

9 6 1 3 土器製塩法および食塩結晶成長に関する基礎的研究と教材化への試み

助成研究者：山本 勝博(大阪府教育センター)

共同研究者：利安 義雄(大阪府教育センター)

当教育センターでは塩を通じて、人間と自然との関わり、環境への影響などの教材化のための調査研究を行ってきた。それらの中に土器製塩法の研究や食塩の結晶成長の教材化への試みがある。古墳時代の頃と見られる粗末な土器片の遺跡が全国的に多く分布しており、謎であったが近年これらが製塩の過程で消費された煮沸土器であることが解明された。このように古代人の土器製塩法は考古学者によって注目されているが、未知の部分も多く、基礎的な教材化はあまりすすんでいない。そこで我々は土器を作るところから、再現実験を試みた。生地に用いた粘土は身近にある粘土(平成3年に大阪市内南部に位置する教育センター増築時に掘り出された粘土)を使用した。手捏(てすぐね)法によって底のものがったタイプに成形し、自然乾燥後大きな鉄板の上にレンガを積み上げて薪と落ち葉の野焼きによって焼成した。その後、直ちにオキ火を利用して、すでにある程度濃縮したかん水を煮詰めて食塩結晶を得た。

一方、蒸発による食塩の結晶成長に鉛イオンがどの程度含まれると、どのような影響を与えるかを調べた。さらに、析出した食塩中に含まれる鉛の量を簡単な化学分析により求めた。その結果、鉛を全く含まない溶液からの食塩の析出量が最も多く、結晶の大きさも5～6mm角程度のもが多く最も大きなものが得られた。以下鉛の濃度が濃くなるにつれて、得られた結晶量が少なく、大きさも0.1～1.0mm角と小さくなった。しかし、鉛が存在するとすべて結晶は透明になった。これらは鉛イオンによる準安定な過飽和領域の広がりによるものと考えられるが、食塩水中に鉛板や鉛ガラスを浸漬しただけでも、効果があり一定の鉛イオンの溶出が推定される。

析出した食塩水中に含まれる鉛の量では、飽和食塩水中の鉛イオン濃度が対モル比で、 10^{-4} 以上であると析出する食塩の結晶を透明にする効果があった。ただし、 10^{-4} 前後であると結晶平面が凹凸のある結晶になりやすく、 10^{-3} 程度になると表面の荒れ方も少なく透明度もよい。 10^{-5} 前後になると小結晶が析出しやすく、透明度も悪くなる。実験方法はクロム酸カリウム滴定法とEDTA滴定法で行い、バラツキはあるが析出した食塩1.00g中に約1mgの鉛が含まれていた。その他鉛イオンの存在下での食塩の溶解度の変化なども調べた。

教材化への試みとして、学校において、大きな食塩結晶を簡単に作れる方法の開発と得られた食塩結晶の利用の開発として、結晶のへき開を行ったり、赤外吸収スペクトル用の食塩板ガラスの製作を行った。このとき、食塩結晶に含まれる水分は微量に存在するものの痕跡程度であるので、実用しても問題のないことを確認した。

9613 土器製塩法および食塩結晶成長に関する基礎的研究と教材化への試み

助成研究者：山本 勝博(大阪府教育センター)

共同研究者：利安 義雄(大阪府教育センター)

1. 研究目的

学校教育において食塩が大きく取り上げられるのは、小学校理科の溶解・溶液の單元における素材としてである。そこでは、結晶を溶かしたり析出させたりする実験を通じて、溶ける現象にまつわる自然科学的概念を学んでいく。その導入段階では、塩はなぜ辛いのか、どこから採れるのか、日本では海から採っていたがその方法について昔から現代に至るまでどのように変遷してきたか、身の回りのどのような所で利用されているかなどが話される。その内容は、歴史・地理、保健、技術家庭、美術工芸まで、幅広く関わってくる。塩をメインテーマとした総合的な学習が可能になる。ここでは塩作りの歴史の変遷に沿った展開をする場合の基礎的な教材と、発展としてのきれいな単結晶成長とその利用に関する教材の開発をめざしている。今回は、古代製塩法の土器で海水を煮詰めて塩を取る方法の再現を教材化するための基礎研究と結晶成長において溶液中に微量共存すると透明な結晶を析出させる効果のある鉛イオンの影響について調べた。

