

## 5. 斑のある世界への努力

### ピンセットで分けたパストールの分離法

化学が種々の物質の性質を調べて日常生活に役立てることを目的とする学問ですから、化学者は原子や分子の個々の性質を解明し、それらの性質の互いの影響の仕方などを調べてきました。原子や分子を斑の無い純粋な形にして、その性質や特性を明らかにすることが化学の基本的手段や方法の一つとなりますし、それらの純粋な原子や分子が互いに影響し合って斑を作る仕方を解析することが次なる化学の基本的手段や方法となります。そのため、物質を斑の無い純粋な形にする多くの手段や方法が考案されてきました。

複数の成分が混ざるときには必ず斑ができますが、水と氷のように物質が同じでも状態の異なる複数の状態が混ざれば斑ができます。さらに、物質は一様でない速さで異なる変化をしていますから、自然界に見られる斑模様は時々刻々変化します。複数の成分が混ざるときには、均一で斑の無い状態や規則的で整然とした斑模様や不規則で乱雑な斑模様など、斑はその規則性や大小や濃淡や時間的な変化など種々の複雑な要素を含んでいますから、森羅万象はすべて斑模様になっていると考えることができます。このような斑は含まれる原子や分子の種類と成分比や集合の仕方などそれぞれ異なる個性ある性質を持っていますから、それら個々の斑の個性ある性質を利用すれば、斑を作っている成分だけを単一に純粋な形で分け取ることができると思われま

人間は左右2つの手を持っていますが、それぞれ裏表と左右があります。手のひらを手前にすると、左手の親指は左に来ますし、右手の親指は反対に右に行ってしまう。一方の手を鏡に映すと反対の手と同じ側に親指が来ます。このように前後と左右と上下が異なるものは性質の極めて似た1対のものが存在します。このように前後と左右と上下が異なるときに不斉中心があるといい、そのとき発生する1対のものの関係を鏡像あるいはエナンチオマーの関係といいます。風車やサイコロや文字やねじ釘も不斉中心を持ち鏡像の関係にある1対のものがあ

ります。鏡像の関係は物だけではなく、社会の習慣や抽象的な概念にもあります。例えば、日本の国内では車は左側、人は右側通行と決められていますから、狭い道で人が他の人と出会ったときには右によけてすれ違

炭素原子は互いに3次的に等間隔になるような方向の4個の原子とそれぞれ共有結合します。そのような3次的に等間隔な4方向は正3角形で4面をなす正4面体の重心からの各頂点の方向ですから、中心原子を正4面体の重心に置くときに各頂点に他の4個の原子が結合した構造と考えることができ、その結合角は $109.5^\circ$ となります。図5-1に示すようにメタンは中心となる炭素原子に水素原子が4つ結合していますから、これらの図において上下と左右は異なっていますが、紙面を挟んで前後が対称になります。中心となる炭素原子に結合する4つの原子や原子

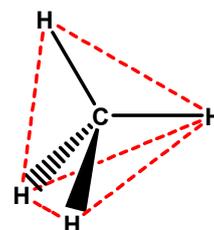


図5-1 メタンの正四面体構造

団がすべて異なるときには、分子をどのような位置においても3次元的に前後と左右と上下が異なってきますから、エナンチオマーの関係が生じてしまい2種類の分子が存在します。

代表的なエナンチオマーのサイコロはその転がり方が重力だけに依存しますから、重心と中心の位置が完全に一致した立方体のサイコロでは常に正しく1~6の乱数を発生します。そのため図5-2に示すように互いにエナンチオマーの関係にあるS型とR型の2種のサイコロは異なる形態を持っているにもかかわらずそれぞれ正しく1~6の乱数を発生する性質を示しますから、両者が特別な配慮も区別もされことなく目の出方で偶然を楽しむ丁半賭博などの遊びに用いられています。このサイコロの例が示すように、エナンチオマーの関係にある2種の物質や組織はエナンチオマーの関係を持たず対称性を示すような物質や組織に対する相互作用において互いに全く同じ形態や挙動や性質を示します。



しかし、エナンチオマーの関係にある右手と左手のエナンチオマーの関係にある1対の手袋を嵌めると、右手用の手袋は右手にはシククリきませんが、左手を入れてもシククリきません。エナンチオマーの関係にある2種の物質や組織はエナンチオマーの関係を持つ物質に対する相互作用においてはそれぞれ互いに異なる形態や挙動や性質を示します。対称性を持つ物質や組織に対しては全く同じ相互作用を示しますが、エナンチオマーの関係にある物質や組織に対しては異なる相互作用を示すことがエナンチオマーの関係にある1対の物質や組織の特性と考えることが出来ます。物質は分子の間に働く分子間力が大きくなるように分子が緻密に集合して整然と並んだ結晶固体になりますが、エナンチオマーの関係にある2種の分子は右手と左手のように互いに異なる形を持っていますから、同じ形態を持つ分子同士は互いに整然と並ぶことができますが、異なる形を持つ分子同士は整然と並ぶことが困難で、エナンチオマーの一方の分子同士は安定な結晶を形成しますが、エナンチオマーの混合物の結晶は形成されません。

