

# 硫酸銅の結晶作り

## ——化学指導法の改善（Ⅲ）——

柏原 林造

### 【要約】

化学の授業において結晶を観察したり、作ることは意義がある。硫酸銅五水和物の単結晶作りを試みた。再加熱法を取り入れた冷却法で、形のよい大きな結晶を得ることができた。また、蒸発法により時間はかかるが更に成長させたり、美しい形のものを作ることができた。本稿では、実験を遂行していく上で大切な留意点を中心に、その方法を記した。

### 1. はじめに

化学は、物質についての学問であり、また物質の構成要素として原子をその中心におくものである。しかし、高等学校の化学では、知識の上ではそのように理解できても、それを実感することはなかなか難しい。そのような中で、結晶の規則正しい外観を観察することは、われわれが原子の存在を遥かに伺うことのできる好個の例である。したがって、結晶を作ることにももちろん価値はあるが、作られた結晶を教材として活用するだけでも大きな価値がある。

硫酸銅五水和物の単結晶は、見事な深青色をしていること、それに形の美しいことで、単結晶の中では最もポピュラーなものである。そこで、特に大きくて形のよい結晶を作る方法を試みた。

### 2. 方法

単結晶の作り方には、冷却法と蒸発法がある<sup>1)</sup>。冷却法によって硫酸銅五水和物の結晶を作るには、高温度で不飽和溶液を作り、種結晶を吊してから温度を下げると、溶解度の差に相当する量が結晶として析出することになる。しかし、析出する物質がすべて単結晶になるわけではない。また、種結晶を吊り下げても、溶液が不飽和であれば、冷却中に種結晶は溶出して落ちてしまう。さらに、種結晶以外の結晶核を中心に目的以外の不揃いな結晶が析出することもある。このように結晶作りは一筋縄ではいかない。そこで、ミョウバンについての報告<sup>2)</sup>を参考にして次のような方法で試みた。結果の一部を表に記した。「 $\square$ 」は表中の略号である。

また、得られた結晶の一部を図1～図4に示した。

瞬間湯沸かし器で得たお湯100 gに硫酸銅五水和物を80 gの割合で溶かし、さらに加熱して完全に溶かした。(60℃での飽和溶液を作るには、60℃での溶解度が28.5 g CuSO<sub>4</sub>/100 g 溶液<sup>3)</sup>であるから、100 gの水に対して80.28 gの硫酸銅五水和物を溶かせばよいことになる。しかし、水が蒸発したり、過飽和になるので、こうして作った溶液から必ずしも60℃で結晶が析出するとは限らない)。溶け終わってもさらに加熱して、十分に溶かす。加熱を止めた直後の溶液の温度を「母液最高温度」とした。その後ガラス棒でかき混ぜながら、結晶が析出し始めるまで冷却した。このときの溶液の温度が「母液温度」である。結晶が析出し始める兆しが見えたところで冷却を止め、あらかじめお湯を入れて予熱しておいた同じ容積のビーカーのお湯を捨て、そのビーカーに移した。そのとき、

ビーカーの底に生じている沈殿や結晶は移さなかった。この溶液に種結晶を吊してから、種結晶付近の溶液の温度が5～10℃上昇するまで加熱した。しかし加熱を止めても対流で溶液の温度が変化するので、そのときの最高温度を再加熱温度として記録した。これが「加温」である。次にこのビーカーを、あらかじめお湯を入れたビーカーを置き温めていた発泡ポリスチレンの容器に入れた。この時刻を成長開始時とした。溶液の温度が室温近くになったところで、溶液の温度を測ってから成長した結晶を取り出した。このときの溶液の温度が「終温」である。成長開始時刻からこのときまでの時間を「成長期間」とした。

しかし、まもなく残った飽和溶液や、器具を洗った不飽和の溶液、種結晶の上で成長しなかった結晶などが多量に生じ、このように始めから一定量を用いることは実用的でないことがわかった。そこで、これらの余剰物を使用して結晶を作ることにした。したがって、調整した溶液の濃度を知ることができないので、様々な溶液について十分溶解してから、上記のような方法で試みた。