最も原始的な製塩法は、焼いた海草の灰(灰塩)そのものを利用したといわれている。さらに発展して、干した海草に付着した塩分を海水で洗い出しかん水(濃い塩水)を採り、土器で煮詰めたと考えられている。考古学において少し以前は古墳時代の頃と見られる得体の知れない粗末な土器片の遺跡が全国的に多く分布していることが、謎となっていた。この20～30年の間にこれらが製塩の煎ごう過程で消費された煮沸土器であるが解明された。土器は旧海岸線近くにあり、模様がほとんどなく薄っぺらで、内面は丁寧に平滑に仕上げられている。すべて二次的に加熱を受けており、外面内面とも剥離した破片が多い。形状は、海辺の砂浜で作業が行われたと思われる底のどがったタイプと炉床の上で行われたと思われる椀状のものがある。

我々は土器を作るところから、再現実験を試みた。素地に用いた粘土は身近にある粘土(水田の粘土や工事現場から掘り出した粘土：大阪地区では大阪層群の粘土と考えられる)を使用した。手捏(てすぐね)法によって底のどがったタイプの形に成形し、自然乾燥した。十分に乾燥した後、大きな鉄板の上にレンガを積み上げて薪と落ち葉の野焼きによって焼成した。焼成後、直ちにオキ火を利用して、海水をすでにある程度濃縮したかん水を煮詰めて食塩の結晶を得た。

一方、結晶成長における溶液中に共存する微量イオンの効果として鉛イオンの影響について調べた。本来、食塩は次のようないくつかの性質を持っているため、水溶液から大き

くてきれいな結晶を作ることが難しい。第一は、食塩の温度変化による溶解度の変化が小さいため、冷却法によって短時間に大きな結晶を得ることが難しい。第二は、本来水溶液からの結晶の析出は飽和溶液よりもわずかに過飽和になった状態で始まるが、その過飽和領域が食塩水では狭くて不安定なため、ちょっとした振動や衝撃および不純物の混入により、種結晶への成長だけでなく周辺にも微結晶が析出しやすくなる。さらに食塩は水和水を持たない結晶構造であるため、あまり結晶化速度が速すぎると、水溶液を結晶内に取り込んで、白濁しやすくなる。

これらの問題点を解消するために、結晶の形態および透明度に影響を与える微量の異種イオンを溶液中に共存させる方法が知られている^{1),2)}。例えば、 Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} 等があると、透明な結晶になりやすく、 Ca^{2+} , Mg^{2+} 等では不透明になりやすい。前者については媒晶作用として知られ、特殊塩の製造等にも利用されている。従来の研究でも、媒晶効果についてどの程度の濃度の媒晶イオンが存在すると効果的であるか調べられてきた。

そこで、食塩水に微量の鉛イオンが存在すると、準安定な過飽和領域の拡大および臨海成長速度（それ以上の晶出速度だと結晶が不透明〔骸晶〕に成長する）の限界の拡大により、透明な食塩結晶が得られやすくなることが知られている（これらの結晶形の主なものを図1に示す）³⁾。

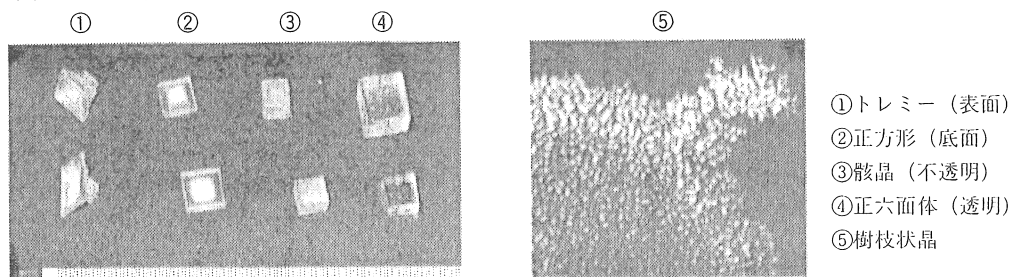


図1 各種形状食塩

今回はさらに発展させて、結晶化した食塩にどの程度鉛イオンが取り込まれるのかを調べた。また、実際に食塩の結晶を析出させた場合の種々の形態について調べ、その最適条件から大きな食塩を得る方法および、結晶のへき開の性質や大きな透明食塩を利用した光学材料の可能性も検討した。

2. 研究方法

2.1 土器の製作

素地 素地に使用した粘土は、教育センター増築時（平成3年頃：大阪市内南部）の基礎工事の際掘り出された粘土を使用した。本来の素焼土器製作では、不純物を取り除くために採取した粘土を細粉化し、水簸（すいひ）によって良質の粘土を得る。今回は見た目にもきめ細かい粘土であったのでそのまま使用した。

