

尿素を用いた八面体食塩の作製

笹田翔太

要旨

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。その結果から、媒晶剤の面への吸着によって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って本来現れる面の成長を阻害し新たな面を生じさせると考えられた。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。

1. はじめに

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溶質の結晶の外形を変化させるものである。例えば、食塩水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}面をも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)。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}面をもつ菱形十二面体などが得られる。

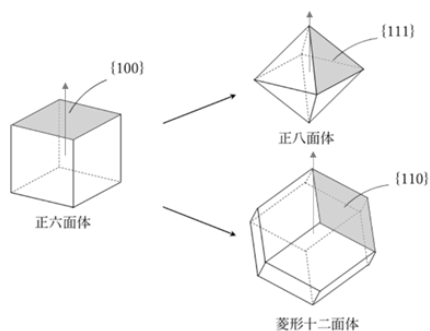
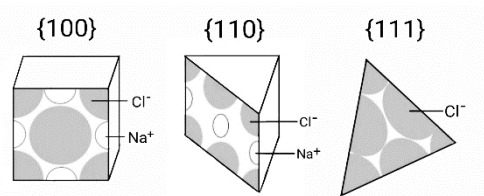


図1 ミラー指数と結晶の外形

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、矢印をc軸とする。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。

新藤らは食塩にお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)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したりすると述べている。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。

2. 研究方法

本研究では、実験1、実験2、実験3、実験4を行い、実験1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1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2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。実験3では結晶中に含まれる尿素量を測定した。実験4では媒晶剤による作用の違いを調べた。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。

2-1. 実験 1

シャーレ6枚に6mol/L食塩水50mLと濃度が5mol/L、6mol/L、7mol/L、8mol/L、9mol/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。

2-2. 実験 2

シャーレ6枚に6mol/L食塩水50mLと濃度が5mol/L、6mol/L、7mol/L、8mol/L、9mol/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、毎週一度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。

2-3. 実験 3

6mol/L食塩、5mol/L尿素の混合水溶液50mLをシャーレに加えて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試料A、1週間乾燥させた6mol/L食塩水から残った溶液を取り出し、6mol/L食塩、5mol/L尿素の混合水溶液を加えて1週間乾燥させた試料Bをつくった。この試料については乾燥1週間後、2週間後について、写真による結晶の大きさを測定した。できた結晶は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。試料Aには純水を加えて飽和、飽和の10倍の食塩水をつくった。試料Bは飽和の10倍に希釈した。次に、溶液とイオン交換樹脂を入れた遠沈管またはマイクロチューブをつくった。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。試料を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、10倍A、飽和A、10倍Bのウレアーゼ処理ありと10倍Aの遠沈管内のウレアーゼ処理なしとについてアンモニアパックテスト(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。

2-4. 実験 4

サンプル管10本に飽和食塩水として6mol/L食塩水50mLと濃度が2mol/L、5mol/L、10mol/Lとなる量の尿素、1mol/L、2mol/L、3mol/Lとなる量のグリシン、1mol/L、3mol/L、5mol/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。