表 冷却法による硫酸銅五水和物育成実験の記録

No.	母液温度	終温	加温	質量(種)	質量(最終)	成長率	成長量	育成期間	母液最高温度	温度差
3-2	51	25	9	8.92	59.21	6.63	50.29	23:40	93	42
3-3	62	18	5	59.21	200.03	3.38	140.82	90:28	80	18
5	48	18	4	10.68	69.97	6.55	59.23	90:20	60	12
6	50	18	7	10.88	138.28	12.71	127.40	90:30	70	20
7	44	19	6	0.70	31.30	44.71	30.60	43:00	60	16
8	34	19	6	1.12	77.84	69.50	76.72	43:10	60	26
9	49	19	5	1.32	37.24	28.21	35.92	42:38	82	33
11	69	20	0	13.38	45.77	3.42	32.39	44:34	56	7
12	57	20	5	7.11	115.75	16.28	108.64	43:49	88	31
13-1	51	18	6	9.32	28.93	3.10	19.61	90:10	92	41

15	31	20	6	2.49	12.76	5.12	10.27	38:33	60	29
17	50	20	6	0.07	45.58	651.14	45.51	41:48	92	42
19	36	19	4	1.34	46.67	34.83	45.33	64:10	80	44
22	44	20	0	6.08	38.76	6.38	32.68	46:50	101	61
23	39	20	0	3.38	17.33	5.13	13.95	46:50	90	51
32	38	17	12	0.90	11.26	12.5	10.36	70:50	103	64
33	37	17	2	2.74	12.76	4.66	10.02	71:00	104	67
34	31	17	8	2.02	10.75	5.32	8.73	71:10	102	71
35	59	17	7	3.86	12.61	3.26	8.75	43:10	104	45
36	64	16	6	1.84	11.53	6.27	9.69	43:00	103	39
45	59	17	3	3.11	37.32	12.00	8.89	49:40	99	40
46	59	17	5	4.93	47.84	9.70	42.91	49:23	98	39
47	62	17	4	3.40	7.51	2.21	4.11	49:25	103	41
48	36	17	7	8.78	27.43	3.12	18.65	150:20	98	62
49	51	17	13	27.43	89.64	3.27	62.21	49:30	101.6	51
50	45	17	10	10.85	38.59	3.56	27.74	49:15	101.3	56
53	63	12	7	- 0.79	38.43	48.65	37.64	119:50	101.6	39

54	83	12	6	3.70	85.76	23.18	82.06	119:00	101.8	18
57	49	12	5	1.40	46.93	33.52	45.53	44:05	101.8	53

温度の単位は [°C]、質量の単位は [g] である。

「温度差」は「母液最高温度」と「母液温度」との差。[K]

「育成期間」の単位は [時間：分]



図1 実験No. 5の結晶

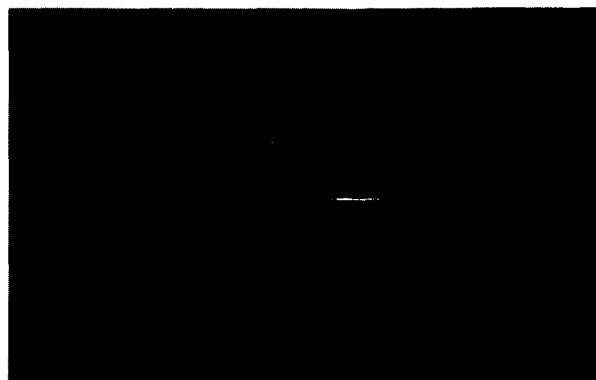


図3 実験No. 19の結晶



図2 実験No. 6の結晶

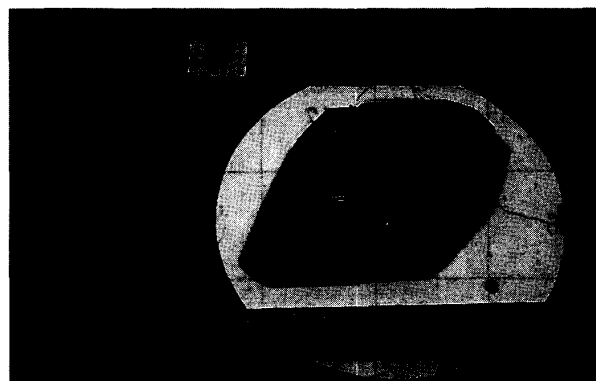


図4 実験No. 49の結晶

### 3. 考察

何度かの試みのうち、改良して、次にのようにすればよいことがわかった。

#### (1) 種結晶の作り方

種結晶は小さくても形のよいものを利用したほうがよい。結晶成長の過程で底に結晶したもののうちで形のよいものをとっていたが、後に種結晶だけを作ることを目的として育成することにした。

