吸湿性の強い物質の氷晶核化能力 希土類塩化物および沃化物について*

金 崎 厚**

要旨

希土類塩化物,沃化物を溶液にして,その液滴の凍結温度を計ることによって,氷晶核化能力を調べた. その結果,凍結温度が希土類元素の原子番号について周期的に変化し,周期が系統的に変化していることがわかった.

1. はじめに

氷晶核物質の研究は、氷と結晶構造のにている AgI など、あるいは造岩鉱物や有機化合物について数多くなされている (たとえば Mason 1971、第4章).

これらの結果に基づき,気象大学校では,卒業研究の 一環として駒林教授の指導で希土類化合物を使った氷晶 核化能力についての研究がなされてきた.

希土類元素は最外殻の電子配列がすべて同じであり、 内側の電子配列が番号順に違っていることから、物理的 化学的性質がきわめてよくにており、細かい性質は原子 番号順に変化している。したがって希土類元素を使って 氷晶核化能力を調べることは有用であると思われる。

松原 (1973) は希土類酸化物について実験を行ない, 氷晶核化能力と格子定数の間に関係があるという結論を 得た.

元木 (1975) は希土類フッ化物について実 験 を 行 ない, 氷晶核化能力温度が希土類元素の原子番号とともに 周期的に変化しているのを見いだした.

本実験では、希土類塩化物、沃化物を用いて、氷晶核 化能力温度がフッ化物と同様に周期的に変化をしている か、していたら周期はどのように変化しているかを調べ た。

2. 実験装置

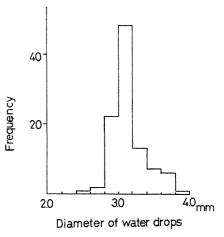
実験装置は元木(1975)と同様の装置を使用した。ア イスボックス内にエチレングリコールと水の混合液を満

* Ice-forming Properties of the Hygroseopic Materials Chlorides and Iodides of Rare Earth Elements

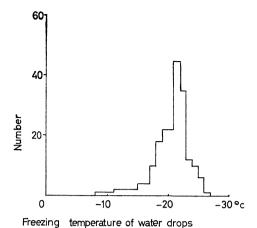
** A. Kanesaki, 鳥取地方気象台 ----1975年3月25日受理---- たした水槽を置き、その上にしんちゅう板のふたがしてある。ふたには熱をよく伝えるようにしんちゅう製の足が水槽の中へ数本入れてある。シリコンの上に液滴をうかしたビーカーをふたの上にのせ静かに冷すのである。液滴が凍結したか否かの判定はアイスボックスにかぶせたアクリル板を通して肉眼で行なう。実験に使用した液滴の大きさを第1図に示す。冷却はあらかじめエチレングリコールと水の混合液をドライアイスで冷却しておいて行なう。液滴が -30°C まで冷却するのに要する時間は約40分である。温度測定はシリコン中に入れた熱電対で行なう。

3. 実験

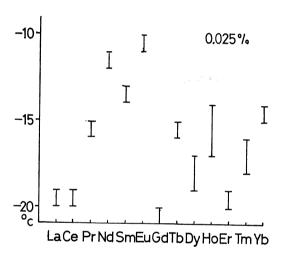
実験に使用する希土類塩化物,沃化物はいちじるしく 吸湿性であるので,先に述べたように水溶液にして実験 を行なった.



第1図 液滴の粒径分布



第2図 水滴の凍結ひん度分布



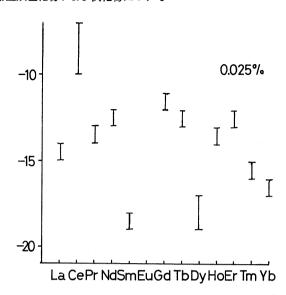
Lantanide trichloride

第3図 希土類塩化物の実験結果 0.025%

実験は次の順序で行なった.

