



Title	粉状物質の化学組成と凍上量との関係
Author(s)	堀口, 薫; HORIGUCHI, Kaoru
Citation	低温科学. 物理篇, 34, 245-247
Issue Date	1977-03-25
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/18319">https://hdl.handle.net/2115/18319</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	34_p245-247.pdf



## 粉状物質の化学組成と凍上量との関係\*

堀 口 薫

(低温科学研究所)

(昭和51年9月受理)

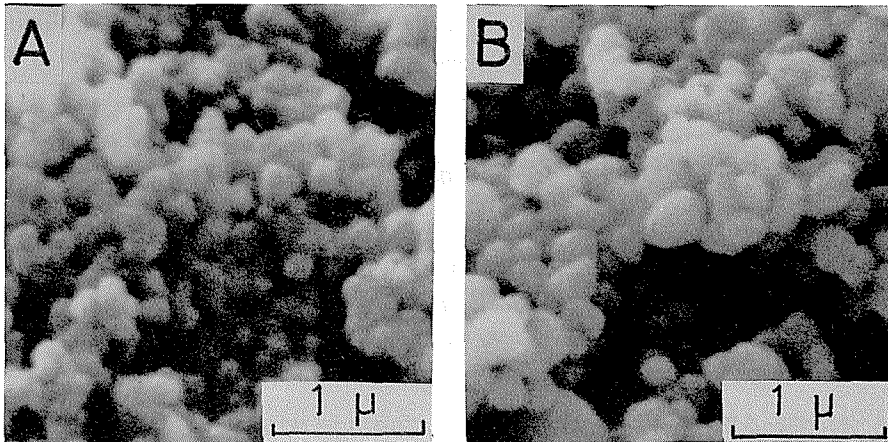
水を含んでいる粉状物質を凍結させると、その中の水分は氷晶分離を起して純粋な氷として析出する。この氷晶分離の起し易さは、冷却条件が同じであっても、粉体を構成する粒子の幾何学的な大きさと表面の物理化学的な性質に依存する。単位粒子の大きさの代わりにその粉体の比表面積を用いて、それと凍上量との関係については既に報告した<sup>1)</sup>。粒子の表面の物理化学的な性質に関しては、結晶質で多孔性な沸石を用いて、単位粒子の大きさが同じであっても、交換性イオンが違えば凍上量が著しく異なることを報告した<sup>2,3)</sup>。

ここでは、前報に述べた凍上の実験結果<sup>1)</sup>のうち、多孔性でない結晶質な粉状物質について、その物質の物理化学的な性質と凍上量との関係について考察する。実験に用いた40余りの粉状物質のうち、比表面積が約5~10 M<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>の範囲にある粉体は8種類であった。このうち比表面積が10.8 M<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>の粘土鉱物アロフェンは非晶質であるので除外し、残り7種類の粉体の比表面積と凍上量を第1表に引用する。この表より明らかなように金属酸化物の凍上量は一般に大きく、これに比べ硫化亜鉛や石墨の凍上量は少ない。例えば最も凍上量の大きい酸化チタン TiO<sub>2</sub>は硫化亜鉛 ZnS に比べて約5倍の凍上をした。この2つの物質の電子顕微鏡写真を第1図に示す。第1図のAは酸化チタン、Bは硫化亜鉛である。写真からわかるように、これらの粉体はいずれも直径がほぼ0.2~0.3 μの均一な大きさの球状粒子からなっている。このように単位粒子の幾何学的な形状と大きさが同じであっても、物質の化学組成が違えば凍上量

第1表 粉状物質の凍上量と化学結合の様式

	比表面積 (M <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )	凍上量 (mm)		結合原子	x <sub>A</sub> -x <sub>B</sub>	イオン性 結合の割合
		-15°C	-30°C			
二酸化チタン (TiO <sub>2</sub> )	6.7	3.45	2.85	Ti-O	2.0	0.46
酸化亜鉛 (ZnO)	6.1	3.20	2.10	Zn-O	1.9	0.43
四三酸化鉄 (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	5.4	2.09	1.64	Fe <sup>2+</sup> -O	1.7	0.37
酸化第2鉄 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	7.9	3.33	2.42	Fe <sup>3+</sup> -O	1.6	0.30
硫化亜鉛 (ZnS)	10.7	0.70	0.62	Zn-S	0.9	0.17
石墨 (C)	7.5	0.82	0.50	C-C	0	0
加水ハロイサイト	7.9	2.86	2.14	Si-O	1.7	0.37

\* 北海道大学低温科学研究所業績 第1781号



第1図 粉状物質の走査電子顕微鏡写真 (×20,000)

Aは酸化チタン, Bは硫化亜鉛

も異なる。氷晶分離に対するこれらの物質の物理化学的な性質の違いとして、前報では水に対する接触角の違いをあげた。しかし粉末状でしか存在しない物質について、この接触角の測定は困難である。

水分子は大きな双極子モーメントを有している。したがって、もし粒子の表面に位置する原子が帯電しておれば、その物質は水で濡れやすい。つまり水との接触角は小さい。この立場から、ここでは凍上量の大きい金属酸化物と凍上量の少ない硫化亜鉛や石墨との違いを化学結合論的に考察する。

