

カルシウムおよびカルシウム化合物の化学的性質と化学反応

大下 浩司^{1,2,3}

文化財の材料の一つに、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、水酸化カルシウムなどのカルシウム化合物がある。炭酸カルシウムは、石材として利用される大理石に含まれ、また、白土や胡粉などの顔料や体質顔料としても利用されている。硫酸カルシウムは石膏に含まれ、土器や陶器の修復材料として充填に使用されたり、造形材料としても使用されている。ほかにも、水酸化カルシウムは、壁面材料の一つである漆喰やそれに顔料等を固着させたフレスコ画などに使用されている。カルシウム化合物は、絵画、彫刻、建築などの造形芸術の材料や修復材料として広く用いられている。本稿では、カルシウムやカルシウム化合物の化学的性質や化学反応について、基礎的な化学の内容をもとにトピックスとして概説した。

1. はじめに

文化財に使用される材料には、その成分を基に分類すれば、金属、岩石、ガラス、顔料のような無機化合物、紙、染料、繊維、木材のような有機化合物などがあり、その由来をもとに分類すれば、植物、動物、人工のものなどがある。また、それら材料の性質や反応を知ることは、造形や修復、保存にとって大切である。

本稿では主に、文化財材料のひとつであるカルシウム化合物の性質や反応について、基礎的な化学の内容をもとに概説した。その文化財材料として、例えば、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、水酸化カルシウムなどのカルシウム化合物がある。炭酸カルシウムは、大理石等の石材に含まれていたり、白土や胡粉などの顔料の主成分でもある。硫酸カルシウムは、石膏の主成分であり、彫刻などの造形材料に使用されたり、土器や陶器、絵画などを修復する際には、充填剤として用いられる。水酸化カルシウムは、二酸化炭素と反応して炭酸カルシウムに変化し固化する性質を利用して、漆喰やフレスコ画に使用される。そのように、カルシウム化合物は、文化財の材料として広く利用されており、文化財の造形、修復、保存のために、カルシウム化合物の性質や反応を理解しておくことが大切と考える。

そこで、本稿では、カルシウムやカルシウム化合物の性質や反応の基礎的な事項について纏め、トピックスとして概説した。

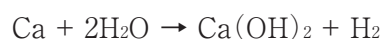
2. カルシウムおよびカルシウム化合物の化学的性質

2.1 金属のイオン化傾向

1種類の元素からできている純物質を単体といい、2種類以上の元素からできている純物質を化合物という。単体の金属の原子は、負の電荷を帯びた粒子の電子を失い、正の電荷を帯びた粒子の陽イオンになる性質がある。その単体の金属の原子が、水または水溶液中において、電子を失い陽イオンになる性質を金属のイオン化傾向という。その金属のイオン化傾向を大き

い順に並べたものを、イオン化列という（表1）。

原子が電子を失う変化を酸化といい、原子が電子を得る変化を還元という。金属の単体がその化合物になるとき、その金属の原子は電子を失って陽イオンになりやすい。イオン化傾向の大きい金属ほど、電子を失って陽イオンになりやすいため酸化されやすい。酸化反応と還元反応は同時に起こるため、このとき金属は、失った電子を相手物質に与えるため還元力を示す。一方、イオン化傾向の小さい金属ほど、酸化されにくい。イオン化傾向の小さい金属の陽イオンは、電子を得て金属に戻りやすいため還元されやすい。K（カリウム）、Ca（カルシウム）、Na（ナトリウム）のようにイオン化傾向の大きな金属は、常温の水とも反応し水酸化物になり水素を発生する。例えば、Caを水に溶かすとCa(OH)₂（水酸化カルシウム）という水酸化物とH₂（水素）を発生する。その水酸化カルシウム溶液を石灰水という。反応前、電荷をもたないCa（カルシウム原子）が、反応後、電子2個を失ったCa²⁺（カルシウムイオン）となり、OH⁻（水酸化物イオン）と結合してCa(OH)₂になる。



それらの金属は、乾燥した空気中では酸素と反応して酸化物を生成しやすい。例えば、CaがO₂（酸素）と反応するとCaO（酸化カルシウム）という酸化物を生成する。

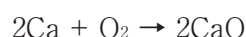


表1 金属のイオン化列

		大 ← イオン化傾向 → 小														
元 素 記 号 (元 素 名)	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	(H ₂)	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
	(カリウム)	(カルシウム)	(ナトリウム)	(マグネシウム)	(アルミニウム)	(亜鉛)	(鉄)	(ニッケル)	(スズ)	(鉛)	(水素)	(銅)	(水銀)	(銀)	(白金)	(金)

2.2 炎色反応

元素の周期表で、水素を除く1族の元素をアルカリ金属元素、ベリリウムとマグネシウムを除く2族の元素をアルカリ土類金属元素といい、性質がよく似ている。炎色反応とは、金属の塩を炎の中に入れると各元素に特有な色を示す反応をいい、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、銅などは、表2のような炎色反応を示し、金属の同定に利用される。

表2 炎色反応

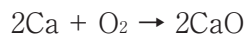
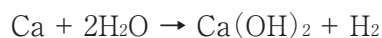
元素記号（元素名）	炎色反応の色
Li（リチウム）	赤
Na（ナトリウム）	黄
K（カリウム）	赤紫
Ca（カルシウム）	橙赤
Sr（ストロンチウム）	紅
Ba（バリウム）	黄緑
Cu（銅）	青緑

3 カルシウムおよびカルシウム化合物の化学反応

3.1 イオン化傾向に基づく化学反応

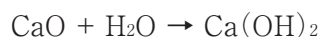
イオン化傾向の大きな金属は、常温の水とも反応し水酸化物になり水素を発生する。乾燥し