- (1) シリコンオイルを入れたシャーレに針をつけた注 射器で20個の液滴を浮かべる。
- (2) シリコンオイルに熱電対を入れ、シャーレを水槽 のふたの上におく
- (3) 温度低下 1°C ごとに凍結した 個数を数えて記録する.
- (1) \sim (3) を5回行ない、計100個についての記録を重ねあわせる。これを1試料についての結果とする。

これを水滴について行なった結果を第2図に示す. 各 試料についてこのような結果が得られたら, 最もひん度 の高い温度が試料の凍結の特性を表わすものと考えた.



Lantanide triiodide

第4図 希土類沃化物の実験結果 0.025%

4. 実験結果

4-1. 希土類塩化物 重量濃度0.025%

塩化物についての結果を 3 図に示す。実験では Eu が 凍結開始の温度が高く,この図でも高い値を示 して いる。また La から Eu まで核化能力温度 が 上昇傾向に あり,Gd が急におちこんでいる。 周期的に温度が変化 しているとみれば 4 番目ごとに低くなっている。

4-2. 希土類沃化物

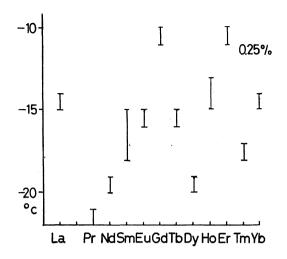
塩化物の実験で周期的変化がみられ、沃化物でもみられたので、沃化物では、0.025%、0.25%、2.5%と3段階の重量濃度で実験を行なった。以下結果を示す。

a. 希土類沃化物 重量濃度0.025%

4 図に結果を示す. Tb より原子番号の若いものは残りのものより,高い温度で凍結を開始する傾向がある. また Pr. Yb は凍結開始と終了の温度差が大きい. 3 図と4 図を比較してみると塩化物と沃化物では温度が高くなっているものと,低くなっているものの傾向が逆になっている.

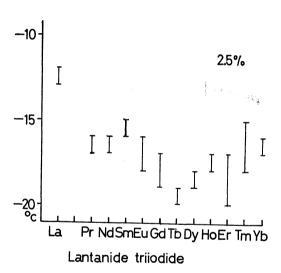
b. 希土類沃化物 重量濃度0.25%

5 図に結果を示す。各試料の凍結温度に対するひん度 分布では 0.025% のときよりもばらつきが大きくなって いる。Gd から原子番号の大きい方では凍結温度の高低 は 0.025% のときと同様の傾向が見られる。しかし最多 凍結温度が分布する幅は大きくなっている。また 0.025



Lantanide triiodide

第5図 希土類沃化物の実験結果 0.25%

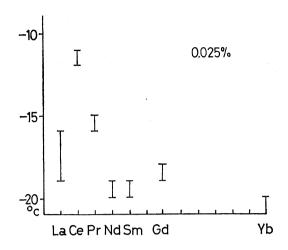


第6図 希土類沃化物の実験結果 2.5%

%, 0.25%の両方の場合とも -15° C 付近を中心にして最多凍結温度が分布している.

c. 希土類沃化物 重量濃度2.5%

6 図に結果を示す。 2.5% の実験では各試料ともばらつきが小さくなり、凍結開始温度と終了温度の幅がせまくなっている。6 図は一見してa. b. の結果とちがっている。Tb では温度はゆるやかに低下する傾向にあり、さらに原子番号の大きいものは上昇する傾向にある。また大部分が -16° C から -18° C にあつまり、分布の幅が小さくなっている。



Lantanide oxide 第7図 希土類酸化物の実験結果 0.025%

4-3. 希土類酸化物 重量濃度0.025%

今回の実験では比較のため松原(1973)の使用した希 土類酸化物も水を加えて同様の方法で実験してみた.酸 化物は難溶性で0.025%では懸濁液となっていた.結果 は7図に示す. Ce が非常に高い温度を示し、残りは -16°C 付近と -20°C 前後に分布している.酸化物は 試料が少ないので詳しい様子は不明である. 一番低い温 度の Yb は一番ばらつきが少なく顕著なひん度のピーク があらわれた. 7図に示した水溶液の凍結温度分布の傾。 向は松原の固体のままでその上に氷晶をつくって氷晶化 能力を測定した結果と高低が逆になっている.

