

筑波大学

朝永振一郎記念

## 第13回「科学の芽」賞 応募用紙

受付番号 : SH0025  
応募部門 : 高校生部門  
応募区分 : 個人応募  
題名 : 固まりにくい食塩をつくる～尿素を用いた八面体食塩の作製～  
学校名 : 洛北高等学校  
学年 : 3年生  
代表者名 : 笹田 翔太

※ 個人情報保護のため、入力された項目から抜粋して出力しています。



# 固まりにくい食塩をつくる

～尿素を用いた八面体食塩の作製～

京都府立洛北高等学校 3年  
笹田翔太

本研究では、媒晶剤が食塩の結晶面にどのような作用をもたらすかを、媒晶剤を尿素としてその濃度を段階的に変え、食塩結晶の大きさと外形の観察から調べた。その結果、媒晶剤の濃度が高いほど食塩の結晶は一般的でない八面体様のものが増え、しかも六面体様の結晶の大きさは小さくなったことから、媒晶剤は本来現れる面の成長を阻害することによって新たな面を生じさせることが分かった。またその阻害メカニズムは、媒晶剤の面への吸着によって $\text{Na}^+$ の新たな吸着が困難になり、また媒晶剤の配列が新たな面をつくることによると考えられる。また、媒晶作用によって八面体になった食塩は結晶どうしの触れあう面積が小さく、固まりにくいと考えた。

## 緒 言

媒晶剤とは、純粋な水溶液に不純物として加えることで、基本的には結晶格子の変化なしにものと溶質の結晶の外形を変化させるものである。例えば、食塩に媒晶剤としてホルムアミドを加えると、 $\{100\}$ 面をもつ一般的な正六面体様結晶ではなく $\{111\}$ 面を持つ正八面体様の結晶が得られることが知られている(新藤ら, 2008)<sup>1)</sup>。また、食塩は等軸晶系であるため、他の媒晶剤を用いれば $\{110\}$ 面を持つ菱形十二面体などが得られる。

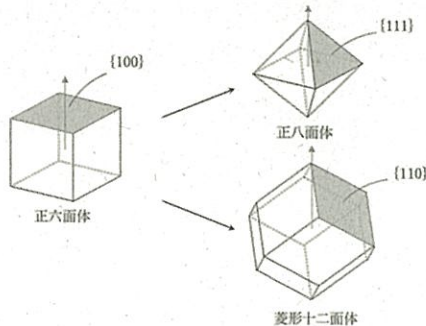
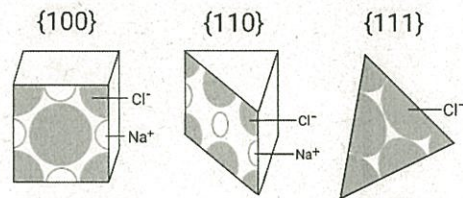


図1 ミラー指数と結晶の外形

本研究では、結晶の各辺の長さは等しいが、以後結晶について「六面体」、「八面体」のように表す。

ここで図1にある $\{\}$ 内の数はミラー指数と呼ばれる結晶面を表す記号であり、矢印はc軸である。結晶格子を各指数面で切ると図2のようになる。



(塩化物イオンが角に来るよう切断面をずらしている。それぞれのイオン半径は正しくない。)

図2 各指数面での結晶格子の断面

媒晶剤はインターネット上では結晶の形を変えるものとして散見されるが、媒晶剤の定義は曖昧で、媒晶剤の作用原理についての研究も少ない。

新藤らは、食塩についてホルムアミドが媒晶剤

として特定の面に吸着してその面を保護するとしているが疑問が残った。これに対して山田(1971)<sup>2)</sup>は、媒晶剤は成長している結晶の特定の面へ選択的に吸着し、その面の表面エネルギーを変化させたり、その面の特定の位置を封鎖して物質移動を抑制すると述べている。そこで食塩における媒晶剤の作用とその機構に興味を持ち、本研究を行った。