その方法は、まず飽和溶液を50mlのビーカーに浅くとり、放置する。1～2日で1～2mmの形のよい結晶が多数析出するので、その中から形のよりよいものを5個選び、さらに別のビーカーに少

量の飽和溶液とともに移してから放置する。このとき互いに接触しないように間隔を適当に保つことが大切である。このようにして、長径が1 cm近くになるまで成長させる。その過程で後から小さな結晶が析出すれば、さらにこれらを分ける必要がある。

約1 cmの結晶が得られたら、これをナイロン糸で結び、今度は量を多くした飽和溶液の中に吊り下げる。気候にもよるが、数日でナイロン糸が隠れる程度まで結晶が成長したものを冷却法の種結晶として使う。結び方はプーリー結びと呼ばれる方法である<sup>4)</sup>。

種結晶にナイロン糸を結ぶ作業はかなり骨が折れる。急ぐ場合は次のようにしてもよい。すなわち、ナイロン糸の先端をガスの炎で溶融し、固まらないうちに、目的の種結晶の目的の場所に押しつける。このままで冷却法の種結晶として利用すると、離れやすいので、結ぶ場合と同様に飽和溶液の中に吊り下げて、接着部が隠れる程度まで結晶を成長させる。

種結晶は形さえよければ大きいほうがよいが、その場合容器の大きさが問題となる。

## (2) 吊り下げ方

ナイロン糸で接続した種結晶を吊り下げるには、ガラス棒でもよいが、細長いアクリル板を利用すると都合がよい。その細長いアクリル板の中心付近にドリルで穴を3個あけそこに交互にナイロン糸を通して最後を止める。止めるにはポリエチレンの小片（例えば下敷きなどを切ったもの）の中ほどに鋏で切れ目を入れ、これで止めるとよい。（セロテープで押さえてもよい）。なおこのアクリル板の一端には区別のため番号を記したラベルを貼った。

## (3) 母液の作り方

種結晶を吊す溶液を母液という。高い温度で不和飽和である母液が冷却することによって飽和溶液になったときに種結晶を吊り下げる。

既に記したように、実験をすればするほど生じる余剰物を再利用していかなければならないから、始めから溶液の濃度を決め作るわけにはいかない。また、水と硫酸銅の質量を求めている水が蒸発するので、濃度は刻々と変化すから、ひとつの目安にしかない。結局、冷却して、飽和に達して結晶が析出し始めるときを確認することが最も重要で、また難しい。

冷却は温度が高いうち（60℃以上）は、空気中で自然に冷却し、その後、水道水で冷却した。溶液が多量の場合は温度変化も緩慢にすすむので、操作がしやすいが、300ml以下の場合では、小さな粒子の存在が確認されてから、結晶が析出し始めるまでの時間が短いので扱いにくい。また、多量の場合でも、60℃以上で飽和に達するような濃い溶液では、この間が短い。結晶が多量に析出すると再加熱しても今度は溶解しないから、このようになる前に予熱しておいた別の容器に移さなければならない。逆に40℃でも飽和しない薄い溶液の場合、温度の低下とともに溶解度の小さい不純物が沈殿し始める。これを硫酸銅が飽和に達したのと勘違いすると、種結晶は溶けてしまう。

飽和溶液に硫酸銅五水和物を加えて溶かす場合は、加えた量が析出すると考えればよい。器具を洗って生じた薄い溶液の場合や、不足分の水を加えて濃度不明になった溶液の場合は、多量の硫酸銅五水和物を高温で溶かして再び冷却して飽和溶液にしてから使用するとよい。

なお、ビーカーの底に結晶が固く付着した溶液を加熱すると、ビーカーは破損する。このような場合には別の容器で高温にした水または溶液を加えて溶かしてから加熱すべきである。このときも、