5. 考察

以上の実験結果をまとめてみると、ハロゲン化合物である塩化物、沃化物、それに元木のフッ化物の結果と合わせて、温度が希土類の原子番号に対して周期的に変化しているということは言えそうである。また周期がフッ化物、酸化物、沃化物の順に小さくなるようである。また全体の周期的変化曲線それ自体がフッ化物、塩化物、沃化物の順に高温側に移動している。これらの傾向をはっきりさせるためには、今回用いなかった臭化物にも同様の実験を行なう必要があると思われる。また今回の実験では濃度を重量比で定めたが電離する物質はイオンの当量濃度ごとに定めるべきであったと思われる。

濃度を10倍, 100倍と変えた沃化物について見ると10倍では同様の変化傾向を見せているが,変動の幅が大きくなっている。また100倍にしたときは変動の様子がかわって周期性はみとめられない。これはこの濃度では別

の作用のしかたをしていることを暗示している。

最後に酸化物では松原の固体のままの実験結果と本実 験の水溶液液滴の凍結実験とでは逆の変化傾向がでたが この原因についてはまだ不明である.

6. 謝辞

本実験は気象大学校の昭和48年度卒業研究として行な われたものである。実験を御指導いただいた駒林教授に 深く感謝致します。

文 献

Mason, B.J., 1971: The physics of cloud
Matsubara. K., 1973: Ice-forming properties of oxides of some rare earth elements, J. Meteor. Soc. Japan, 51, 54-60.

元木敏博, 1975: 希土類フッ化物の氷晶核化能力について, 天気, 22, 1, P15-20.



ピ_ェール・ジョルジュ著 野田早苗 訳

地理学の方法

白水社, 文庫クセジュ, 1975, 本文 131 p, 参考文献 5 p.

本書はパリー大学地理学研究所長の Pierre George 教授の著書『Les Méthodes de la Géographie, 1970』の全訳である。内容は序論,地理学,多岐な接近法をもつ科学・第一部資料源と資料・第二部地理学的研究の領域と問題点に分けられ、第一部は資料の性質・資料の収集とその地理学的解釈の2章に分けられている。第二部は自然地理学の研究・人文地理学の研究・地域地理学の諸問題とその発展の3章に分けられ、続いて結論になっている。更に第二部第一章は地形学・気候学における地理学的研究・水理学の研究・生物地理学の各項に分けて論述し、同じ第二章は人口、農業、工業、交通・商業、経済、都市の各地理学の分野について論及している。

本書の標題は、地理学の研究方法そのものに関する論議と、地理学者各人がもっている研究上の観点に触れ、 地理学の本質に関連する問題を含んでいる。

従来フランス地理学派は他のドイツ、イギリス、アメリカの地理学派と比較をして、地域地理学(地誌)的傾向が強いといわれてきたが、この学派に属する人達の考え方を知るうえで本書は参考になるものと思われる.

本書の中で気候学に関連がある人々の注意をひくと思われるのは前述の第二部第一章の中で述べられている問題である。この中で人工衛星から撮った地球映像をもとにして、大気大循環を気候学的に解明する道や、それを発展させて惑星規模の天候研究が地域や地方規模の研究にとって代わるような傾向を指摘した点などであろう。

また乾燥地域、寒冷地域のような《気候上の辺境》地帯で種々な形の農業投資を行なう上で、その収益性の算定に寄与させるために、植生と気候因子の平均較差、あるいは一世紀ごとの較差などの統計の利用を提起している。

なお訳者は東京商大卒 (1927年) 国際経済学・経済地理学専攻. 現在,福岡大経済学部教授. 主要著書『米・ソ比較経済論』 (気象研究所海洋研究部 渡辺明)