研究報告

母液へのフェロシアン化ナトリウム添加による塩化ナトリウム樹枝状結晶の作製

正 岡 功 士

要　旨

母液中にフェロシアン化物イオンを添加した場合に形成される塩化ナトリウムのデンドライトの形成過程を観察した．シャーレにフェロシアン化物イオンを含む塩化ナトリウム飽和水溶液を滴下すると，3時間経過後までの間に液滴とシャーレとの境界線にデンドライトが生成された．デンドライトはシャーレのガラス面に沿って水平方向へ前進し，5～6時間経過して典型的な樹枝状となった．塩化ナトリウムのデンドライトの形成過程は溶液中のフェロシアン化物イオン濃度に依存するが，蒸発速度にも依存し，デンドライトの形状を制御するためには蒸発速度を制御するほうがデンドライト形状の制御範囲が広いと考えられる．

1. 緒　　言[1)]

通常，塩化ナトリウムの結晶形状は立方体であるが，晶析条件や母液中の不純物の存在により変化する場合がある．母液中の不純物により結晶形状が変化する一例として，フェロシアン化物イオンの存在によるデンドライト（dendrite = 樹枝状結晶）の形成が知られている．

デンドライトの形成は晶癖変化に起因するといわれている．一般的な結晶成長過程において，成長単位は結晶面の欠陥部分に優先的に取り込まれるため，最終的には表面に凹凸の無い単純な構造となる．しかし，母液中にフェロシアン化物イオンが存在すると結晶成長が阻害されて過飽和度が次第に増加する．

Fig. 1 に過飽和度とデンドライト形成との関係を模式的に示す．高過飽和条件においては，成長単位が種結晶の欠陥部分に取り込まれるだけでなく，析出条件が悪い場所にも析出する．結晶周辺においては結晶表面の凸部分への析出が比較的に安定であるため，**Fig. 1 (2)** に示すように凸部分が選択的に前進する．すなわち，面と辺の前進は抑制され稜方向への前進が促進される．前進部の先端はわずかなきっかけで枝分かれするため，正6面体構造である塩化ナトリウムのデンドライトは稜方向の成長線を軸として3枚の矢羽根状に前進し，杉や桧などの樹形に似た形となる．このとき，過飽和度が高いほど枝分かれが多くなるため，**Fig. 1 (3)** に示すように枝の間隔が狭いデンドライトができやすく，外見上，分枝の太いデンドライトが形成されたように見える．

このように，デンドライトの形成については概念的には知られているが，晶析条件などについて詳細に検討した例は少なく，村上らが，飽和食塩水に0.1 %程度以上のフェロシアンを添加すると，デンドライトが生成されると報告している程度である[2)]．本報告では，フェロシアン化物イオンを添加した母液を静置してデンドライトの形成過程を観察したので報告する．

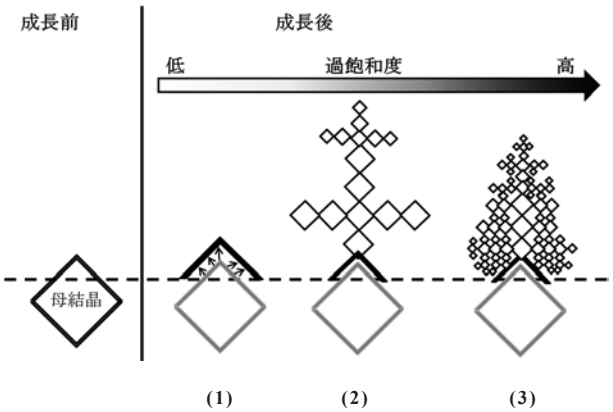


Fig. 1　過飽和度とデンドライト形成との関係（イメージ）

2. 実験方法

2.1　試験溶液の調製

蒸留水にフェロシアン化ナトリウム10水和物を所定濃度になるように添加し，一昼夜撹拌して溶解した後，塩化ナトリウムを過剰に添加してさらに5日間撹拌した．この上澄みを試験溶液とし，フェロシアン化ナトリウム濃度が異なる2種類の試験溶液（溶液A，B）を調製した．

