方晶系に屬し、純水溶液からは第20圖のような柱状結晶が得られるが、溶液中に少量のオキザミンブルーを加えると染料の吸着によつて析出結晶は少しずつ崩れ(第21圖)、やがて KClO_3 の場合と同じように針状結晶となる傾向を示してくる。しかし、この場合、前記 KClO_3 にウオターブルーを加えたときのような絹糸状のものまでにはならず第22圖の程度であつて、もつと多くの染料を加えても、これ以上あまり變化は認められない。

このように染料を第3物質として加えた場合、相當析出結晶の晶癖に影響を興えるが、さらにこれに第4物質を加えたらどうなるかと、種々なる物質を添加して、何らかの變化が起るかどうかをしらべてみた。しかし大きい影響のあるものはほとんど見當らず、Mnイオンを加えた場合には染料吸着によつて結晶が崩れようとするのを逆にしつかりした結晶のものにまた戻そうとする傾向のあることを知つたのである。

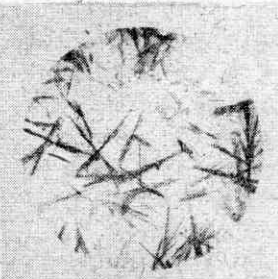
すなわち第21圖は溶液10 ccに對して染料0.001 g程度第22圖は染料0.003 g程度を加えたものであるが



第20圖 純 $(\text{COONH}_4)_2$
($\times 15$)



第21圖 $(\text{COONH}_4)_2$ +
オキザミンブルー少量
($\times 15$)



第22圖 COONH_4 +オ
キザミンブルー多量
($\times 15$)

この程度の溶液にMnイオンを MnSO_4 として0.003 g加えると第23圖のようにまた柱状結晶を示すようにな



第23圖 $(\text{COONH}_4)_2$ 第24圖 $(\text{COONH}_4)_2$
+オキザミンブルー +オキザミンブルー
+Mn⁺⁺($\times 15$) +Mn⁺⁺($\times 15$)

り、0.005 g程度加えると第24圖のような粒状に近いものとなる。これ以上にMnイオンを加えても形状は變らずただ結晶性が一層少くなるに過ぎない。すなわちこの場合のMnイオンは染料とは別個の吸着作用によつてこのような粒状になつたと想像されるのである。

8. むすび

以上は無機鹽類の結晶の晶相がいちじるしく變化した場合について述べたのであるが、上記のほかいろいろの第3物質を溶液に加えて結晶を析出させると多少なり影響を興えるものは相當あるのである。不透明結晶を透明とするもの、六面體を八面體とするもの、あるいは八面體を六面體とするもの、長方形の結晶を粒状とするもの、長方形の結晶を板状とするもの、長方形の結晶を矩形とするもの、長方形結晶を針状とするもの、結晶を脆弱にするもの、結晶を不整形とするもの、樹枝状結晶を矩形とするもの等々、これを顯微鏡下で眺めているとなかなか興味のつきないものがある。

しかしこれらの結晶の變化ということは變形そのものの興味ばかりでなく、結晶の成長していくときの純度などを調べる上にも必要なことであり、ひいては不純な鹽類を能率よく精製する上にも役立つものと思う。すなわち粗KClの純化等にSnイオンを利用し、迅速に精製する方法として成功を収めたこともある。(26, 10, 29 変)

——表紙説明“鹽の結晶”——

左上及右上の白色四角のものは純溶液から、中央及右下の透明四角のものはMn微量をふくむ溶液、中央下の透明八面體のものは尿素をふくむ溶液から得たものである。左下白色圓形のは專賣公社中央研究所で製造したものである。寫眞はほぼ實物大です。(詳細は本文5頁参照)