

6. 食塩の結晶構造と結晶化条件 (No.8908)

山下 昭 治 (名古屋大学)

自然水は通常、種々の無機物質および有機化合物を含んでいる。したがって、そこに存在する物質の状態は蒸留水の場合とは異なった状態にあると考えられる。本研究では食塩を中心に存在状態を規定している物質および物質群について検索した。

その結果、(a) Ca-Fe、(b) Zn-Fe、(c) Mg-Feのそれぞれの共存系では食塩の結晶構造に特異性が認められた。

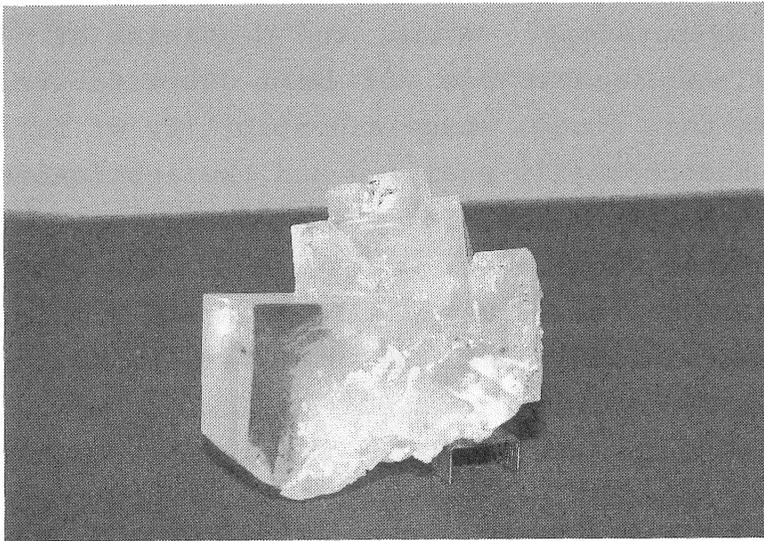


写真 1.

Zn-Fe系水溶液から析出した食塩結晶(a型、c型複合体)

(a) Ca-Fe系のFe=0.01ppm溶液中では、食塩飽和溶液中から立方体の結晶、(c) Mg-Fe系のFe=0.01ppm溶液中からは立方体に三角錐が楔型に入った結晶、(b) Zn-Fe系のFe=0.01ppm溶液中からはa型とc型の複合した結晶(写真 1.)が析出することが認められた。

8908 食塩の結晶構造と結晶化条件

山下 昭治 (名古屋大学)

研究目的.

自然水は通常種々の無機成分を含み、各成分は無機イオンの形をとって、相互に関係し合っている。このような自然水の中に強電解質物質である食塩が溶けた場合には、食塩は無機イオン間の関係によって形成される水分子の配位構造に従って特異的な存在状態をとると考えられる。

著者は、さきに植物の生理学的研究において、植物の生育を基本的に規定している成分として鉄の存在を認め、さらに鉄塩と二価金属塩の組合せによって、植物の養分吸収、体内代謝、炭酸同化の諸作用に特異的な差異が起こることを認めた。更に、これらの現象の解析的研究に於いて、鉄塩と組み合さる二価金属塩の金属種によって、その反応性は大きく変り、それらの水溶液中では無機物質、有機物質を問わず、物質変化の方向に大きな差異が生ずることが明らかになってきた。

また、それらの異なった反応性を示す水溶液中では、鉄塩の原子価、とくに二価と三価の比率に特異性があらわれる可能性が認められた。

そこで、本研究では実験 I において鉄塩および二価金属塩によって誘導される水溶液中での食塩の存在状態を、これから析出する食塩の結晶構造によって考察し、実験 II においてそれぞれの水溶液中での鉄塩の性状を分析した。

実験 I. 鉄塩および二価金属塩共存水溶液より析出する食塩の結晶構造について

1. 実験方法

(1) 反応液の調整

塩化カルシウム $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.83 g を 100 ml の蒸留水に溶かしこれに塩化第二鉄 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の結晶 2.7 g を加え、 Ca-Fe 100 mM 溶液 (a 液) を調整した。次に塩化亜鉛 ZnCl_2 1.36 g を 100 ml の蒸留水に溶かし、これに塩化第二鉄 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の結晶 2.7 g を加え、 Zn-Fe 100

mM溶液（b液）を調整した。同様に塩化マグネシウム $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 2.0gを100mlの蒸留水に溶かし、これに塩化第二鉄 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ の結晶2.7gを加え、Mg-Fe 100mM溶液（c液）を調整した。

（2）食塩溶液の作成

（a）Ca-Fe，（b）Zn-Fe，（c）Mg-Feのそれぞれの共存系の $Fe=0.01ppm$ 溶液200mlに食塩を加え、それぞれの飽和溶液を作成した。

（3）食塩の結晶化

各食塩飽和溶液を300ml容三角フラスコに入れて室温に静置した。

2. 実験結果

室温に静置した（a）Ca-Fe，（b）Zn-Fe，（c）Mg-Feの各反応系の食塩飽和溶液からそれぞれ食塩結晶が析出し、実験開始後180日の間に一度析出した結晶が核となって、結晶が溶液中で次第に成長する形で大形の結晶をつくっていくことが観察された。

（a）Ca-Fe系の $Fe=0.01ppm$ 溶液中では立方体の結晶、（c）Mg-Fe系の $Fe=0.01ppm$ 溶液では立方体結晶に正方形の各辺から三角形面が楔型に入る五面体結晶、（b）Zn-Fe系の $Fe=0.01ppm$ 溶液中からはa型とc型の複合した結晶（Photo. 1）が析出することが認められた。