葡萄ジュースを樽に詰めて置きますと半年ほどで含まれている糖分が醗酵してぶどう酒になりますが、葡萄酒が日常生活に密着しているヨーロッパ人にとって、その発酵の間に樽の底に沈殿してくる酒石酸は最も身近な化学物質の1つです。この酒石酸は隣り合う2個の炭素原子にそれぞれ水素原子と水酸基とカルボン酸の原子団が結合した構造をしていますから、2個の不斉炭素を持っています。当然図5-3に示すように、4種の異性体が考えられます。立体構造の表記法に従えば、左上と右上の図はそれぞれ正の旋光度を示す(R,R)-酒石酸と負の旋光度を示す(S,S)-酒石酸になり、互いにエナンチオマーの関係にあります。これに対して、左下の(S,R)-酒石酸を紙面上で180度回転させますと右下の(R,S)-酒石酸となりますから、これら2つの図で表されているものは同一の酒石酸となります。2個以上の不斉中心を持ちながら分子内に対称性を持っているために、異性体ではなく同一の立体構造を持つ旋光能を持たないもの

をメソ体と呼んでいます。このように分子の中の2つの不斉炭素の組み合わせの3種の異性体が存在し性質もわずかに異なります。

Pasteur は (S,S)-酒石酸の塩と(R,R)-酒石酸の塩の混合物を注意深く結晶化させて形の異なる2種の酒石酸の塩の結晶の混合物を作りました。酒石酸の塩の結晶の形の違いからこれらの小さな結晶を虫眼鏡で見ながらピンセットを使って2種に分け取りました。1848年にこれらの2種の形の一方の結晶が負の旋光度( $\alpha$ :  $-12.1^\circ$ )を示す(S,S)-酒石酸、他方の形の結晶が正の旋光度( $\alpha$ :  $12.0^\circ$ )を示す(R,R)-酒石酸に分離することに成功しました。(S,S)-酒石酸の塩と(R,R)-酒石酸の塩の混合物は斑になって存在していますが、結晶化するときにはわずかな分子間力の違いから斑が大きく成長しますから、虫眼鏡とピンセットを使う最も原始的な方法でエナンチオマーの関係にある2種の酒石酸の分割に成功しました。

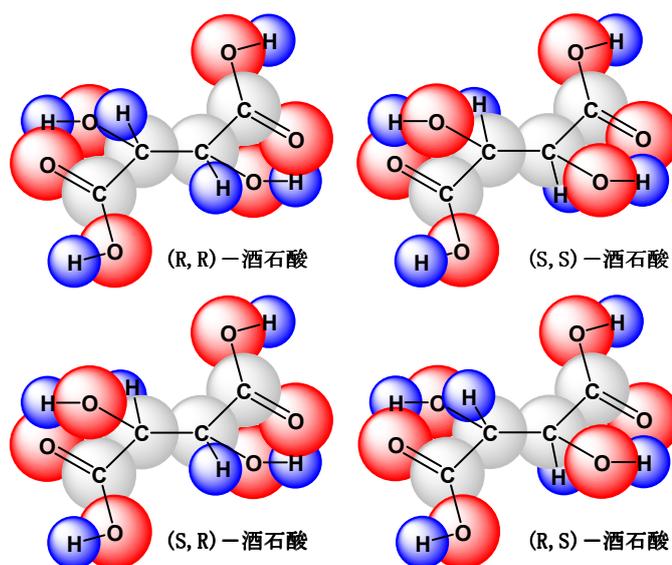


図5-3 酒石酸の立体異性体

### 気化で生まれる斑を分離する蒸留

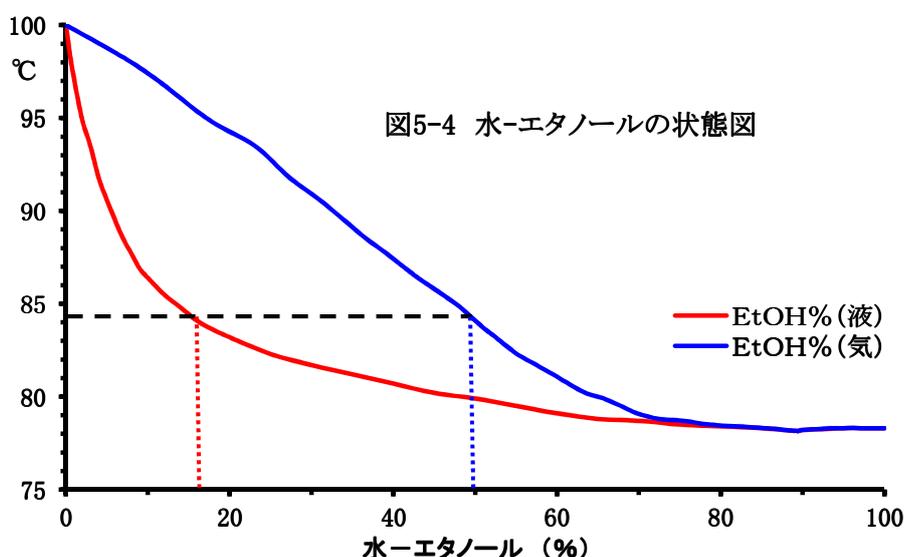
物質には固体、液体、気体の3態があり、分子が持つ運動エネルギーと、分子同士の間で相互に働く分子間力と、秩序を持って分子の集合するために要するエントロピーの3種のエネルギーが釣り合っ物質の状態は決まってきます。式2-6の式から分かるように分子同士が遠く離れている時には無視できるほどに小さな分子間力しか働きませんが、分子の密度が高くなると分子の間の距離が小さくなるため分子間力が大きくなります。気体の状態では圧力に反比例するようにその体積が大きく変化しますから分子の間の距離も変化し、これに伴い分子間力も大きく変化します。例えばプロパンガスやアンモニアや二酸化炭素は通常気体で存在しますが、圧縮して圧力を高くしますと約5気圧で液体になってしまいますから、それらの気体は比較的低い圧力のボンベに液体で収納されています。固体と液体の状態では分子の間の距離はあまり大きく変化しませんが、著者は高圧下での実験の折に約8000気圧に加圧したところ、しばしば灯油が固体になって導管が詰まってしまったことがありました。