成形 サイズが小型の容器の場合（縁口径10cm前後）や碗型の場合は手捏（てすぐね）

法がよい。少し大きくなると粘土紐を上下に重ね合わせながら成形する粘土紐積み上げ法がよい(図2)。煮沸するので、半乾きの段階で内壁を貝殻かスプーンで擦って平坦・平滑に整える。

乾燥 日陰に置いて数日かけて乾燥する。縁口部が特にひび割れしやすいので、厚くしたり底の方から乾燥するように工夫する。

焼成 図3のように120×120cm程の鉄板の上にレンガブロックを積み上げて炉を作り薪、落ち葉、おがくずで自然乾燥した土器に10個程を焼いた。乾燥を完全にするため、最初は土器を炉の周辺に配置した。乾燥が進んでから火の中へ入れ焼成した。

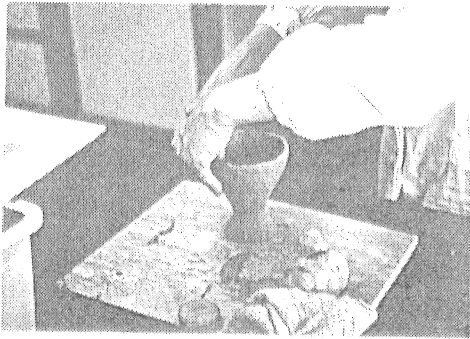


図2 土器の成形



図3 土器の焼成

2.2 かん水の濃縮

焼成できた土器で引き続き、かん水を濃縮する操作を行った。土器の大きさは内径10cm前後、深さも10数cm程度のもの4個程製作した。燃料は、土器を焼成したときのオキ火を利用した。今回はオキ火で2時間程度濃縮操作を行った(図4)。かん水は、海水をあらかじめ3分の1程度にガスコンロで濃縮したものを使用した。適宜、長い柄杓でかん水を補充する。

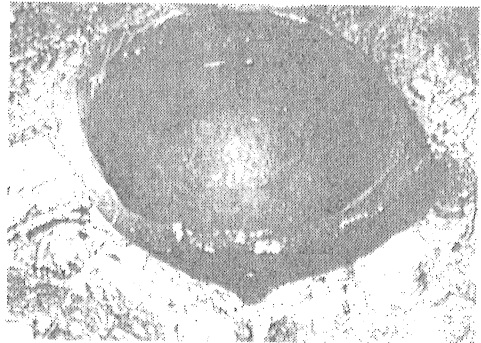


図4 かん水の濃縮

2.3 蒸発による食塩結晶の析出

食塩中に鉛イオンが存在すると、媒晶作用により、臨界成長速度が大きくなり、鉛イオンが存在しない場合に比べ透明な食塩の結晶が成長しやすい。鉛イオンがどの程度含まれるかによって結晶成長にどのように影響を与えるかを調べた。

(1) 溶液の調整

試薬特級の塩化ナトリウムを蒸留水に溶かして、飽和溶液を作った。この溶液の150ml

をとり、酢酸鉛、鉛板、鉛ガラスなどを加えた。これらの溶液を加温溶解し、ろ過した。

(2) 溶液の蒸発

プラスチック容器(12cm × 8.5cm × 3.5cm)に試料の飽和溶液 150ml を入れ、室温で自然蒸発により結晶を析出させた。そのとき試料溶液は以下のものを用意し、(A)は12日間、(B)は24日間自然蒸発させた。

- | | |
|---|---|
| (A) ① 酢酸鉛 0.057g (1.0×10^3 mol/l) | (B) ⑨ 酢酸鉛 0.034g (6.0×10^4 mol/l) |
| ② 酢酸鉛 0.17g (3.0×10^3 mol/l) | ⑩ 酢酸鉛 0.017g (3.0×10^4 mol/l) |
| ③ 酢酸鉛 0.34g (6.0×10^3 mol/l) | ⑪ 酢酸鉛 0.0057g (1.0×10^4 mol/l) |
| ④ 酢酸鉛 0.57g (1.0×10^2 mol/l) | ⑫ 鉛ガラス 7.79g(棒状) |
| ⑤ 酢酸鉛 1.71g (3.0×10^2 mol/l) | ⑬ 鉛板 10.48g |
| ⑥ 鉛板 12.0g | ⑭ 鉛板 3.31g |
| ⑦ 鉛ガラス 5.65g(網目の開き 1.0 ~ 2.0mm) | ⑮ 鉛板 0.99g |
| ⑧ 鉛なし | ⑯ 鉛なし |