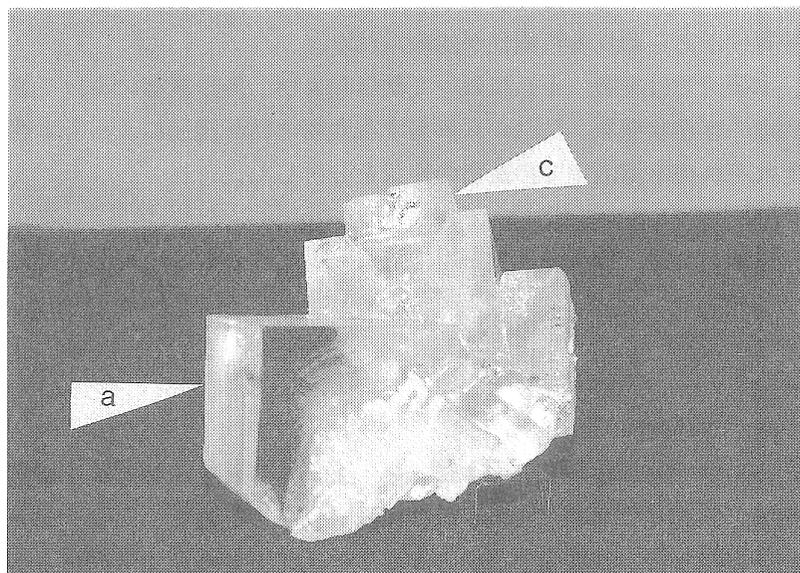


Photo. 1 The crystal of sodium chloride in Zn-Fe system solution.

実験 II. 鉄塩および二価金属塩共存水溶液中の鉄塩の原子価組成。

1. 実験方法

実験 I に用いられた (a) Ca-Fe系、(b) Zn-Fe系および (c) Mg-Fe系のそれぞれの反応液を蒸留水で順次希釈し、高い電気伝導度を示す希釈液の濃度を求めた。次にこれらの希釈液にあらためて塩化第二鉄を加え、その溶液を蒸発濃縮し、得られた鉄塩についてメスバウアー分光分析法によって二価鉄と三価鉄の存在比率を測定した。

2. 実験結果

i) 各反応系希釈液の電気伝導度

(a) Ca-Fe系、(b) Zn-Fe系、および (c) Mg-Fe系の希釈液 10^{-4} mM ~ 10^{-20} mM の範囲における電気伝導度の最大値および最大値を示す濃度は Table 1 に示す通りであった。

Table 1. Maximum electric conductivity of various reactive solutions.

	concentration	electric conductivity
(a) Ca-Fe system	10^{-15} mM	$6 \mu\text{s}/\text{cm}$
(b) Zn-Fe system	10^{-10} mM	$12 \mu\text{s}/\text{cm}$
(c) Mg-Fe system	10^{-10} mM	$10 \mu\text{s}/\text{cm}$

ii) 塩化鉄の二価鉄、三価鉄組成

各反応系で電気伝導度が最大値を示した希釈液に塩化第二鉄を1g/10mlの割合で添加し、溶解した後、蒸発濃縮によって得られた塩化鉄をメスバウアー分光分析法で測定した結果はTable 2 に示す通りであった。

Table 2 Rate of Fe value.

Sample	Rate of Fe atom number (%)	
	II Value	III Value
(a) Ca-Fe system	44±4	56±7
(b) Zn-Fe system	58±2	42±2
(c) Mg-Fe system	71±6	29±7

考察.

実験Ⅰおよび実験Ⅱを通じて、食塩はその食塩が溶解している水の反応性によってそれぞれ異なった構造をもつ結晶を析出することが明らかになった。

すなわち、Ca-Fe共存溶液からは、単斜晶系の基本形の一つであるbisphe-noidが基調となっている立方体結晶を析出するが、Mg-Fe共存溶液からは、単斜晶系の一方の基本形であるpyramidが基調となっている五面体結晶が析出した。

また、Zn-Fe共存溶液は、Ca-Fe共存溶液とMg-Fe共存溶液の中間の反応性を示し、bisphe-noidとpyramidの両者の複合した結晶が析出した。

鉄塩と二価金属塩の共存溶液中の鉄の原子価組成を分析した結果では、Ca, Zn, Mgの各金属塩が共存した場合に二価鉄と三価鉄の比率が、4:6, 6:4, 7:3と異なった値を示し、それぞれの共存溶液中ではそれぞれ特定の二量体鉄塩の形をとっている

可能性のあることが示された。

析出する食塩の構造は、食塩のその水溶液中での存在状態をあらわしていると考えられるので、ここに得られた諸結果は、化学物質の溶液中での存在状態を決めている特定の構造を持つ水の存在を示したものと考えられる。

今後の課題。

本研究によって三価の鉄塩と二価金属塩の共存溶液中では水溶性の二価三価鉄塩が生じそれぞれ特異的な水分子の配位構造が決定される可能性のあることが明らかになった。

反応媒体である水に特殊な配位構造が生ずれば、無機物質、有機物質を問わずそこでの物質変化の方向が大きく変更されることは疑いの無いところである。

生物反応に密接に関係している二価三価鉄塩を中心に生起するこれらの化学的、物理学的諸反応の実態を明らかにすることは生物、環境の諸課題を解明していく上で極めて重要な位置を占めるものと考えられる。

Crystallization of Sodium Chloride.

Shoji YAMASHITA

Faculty of Agriculture,
Nagoya University.

Summary

Various inorganic and organic substances are involved in natural water. Accordingly, it is considered that the material condition is not so same as that in distilled water. In this research, the material which decided the condition of sodium chloride were investigated.

As a result, a specific structure of sodium chloride in (a)Ca-Fe, (b)Zn-Fe and (c)Mg-Fe combined solution. The ferrous-ferric chloride was synthesized in these reactive solution.