式2-5から分かるように分子の持つ運動エネルギーは温度に比例しますが、分子の質量が大きな時にはたとえ温度が高くなってもゆっくりした速度で運動し、質量の小さな分子は低温においても非常に早く運動します。この関係により、多くの場合に分子量の小さな物質は室温で気体で存在し、物質の分子量の大きくなるほど液体の状態で存在し、さらに分子量が大きな

物質は固体として存在します。また、一般に室温で液体の物質は高温に温めると気化しますし、固体の物質も高温に温めると液体から気体に状態を変化しますから、状態の違いによる斑が生まれてきます。

哺乳動物にとってエタノールの致死量は約 10g/kg ですから、人間は平均して 600 g のエタノールを飲むと死に至ると考えられています。酵母はアルコール醗酵して糖類をエタノールに変えるときに発生するエネルギーを生命維持のための活力にしていますが、酵母により生産されたエタノールの濃度がある一定の限界を超えると、エタノールは酵母に対しても生命の維持を危うくする毒物として働くようになります。日本酒の酵母は比較的高いエタノール濃度まで活発にアルコール発酵しますが、それでも約 15% までしかエタノール濃度は上がりません。酵母の働きで作られる醸造酒ではこれ以上にエタノール濃度を上げることができませんが、お酒をこよなく愛する人の中には高いエタノール濃度のお酒を好む人が多いように思われます。

水とエタノールはよく似た性質を持つ液体で、いかなる割合でも互いによく溶け合ってエタノールの水溶液を作りますから、お酒のような水溶液からエタノールを分け取ることはかなり困難を伴います。純粋の水とエタノールは沸点の 100°C と 78°C でそれぞれ沸騰して液体から気体に変化しますが、長時間には洗濯物が室温でも水分を蒸発させて乾燥しますし、お酒も長い時間放置しておきますとアルコールの匂いをさせて干からびてゆきます。このように水もアルコールも気体と液体の間が平衡状態にありますから、沸点よりも低い温度においても両成分の一部が気化して一定の濃度比の気体になります。しかも、水とエタノールの間も互いに分子間力で相互作用していますから、図 5-4 に掲げたエタノール水溶液の状態図の赤線に示すように、エタノール水溶液の沸点もエタノールの濃度が小さいほど高い温度で沸騰します。併せて図 5-4 の青線はその沸騰した時に気体となった両成分の割合を示しています。水よりもエタノールの沸点が低いからこの図からも分かるように、エタノールの水溶液はエタノールが先に高い濃度で留出てきますから、昔からエタノールの濃度を上げるために蒸留の手段がとられてきました。



例えばお酒のような濃度 16%のエタノール水溶液は 84.1℃で沸騰しますが、その温度で気化する気体のエタノールと水の割合は 50.0 : 50.0 ですから、蒸留してくる気体を冷やして液化するとその蒸留液は 50.0%のエタノールを含んでいます。結果として始めに留出してくる蒸留液はエタノール濃度を約 3 倍に高くすることができますが、残留液の沸点は高くなり、蒸留液のエタノールの濃度は次第に低くなってゆきます。さらに、50%まで濃縮したエタノール水溶液を再度蒸留すれば、65.7%までエタノールの濃度を向上させることができます。

このように混合物を蒸留しますと沸点の低い物質が先に留出し、沸点の高い物質は残留してきます。不純物を含む水を図 5-5 に示すような装置で蒸留しますと、エタノールのように沸点の低い不純物が前留分として先に留出し、その後不純物の少ない水が蒸留水として留出しますが、水の沸点が微生物にとっては非常に高温ですから死滅して殺菌されます。最後にイオンなどの沸点の高い不純物が塵や埃とともに残ります。精度の高い物理量の単位の基準にするためには不純物の影響を持たない純粋の水を調製しなければなりませんから、この目的に対してろ過法も吸着法もイオン交換法も水を十分に純粋にする方法ではありません。蒸留法を主体として、全ての方法を併用して塵や埃や生体由来の物質やイオンを取り除いて純粋にします。蒸留法は古くから用いられてきた水を精製する方法ですが、水を高温に加熱しますから、蒸留装置に用いられている材質が一部溶け出してきて蒸留水の不純物となります。水や空気存在で金属は酸化して金属イオンに変化して水に溶けだしますから、純度の高い蒸留水を製造する装置の材質としては多くの金属は不适当です。ソーダ石灰ガラスは比較的低温で成型や加工ができるために、古くから化学実験などに用いられる極めて優れた材質で、その成分は主に酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) と酸化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) と酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) です。酸化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) を 13~17%含むこのソーダ石灰ガラスが改良されて、耐熱性の高いホウケイ酸ガラスが近年主に用いられるようになりましたが、その成分は酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) 80%、酸化ホウ素 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) 13%、酸化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) 4%、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 3%です。この改良によりナトリウムイオンの含有量は減少しましたが、ナトリウムイオンが極めて水に良く溶けて塩基性を示しますから、精度の高い物理量の単位の基準にする純粋の水の調製においては問題が残ります。そのため、軟化温度が極めて高く成型や加工の困難を伴いますが、ナトリウムイオンなどを全く含まない石英ガラスで蒸留装置を作成して蒸留水を調製します。