溶液の蒸発中に容器にほこりが入らないように、容器の上 10cm の高さで厚紙で覆った。

2.4 析出した食塩中に含まれる鉛の量

鉛イオンの微量分析は、一般に比色分析が用いられ、複雑な前処理と吸光度計のような機器が必要になる。ここでは、精度は少し落ちるがどこの学校でも簡単に行える二種の滴定法によって調べた。

[測定原理]

一つは鉛イオンとクロム酸イオンが反応してできるクロム酸鉛が難溶性であることを利用したものである。クロム酸の溶解度積は $K_{sp}=[Pb^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}]=[mol \cdot dm^{-3}]^2$ と非常に小さく、微量の鉛イオンを含む溶液に、一定希釈した K_2CrO_4 溶液を滴下して沈殿が生じた所を終点とした。

他方は鉛イオンが EDTA (エチレンジアミン四酢酸) と安定な黄色錯体を形成する。鉛イオンを含む溶液に金属指示薬のキシレノールオレンジ (XO) を加え、EDTA 溶液を使って滴定する。試料とした食塩は、溶液中の鉛イオンの濃度をいろいろ変えて得られたものを利用した。

(1) クロム酸鉛の溶解度積による鉛の定量

鉛イオンを含む溶液から析出した食塩 1.00g をはかりとり、10.0cm³ の水に溶解する。これを 50cm³ 三角フラスコに入れ、ビュレットから $3.0 \times 10^{-4} mol \cdot dm^{-3} K_2CrO_4$ 溶液を滴下し、沈殿が生じたところを終点とし、鉛の量を計算する。

(2) EDTA による鉛の定量

(1)と同じように食塩 1.00g を水 10cm³ に溶かす。この溶液を pH=4 でキシレノールオレンジ(XO)を加え、 $1.0 \times 10^{-2} mol \cdot dm^{-3}$ の EDTA 溶液で滴定する。溶液が橙色から黄色に変わったところを終点とし、鉛の量を計算する。

2.5 鉛イオン存在下での食塩の溶解度の変化

鉛イオンが存在すると、食塩の溶解度が変化するかどうかを調べるために、鉛イオンを含む90%食塩水、95%食塩水の密度を、密度計で測定した。

3. 結果と考察

3.1 土器の製作

素地 今回使用した素地は、非常にきめ細かく粘りけもあって、成形しやすかった。色は、2 匁の鉄を含む薄青色をしていたが、焼成すると3 匁の鉄の赤っぽいレンガ色になった。教材化する際、使用粘土は前処理（すいひ）をしないで、自然界から得られたままの方がよいであろう。縄文・弥生土器も、それぞれの地域の粘土をそのまま使ったと思われる。粘土の確保は、身近に粘土が得られる機会があれば、厚手のポリ袋に入れ、段ボールに入れて保存しておくとう便利である。粘土層のない地区では市販の陶芸用の粘土を利用するとよい。

成形 うわ薬を使わない素焼き土器の製作なので、子供達の発想による自由な形状の容器を成形させるとよい。美術工芸の教材の一環になる。

乾燥 乾燥については、電気乾燥機等を使えば完全である。

焼成 2、3の土器は、局部加熱のためか、粘土層内にまだ水分が気泡が残っていたために割れてしまった。この過程を一番慎重に行う必要がある。焼成中の温度を熱電対でチェックすると600～800℃程度であった。焼成の際、水を入れても型くずれしない土器を作るための最低焼成温度は、500～600℃位と思われる。

3.2 かん水の濃縮

水を蒸発させるだけであるので、オキ火が一番適当であった。新しい薪等を使用すると木片などが容器内に入りやすく、火力の調整もしにくい。火力が強すぎるとかん水が一気に沸騰して吹きこぼれてしまう。焼成とかん水の濃縮過程を別々に行う場合は、市販の木炭などを利用してよい。また、溶液は容器全体の半分くらいにとどめて煮詰める方が突沸しなくてよい。加熱が弱すぎると、溶液が器壁まで滲んで、再加熱の際には容器が剥離したり割れたりしやすくなる。また、一度使用した土器の再利用はできない。