3. 結果

3-1. 実験1・2

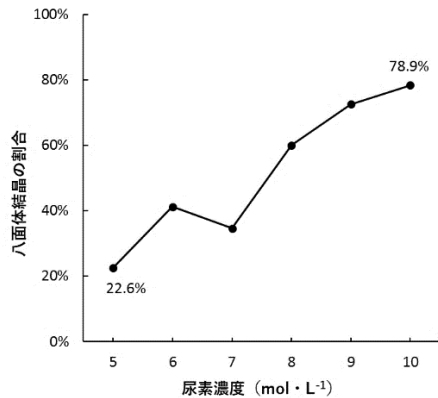


図3 濃度による結晶の外形の変化

食塩結晶の外形について、実験1では図3に示したように、尿素有濃度が高いほど{111}面が多く現れた。実験2では{111}面のみが形成された。

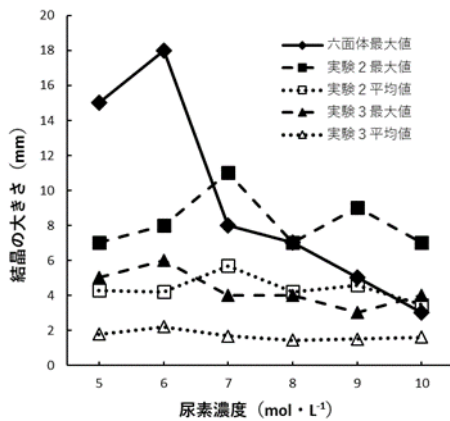


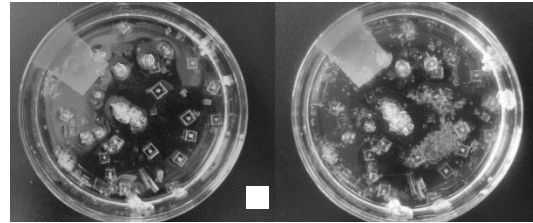
図4 各濃度での結晶の最大値と平均値

食塩結晶の大きさについて、図4に示したように、{100}面をもつ結晶は尿素有濃度が高いほど小さかったのに対して、{111}面をもつ結晶は濃度によらず小さかった。実験2の最大値からは尿素有濃度が6mol/Lのとき大きな結晶が増えているように見えるが、平均値は他との差は大きくないことから、{111}面をもつ結晶の大きさの変化は無視してよい。

3-2. 実験3

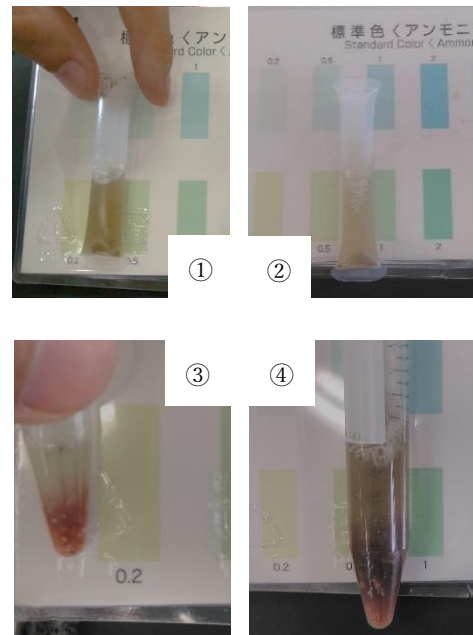
試料Aでは{111}面のみが形成され、大きさは1

～4mm程度であった。試料Bの食塩は、1週間後2週間後で結晶の大きさは5mm程度でほぼ変わらず(図5)、六面体の頂点にあたる部分に{111}面ができていた。また新たに{111}面のみをもつ結晶もできていた。



(左が乾燥1週間後、右が2週間後。図中の正方形は1cm×1cm)

図5 試料Bの結晶の変化



(①は処理なし、②は処理ありの10倍A、③は飽和A、④は10倍B)

図6 パッケージの様子

10倍A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、比色表との比較でNH₄⁺濃度が0.5mg/Lで、結晶中に尿素は物質質量比で1.6×10ppm含まれていたことがわかった。以降同様に計算した。

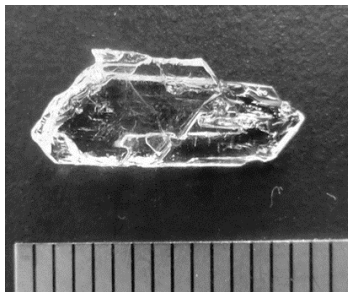
飽和Aの試料は、NH₄⁺濃度が0.2mg/Lで、結晶中の尿素は物質質量比で1.0ppmであった。

10倍Bの試料は、 NH_4^+ 濃度が1.0mg/Lで、結晶中の尿素は物質質量比で $4.5 \times 10\text{ppm}$ であった。

ウレアーゼ処理なしとした試料について、 NH_4^+ は検出されなかった。

3-3. 実験4

尿素について、濃度が2mol/Lのとき{100}面、濃度が5mol/Lのとき{111}面が形成された。{111}面をもつ結晶の結晶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7)、他に結晶は観察されなかった。

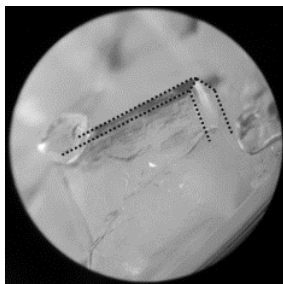


(目盛りは1mm)

図7 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 $132\sim 135^\circ\text{C}$ 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(六面体の各辺に{110}面をもつ結晶)(図8)が形成された。



($\times 40$, 点線は結晶の稜線を示す)