したがって、本研究の目的は、媒晶剤の種類・濃度を変え、食塩の結晶を作成することで、媒晶剤が結晶の外形の変化を引き起こすメカニズムを探ることである。

また、食塩結晶の固化は、湿度が高いときに結晶表面に飽和食塩水の液滴ができ、これが隣の食塩結晶とつながったまま乾燥してできた架橋構造によるものであり、対策として食用の食塩にはコーティングが施されていたり、食塩より潮解しやすい物質が混ぜられていたりする。同様に媒晶作用を受けて八面体となった食塩結晶は六面体のように空間を充填できず、その分面の重なりが少ないため、固化しにくいのではないかと考えた。現在用いられている物質は食塩の不純物となりうるが、媒晶剤は結晶に含まれない可能性があり、より安心して食用に供せる固まりにくい食塩結晶が作れるのではないかと考え、これを研究の第二の目的とした。

## 研究方法

本研究では、実験1、実験2、実験3を行い、実験1では媒晶剤の選定を行った。実験1で媒晶剤を尿素としたとき結晶が大きく、観察しやすかったことから、実験2では尿素濃度を細かく変化させた場合の、食塩結晶の外形、大きさの関係を調べた。実験2で観察を妨げた尿素結晶の析出を防ぐことと、より正確な実験のために、実験3では毎週一度食塩水をシャーレに加え、尿素濃度を一定に保ちながらの観察を行った。本研究では、食

塩、尿素、塩化マンガンは一級のものを用いた。グリシンは試料が古く級が不明であった。

### 1. 実験1

サンプル間10本に飽和食塩水として6mol/L食塩水50mLと濃度が2 mol/L, 5 mol/L, 10mol/Lとなる量の尿素, 1 mol/L, 2 mol/L, 3 mol/Lとなる量のグリシン, 1 mol/L, 3 mol/L, 5 mol/Lとなる量の塩化マンガンを加え、蓋をせずにガーゼを張ったバットに入れて風通しの良い場所で乾燥させた。対照実験として純粋な飽和食塩水を乾燥させた。乾燥までは1ヶ月を要した。乾燥後、双眼実体顕微鏡で観察し、外形の特徴を調べた。

### 2. 実験2

シャーレ6枚に6mol/L食塩水50mLと濃度が5 mol/L, 6 mol/L, 7 mol/L, 8 mol/L, 9 mol/L, 10mol/Lとなる量の尿素を加え、蓋をせずにガーゼを張ったバットに入れて風通しの良い場所で乾燥させた。また、対照実験として純粋な飽和食塩水を乾燥させた。乾燥までは3ヶ月を要した。乾燥後、結晶の大きさについてはシャーレの写真から結晶の対角線の長さを測り、外形については判別できるものを肉眼で観察した。

### 3. 実験3

シャーレ6枚に6mol/L食塩水50mLと濃度が5 mol/L, 6 mol/L, 7 mol/L, 8 mol/L, 9 mol/L, 10mol/Lとなる量の尿素を加え、蓋をせずにガーゼを張ったバットに入れて風通しの良い場所で乾燥させた。乾燥中、一週間に一度6mol/L食塩水を10mL加え、水溶液の濃度を一定に近づけた。乾燥までは5ヶ月を要した。観察の際にはシャーレに飽和食塩水を加え、尿素を溶解させて結晶を取り出した。また計測の簡略のためにシャーレの1/8を区画として区画内の結晶について結晶ごとの最大の大きさと外形を調べた。

