

ストームグラスの不思議にせまる

熊本県立第二高等学校 化学部 西 有寿乃 ほか5名

1 研究の目的

ストームグラスは19世紀のヨーロッパで使われていた天気予報の道具である。天気の変化に伴って結晶の析出や溶解が起きる仕組みに興味を持ち、本研究を行った。



図1 購入したストームグラス



図2 ストームグラスに現れる様々な形状の結晶

ストームグラスに現れる結晶は様々な形をしており、異なる物質が析出していると考えられる。

ストームグラスに含まれる物質についてインターネットで検索して調べると、右に示す5種類の物質が含まれていることがわかった。しかし、購入したストームグラス中の物質の組成については不明である。

そこで、本実験では5種類の物質を様々な割合で混合した試料溶液を調製して、溶液の様子を観察することで、ストームグラスの不思議にせまることにした。

ストームグラスに含まれている物質				
○水	○樟腦			
○エタノール	○塩化アンモニウム			
	○硝酸カリウム			

2-1 仮説

5種類の物質を混合した試料溶液では、ストームグラスのような結晶の析出と溶解が見られる。

2-2 実験

表1のように、塩化アンモニウムまたは硝酸カリウムの質量を変えた14種類の試料溶液を調製し、溶液の様子を観察した。

表1 調製した試料溶液の組成

試料番号	水	エタノール	樟腦	塩化アンモニウム	硝酸カリウム	試料番号	水	エタノール	樟腦	塩化アンモニウム	硝酸カリウム
1	30g	40g	14g	4g	3g	8	30g	40g	14g	3g	4g
2	30g	40g	14g	5g	3g	9	30g	40g	14g	3g	5g
3	30g	40g	14g	6g	3g	10	30g	40g	14g	3g	6g
4	30g	40g	14g	7g	3g	11	30g	40g	14g	3g	7g
5	30g	40g	14g	8g	3g	12	30g	40g	14g	3g	8g
6	30g	40g	14g	9g	3g	13	30g	40g	14g	3g	9g
7	30g	40g	14g	10g	3g	14	30g	40g	14g	3g	10g

※ 赤字の試薬のみ質量を変えて溶液を調製した。

2-3 結果と考察

試料番号3～14において、結晶の析出が観察された。



図3 実験の様子と現れた結晶

これらの多くは溶液が二層に分かれ、界面が生じて膜のようなものが観察された。下層は溶媒として水を多く含む層、上層は溶媒としてエタノールを多く含む層であると考えられる。



図4 出現した界面

図5 界面付近からの結晶析出

結晶のでき方を観察していると、界面付近で析出しているようであった。界面は結晶が析出しやすい場所である可能性が高い。

表2に、3種類の溶質の溶解度比較を示す。この試料溶液は、水とエタノールの混合溶媒であること、各溶媒への溶解度の傾向がそれぞれ異なることが特徴的である。表3のように、水とエタノールはどんな割合でも混合する。そのため、試料溶液において二層に分かれる現象が起きることは非常に興味深い。

一般的に結晶が析出するとき、溶液は飽和状態になっている。調製したほとんどの溶液は塩化アンモニウム、硝酸カリウムともに飽和状態に達していないにも関わらず、結晶の析出が見られた。このことから、水とエタノールの混合溶媒である試料溶液は、各溶媒において計算上は飽和状態に達していないが、界面付近で飽和に近い状態になっており、結晶が析出したのではないかと考えた。例えば、界面付近で水とエタノールが混和することで、溶媒である水をエタノールが包括し、溶媒としての水の量が減少することで飽和状態に達するのではないだろうか。

また、溶液の様子をタイムラプスで撮影すると、図6のように濁っている層が無色透明になったり、無色透明な層が濁ったり、沈殿していた結晶が浮揚したりといった現象が観察された。時間の経過とともに、溶液の様子が変わっていくことが明らかになった。



図6 溶液の様子の変化

3-1 仮説

水とエタノールが混和すると飽和状態に達して結晶が析出する。

3-2 実験

実験1

- ①硝酸カリウム1.0gを水10gに溶かし、うすい硝酸カリウム水溶液を調製する。
- ②攪拌しながらエタノールを加えて、水溶液とエタノールを混和させる。
- ③水を加えて混合させる。

実験2

- ①硝酸カリウム1.0gを水10gに溶かし、うすい硝酸カリウム水溶液を調製する。
- ②攪拌せずにエタノールを静かに液面上部にのせ、溶液の変化を観察する。
- ③①の水溶液を硝酸カリウム飽和水溶液に変えて、同様の実験を行う。