3.3 蒸発による食塩結晶の析出

(A)、(B)それぞれを自然蒸発した結果、鉛イオンや鉛板、鉛ガラスが存在すると、得られる結晶の量や大きさに変化が認められた。(A)の結果を表1に示すが、鉛を全く含まない溶液から得られる結晶量が最も多く、結晶の大きさも5～6mm角程度のものが多く最も大きなものが得られた。以下鉛の濃度が濃くなるにつれて、得られた結晶量が少なく、大きさも最も小さなものが0.7～1.0mm角と小さくなっていった。一方、鉛が存在すると、すべて結晶は透明になった。ただし、(B)の場合のように、鉛イオン濃度が極端に薄いものについて、結晶の大きさには差がでなかった。

次に、(A)、(B)グループごとに、水の蒸発量を数日ごとに重量変化により求め、それぞれ鉛イオンを含まない④、⑥の蒸発量を基準にして、鉛を含む溶液の蒸発量変化を図5、図6に示した。いずれの場合も鉛イオンや鉛板、鉛ガラスを含む溶液の蒸発量は、鉛を全く含まない溶液の蒸発量よりも少ない。また、鉛イオンや鉛板を多く使用した方が蒸発量が少ないことも分かった。鉛イオンによる準安定な過飽和領域の広がりによるものと考えられるが食塩水中に、鉛板、鉛ガラスを浸漬しただけの場合でも、一定の鉛イオンの溶出が推定される。

表1. 析出した食塩の量(g)と大きさ(mm)

	食塩の量(g)	大きさ(mm)
①	10.78	—
②	11.35	3 ~ 4
③	9.51	2 ~ 3
④	9.68	1.5 ~ 2
⑤	8.66	0.7 ~ 1
⑥	—	1.5 ~ 2
⑦	11.41	3 ~ 4
⑧	13.66	5 ~ 6

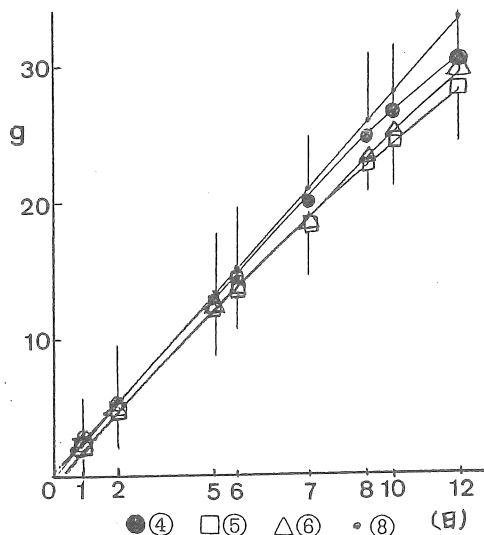


図5 試薬特級塩での水の蒸発量の経時変化 (A)

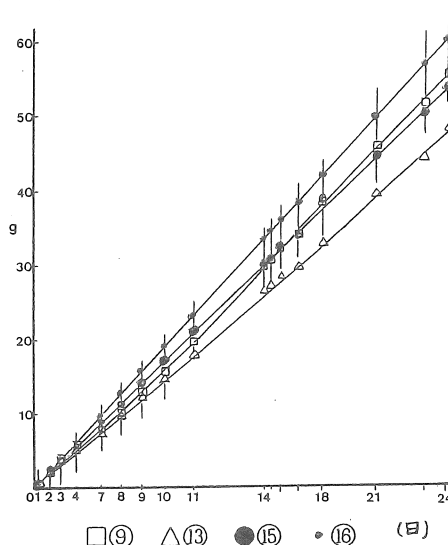


図6 試薬特級塩での水の蒸発量の経時変化 (B)

3.4 析出した食塩中に含まれる鉛の量

飽和食塩水中の鉛イオンの濃度が対モル比で、 10^{-4} 以上であると、析出する食塩の結晶を透明にする効果があった。ただし、 10^{-4} 前後であると結晶平面が凹凸のある結晶になりやすい。 10^{-3} 程度になると、表面の荒れ方も少なく透明度もよい。 10^{-5} 前後になると小結晶が析出しやすく、透明度も悪くなる。

Pb/Na モル比 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 程度で析出した食塩 1.00g 中に含まれる鉛イオンを滴定で調べた結果は、クロム酸カリウム滴定法では表2のようになった。

EDTA 滴定の結果は表3に示すが、極く微量の鉛であるので、バラツキがあるが全体と

して、(2)クロム酸鉛の溶解度積による鉛の鉛の定量と同じ結果になった。この結果をみると、各種濃度の鉛イオンや鉛板、鉛ガラスのいずれの場合もほぼ一定の鉛が含有されていることが分かった。析出した食塩 1.00g 中に約 1mg の鉛が含まれている。そして、Pb/Na モル比をみると、約 $2 \sim 3 \times 10^{-4}$ 程度となっており、Na 粒子 $4 \sim 5 \times 10^3$ に対して Pb 粒子が 1 個の割合となっている。