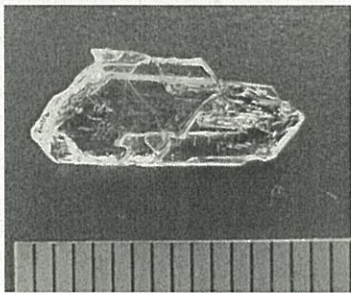
#### 4. 実験4

シャーレに6mol/L食塩水50mLと濃度が5mol/Lとなる量の尿素を加え、水がすべて蒸発することのないように1週間だけ乾燥させた。できた八面体結晶を全て取り出してろ紙で水気を拭き取ったのち、飽和食塩水で洗って表面の尿素を取り除いた。結晶は電子てんびんで質量を量った。これを純水100mLに加えて溶かした後に、溶液5mLとイオン交換樹脂2gを入れた遠沈管を2本つくった。これを5分間振り混ぜ、3000rpmで1分間遠心分離し溶液中のイオンを取り除いた。10mLは試験管にウレアーゼとともに加えて15分静置して試料中の尿素をアンモニアにしてウレアーゼ処理の試料とし、ウレアーゼ処理ありと遠沈管内のウレアーゼ処理なしについてアンモニアバックテスト(共立化学研究所WAK-NH4)を用いてアンモニアの濃度を測定した。

### 結 果

#### 1. 実験1

尿素について、濃度が2mol/Lのとき{100}面(六面体)、濃度が5mol/Lのとき{111}面(八面体)が形成された。{111}面を持つ結晶のc軸は底面に垂直であった。濃度が10mol/Lのとき、先のとがった柱状の結晶が形成され(図3)、他に結晶は観察されなかった。



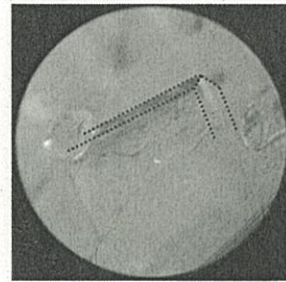
(目盛りは1mm)

図3 得られた尿素の柱状結晶

しかし、この結晶をバーナーで熱したところ融解したため、この柱状結晶は融点が132~135°Cの

尿素であることがわかった。

グリシンについて、濃度が1mol/Lのとき、他の場合では結晶の大きさが1mm程度であったのに対して、この場合では6~7mmと比較的大きな結晶が3つみられた。外形について、{100}面と{110}面をもつ結晶(正六面体の各辺に{110}面をもつ結晶)(図4)が形成された。



(×40, 点線は結晶の稜線を示す)

図4 グリシン1mol/Lで得られた結晶

濃度が2mol/Lのとき、{111}面や{110}面が形成された。濃度が3mol/Lのとき、{110}面が形成された。

塩化マンガンについて、濃度によらずCl<sup>-</sup>の共通イオン効果により底に食塩結晶が沈殿した。このとき食塩結晶が微細であったために結晶面の観察は行えなかった。

媒晶剤なしのときについて、すべて{100}面であった。サンプル管の底面には六面体、壁面には立方体様の柱状結晶が見られた。これらはどちらも食塩であった。

表1 各媒晶剤の作用

媒晶剤	ミラー指数		
	低濃度	中濃度	高濃度
Urea	{100}	{111}	Urea
Gly	{100}/{110}	{111}/{110}	{110}
MnCl <sub>2</sub>	NaCl		