た空気中では、そのような金属は酸素と反応して酸化物を生成しやすい。前述もしたように、次式に、そのカルシウムの反応を示す。

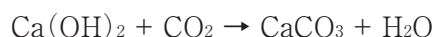


3.2 酸・塩基の中和反応

中和反応とは、酸と塩基が反応して、塩と水を生成する反応をいう。ここでいう酸とは、水溶液中で電離して H^+ （水素イオン）を生じる物質、あるいは、 H^+ を与える物質であり、塩基とは、水溶液中で電離して OH^- （水酸化物イオン）を生じる物質、あるいは、 H^+ を受け取る物質をいう。アルカリ土類金属元素の酸化物は H^+ を受け取り塩基性を示すため、塩基性酸化物といい、 H_2O （水）と反応して水酸化物になる。例えば、 CaO （酸化カルシウム）は、 H_2O と反応して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ （水酸化カルシウム）となる。



Ca （カルシウム）を含むアルカリ土類金属元素の水酸化物は強塩基性を示す。その固体や水溶液は CO_2 （二酸化炭素）を吸収し反応して炭酸塩になる。例えば、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は CO_2 と反応して、 CaCO_3 （炭酸カルシウム）と H_2O を生成する。このとき、 CO_2 を水に溶解し、弱酸性の H_2CO_3 （炭酸）を生じ、その H_2CO_3 が強塩基性の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と中和反応すると解釈できる。



アルカリ土類金属元素の炭酸塩は、水に溶けにくい性質を示す。例えば、前式の通り、石灰水に CO_2 を通じると、水に不溶な CaCO_3 が沈殿するが、更に CO_2 を吹き込み続けると水に可溶性な CaHCO_3 （炭酸水素カルシウム）を生じる。その CaHCO_3 は水溶液内で電離し、 Ca^{2+} （カルシウムイオン）と HCO_3^- （炭酸水素イオンまたは重炭酸イオン）を生じる。その CaHCO_3 の水溶液を熱すると、再び CaCO_3 の沈殿ができる。



3.3 気体発生反応

アルカリ土類金属元素の炭酸塩は加熱され分解し、 CO_2 （二酸化炭素）を発生し酸化物になる。 CaCO_3 （炭酸カルシウム）を加熱すると、 CaO （酸化カルシウム）を生成し CO_2 の気体を発生する。



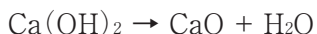
また、アルカリ土類金属元素の炭酸塩は、酸と反応して二酸化炭素を発生する。例えば、 CaCO_3 は HCl （塩酸）と反応して、 CaCl_2 （塩化カルシウム）、 H_2O （水）を生成し、 CO_2 を発生する。



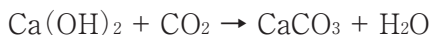
4 カルシウムおよびカルシウム化合物の美術材料としての利用

4.1 水酸化カルシウム

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ （水酸化カルシウム）は消石灰ともいう。白色粉末で水にも少し溶け、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の水溶液を石灰水という。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加熱すると、 H_2O （水）と CaO （酸化カルシウム）に分解する。



Ca(OH)_2 は、建築材料の漆喰やフレスコ画などの材料として利用される。漆喰壁は、この Ca(OH)_2 が空気中の CO_2 (二酸化炭素) を吸収し反応して CaCO_3 (炭酸カルシウム) を生じるため固まる。フレスコはその過程で色材を固着したものをいう。



4.2 炭酸カルシウム

CaCO_3 (炭酸カルシウム) は石灰石や大理石などの主成分であり、天然に大量に存在する。石灰岩でできた地域は、 CO_2 (二酸化炭素) を含んだ地下水などの作用により CaCO_3 が CaHCO_3 (炭酸水素カルシウム) となりいったん溶け、再び CaCO_3 になり固化する過程を繰り返し鍾乳洞ができる。



4.3 硫酸カルシウム

CaSO_4 (硫酸カルシウム) は、その二水和物 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ または無水物 CaSO_4 として天然から産出する。セッコウを加熱すると焼きセッコウ ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) になる。その焼きセッコウを水で練ってしばらくすると、再び二水和物になって固まる。その性質を利用して、建築材料や工芸品などにも利用されている。



5. おわりに

文化財に使用される材料の性質や反応を知ることが、造形や修復、保存に大切である。本稿では、文化財材料の一つとしてカルシウムやカルシウム化合物を取り上げ、その性質や反応について、高校程度の化学の内容を中心に纏め、トピックスとして概説するにとどめた。更に理解を深めるためには、化学辞典や化学便覧等を調べ、物質の性質を知り、専門書等を参考に、化学的相互作用等について理解を深める必要がある。

文献

- 1) 馬淵久夫、杉下龍一郎、三輪嘉六、沢田正昭、三浦定俊 編集：“文化財科学の事典”，初版，(2004)，(朝倉書店)。
- 2) 京都造形芸術大学 編：“文化財のための保存科学入門”，第4版，(2008)，(角川学芸出版)。
- 3) R.J. ゲッテンス、G.L. スタウト 著、森田恒之訳：“絵画材料事典”，5版，(1981)，(美術出版社)。
- 4) 野村祐次郎、ほか8名 著：“高等学校 化学 I”，(2003)，(数研出版株式会社)。
- 5) 数研出版株式会社 編：“フォトサイエンス化学図録”，改訂版，(2007)，(数研出版株式会社)。

所属

¹ 吉備国際大学 文化財学部 文化財修復国際協力学科 (〒716-8508 岡山県高梁市伊賀町8)

² 吉備国際大学 大学院 文化財保存修復学研究科 (同上)

³ 吉備国際大学 文化財総合研究センター (同上)