

ケミカルガーデン

1. 背景

1-1. 動機

歴史上には、ガラスの進化がもたらしたマイルストーン（ガリレオの望遠鏡、電球の発明、光ファイバーなど）が数多く存在する。数々のガラスのマイルストーン誕生の節目となる 2022 年は、昨年 5 月 18 日の国連総会にて『国際ガラス年』に採択された¹。そこで、国際ガラス年にちなみ、水ガラスを用いた実験『ケミカルガーデン』を紹介する。

1-2. 水ガラス

水ガラスとは、ケイ酸ナトリウム(Na_2SiO_3)水溶液の別称である。特性を活かしてシリカゲル、ホワイトカーボン、コロイダルシリカ、土木、製紙、接着剤、鑄造などへの用途開発により画期的な発展を遂げてきた²。

1-3. ケミカルガーデン

ケミカルガーデンは、水ガラスに金属塩を添加すると、浸透圧によってケイ酸膜が成長する現象である(図 1)。これは、ヨハン・ルドルフ・グラウバー (Johann Rudolf Glauber, 図 2) によって、1646 年に報告された⁴。ケイ酸カリウム (K_2SiO_3 、および水ガラス) の水溶液に塩化鉄 (FeCl_2) の結晶を入れたものが世界初のケミカルガーデンであった⁵。

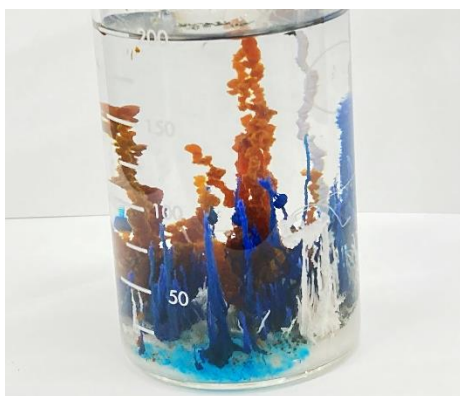


図 1 ケミカルガーデン



図 2 ヨハン・ルドルフ・グラウバー³

2. 実験⁶

2-1. 試薬および器具類

試薬: シリカゲル、水酸化ナトリウム(NaOH)、蒸留水、塩化鉄(FeCl_2 , FeCl_3)、硫酸鉄七水和物($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、塩化コバルト六水和物($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸コバルト七水和物($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硝酸コバルト六水和物 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸銅五水和物 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、塩化マンガン四水和物 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

器具等: 500 mL ビーカー、200 mL ビーカー、プラスチック薬さじ、攪拌子、ヒートスターラー、温度計、温度計ホルダー、ステンレスボウル、天秤

2-2. 実験手順

注意: 強塩基性の溶液を取り扱うため、白衣・保護メガネ・手袋を必ず着用する。

- (1) 水 80 mL に、水酸化ナトリウム 32 mg を少量ずつ溶解する。(強塩基性溶液であるため、皮膚や眼に絶対に触れないようにする。)
- (2) そこへシリカゲルビーズ 48 g と 400 mL の蒸留水を加え完全に溶解し、水ガラス (ケイ酸ナトリウム水溶液) とする。溶けづらいのでヒートスターラーで 70°C に熱しながら溶かす。
- (3) 観察用ビーカーに水ガラスを入れ、各種金属塩を薬さじで一杯ずつ静かに加える。数日間静置し、ケイ酸(シリカゲル)膜の成長を観察する。

廃棄方法: 成長したケイ酸膜を碎き、固体と溶液を分ける。固体は金属含有固形物として廃棄する。水ガラス溶液を酸で中和する。この時、中和によってゲル化したケイ酸ナトリウム溶液は金属含有固形物として廃棄する。金属含有固形物および金属含有廃液は専門の業者に回収してもらう。金属塩、ケイ酸膜と接触したガラス器具は十分にリンスしてから流し台で洗浄する。

4. 結果と考察

4-1. 金属塩の色変化

試験管に取り分けたケイ酸ナトリウム水溶液に、それぞれの金属塩をプラスチック薬さじで一杯ずつ加えたのちに静置したところ、塩化マンガン、塩化鉄、硫酸鉄、塩化コバルト、硫酸コバルトでは、ケイ酸膜の色は投入前の金属塩の色とは異なる色を呈した(表 1、図 3)。

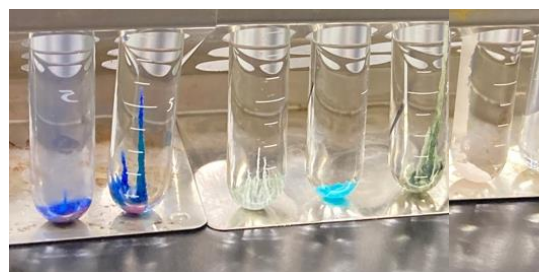


図 3 ケイ酸膜(左から、硫酸コバルト、塩化コバルト、硫酸鉄、硫酸銅、塩化鉄、塩化マンガン)

コバルト、マンガンの金属塩を投入した時のケイ酸膜の色は、それぞれの金属水酸化物の色と一致したことから、強塩基性のケイ酸ナトリウム水溶液中で金属水酸化物を形成したために色変化が起きたと予想される。硫酸銅と水酸化銅の色はどちらも水色であるため、硫酸銅では明らかな色変化は観測されなかった。一方で、塩化鉄(II)と硫酸鉄のケイ酸膜の色は、白色から徐々に緑色になり、3 日後には完全に茶色に変化した(図 4)。塩化鉄(III)のケイ酸膜は茶色を呈したことから(図 1、中央のケイ酸膜)、塩化鉄(II)と硫酸鉄のケイ酸膜の白色から茶色への変化は、空気酸化によってゆるやかに鉄が酸化されたことに起因することが示唆された。