食塩結晶が見られた場合ミラー指数を、その他は析出した物質名を示す。

#### 2. 実験2

前述した尿素結晶の析出により小さな結晶については観察による個数の把握が難しかったが、大きな結晶について調べることができた。

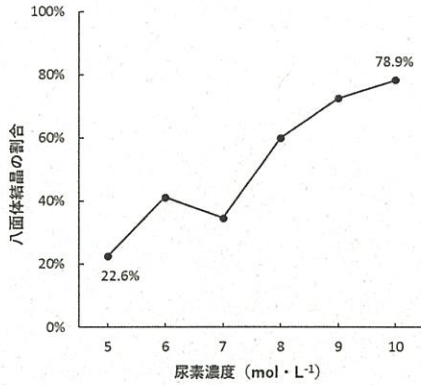


図5 濃度による結晶の外形の変化

食塩結晶の外形について、図5に示したように、尿素の濃度が高いほど八面体の結晶が多く析出し、濃度が低いほど六面体の結晶が多く析出した。

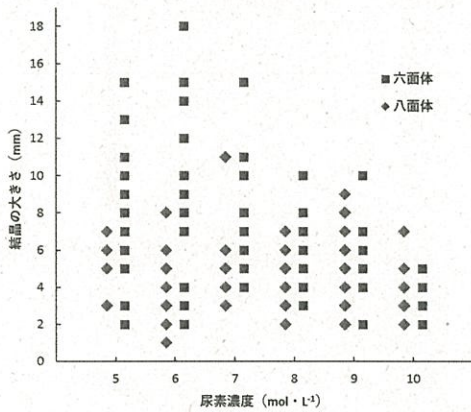


図6 結晶の外形による大きさの違い

食塩結晶の大きさについて、図6に示したように、六面体では尿素の濃度が高いほど結晶が小さかったのに対して、八面体では濃度によらず結晶が小さかった。

### 3. 実験3

結晶の外形は全て八面体であった。また、結晶の大きさについて、図7に示したように、尿素の濃度との関係は見られなかった。これは実験2と

同様である。しかし、結晶は実験2より小さく、結晶の個数も各濃度において計測個数が200個を超えており、実験2より多かった。

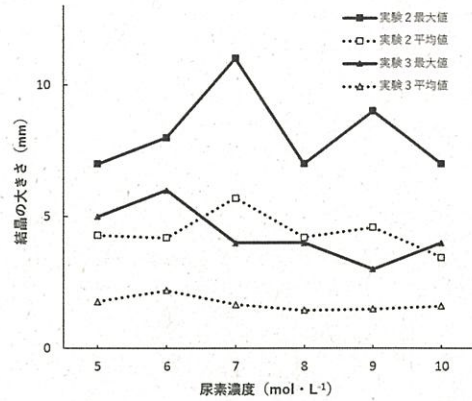


図7 各濃度での結晶の最大値と平均値

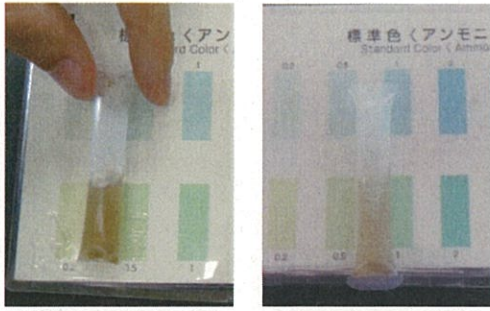
図7の最大値からも分かるように、尿素の濃度が6 mol/Lのとき大きな結晶が増えているが、平均値は他との差は大きくなく、図7に示した実験2の最大値が図6での八面体の最大の大きさであることから、八面体の大きさの変化は無視してよい。

### 4. 実験4

食塩の結晶はやはり八面体であり、大きさは1~4 mm程度であった。

ウレアーゼ処理ありの試料について、溶液は黒ずんでいたが、比色表から  $\text{NH}_4^+$ 濃度は 0.5mg/Lであることが読み取れた。尿素には2つのアミノ基がついているからこれをモル濃度に換算したのち2で除すと尿素の溶液中のモル濃度がわかる。計算すると、尿素のモル濃度は  $2.8 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ であった。また食塩の質量は5.1gであり、そのモル濃度は  $8.7 \times 10^{-1} \text{mol/L}$ になるので、結晶中に尿素は物質質量比で0.0016%、質量比で0.00098%含まれていたことがわかった。

ウレアーゼ処理なしについて、 $\text{NH}_4^+$ は検出されなかった。



(左が処理なし, 右が処理あり)