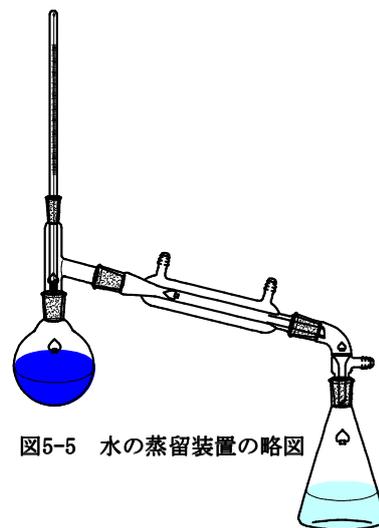


図5-5 水の蒸留装置の略図

空気は酸素と窒素のほかに少量のアルゴンや二酸化炭素で構成されていますが、地球上のあらゆるところに存在していますから、空気のない環境を作ることは不可能です。水を加熱して気化し水蒸気として移動させて冷却液化して水にする蒸留法では、液化に際して空気が溶け込みますから、水の新たな不純物となります。窒素は水ばかりでなく多くの物質とほとんど相

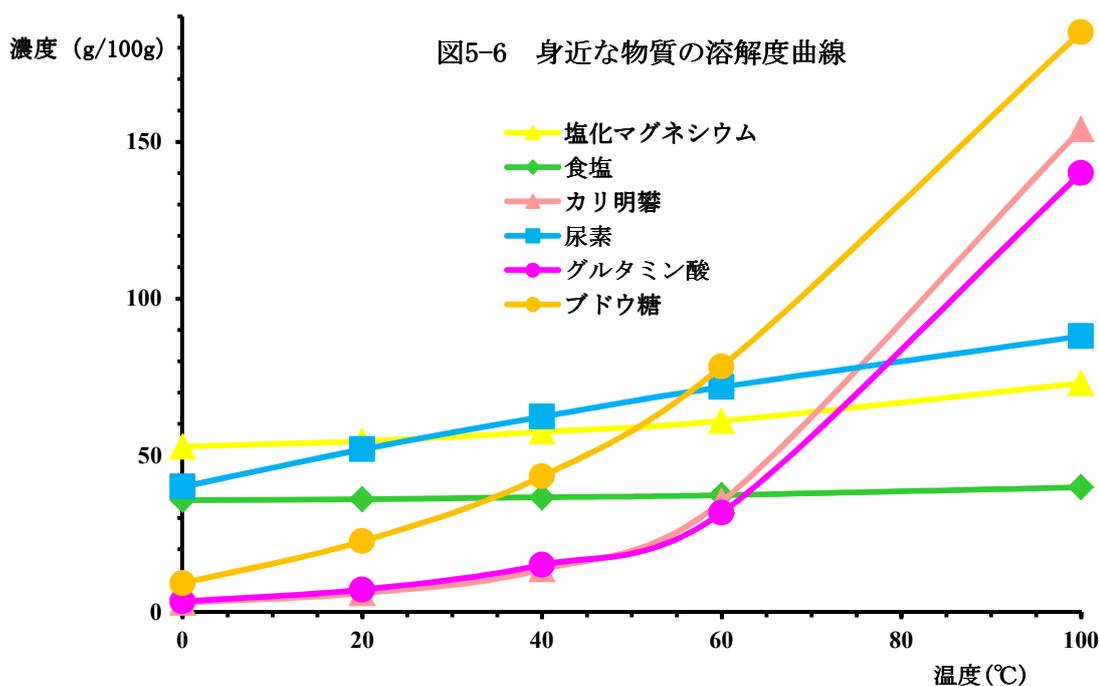
相互作用をしますが、水に溶けた酸素は水の中の物質を酸化しますし、二酸化炭素は水と反応して炭酸を生成しますから水の酸性度を変化させます。

このようにして水の使用目的により影響を示す不純物の種類も量も異なりますから、純粋の水を調製する方法も異なります。精度の高い物理量の単位の基準となる水の純度は単位の信頼性に影響を与えますから、極めて不純物が少なく純度の高い純粋な水でなければなりません。水は地球表面の70.8%を覆っている最も普遍的に存在する液体で、日常生活でも大量に消費していますが、この馴染み深い水を限りなく斑のない純粋な水にすることは極めて難しいようです。