化学結合は大きく分けると、個々の原子が電荷を帯びるイオン結合と正味の電荷は帯びない共有結合に分けられる。ところが、実際の化学結合はこれらの両極端な結合様式の共鳴したものである。粒子の表面に位置する原子が電荷を有するかどうかということがここでは知りたい。このためには物質を構成する原子がどの程度のイオン性結合をしているかを知ればよい。これを判定する目安として、Pauling<sup>4)</sup>によって導入された電気陰性度を用いる。この電気陰性度とは化学結合をするとき原子が電子を引きつける能力をいう。したがって、異種の原子からなる化学結合はこれらの原子の電気陰性度の差が大きい程、電子は一方の原子に引きつけられ、この結合のイオン性が增大する。HannayとSmyth<sup>5)</sup>は化学結合ABのうち、イオン性結合がどれだけの割合を占めているかを表わす経験式として次式を求めた。

$$\text{イオン性結合の割合} = 0.16 |x_A - x_B| + 0.035 |x_A - x_B|^2 \quad (1)$$

ここで  $x_A$  は A 原子の電気陰性度を表わす。

上記7種類の物質について、それぞれの結合原子、 $|x_A - x_B|$  及び(1)式より求めたイオン性結合の割合を第1表に示す。粘土鉱物の加水ハロサイトでは結合原子としてSi-O結合のみを計算の対象とした。この表から酸化チタンのTi-O結合は46%のイオン性結合と54%の共有性結合からなっているが、硫化亜鉛のZn-S結合ではイオン性結合はわずか17%であり、残り83%は共有性結合であることがわかる。これら7種の粉状物質の凍上量と結合原子間にお

けるイオン性結合の占める割合との関係を第2図に示す。第2図のⅠとⅡは、冷媒の温度が、それぞれ、 $-15^{\circ}\text{C}$ と $-30^{\circ}\text{C}$ の場合である。これらの図から、冷却条件に関係なく、化学結合のうちイオン性結合が占める割合が多い程凍上量も大きいという相関があることがわかる。このことは粒子の表面に在存する原子が電荷を帯びていた方が氷晶分離を起し易いということの意味する。

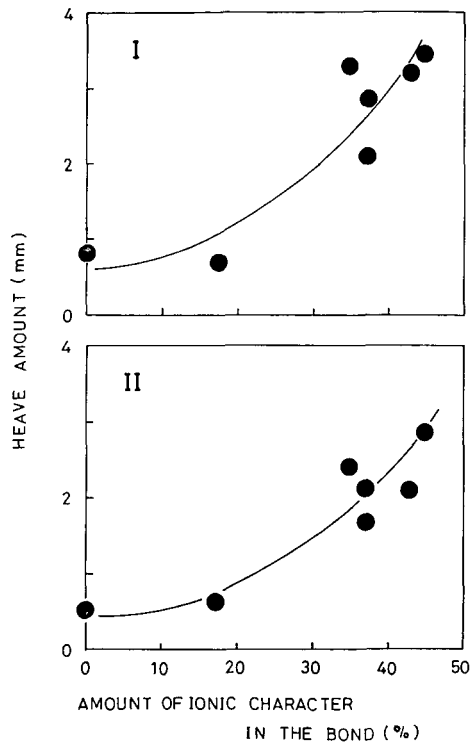
土の主要な構成要素である無機物質はアルミノ硅酸塩である。したがって、Si-O結合とAl-O結合におけるイオン性結合の割合を求めると、それぞれ、37%と46%となる。第2図を参照すると、無機質の土は氷晶分離を起し易い粉体であると見なすことができる。

化学結合においてイオン性結合が大きな割合を占める物質には、塩化ナトリウム NaCl の49%や塩化セシウムの72%などの結晶が存在する。しかし、これらの物質は水に対する溶解度が大きく、凍上の実験を行なうことができない。

粉末の走査電子顕微鏡写真は低温科学研究所浅田実技官に撮ってもらった。又、論文を書くに際し、木下誠一教授、鈴木義男助教授には有益な助言をいただいた。共に深く感謝いたします。また本研究は文部省科学研究費補助金自然災害科学特別研究費によって行なわれた。

## 文 献

- 1) 堀口 薫 1975 粉状物質における凍上量と比表面積との関係. 低温科学, 物理篇, **33**, 237-242.
- 2) 堀口 薫 1970 粉体の結晶構造と氷晶分離能. 低温科学, 物理篇, **28**, 345-358.
- 3) 堀口 薫 1975 粉状物質における冷却速度と凍上速度の関係. 低温科学, 物理篇, **33**, 227-235.
- 4) Pauling, L. 1960 The Nature of the Chemical Bond. Cornell Univ. Press, Third Edition, 88-107.
- 5) Hannay, N. B. and Smyth, C. P. 1945 The Dipole Moment of Hydrogen Fluoride and the Ionic Character of Bonds. *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 171-173.



第2図 凍上量と化学結合中イオン性結合の占める割合(%)との関係。Ⅰは冷媒の温度が $-15^{\circ}\text{C}$ , Ⅱは冷媒の温度が $-30^{\circ}\text{C}$