図8 パックテストの様子

## 考察

### 1. 媒晶剤の作用について

実験2では、尿素の濃度が高くなるほど八面体の割合が大きくなることから、媒晶剤は濃度が高いほど作用が大きいと考えられる。また、結晶の外形と大きさの関係からは、{100}面が媒晶作用を受けているのに対して、{111}面は濃度による大きさの変化が少ないことから、媒晶作用を受けていないことがわかる。また{100}面は尿素の濃度が高いほど小さくなっている。これらのことから、尿素は{100}面の成長を阻害することで{111}面を形成していると考えられる。等軸晶系結晶各面(食塩が作りうる面)の安定度は{100}面, {110}面, {111}面の順に高い<sup>1)</sup>ため、{100}面が形成されなくなると{110}面, {111}面が形成されることが考えられる。媒晶剤は他の結晶面の成長を阻害することによって、特定の面を現しているということである。すなわち、媒晶剤が「作用する」とは、現れている面に作用しているわけではなく、現れていない面に作用しているのであって、現れている面を「安定化する」見かけの作用である。

ここで、実験4の結果は尿素が食塩結晶に吸着していることを支持している。よって八面体の食塩は、{100}面への尿素の吸着によりその面の成長速度が遅くなってできたものであると考えた。また実験4で結晶に含まれる尿素の量は非常に小さかったのは結晶の成長過程において{100}面ができ

ないためであると考えられる。

吸着のメカニズムについて、槇尾ら(2018)<sup>3)</sup>は尿素錯体を考えているが、論文中の先行研究はそれを否定している。しかし槇尾らによれば尿素分子とCl<sup>-</sup>の大きさはほとんど同じなので、尿素の酸素原子が持つ非共有電子対または負電荷がNa<sup>+</sup>に吸着していることが考えられる(図9)。

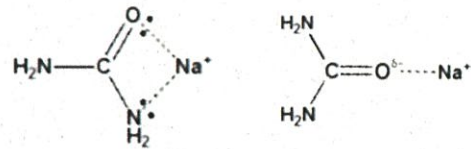


図9 尿素錯体と尿素分子の結晶への吸着(槇尾ら(2018)改変)

{111}面を形成するためには{100}面に加えて{110}面への尿素の吸着が必要であると予想される。しかしこの吸着メカニズムは両方の面への吸着を説明できる。図10に{100}面と{110}面への尿素の吸着を示す。

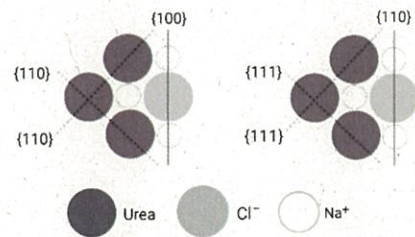


図10 {100}, {110}面への尿素の吸着

Cl<sup>-</sup>の代わりに吸着した尿素分子が新たなNa<sup>+</sup>の吸着を阻害することがわかる。また{100}, {110}面上に新たな面ができたがこれらはそれぞれ{110}, {111}面である。{100}面に作用してできた{110}面はさらに媒晶作用によって{111}面を形成することが考えられる。この吸着によってNa<sup>+</sup>はその面上に吸着できなくなり、その面の成長速度は著しく遅くなると考えられる。また実際には結晶の成長は止まっていないことから、一度に面全体に尿素が吸着することはないと考えられる。

### 2. {111}面に媒晶剤は吸着するか

新藤らは、 $\text{Na}^+$ が並び電氣的に非常に不安定になっている{111}面をホルムアミドなどがもつ $\text{O}^-$ が吸着して保護していると説明している。

しかし考察1によれば、{111}面上には尿素は吸着しない。また{111}面の切り口は $\text{Na}^+$ の層と $\text{Cl}^-$ の層が交互にあって(図2)、しかも面が均一に成長し、面のすべてが $\text{Na}^+$ で覆われることは考えにくい。よって{111}面上に尿素が吸着しているとしても単に面上の $\text{Na}^+$ に吸着しているだけで、大きな作用は示さないと考えられる。実際に、{111}面に尿素が吸着していると考えたと{111}面の保護または結晶成長の遅れが見られることが予想されるが、実験2, 3において尿素の濃度が変化しても八面体結晶の大きさが変わらないことから、{111}面には尿素はほとんど吸着していないと考えられる。ここで、八面体の大きさが小さい理由は{111}面が{100}面より不安定であるために成長速度が小さいからであって、尿素は{111}面の成長を遅らせていない。