一方，以下の方法にてフェロシアン化ナトリウム－塩化ナトリウム平衡水溶液を調製した．フェロシアン化ナトリウム10水和物360 gおよび蒸留水600 gをビーカーに入れ，室温25 ℃，湿度30 %で約5日間撹拌した．次に，この液の上澄みを採取し，塩化ナトリウムを過剰に添加し，室温25 ℃，湿度30 %で7日間撹拌した．この上澄みをフェロ

シアン化ナトリウム－塩化ナトリウム平衡水溶液とした．

なお，試験溶液およびフェロシアン化ナトリウム－塩化ナトリウム平衡水溶液の塩化物イオン濃度およびフェロシアン化物イオン濃度はそれぞれ，硝酸銀滴定法およびプルシアンブルー吸光光度法にて分析した[3]．

2.2　樹枝状結晶の作製

試験溶液をシャーレの中央に所定量滴下して数時間静置した．この間，滴下した水滴周辺をビデオカメラにて撮影した．試験条件を **Table 1** にまとめる．試験後，ビデオカメラを再生し，所定時間ごとに停止して画面上の液滴あるいはデンドライトの直径を計測した．計測にあたっては，画面内に予め設置した定規の目盛りを基に液滴あるいはデンドライトの直径を± 0.25 mm の精度で読み取った．

Table 1　試験条件

No.	溶液	温度	湿度	容器	溶液量
1	A	25 ℃	30 %	9 cmϕシャーレ	150 μL
2	B	25 ℃	30 %	9 cmϕシャーレ	150 μL
3	A	未調節	未調節	9 cmϕシャーレ	150 μL

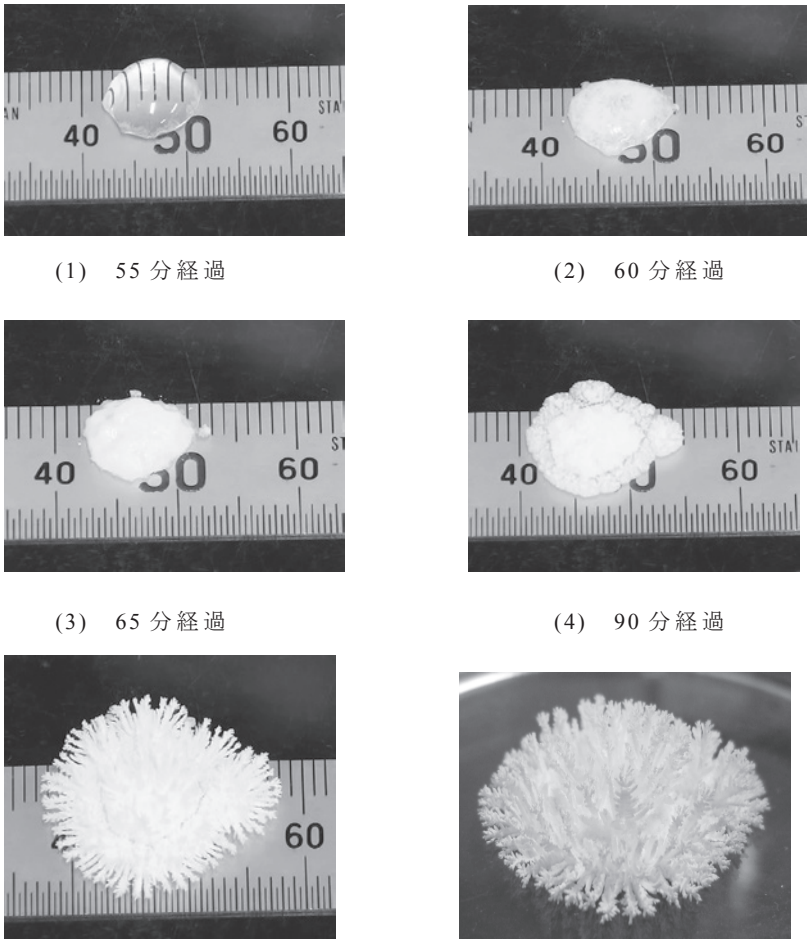
3.　結果および考察

3.1　デンドライトの形成過程

Fig. 2 に試験条件 No. 1 におけるデンドライトの形成過程を示す．実験開始直後，液滴表面はわずかに黄色を呈した透明であった（以上，過程 0）が，時間経過とともに液滴の表面に結晶が現れて次第に白濁し（1），約 60 分後には表面全体が白い固体で覆われた（2）．その後，65 分経過後までの間，液滴は次第に小さくなり，液滴とシャーレとの境界線にデンドライトが形成された（3）（以上，過程 1）．デンドライトはシャーレのガラス面に沿って水平方向へ前進し（4），90 分経過して半径が 8 mm 程度になったあたりから先端が分岐しながら前進し，典型的な樹枝状となった（5）．このとき，液滴は次第に小さくなった（以上，過程 2）．その後，液滴は完全につぶれ，それと同時にデンドライトの前進は停止した（過程 3）．