3-2 結果と考察

実験1

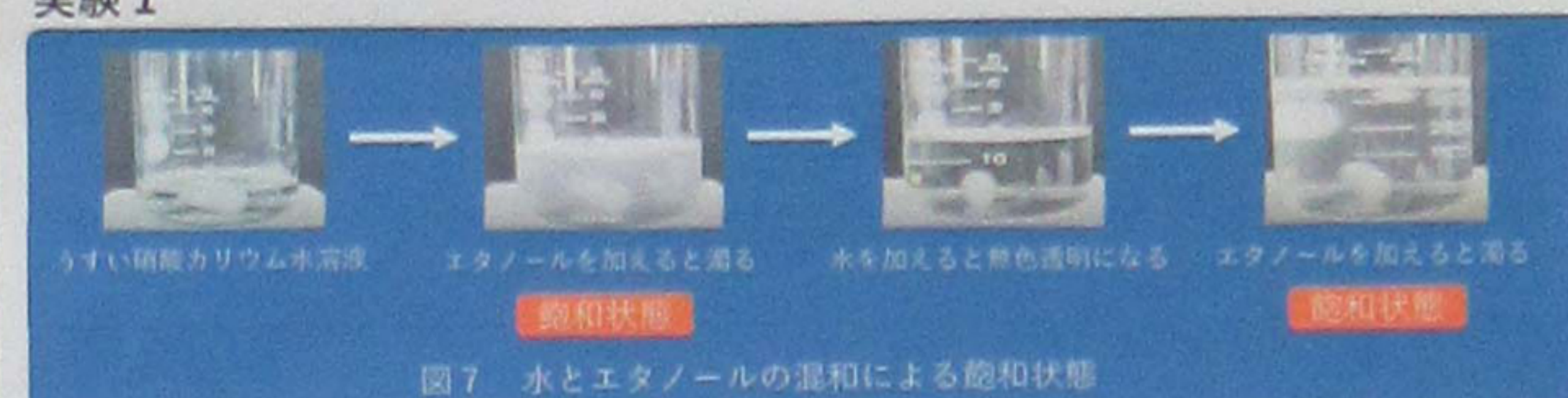


図7 水とエタノールの混和による飽和状態

硝酸カリウム水溶液にエタノール24gを加えたとき、溶液は白濁した。溶液は二層に分かれていなかった。さらに、水を2.5g加えると溶液は無色透明になった。再びエタノールを9.0g加えると白濁し、水を4.7g加えると無色透明になった。

硝酸カリウム水溶液にエタノールを加えていくと、エタノールが水を包括し溶媒としての水が減少したことで、溶液は飽和状態に達したと考えられる。続けて、水を加えると飽和状態が解消され、結晶は溶解したと考えられる。このように考えると、図7に示した結果がうまく説明できる。

実験2



図8 界面付近での結晶の析出

図8のように、どちらも界面付近に結晶の析出が見られた。飽和水溶液の方が結晶の析出は顕著だった。このことから、うすい水溶液でも界面付近では水溶液が飽和状態になっていることがわかる。また、飽和水溶液のほうが結晶の析出が顕著であることも、

界面付近が飽和状態になっていることを裏付けている。

この実験において、新たな発見があった。図9に示すように、界面付近で析出した結晶が沈降する際、結晶の溶解が観察された。これは、界面付近に比べて下方の水溶液は濃度が小さいことを示している。界面付近の飽和に達した部分で析出した結晶が、沈降する際に水溶液の濃度の小さい部分で再び溶解したと考えられる。



図9 沈降する結晶の溶解

水とエタノールは混ざり合いやすい関係にある溶媒であるが、溶質が溶けていると均一な溶液にならず分離することがある。溶質が溶けていても、水とエタノールはある程度混和しやすい関係にあり、界面付近では飽和状態になりやすく、図10のように水とエタノールが相互に混和し合おうとすることで、溶解度曲線付近を溶液の濃度が往還することがわかった。