特に、これらのことと、媒晶作用を受けた食塩結晶について、{100}面が形成されないことから、食塩結晶のうち核にあたる部分以外には尿素がほとんど含まれないことが予想される。これは先行研究<sup>3)</sup>でも示唆されており、正しいと考えられる。

また実験3において、乾燥期間が長いにもかかわらず結晶の大きさが小さかったことについて、平均値の差は実験2において食塩結晶の表面を尿素が覆っていて小さな結晶を見つけることができなかつたために生じたと考えられる。

### 3. 媒晶剤ごとの作用の違いについて

実験1から、尿素は{111}面を、グリシンは{110}面を安定化することが分かった。また、Radenovicら<sup>4)</sup>によれば、ホルムアミドは{111}面を安定化する。

ここで、各物質の構造と面の安定性を考察に含めれば、ホルムアミドと尿素に比べてグリシンは分子がメチレン基一つ分大きい、カルボニル基

やアミノ基を持つ点で類似している(図11)。

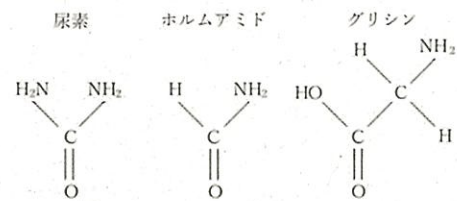


図11 各媒晶剤の構造式

これらのことから、尿素、ホルムアミドは{100}面、{110}面の成長を阻害することができるが、グリシンはその分子の大きさゆえ{110}面上にうまく吸着できなかつたと考えられる。{100}面と{110}面ではイオン間距離は同じで、イオンの配列だけが異なる(図2)。{110}面に吸着するとき、媒晶剤は結晶軸に平行に一列に並ばなければならないが、分子が大きいとそれが難しく、成長速度を十分に低下させられなかつたことが考えられる。分子の小ささによる吸着のしやすさについては新藤らも示唆している。またグリシンはアミノ酸であるため、双性イオンとしてふるまい、マイナスイオン側の酸素原子が吸着している可能性も考えられる。

## 結 言

媒晶剤は濃度が高いほど結晶の本来の成長を阻害する作用が大きく、新たな面の成長を促す。例えば、媒晶剤が尿素のとき、その濃度が高いほど{111}面が増加し、大きさが小さくなる。またこのとき媒晶剤は結晶面上に吸着することによって作用を示す。また、本来の結晶面に吸着するときの吸着の安定度、すなわち媒晶作用の強さは、少なくとも分子の大きさに左右されると考えられる。

今後の展望として、今回できなかつた媒晶作用を受けた食塩結晶の固化についての検証を行いたい。ただし、もし固化しにくければ99.999wt%という高純度であるため、実験用の試薬としての用途が考えられる。



## 謝 辞

昨年度共同研究者として手伝ってくれた同級生の福井創君，授業中指導してくださった本校の井上藍先生，三宮友志先生，石橋篤先生，助言をいただいた京都大学総合博物館の白勢洋平助教授の皆さんにお世話になりました。ありがとうございました。

## 引用文献

- 1)新藤斎，小瀬多門，松川崇志，玉木敦，甲田啓，櫻木喬規，2006，食塩結晶の形態制御の原子機構，第18回助成研究発表会要旨集
- 2)山田保，1971，媒晶剤，化学工学，35，9，22
- 3)槇尾瞳，加藤大地，加藤萌喜，北嶋直樹，2018，八面体食塩～生成の条件と機構について～，平成30年度SSH生徒研究発表会要旨集，154
- 4)Neda Radenovic, Daniel Kaminski, willem van Enckevort, Sander Graswinckel, Ismail shah, Mendel in't Veld, Rienk Algra, Elias vlieg, 2006, Stability of the popular {111} NaCl Crystal face, THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 124