図8 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⁻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立方体、壁面には直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 ₂	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。

4. 考察

4-1. 媒晶剤の作用について

実験1では、尿素の濃度が高くなるほど{111}面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小さくなっているのに対して、{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。また実験3では尿素を加えると{100}面の成長が止まっている。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。

ここで、実験3で{111}面が新たに形成されるとき尿素が多く検出されたことは、{100}面への尿素の吸着を示唆している。よって{111}面は{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。{111}面をもつ結晶に含まれる尿素の量が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、{100}面への尿素的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。榎尾ら(2018)によれば尿素分子とCl⁻の大きさはほとんど同じなので、尿素的酸素原子がもつ非共有電子対または負電荷がCl⁻の代わりにNa⁺に吸着し、新たなNa⁺の吸着を阻害することが考えられる。

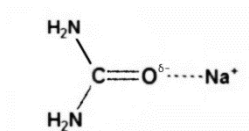


図9 尿素錯体と尿素分子の結晶への吸着

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}面の順に高いため、{100}面が形成されなくなると{110}面、{111}面が形成されると考えられる。よって{111}面を形成するためには{100}面に加えて{110}面への尿素的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}面への尿素的吸着を示す。

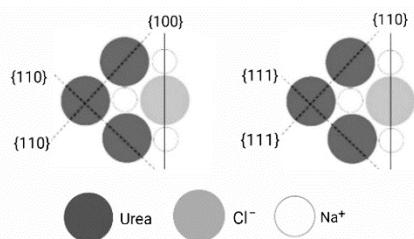


図10 {100}, {110}面への尿素的吸着

{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。

4-2. {111}面に媒晶剤は吸着するか

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

る。

しかし、実験2, 3においては尿素的濃度が変化しても結晶の大きさが変わらない。このことは{111}面の保護または結晶成長の遅れがないこと、すなわち{111}面に尿素的が吸着していないことを示している。

また、{111}面に尿素的が吸着しないことと、媒晶作用を受けた食塩結晶で{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的がほとんど含まれないことが予想される。尿素的が{111}面に吸着しない理由は、{111}面ではイオンが層状に並ぶために尿素的のような電荷の小さな物質より陰イオンのほうがより速く吸着するからだと考えられる。

実験2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のは、実験2において食塩結晶の表面を尿素的が覆っていて小さな結晶を見つけることができなかったためだと考えられる。

4-3. 媒晶剤ごとの作用の違いについて

実験4から、尿素的は{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、各物質の構造を考察すると、ホルムアミドと尿素的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もつ点で類似している(図11)。

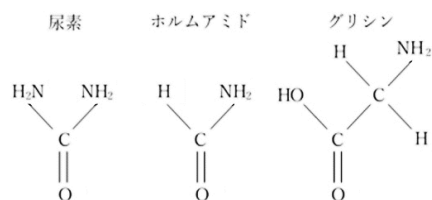


図11 各媒晶剤の構造式

これらのことから、尿素的、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

着できなかったと考えられる。{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行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っ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。

5. まとめと今後の課題

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}面の割合が増加し、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し、イオンの吸着を阻害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、媒晶作用によって八面体になった食塩は固まりにくい食塩としての利用が考えられる。食塩は湿気によって溶解し、隣の結晶とつながることで固まる、これに対して食塩結晶のコーティングや吸湿性をもつ物質の添加などの対策がなされている。今回作製した八面体結晶もその形状のために隙間なく積み重ねられないので、結晶どうしの触れ合う面積が小さくなって架橋が弱まったり、できた隙間によって固まっても容易に割れるようになったりすることが考えられる。さらに添加物を加えた場合と異なり99.998wt%という高純度になるので、食品用のほか実験用としての使用も考えられる。

6. 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、授業中指導して下さった本校の井上藍先生、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。

7. 引用文献

- 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
- 山田保, 1971, 媒晶剤, 化学工学, 35, 9, 22
- 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
- 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

スライドバーの素材の違いによる音色の変化

土岐孝生

要旨

ギター演奏法の一つであるボトルネック奏法に使う、スライドバーの素材を変えるとギターの音色が変わる。本稿では、音色が変わる原理を解明することを目的とした。スライドバーを使わずに弾いた音、ガラス、アクリルのスライドバーを使い弾いた音の周波数特性、エンベロープを比較した。その結果、周波数特性、エンベロープはスライドバーの有無、素材により異なることが分かった。また、スライドバーを使わず指で押さえた時、減衰が小さいことが分かった。