### 再結晶は斑の無い世界への王道

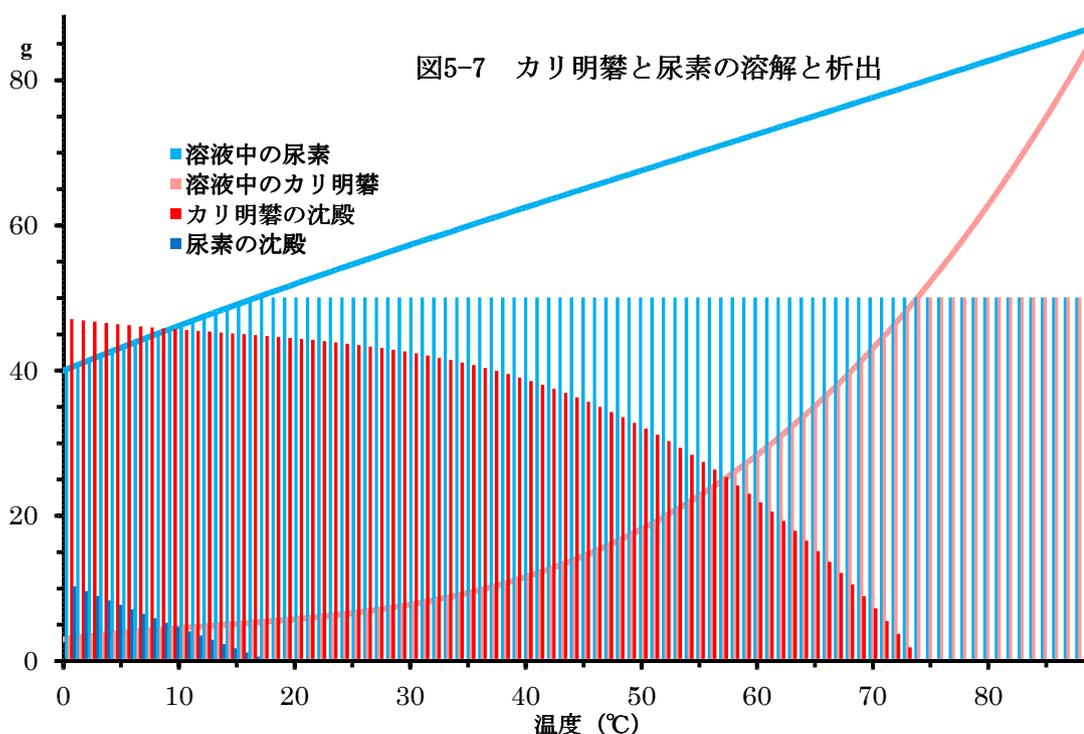
第4章の始めに溶質と溶媒と溶液について考えましたが、溶質が溶媒に溶ける現象は溶ける前後における純粋な溶質と溶媒の系と溶液の系との間の平衡の変化ですから、溶質の溶け易さを意味する溶解度  $K$  は式 4-2 で表されるようにエントロピー変化が温度に依存しませんが、溶質同士と溶媒同士の分子間力や溶媒と溶質の間の分子間力の関与するエンタルピー変化がそのときの温度 ( $T$ ) に反比例するように大きく影響します。大きな溶解度を示す溶質は大量に溶けて濃度の高い溶液を作ることができますが、溶解度の小さな溶質は少量しか溶けずに水と油のように溶液の中に溶質が斑となって遊離して存在します。

図 5-6 に掲げた代表的な物質において全て溶解度が温度の上昇とともに増大しますが、分子間力の影響の仕方によりエンタルピー変化が異なりますから、温度に対する溶解度の変化は溶質により個々に異なります。例えば、水に対する食塩の溶解度 (図 5-6、緑色線) は温度の



上昇によりほとんど増大しませんが、旨み成分のグルタミン酸（図 5-6、紫色線）や甘味成分のブドウ糖（図 5-6、褐色線）では 100°C の温度変化の間に 20 倍以上の増大が認められます。ブドウ糖と同じように温度が高くなれば砂糖の溶解度も大きくなりますから、ホットコーヒーに沢山の砂糖を入れても簡単に溶けてくれますが、アイスコーヒーに砂糖を溶かすことが難しいためにしばしば液状のシロップを用意します。

高い温度で用意した濃度の高い溶液を徐々に冷やしてゆきますと、多くの物質は温度の低下とともに溶解度が小さくなりますから、飽和点を越して斑の無い溶液から溶質が斑となって析出してきます。図 5-6 から分かるように物質の種類によっても温度によっても溶解度は異なりますから、物質の斑となって析出する挙動に違いが現れ、物質の溶解度の差を利用しますと斑の無い純粋な物質が分離できます。例えば、50g のカリ明礬と 50g の尿素の混合物に水 100g を加えて 90°C 以上に温めますと、2 種の物質は完全に溶けて水溶液になります。この水溶液を徐々に冷やしてゆきますと、図 5-7 に示すように淡赤色線のような溶解度曲線を持ったカリ明礬は約 74°C 以下の温度になりますともはや 50g 以上溶かすことができませんから、結晶として析出してきます。17°C まで冷やしても図 5-7 の淡青色線のような溶解度曲線を持った尿素は未だ全く析出しませんが、44g のカリ明礬が斑の無い純粋な形で結晶として析出してきます。さらに温度を下げますとカリ明礬とともに尿素も 50g 以上溶かすことができませんから、2 種の結晶が斑となって析出してきます。このように温度の上下に伴う溶解度の変化が個々の物質により異なる性質を利用した再結晶法は不純物を取り除き、斑の無い純粋な物質を固体として溶液の中に析出させてきます。