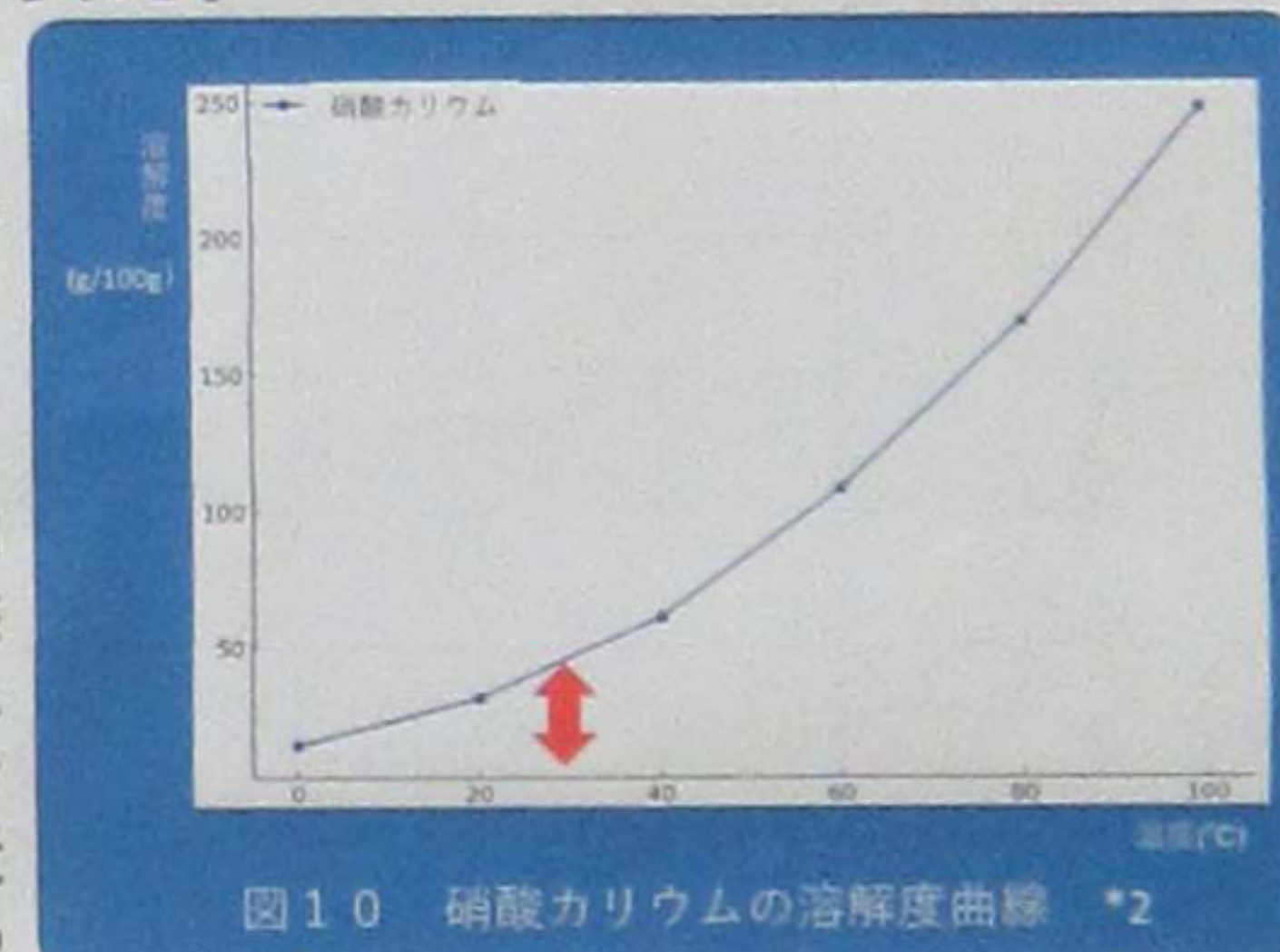


図10 硝酸カリウムの溶解度曲線 *2

4 結晶が浮揚する現象に関する考察

実験2で観察された結晶が浮揚する現象についての考察を試みた。結晶の密度は変化しないので、結晶が浮揚するためには溶液の密度が大きくなり、結晶の密度が溶液の密度よりも小さくなる必要があると考えた。溶液は水とエタノールの混合溶媒で作られているので、溶液の密度が大きくなる原因として考えられるのは、溶液中からエタノールが脱離し水の比率が大きくなることしか考えられない。そこで、撮り貯めた画像や動画を詳しく見直し、沈殿した結晶が浮揚する現象をとらえているものがないか調べた。



図11 沈殿していた結晶の浮揚

調べた動画の中に、図11に示すものがあり、沈殿した結晶が浮揚する際、試験管最上部の層が厚くなっていた。上層が厚くなることは、下層の水溶液の密度が大きくなることを示している。

図6のタイムラプス撮影動画をもう一度詳しく調べたところ、図12のように結晶が浮揚する前に、上層の界面位置が下がっていることを確認できた。



図12 上層の厚さの増大と沈殿の浮揚

このことから、沈殿した結晶が浮揚する現象は、溶液の密度が変化することで引き起こされていることがわかった。

5 研究のまとめと今後の展望

試料溶液から結晶が析出・溶解する要因として、①～④が明らかとなった。

- ①任意に混ざり合う水とエタノールでも、溶質が溶けていることで混和しやすさが変わる。
- ②水とエタノールの混和の程度が、界面付近の飽和状態に影響を与える。
- ③界面付近とそれ以外では溶液の濃度に差がある。
- ④水とエタノールの混和の程度によって溶液の密度が変化する。

このように水とエタノールの混和性の変化が影響して、ストームグラスの結晶の析出や溶解が引き起こされていることが示唆される。また、結晶析出直前の過飽和という不安定な状態も大きな要素として考えられそうである。

今後は、市販のストームグラスに含まれる物質と組成の解析や温度変化が結晶の析出や溶解に与える影響について詳しく調べたい。

6 参考文献

- *1 IPCS INCHEM (<https://incchem.org/documents/pims/pharm/camphor.htm>)
- *2 サイエンスビュー新化学資料 (実教出版)
- *3 樟腦の定量法 (https://www.jstage.jst.go.jp/article/yukigoseikyokaishi1943/9/4/9_4_a25/_pdf/-char/en)
- *4 ChemSpider Search and share chemistry (<https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.22843.html>)
- *5 SIGMA Product Information (<https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/product/documents/343/224/a5666pis.pdf>)