対モル比 (Pb/Na)

- ① 酢酸鉛 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 2.2×10^{-4}
- ② 酢酸鉛 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 6.6×10^{-4}
- ③ 酢酸鉛 $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 1.3×10^{-3}
- ④ 酢酸鉛 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 2.2×10^{-3}
- ⑤ 酢酸鉛 $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 6.7×10^{-3}
- ⑥ 鉛板 12.0g を使用
- ⑦ 鉛ガラス 5.65g (網目の開き 1 ~ 2mm)
- ⑧ 鉛なし

表2 クロム酸鉛の溶解度積より求めた食塩中に含まれる鉛の量(g)

	食塩 1.00g 中に含まれる鉛量(g)	対モル比 (Pb/Na)
①	8.90×10^{-4}	2.5×10^{-4}
②	1.12×10^{-3}	3.2×10^{-4}
③	1.14×10^{-3}	3.2×10^{-4}
④	1.14×10^{-3}	3.2×10^{-4}
⑤	1.16×10^{-3}	3.3×10^{-4}
⑥	9.87×10^{-4}	2.8×10^{-4}
⑦	7.73×10^{-4}	1.8×10^{-4}
⑧	0	—

表3 EDTA による鉛の定量 (XO 法)

	食塩 1.00g 中に含まれる鉛量(g)	対モル比 (Pb/Na)
①	9.5×10^{-4}	2.7×10^{-4}
③	7.2×10^{-4}	2.0×10^{-4}
④	7.2×10^{-4}	2.0×10^{-4}
⑤	1.4×10^{-4}	4.0×10^{-5}
⑧	0	—

3.5 鉛イオン存在下での食塩の溶解度の変化

図7のように、いずれの溶液も、食塩濃度に対してきれいな比例関係になる。ところが、飽和食塩濃度では、鉛イオンを含む溶液の密度は、鉛イオンを含まない飽和食塩水に比べ、いずれも大きくなる。このことから、鉛イオンが存在すると、飽和食塩濃度が大きくなるのが分かり、これは食塩の溶解度が増加するためと考えられる。この量を見積もるため、それぞれの溶解度曲線を延長し、大きくなった密度に対応した食塩濃度を求めた。次に、鉛イオンを含まない飽和食塩水との差から溶解度の増加量を求め、それを表4および図8にまとめた。

図8より食塩の溶解度の増加量と鉛イオン濃度とは比例関係にある。そのモル比関係は鉛イオン1モルに対して、食塩2モルの量比関係である。一般に鉛イオンの濃度が希薄な

場合については、濃厚な塩化物イオン溶液中で、次のような平衡が成立して、錯イオンが形成されることが知られている⁴⁾。 $Pb^{2+} + 4 Cl^{-} = PbCl_4^{2-}$ 食塩水中での式で示すと次のようになる。 $PbCl_2 + 2 NaCl = PbCl_4^{2-} + 2 Na^{+}$