1. 緒言

ギター演奏法に、弦を指で押さえ音程をとるのではなく、スライドバーと呼ばれる筒を指にはめ、弦の上を滑らせるボトルネック奏法と呼ばれるものがある。指で押さえるとき弦の固定位置はギターのフレットに(図 1.a)、スライドバーで押さえるときはスライドバーになっている(図 1.b)。この奏法ではスライドバーの素材により、音色が変わることが経験的に知られている。本研究では、周波数特性、波形のエンベロープ比較し、音色の違いを調べ、音色の違いを生む原理を明らかにすることを目的とする。

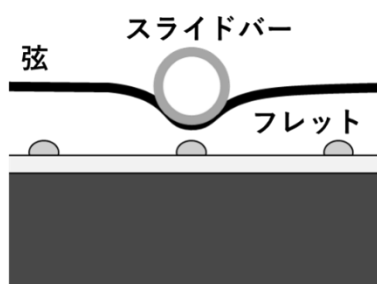


図 1.a スライドバーでの弦固定

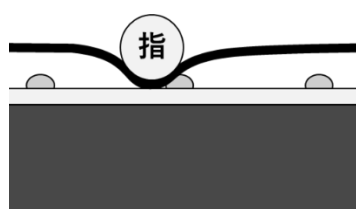


図 1.b 指での弦固定

2. 実験

本研究では、スライドバーを使ったときとスライドバーを使わず指で押さえたときのギターの音を録音し、そのデータの周波数特性、波形のエンベロープを比較した。

2-1. 実験装置

実験に用いたものを表 1 に示す。

表 1 実験に用いたもの

アコースティックギター (Stafford&Co SE500)
アコースティックギター弦 1 弦 (D'Addario Phosphor Bronze Wound EJ15 0.010)
スマートフォン (富士通 arrows M03)
スライドバー 試験管 (以下ガラスと記載)
スライドバー アクリルパイプ (以下アクリルと記載)

2-2. 実験方法

スライドバーを弦にあて、チューナーを用いて正しい音程をとった。次に弦を弾き、スマートフォ

ンで音を録音した。音は減衰し、十分聞こえなくなるまで録音した。録音する音は1弦の1~12フレットの音の高さとした。

スライドバーは、スタンドなどを用いて固定すると、ノイズが生じやすく実験が困難であったため、手で押さえ固定した。このときスライドバーを弦に押し付ける力が弱いとノイズが生じ、力が強く、フレットが弦の固定位置となると、指で押さえるのと変わらない。ノイズが生じず、スライドバーが弦の固定位置となる力で押さえた。

弦の弾き方、弾く位置によって音色が変わるので、サウンドホールの中心付近(図2)で、指の腹で水平に弾くよう統一した。



図 2 サウンドホール

2-2-1. 周波数特性

弦をはじいた直後から 0~93 (ms)の音をフーリエ変換し、周波数特性を調べた。

フーリエ変換し得られたデータの、基本振動の音の大きさ(Pa)を100とし、2倍振動、3倍振動の音の大きさを比較した。解析には、音声解析ソフト“WaveSpectra”を用いた。

2-2-2. エンベロープ

波形の振幅の時間変化(エンベロープ)を調べた。録音した wav ファイルを csv ファイルに変換し、表計算ソフト Excel を用いてグラフを作成した。サンプリング周波数は 44100(Hz)とした。また、得られたデータは最大の音量(Pa)を 100 として正規化を行った。

3. 結果

3-1. 周波数特性

アクリルの結果を図 3.a, ガラスの結果を図 3.b, スライドバーを使わず指で押さえた結果を図 3.c に示す。横軸は音の高さ(フレット)で、縦軸は基本振動の大きさを 100 とした音の大きさの比である。各倍音の大きさの比は音の高さに依存しないと予想したが、音の高さにより異なった。また、スライドバーの有無、素材の違いでも各倍音の大きさの比は異なった。