3.2　フェロシアン化物イオン濃度の影響

Table 2 に 2 項で調製した水溶液のフェロシアン化物イオン濃度および塩化ナトリウム濃度の分析結果をまとめる．また，両濃度の関係を **Fig. 3** に示す．各水溶液を各フェ



(1)　55 分経過　　(2)　60 分経過

(3)　65 分経過　　(4)　90 分経過

(5)　135 分経過　　(6)　実験後

Fig. 2　デンドライトの形成過程

Table 2　試験溶液の分析結果

	フェロシアン化物イオン（g/kg）	塩化ナトリウム（g/kg）
溶液 A	0.87	244.1
溶液 B	1.36	240.1
フェロシアン化ナトリウム－塩化ナトリウム平衡溶液	10.33	184.0

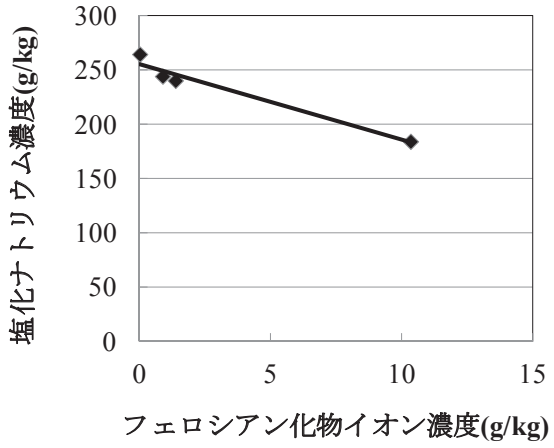


Fig. 3　フェロシアン化物イオン濃度と塩化ナトリウム溶解度との関係

ロシアン化ナトリウム濃度における塩化ナトリウム飽和水溶液であると考え，分析された塩化ナトリウム濃度は塩化ナトリウム溶解度に相当すると考えた．塩化ナトリウム溶解度に対するフェロシアン化物イオン濃度の影響は比較的大きく，フェロシアン化物イオン濃度が高いほど塩化ナトリウム濃度は低下した．デンドライトの形成過程において，溶液中のフェロシアン化物イオン濃度は時間経過とともに上昇していると考えられることから，塩化ナトリウム溶解度は時間経過とともに低下していると考えられる．一方，フェロシアン化ナトリウム－塩化ナトリウム平衡水溶液のフェロシアン化物イオン濃度は 10.33 g/kg であり，フェロシアン化物イオンが 10 ～ 20 倍程度濃縮された時点で，いずれの試験水準においても溶液の組成は同程度になると考えられる．

Fig. 4 に Table 1 の No. 1 および No. 2 について，デンドライト半径の経時変化を示す．また，3.1 項で述べた過程 0 ～過程 3 の範囲を Fig. 4 に追記する．デンドライトの形成過程はフェロシアン化物イオン濃度により変化した．過程 3 におけるデンドライトの半径はフェロシアン化物イオン濃度が低い No. 1 の方が No. 2 よりも大きくなった．この理由はフェロシアン化物イオン濃度が高いほど塩化ナトリウム溶解度が低下するためと考えられる．