液体中に斑となって析出してくる固体を分け取る技術にはデカンテーションとふるい分けがあります。ご飯を炊くときには精米した米を水で研ぎますが、初めの研ぎ汁は米に付着した埃や塵のほか細かい糠が洗い出されますからかなり白濁します。お米は水よりも比重が大きいため底に沈殿しますが、研ぎ汁には大部分の埃や糠などの不純物が懸濁していますから流し出してしまいます。一部分の研ぎ汁の残ったお米に新たに水を加えて再度研ぎますと、残った研ぎ汁を水で薄めますから研ぎ汁の濁りは減りますが不十分です。2 回目の研ぎ汁も流し出しますと、お米とともに残る不純物は一部分の一部分になります。通常は研ぎ汁が澄むまで水を替えながら 3 回ほど繰り返し研ぎますから、埃や糠などの不純物は一部分の一部分の一部分まで少なくなります。このように上澄み液を流し出して沈殿と分ける方法をデカンテーションと呼び、分離操作が極めて簡便ですが分離の精度はあまり高くありません。

ふるい分けは物質の形態的な大きさの違いにより分離する技術で、固体の大きさより小さな目の網やふるいを用いれば大きな固体だけ分離することが出来ます。2 種類の大きさを持つ固体の混ざり物でも、粒の大きさが異なればこの技術により分離することができます。泥の付いた馬鈴薯を水の中で洗い、めの洗いざるにそのまま取れば、泥はざるの目を通して抜け落ち、馬鈴薯だけが分けて取り出せます。材料となる小麦粉に塊があると、出来上がったケーキに斑が出来てしまいますから、パティシエは粉の塊を取り除くために、必ず材料の粉をみな細かい目のふるいにかけて使います。さらに、大きさの異なる何種類かのふるいを使えば、物質の大きさによりそのふるいの目の大きさに従って分けることもできます。この方法により砂利を種々の大きさの目を持つふるいに通して大きさ別に石と礫と砂に選別しています。

固体と違い液体や気体は非常に小さな穴でも流れ出ますから、固体の大きさより小さな目の網やふるいを用いれば固体を液体から分離することが出来ます。一晩水に浸したもち米をざるにとって、釜の上で蒸すと餅つきが始まります。また、蒸した豆を播り潰して造った豆乳を布に入れて絞ると、多少粗く播り潰した粒まで濾されてきますが、この濾し汁に苦汁を加えると蛋白質が凝固して豆腐が出来上がります。ここで濾し取られた豆の繊維質はおからと呼ばれ、最近では豚などの家畜の飼料になることが多いようです。豆乳は播り潰した豆の細かい粉が水に浮いている状態で懸濁液と呼ばれ、にがり液は塩化マグネシウムが水に溶けた状態で、このような状態を溶液と呼んでいます。懸濁液は固体が斑となって溶媒中に浮遊した状態ですからそれ以上に目の細かいふるいを通せば取り除くことが出来ますが、溶媒に溶けている物質は幾ら細かいふるいを使っても濾し取ることができません。

紙は植物の細かい繊維が絡み合った状態で薄く並んだ物ですから、繊維の間に小さな隙間のあるふるいのような物です。化学ではろ紙と呼ばれる紙をふるいにして固体と液体を分離しています。活性炭やシリカゲルなどの非常に細かい粒子は通常使うろ紙をわずかながら通り抜けてしまいますから、精密な実験には分析用ろ紙と呼ばれる目の細かい特別のろ紙を使います。科学技術の進歩により、分析用ろ紙よりもさらに小さな隙間しかないフィルターが開発され、ヴィールスのような極めて小さな固体まで濾し取ることが出来るようになってきました。このよ

うに極めて小さな固体でも濾し取ることが出来ますが、溶液となって液体に溶け込んだ物質は濾し取ることができません。

図 5-6 で見られるように食塩や塩化マグネシウムなどの塩類はエンタルピー変化の影響をあまり受けませんから、温度による溶解度の変化があまり大きくありません。そのため溶解度の温度差による変化を利用する再結晶法で不純物を取り除くことができません。溶質が溶媒に溶ける現象は溶質と溶媒の系と溶液の系との間の平衡の変化ですから、蒸発などにより溶媒を系外に取り除いて濃縮してゆけば必然的に平衡は溶質の斑になって析出する方向に傾きます。著者は 30 年ほど以前にイスラエルとヨルダンの間にある世界で最も塩分濃度の高い

湖として知られる死海を観光したことがあります。死海の周辺は地中海や紅海などの海から孤立した盆地になった砂漠地帯ですから、ヨルダン川の上流から流れ込んでくる水が蒸発し、流入する水にわずかに含まれている塩分が永年にわたり濃縮し続けて、死海の塩分は高濃度になり、岸边では析出した純粋な食塩が結晶になって白色に輝いています。