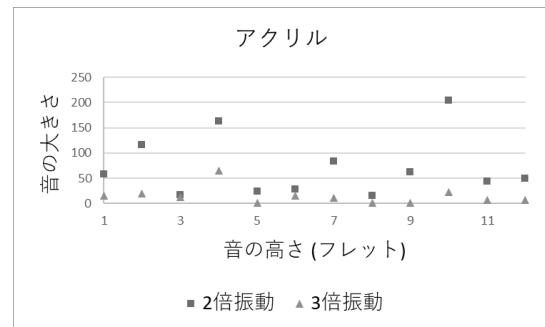


図 3.a アクリル 倍音の大きさ

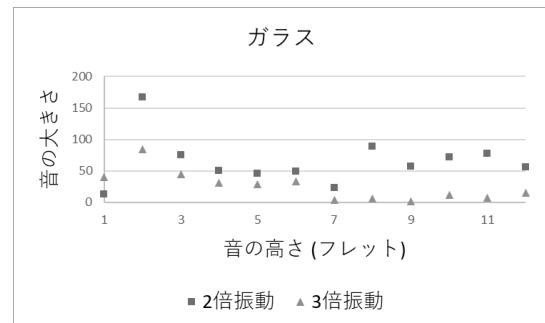


図 3.b ガラス 倍音の大きさ

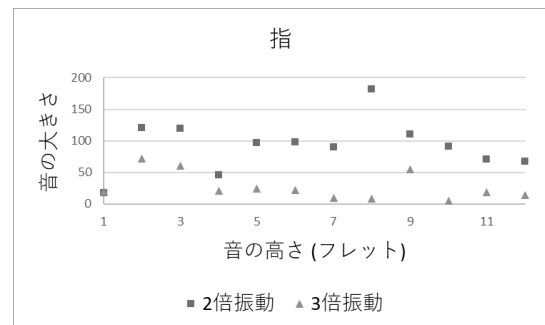


図 3.c 指 倍音の大きさ

3-2. エンベロープ

得られた結果のうちの一つを図 4.a に示す。横軸は時間(s), 縦軸は振幅となっている。

エンベロープは音の高さに依存しないと予想したが、音の高さにより概形が異なった。また、スライドバーの有無、素材の違いにより概形が異なった。

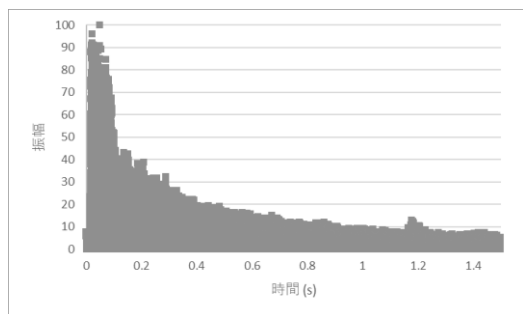


図 4.a エンベロープ

アクリルのスライドバーを用いた時、1~12 フレットのデータ 12 個のうち 4 つのデータに、弾いた直後 2 回振幅が大きくなる波形が見られた(図 4.b)。この波形は他の素材では見られなかった。

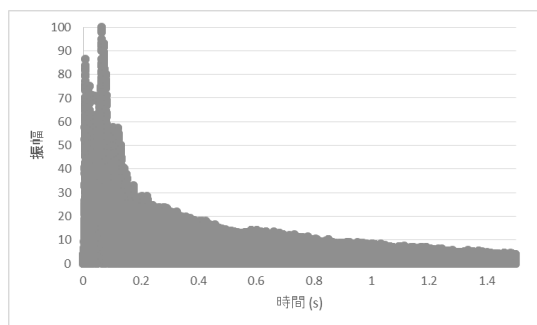


図 4.b アクリル エンベロープ

次に ADSR エンベロープを比較した。楽器の音は、弾いた直後大きな音量に急激に変化し(attack), 大きな音になったら減衰し(decay), その後長く維持(sustain)した後、再び減衰する(release)という 4 つの段階を経た構造として大雑把に分類され、この変位を 4 つの直線で近似したものが ADSR エンベロープである。図 5 は図 4.a を ADSR エンベロープ近似したものである。decay, sustain それぞれの段階の開始から終了までの時間を図 6.a, 図 6.b にまとめた。図 6.a, 図 6.b の横軸は音の高さ(フレット), 縦軸は時間

(s)となっている。また、表 1 にアクリル、ガラス、スライドバーを使わず指で押さえたときの decay, sustain の平均時間(s)を示す。attack は時間がほぼ 0 に近く、また release は時間が長く、データがとりきれていなかったため decay, sustain のみを比較した。また、直線での近似、時間の読みとりは目視で行った。