過程 0 の時間，すなわち，液滴表面にける核発生誘導時間は No. 1 の方が No. 2 よりも短く，それぞれ，50 分間，

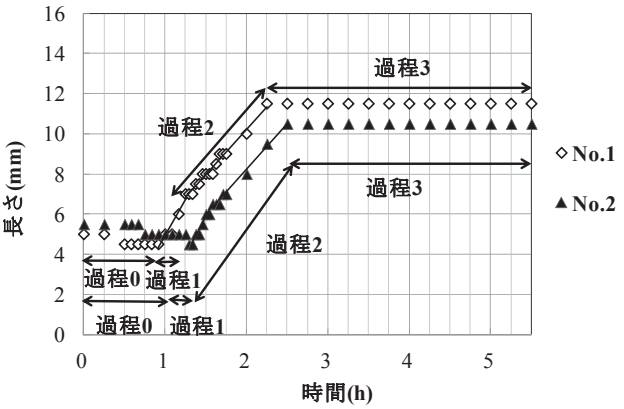


Fig. 4　No. 1 および No. 2 におけるデンドライト半径の経時変化

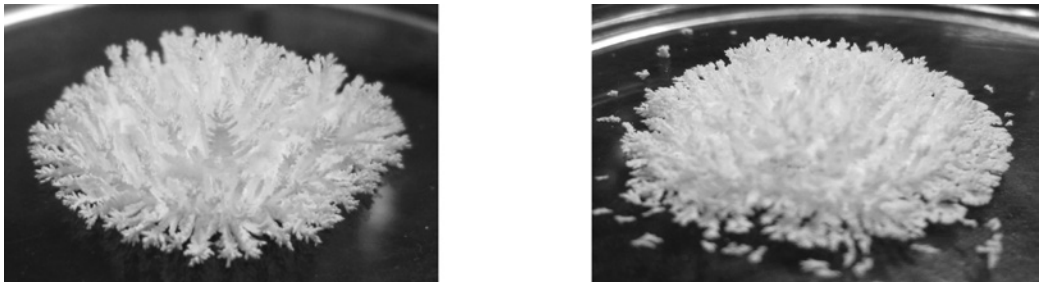
60 分間であった．このことから，核発生誘導時間はフェロシアン化物イオンの濃度が高いほど長くなると考えられる．これはフェロシアン化物イオン濃度が高いほど塩化ナトリウムの溶解度が低下することと，塩化ナトリウムの結晶化を阻害することに起因していると考えられる．一方，過程 1 の時間は No. 1 の方が No. 2 よりも短く，それぞれ，15 分間，20 分間であった．

また，過程 2 の傾き，すなわち，デンドライトの前進速度は，初期においては高く，その後，低下した．No. 1，No. 2 の初期の前進速度はそれぞれ，6.4 mm/h，6.8 mm/h であり，その後は両者ともに 4.6 mm/h 程度となった．これらのことから，デンドライトの前進速度はフェロシアン化物イオン濃度が高いほど低下すると考えられ，フェロシアン化物イオン濃度が時間経過とともに上昇し，最終的にフェロシアン化ナトリウム－塩化ナトリウム平衡水溶液と同等の組成になったため，前進速度は一定になったと考えられる．

Fig. 5 に実験後の両者のデンドライト写真を示す．デンドライトの分枝は実験初期のフェロシアン化物イオン濃度が高い No. 2 の方が太くなった．これはフェロシアン化物イオン濃度が高いほど前進速度が低いため，過飽和度が高くなることで枝分かれが多くなり分枝が太くなったと考えられる．No. 2 の過飽和度は高く維持されていると考えると，デントライト形成は過飽和形成過程ではなく結晶成長過程が律速になっていると考えられる．したがって，過程 1 の時間および過程 2 における前進速度がフェロシアン化物イオン濃度に依存する理由はフェロシアン化物イオンによる結晶成長の阻害であると考えられる．

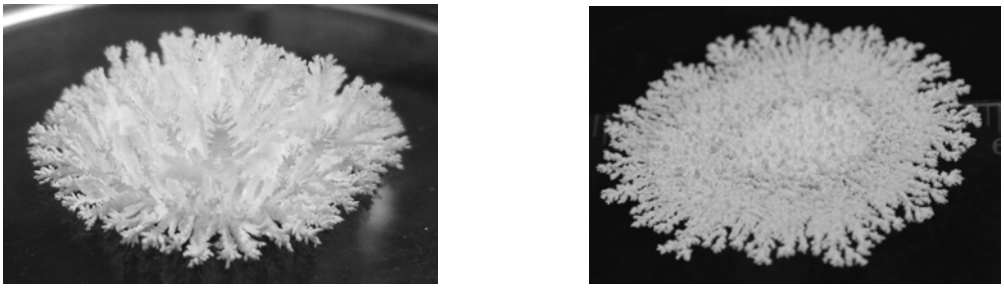
3.3　蒸発速度の影響

Fig. 6 に No. 1 および No. 3 におけるデンドライト半径の経時変化を示す．過程 3 に到達するまでの時間は No. 3 の方が長かったことから，No. 3 は No. 1 よりも蒸発速度が低いと考えられる．同様に，過程 0 ～過程 1 の時間は No. 3 の方が長かった．一方，No. 3 におけるデンドライ