表1. ケイ酸膜の色と成長

投入した金属塩	色		成長しやすさ*
	投入前	投入後	
塩化マンガン ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	薄ピンク	白	◎
塩化鉄(II) (FeCl_2)	薄緑	白→緑→茶	◎
塩化鉄(III) (FeCl_3)	黒	茶	◎
硫酸鉄 ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	青緑	白→緑→茶	○
塩化コバルト ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	赤	青	○
硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	赤	青	○
硫酸コバルト ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	赤	青	△
硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	水色	水色	△

* ◎: 投入直後に5 cm以上の成長, ○: 投入直後に約5 cmの成長, △: 投入から1日後に5 cm未満の成長



図 4 ビーカーで成長させたケイ酸膜(左: 観察 1 日目、右: 観察 3 日目。塩化鉄(II)および硫酸鉄のケイ酸膜のみ、3 日後に完全に茶色く変色した。)

4-2. ケイ酸膜の成長

ケイ酸膜の成長は、以下のメカニズムで伸びていく^{7,8} (図 5)。

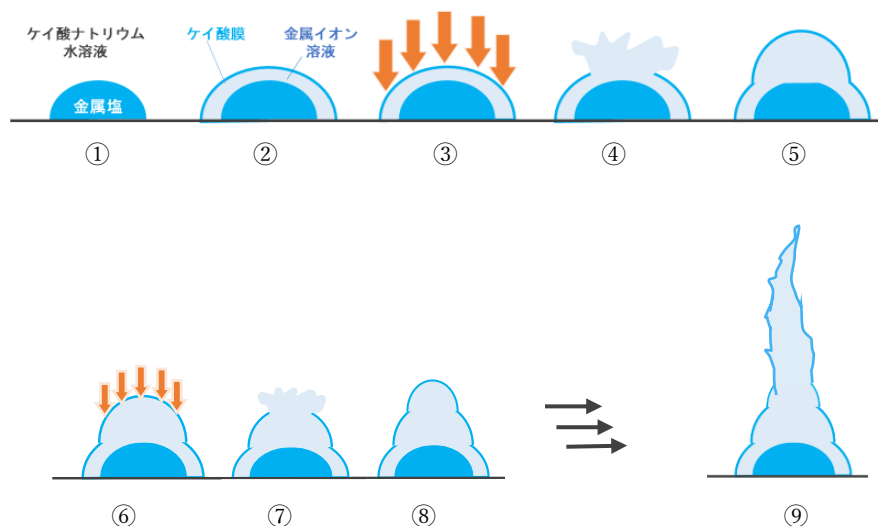


図 5 ケイ酸膜が成長するメカニズム

- ① 金属塩を強塩基性であるケイ酸ナトリウム水溶液に入れる。
- ② 弱酸性である金属イオンに面したケイ酸ナトリウム水溶液が凝集しケイ酸膜が生成。
- ③ 浸透圧により、ケイ酸膜の外側から内側に水が浸透していく。
- ④ ケイ酸膜は内圧の上昇に伴ってやがて破れ、膜内の金属イオン溶液が漏れだす。
- ⑤ 漏れ出した金属イオン溶液と水ガラス溶液の界面で再びケイ酸膜が生成する。
- ⑥ 浸透圧により、ケイ酸膜の外側から内側に水が浸透していく。
- ⑦ ケイ酸膜は内圧の上昇に伴ってやがて破れ、膜内の金属イオン溶液が漏れだす。
- ⑧ 漏れ出した金属イオン溶液と水ガラス溶液の界面で再びケイ酸膜が生成する。
- ⑨ このサイクルを繰り返すことで、ケイ酸膜が成長する。

表 1 より、マンガン・鉄>コバルト>銅の順でケイ酸膜が成長しやすいことが分かった。金属塩の水ガラスに対する溶解度が成長度に影響することが予想される。また、水ガラスの濃度を変えることで、成長速度をコントロールすることが可能である。

5. まとめ

本紙ではガラス年にちなんだ実験として、水ガラスを用いたケミカルガーデンを紹介した。視覚的に面白い実験であることに加え、ケイ酸ナトリウム水溶液に金属塩を加えた際の色変化や、金属塩による成長度の違いなど様々な角度から考察が行える実験であることが分かった。また、実験操作は比較的簡便であり金属含有廃液や強塩基性である水酸化ナトリウム水溶液の取り扱いに注意すれば、低学年でも実施できる実験であると言える。今回は用いなかった金属塩によるケミカルガーデンの作成や、ケイ酸膜の成長度に対するケイ酸ナトリウム水溶液の濃度による影響など、さらに深められるテーマであることが分かった。

6. 参考

- (1) 公益社団法人日本セラミックス協会
<https://iyog2022.jp/wp-content/uploads/2022/04/aboutusjap.pdf>
- (2) 富士化学株式会社ホームページ https://www.fuji-chemical.com/products/silicic_acid/
- (3) E. V. Armstrong and C. K. Deischer, *J. Chem. Educ.*, **1942**.
- (4) J. R. Glauber. (1646). *Furni novi philosophici*. Amsterdam: Fabel.
- (5) CHEM EUROPE.com ホームページ
https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Johann_Rudolf_Glauber.html
- (6) California State University of Bakersfield, chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.csub.edu/chemistry/_files/Chemical%20gardenAO.pdf
- (7) 一関工業高等専門学校ホームページ <https://www.ichinoseki.ac.jp/che-site/sosei/hei26/hei26-10.html>
- (8) 千葉大学大学院 工学研究科 共生応用化学専攻 佐藤研究室ホームページ <http://chem.tf.chiba-u.jp/gacb14/index.html>

以上。