鉛イオンと食塩の量比は、1 : 2である。この実験の結果も、この事実に対応している。

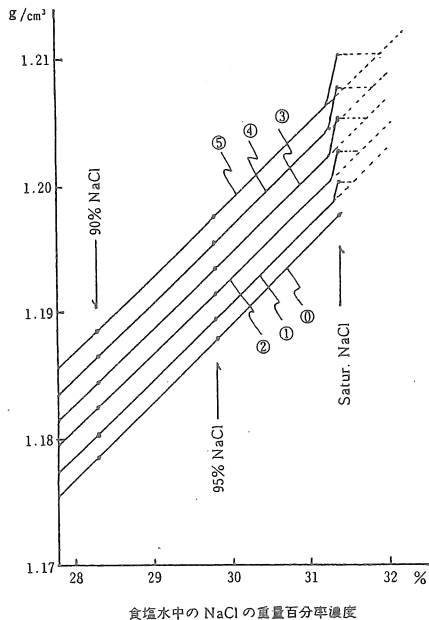


図7 飽和食塩水濃度付近における鉛イオンによる密度の変化

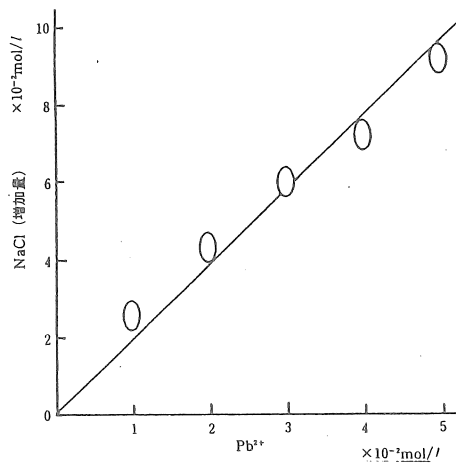


図8 鉛イオン濃度と食塩の溶解度の増加

表4 鉛イオンによる食塩の溶解度の増加

鉛イオン濃度	飽和食塩濃度	溶解度の増加量	溶解度の増加量
① 0 mol/l	31.40%	—	—
② 1 × 10 ⁻²	31.55	0.15%	2.6 × 10 ⁻² mol/l
③ 2 × 10 ⁻²	31.65	0.25	4.3 × 10 ⁻²
④ 3 × 10 ⁻²	31.75	0.35	6.0 × 10 ⁻²
⑤ 4 × 10 ⁻²	31.82	0.42	7.2 × 10 ⁻²
⑥ 5 × 10 ⁻²	31.94	0.54	9.2 × 10 ⁻²

4. 教材化への試み

4.1 蒸発法による透明食塩の作り方

(1) 溶液の調整

① 確実な飽和溶液の作り方として、結晶を過剰に入れて、室温よりも 10℃ほど高い温度での飽和溶液をつくる。溶けきらない結晶が残っているところへ、さらに小さじ一杯ぐら

いの細かい結晶を追加し、攪拌しながら室温まで放冷する。

② 大きな容器に飽和溶液と過剰な結晶を入れて保存しておけば、いつでも飽和溶液を使える。もし、溶液が減った場合には、水を少し追加して容器をよく揺さぶり、一昼夜ぐらい放置するとよい。

上記の①や②の方法で飽和溶液を作り、シャーレかバットのような広く浅い容器に、15mm 位に溶液を入れる。ほこりが入らないように大きな紙で覆いをするが、溶液を蒸発させるので、ガラス板のような気密なふたはしない⁹⁾。

(2) 種結晶および結晶成長

① 数日間放置しておくると小さな正方形の結晶が底に析出してくる。

② 一週間ほどして結晶同士が互いにつきそうになったら、きれいな正方形の結晶だけ取り出す。溶液 500ml から $4 \times 4 \times 2$ mm ぐらいの結晶が 100 個前後得られる。

③ 次に、容器に新しい飽和溶液を入れ、取り出した正方形の結晶を少し、水洗してから、横向きに背が高くなるように容器の底に並べる。

④ 容器に紙のふたをし、10 日前後放置する。

途中で微結晶が出てきたら、飽和溶液を取り換え結晶を並べ直す。その際結晶の置き方は、成長速度が上下に小さく、左右に大きいことを考慮して、全体として立方体になるように並べる。

⑤ 一ヶ月前後で一辺が 10mm ほどの立方体の結晶がたくさん得られる。

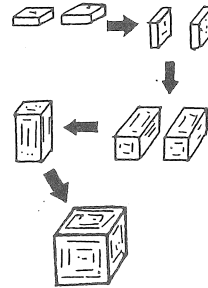


図9 食塩の結晶成長

4.2 結晶の性質（へき開）等

図 10 のように、得られた大きな食塩の結晶の面に平行にナイフの刃をあてがい、金槌のようなもので、軽く叩いてみる。わずかな力で食塩の結晶が図 11 のように割れる。割れた面はへき開として知られており、すべすべしている。この面の重なる方向にイオン粒子の引っ張り合う力が弱くなっている。身近な結晶では、氷砂糖でも行うことができる。へき開を利用して得られた結晶を種結晶に利用してもよい。

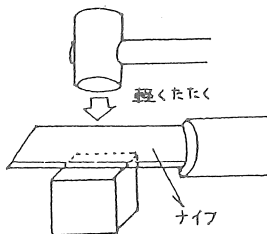


図10 食塩結晶のへき開面でのカット

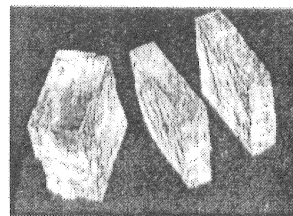


図11 カットした食塩結晶

4.3 食塩結晶中の水分

へき開で、薄くスライスした結晶を、目の細かいサンドペーパーで磨き、最後にフェル

ト布上で丁寧に磨くと、透明な食塩の板ガラスが得られる。食塩は赤外線のある波長範囲では吸収がなく、赤外線用光学材料としてよく利用されてきた（セル、プリズム等）。今回得られた食塩の板ガラスを赤外分光光度計で調べると、わずかに水の吸収がある（図12に赤外分光スペクトルを示す）。溶液から結晶化中に取り込んだものと考えられるが、痕跡程度である。対照側と試料側に同じ食塩の板ガラスをセッティングすると、100%のベースラインの安定性が保たれているので、この食塩板ガラスを使って、赤外分光光度計の試料セルに利用できる。