No.1　　No.2

Fig. 5　No. 1 および No. 2 により形成されたデンドライト



No. 1　　No. 3

Fig. 7　No. 1 および No. 3 により形成されたデンドライト

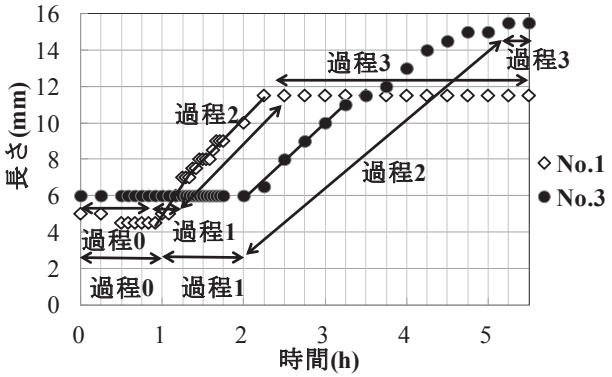


Fig. 6　No. 1 および No. 3 におけるデンドライト半径の経時変化

トの前進速度は約 4.6 mm/h であったが，過程 2 の後期から過程 3 に移行する段階において，前進速度が徐々に低下した．No. 3 においては蒸発速度が低いため，時間経過とともに溶液中の過飽和度が低下したと考えられる．

Fig. 7 に実験後の両者のデンドライト写真を示す．No. 1 の場合においては，デンドライトがシャーレ面に沿って水平に伸びるだけでなく，上方へも伸びて立体的になったが，No. 3 においては上方への前進が乏しかった．この理由は，蒸発速度が高い場合には前進速度の上限よりも析出速度が高くなり，過飽和度が上昇してデンドライトの分岐が多くなるためと考えられる．以上のことから，デンドライトの形状を制御するためには溶液中のフェロシアン化物イオン濃度を制御するよりも，蒸発速度を制御する方が有効と考えられる．

4. 結　　言

母液中にフェロシアン化物イオンを添加した場合に形成されるデンドライトの形成過程を観察した．シャーレにフェロシアン化物イオンを含む塩化ナトリウム飽和水溶液を滴下すると，3 時間経過後までの間に液滴とシャーレとの境界線にデンドライトが生成された．デンドライトはシャーレのガラス面に沿って水平方向へ前進し，5 ～ 6 時間経過して典型的な樹枝状となった．デンドライトの形成過程は溶液中のフェロシアン化物イオン濃度に依存するが，蒸発速度にも依存し，デンドライトの形状を制御するためには蒸発速度を制御するほうがデンドライト形状の制御範囲が広いと考えられる．

引用文献

1）Wikipedia Website，“ デンドライト ”，（https://ja.wikipedia.org/wiki）（accessed 2015.3.1）
2）村上正祥，“ 塩の析出環境条件と結晶形状（3）”，日本海水学会誌，**54**，394-397（2000）
3）財団法人塩事業センター，“ 塩試験方法第 4 版 ”，財団法人塩事業センター発行，71-72（2013）
4）村上正祥，“ フェロシアン化カリ添加による食塩の晶癖変化について ”，日本専売公社小名浜工場技術報告，**3**，107-137（1963）

Abstract

Formation of Sodium Chloride Dendrite by Addition of Sodium Ferrocyanide to Mother Solution

Koji Masaoka

The process whereby sodium chloride dendrite is formed by the addition of sodium ferrocyanide to a mother solution was observed. A saturated sodium chloride aqueous solution to which sodium ferrocyanide had been added was dropped onto a dish. After three hours, dendrite formed along the border between the droplet and the dish. The dendrite gradually progressed across the dish, ultimately forming a typical dendrite after five to six hours. The process whereby sodium chloride dendrite is formed depends on the concentration of the ferrocyanide ions in the mother solution, as well as the evaporation rate of the mother solution. We concluded that the latter is an effective means of controlling the dendrite formation because it has a wider control range than the former.