表 2 より、decay の段階の時間の平均、sustain の段階の時間の平均は、スライドバーを使うより使わないほうが長かった。

図 6.b より、指で押さえたとき、5, 11 フレットで decay の段階の時間が大きくなっている。図 6.a より、指で押さえたとき、5, 11 フレットで sustain にはほとんど変化が見られなかった。また、図 3.c より 5, 11 フレットで周波数特性にはほとんど変化が見られなかった。

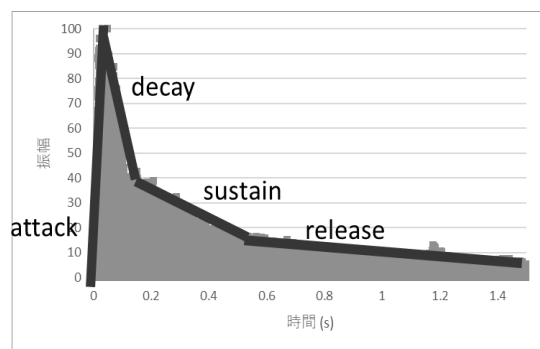


図 5 ADSR エンベロープ

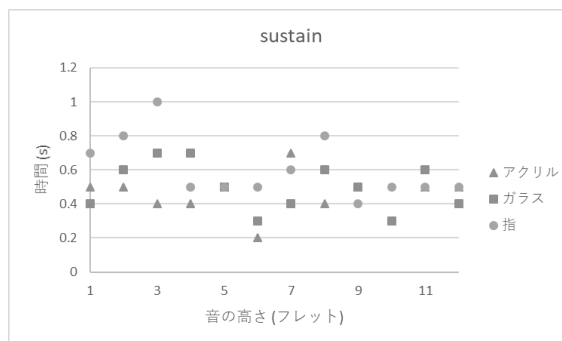


図 6.a sustain 時間

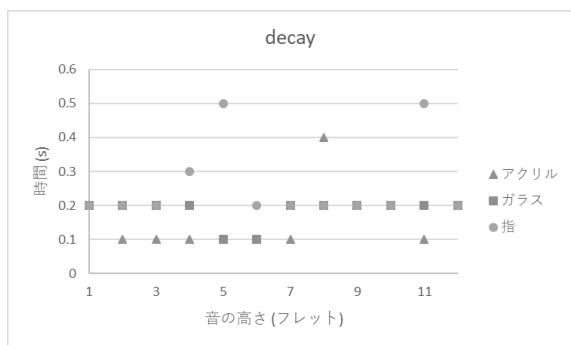


図 6.b decay 時間

表 2 decay, sustain 平均時間

	Decay 平均時間(s)	Sustain 平均時間(s)
アクリル	0.16	0.45
ガラス	0.18	0.50
指	0.26	0.61

4. 考察

周波数特性が音の高さにより変わるのは、弦を弾く位置が相対的に変わっているためだと考えられる。本稿の実験では、弦を弾く位置はサウンドホールを中心付近で統一されており、高フレットになればなるほど、弾く位置が基本振動の節の位置から腹の位置にずれる。また、同じ音の高さであっても、スライドバーの有無や素材で周波数特性が変わるのは、弦の固定の程度、減衰の程度などの固定条件が異なるためであると考えられる。

指で押さえたとき、5, 11 フレットで decay の段階の時間が大きくなっているが周波数特性や sustain にはほとんど変化が見られなかったことより周波数特性は decay の段階の時間に依存しないと考えられる。一方、指、ガラスで押さえた時、音の高さに対する sustain の段階の時間は音の高さに対する倍音の増減と増減の位置が一致する。また、アクリルは増減が一致しないが、周期的に振動するという点では共通点があるため、倍音の大きさと sustain の段階の時間には関係がある

と考えられる。

指で押さえた時のほうがスライドバーを使ったときより decay, sustain の段階が長く減衰が小さいため、音に伸びがあると考えられる。

5. 結言

周波数特性、エンベロープは音の高さ、スライドバーの有無、素材により異なることが分かった。周波数特性が音の高さにより異なるのは相対的に弾く位置が変わるためであると考えられる。倍音の大きさと sustain の段階の時間には関係があると考えられる。スライドバーを使わず指で押さえた時、sustain, decay の段階の時間が長く減衰が小さいことが分かった。

6. 参考文献

伊藤克亘, 花泉弘, 小泉悠馬, 2018, python で学ぶ実践画像・音声処理入門, コロナ社, 142-144