溶かした硫酸銅五水和物の質量がわからなくなる。そこで、結晶を育成する容器にの質量を予め測定しておくといよい。

硫酸銅を完全に溶かすために沸騰を長時間続けてたり、同じ溶液を繰り返し使用していると溶解度の小さい不純物が生じるので時々取りのぞく必要がある。

#### (4) 再加熱法

飽和に達した母液を予熱しておいたビーカーに移し、種結晶を吊して冷却すると、数珠状の結晶が種結晶の上部からナイロン糸のまわりに多数生じて、目的の単結晶は得られない。これは、濃厚溶液ほど顕著である。数珠状の結晶の析出を避ける方法が再加熱法と呼ばれる方法である。これは飽和溶液を冷却してから種結晶を吊り下げた時点で溶液を加熱して温度を上げる方法である。5～10℃加熱してから、あらかじめお湯を入れて予熱しておいた発泡ポリスチレンの箱に入れた。

#### (6) 育成期間

温度が室温まで下がるとそれ以上結晶の成長は見られないが、すぐに取り出すのではなくしばらく静かに置いておくと、割れにくい結晶が得られた。これはガラス細工をしたとき焼きなまし（長期間かけて除冷すること）をすると歪みが少なくて強くなるのと同じように考えられる。突起などの不要物が生じた場合は、このように強くしたものでは取りにくくなるので、はやめに取り去る。しかし、このときは本体ももろいので注意が必要である。

#### (7) 容器について

容器は1000mlビーカーが適している。300mlより小さいものでは成長した結晶が壁面に届いてしまう。また、500mlビーカーでもよいが、種結晶が大きな場合は不適當である。容器は大きなものの方が形のよい結晶が得られた。これは温度変化が緩慢なことと、成長している結晶の周囲の溶液の濃度がより等しく保たれるからだと考えられる。

### 4. 蒸発法について

冷却法で種結晶として大きなものを利用すると、結晶が大きくなり容器一杯になると形がいびつになる。そこで、冷却法である程度まで大きくしたら、今度は蒸発法により少しずつ成長させるのがよい。溶液は冷却法の残りである飽和溶液を利用した。恒温槽の代わりに発泡ポリスチレンの容器を用いた。乾燥剤として塩化カルシウムを金属の容器に入れて用い、時々加熱乾燥させた。秋から冬にかけて行なったので、密閉容器を用いなくて、自然乾燥による蒸発法も試みた。気温が下がるので冷却法の効果も加わって、結晶は成長したが、寒波が通りすぎて気温が上昇したときに結晶が溶けて形が歪んだことがあった。気温の急上昇に注意すれば恒温槽がなくても行なえる。

冷却法に比べると時間はかかるが、形のよいものを作ることができる。また、適当な大きさで止めることもできる。加熱する必要がないので、ポリエチレン製のバケツ等が使用できるので特に大きく成長させる場合は蒸発法が適している。

### 5. おわりに

不確定の要素が多くて他の化学反応のように条件を一律に設定することはできなかったが、ある

程度の方法は明らかになった。今後は硫酸銅の結晶作りを溶液や原子の学習の中でどのように構成していくかが課題である。また、より身近な物質である塩化ナトリウムやミョウバンにおいて、同様な方法を探ることである。

今回は水道水を用いたが、蒸留水だけを用いたらどうなるのか。あるいは硫酸酸性にすればどうなるのか、その他試みるべきことは多い。今後の課題としたい。

なお、実験の一部を本校理工物理部員の安部了介君、藤井寛君、磨矢一晃君、鍋島巧君に手伝ってもらった。また、種結晶にナイロン糸を溶接する方法は藤井寛君が始めた方法である。感謝の意を記したい。

## 6. 参考文献

- 1) 日本化学会編，“新実験化学講座基本操作〔Ⅱ〕”，丸善(1975)，p.654  
高須新一郎，“結晶育成基礎技術〔第2版〕”，東京大学出版会(1990)  
大川章哉，“結晶成長”，裳華房(1977)  
黒田登志雄，“結晶は生きている”，サイエンス社(1984)
- 2) 小宮直美，平野久美，“単結晶育成の研究(明ばんの巨大晶と再生)”，第26回日本学生科学賞全集，〈SME〉システム医学教育研究所(1983)，p.96
- 3) 日本化学会編，“化学便覧改訂3版基礎編”，丸善(1984)，p.Ⅱ-169
- 4) 盛口襄，“いきいき化学アイデア実験”，新生出版(1990)，p.214