海水中には多くのイオンが溶け込んでいますが、中でもナトリウムイオンとマグネシウムイオンとカリウムイオンとカルシウムイオンの 4 種の陽イオンと塩素イオンと硫酸イオンと炭酸イオンの 3 種の陰イオンが主に含まれていますから、生成する塩類はこれらのイオンを組み合わせた 12 種類と考えられます。このように種々のイオンを含む海水を濃縮してゆきますと、12 種類の塩類の溶解度の低い順に結晶として斑に析出してきます。表 5-1 には海水を濃縮するときの温度に近い 80°C におけるこれらの塩類の溶解度を掲げましたが、炭酸塩と硫酸塩は塩化物と比較して相対的に溶解度が低く、特に炭酸カルシウムと炭酸マグネシウムの溶解度が小さいので、海水の濃縮の初期の段階で炭酸イオンは液中から取り除かれ、次いで硫酸カルシウムと硫酸マグネシウムの溶解度が低いために硫酸イオンも液中から取り除かれます。

浅い池に海水を導き入れて太陽熱により水を蒸発させる塩田法や、風通しの良い場所で海草や小枝に海水を掛けて水を蒸発させる藻塩法や枝条架法により、海水を初期濃縮しますと炭酸イオンと硫酸イオンとカルシウムイオンが取り除かれ、マグネシウムイオンが半減します。表 5-1 から明らかなように塩化カリウムや塩化マグネシウムと比較すると食塩の溶解度が小さいために、この初期濃縮した海水を本来の海水の約 7% まで煮詰めますと食塩が析出してきます。さらに海水を約 0.5% まで煮詰めてゆきますと海水に含まれる大部分のナトリウムイオンと塩素イオンが食塩として析出し続け、最後に塩化カリウムと塩化マグネシウムを多く含む

表 5-1 主な塩類の溶解度(mol/kg、80°C)

物質名	分子式	溶解度
塩化カルシウム	CaCl <sub>2</sub>	13.245
炭酸カリウム	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10.130
塩化マグネシウム	MgCl <sub>2</sub>	6.950
塩化カリウム	KCl	6.881
食塩	NaCl	6.490
硫酸マグネシウム	MgSO <sub>4</sub>	4.640
炭酸ナトリウム	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4.142
硫酸ナトリウム	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.077
硫酸カリウム	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.228
硫酸カルシウム	CaSO <sub>4</sub>	0.017
炭酸マグネシウム	MgCO <sub>3</sub>	0.000
炭酸カルシウム	CaCO <sub>3</sub>	0.000

にがり水溶液として残ります。古来、海水を2段階に分けて濃縮するこのような方法により、海水に含まれる種々のイオンの中から、溶解度の違いを利用して硫酸塩や炭酸塩を取り除いて、不純物の少ない食塩を製塩するとともに、塩化マグネシウムを多く含むにがり水を残留物として分け取りました。

このように温度の上下に伴う溶解度の変化を利用した再結晶法で、溶液の中に析出した斑の無い純粋な固体の物質をろ紙やフィルターなどでふるい分けしますと、不純物を取り除き純粋の物質として分離精製することができます。この再結晶法は溶媒として水ばかりでなくエタノールやベンゼンやヘキサンなどあらゆる溶媒を用いることができ、その溶液の温度を上下させるだけで極めて簡単に混合物から物質を分離精製する方法です。製塩法でも明らかなように大規模な物質の分離精製から、1mg以下の極めて少量の物質の精製にも適用できますし、使用する溶媒を繰り返し使用することの可能な場合が多く経済的で、広く重化学工業や製薬業や精密化学工業においても適用しうる分離精製法です。しかも結晶は不純物が紛れ込むことなく物質分子が整然と並ぶときに成長するものですから、物質による溶解度の差を利用した再結晶法は古くから用いられてきた代表的な分離精製法です。

### 移動速度の斑を利用するクロマトグラフィー

豊島区巣鴨のとげぬき地蔵尊に続く門前街は老人の好みに合わせた商品を多く取り揃えた商店が並んでいますし、渋谷区原宿の竹下通りは若者向けの派手な服飾や装身具を扱う店舗が連なっています。老人は張り切って買い物をしますが、若者には全く興味がわきませんから、老人と若者では巣鴨地蔵通り商店街を通り抜けてとげぬき地蔵尊に着くまでの時間に差が生じます。また、流行の先端をゆく派手な服飾や装身具に興味のある若い女性は商品を手に取ってみたりしながらゆっくりと歩きますが、多くの男性は流行にさほど関心がありませんから原宿竹下通りを短時間に通り抜けてしまいます。巣鴨地蔵通り商店街に取り揃えた老人の好みの商品も、竹下通りを飾り付けている服飾や装身具も通行人の心と大なり小なり相互作用してその歩みを遅くしています。このように通過過程で生じるわずかな相互作用の差により、通過時間に差が生じる現象を原理とした物質の分離精製方法をクロマトグラフィーと呼んでいます。