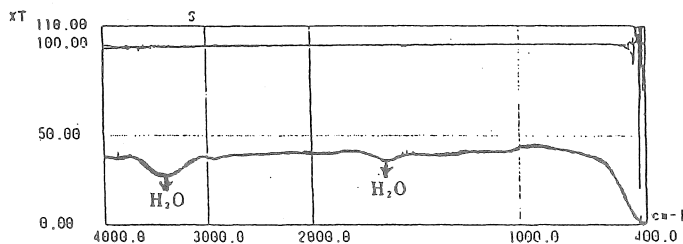


図12 食塩結晶の赤外分光スペクトル

5. 今後の課題

土器製塩法の実験方法が確立したので、今後いくつかの学校で教育実践を行い、土器作りを指導しながら普及・発展を図る。また、土器製塩法以外の製塩法についても今後研究を深め、教材化への可能性を探る。特にイオン交換膜法については高等学校の化学の教科書にはイオン交換樹脂についての記述もあり、その原理はよく理解している。実験室には純粋製造装置があり、イオン交換樹脂は比較的身近な存在である。したがってイオン交換膜を用いて、食塩水の電気分解を行い、製塩法の簡単なモデル実験は可能ではないかと考えている。

さらに、塩に関する総合的な教材開発を今後も押し進めて、塩と人間との歴史的な関わりや結晶の持つ不思議な魅力を体験することは、塩の存在をより身近に感じられるようにしたい。このように、一つの教材を発展的に展開することは、自然科学全般に対する興味・関心をさらに喚起するのではなかろうか。

6. 文献等

- 1) 日本海水学会編：海塩の化学（日本海水学会，1976）p.186.
- 2) 結晶工学ハンドブック編集委員会編：結晶工学ハンドブック（共立出版，1971）p.879.
- 3) 馬路英和・利安義雄：大阪と科学教育，3(1989) p.1～6.
- 4) 日本化学会編：無機化合物の合成と精製，実験化学講座9（丸善，1958）p.534.
- 5) 大阪府科学教育センター編：理科実験ガイドブック(1993) p.42.

Basic studies and trials of teaching materials with the salt manufacture by eathernware and the salt crystal growth

Katuhiro Yamamoto and Yoshio Toshiyasu

Department of Science Education, Osaka Prefectural Education Center

Summary

We have studied the teaching materials for relation and environmental influence between human and nature concerning salt. Some of the teaching materials are the salt manufacture by eathernware and the salt crystal growth.

In japan the many poor eathernwares remains in ancient widely distributed, but it was recently known the remains of the eathernwares fragments for the salt manufacture.

For teaching materials we have tried to reemerge the salt manufacture by eathernware. The used law clays obtained from Osaka Centers subground at the time of thats rebuilding (1991). The vessels shape have prodused to corn type by Tesugune method of the clays operation (hand kneadind method). After natural drying the vessels have burned with woods and fallen leaves in building-bricks on great steel plate.

Then in the accomplished eathernware it was boiling the kansui(previously concentrated sea water) by oki fire (remaining charcoal fire) and acquired the something salt crystal.

On the other hand it was examined the influence of lead ion in the salt solution for crystal growth. Then it was determined the containing lead quantity in the obtained crystal (sodium chloride) by simple chemical analysis.

As the results, the educed crystal quantity was most from pure salt solution and the acquired crystals were relatively large (5-6mm). In the existence of lead ion the educed crystal quantity decreased with increasing lead concentration and its size got smaller, too. The lead ion addition effected about crytal transparency more than molar ratio 10^{-4} (Pb/Na). We exercized the containing lead analysis by two titration methods of potassium chromate and EDTA. As the results, about 1mg of lead contained in 1.00g of salt. The other it was developed the simple method for great crystal growth.

Utilizing the obtained great crystal it was examined the cleavage and maked the flat plate by polishing (transparency for Infra Red spectra).