ほとんど斑なく良く混ざった物質の混合物がある方向に媒体とともに移動するとき、物質の分子は移動経路の壁面や周囲の媒体の分子と分子間力により相互作用しますから、壁面に付着したり媒体に溶け込んだりします。しかも物質や壁面や媒体の分子は形や分子内に電荷の偏りや媒体の拡散係数や沸点など種々の性質が個々に異なりますから、互いに微妙に異なる相互作用をします。巣鴨地蔵通り商店街や竹下通りを人が流れてゆくように、物質の混合物がある方向に移動するときにも、個々の物質や媒体や壁面の性質により流れる速さが異なってきますから混合物に斑が生まれ、移動に伴ってその斑が成長してゆきます。しかも、それらの個々の物質の移動速度にはそれぞれ個性があります。

図 5-8 には物質の分離精製に用いられるクロマトグラフィーの原理を示す模式図を掲げましたが、赤色の小さな分子 A と青色の若干大きな分子 B が狭い通路を通過するとき、通路が狭ければ分子 B は通り難くなり通過に時間がかかります。分子 A と B が通路の内面を覆っている X に対して異なる相互作用をするときにも、その相互作用の小さな分子 A が先行して通路を通り抜けます。実用のクロマトグラフィーには通過する分子の形や溶解度や沸点や吸着性など種々の性質に基づく相互作用の違いが利用されています。

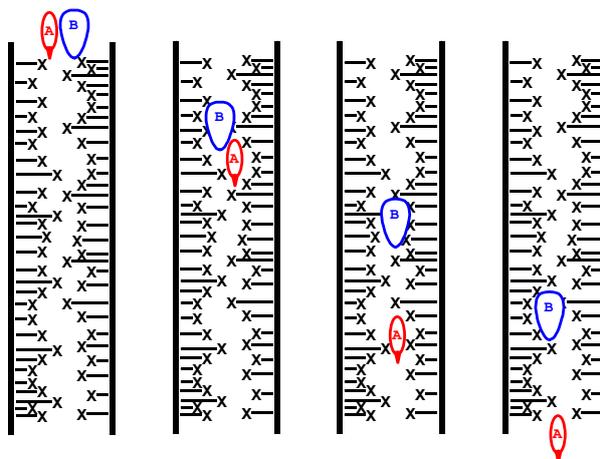


図5-8 クロマトグラフィーの模式図

利用目的や分離精度や分離する物質の質量や物質の状態や通路の物質などにより種々のクロマトグラフィーが考案されています。紙や 1m 程度の管や 20m 以上の長い毛细管や盤上にうすく付着させた担体の板を物質が通過する通路に用いた方法はそれぞれペーパークロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、キャピラリーカラムクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィーと呼ばれて広く利用されています。媒体として窒素やヘリウムを用いるガスクロマトグラフィーは気体混合物や低沸点の比較的分子量の小さな物質の分離や精製に適していますし、種々の溶媒を用いる液体クロマトグラフィーは溶液になり易い多くの物質の分離や精製に広範に用いられています。通過する通路に担体として活性炭やシリカゲルやアルミナを充填しますと物質と担体の間の分子間力の違いにより、種々の物質の分離や精製が可能になります。担体としてイオン交換樹脂を充填しますと種々のイオンとの間に固有の相互作用が生じますからイオン物質の分離や精製に適しており、特に生体に関連深いアミノ酸に特化したアミノ酸分析計に応用されています。このようにクロマトグラフィーを利用してほとんど斑なく良く混ざった物質の混合物の構成成分を分離精製しますと、成分が大きな斑に分かれて濃縮されてその性質が強調されます。そのため物質に含まれる成分の種類と成分比と性質を調べる上で誤差を小さくして精度と感度を高くすることができます。

また、吸光分析も発光分析も質量分析も成分の種類と量を高い精度と感度で調べる方法として優れていますが、調べたい試料を精製し濃縮すればその分析法の感度を向上させることができます。その上、分析する上で邪魔となる不純物を取り除くことができますから精度の向上も可能になります。試料の成分を変性することなく容易に分離精製し濃縮する方法として抽出法や希釈法や再結晶法やクロマトグラフィーが広く用いられていますが、クロマトグラフィーは物質を斑のない純粋な状態にする種々の分離法や精製法の中で最も汎用性が高く優れた方法と思われます。

化学が種々の物質の性質を調べて日常生活に役立てることを目的とする学問で、原子や分子を斑の無い純粋な形にして、その性質や特性を明らかにすることが化学の基本の手段や方法の一つとなります。複数の成分が混ざるときには、均一で斑の無い状態や規則的で整然とした斑模様の状態や不規則で乱雑な斑模様の状態など、斑はその規則性や大小や濃淡や時間的な変化など種々の複雑な要素を含んでいますから、自然界に見られる斑模様は時々刻々変化します。この斑模様を大きく成長するように変化させれば、個々の斑な部分の持つ性質の違いを基に個々の斑の部分を実験的に取り出すことができます。本章では物質を斑の無い純粋な形にする代表的な手段や方法を掲げましたが、その全ての場合で、第1段階で混ぜ合わせた複数の成分のそれぞれの斑を大きく成長させ、第2段階でその斑を性質の違いで分けて各成分を分離精製しています。斑を作り成長させることが分離精製の基本操作と考えることができます。