



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	クロロホルムに含まれる水の凍結に及ぼす電場の影響について
Author(s)	大野, 武敏; ONO, Taketoshi
Citation	低温科学. 物理篇, 14, 15-24
Issue Date	1955-12-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/17894
Type	departmental bulletin paper
File Information	14_p15-24.pdf



クロロホルムに含まれる水の凍結に 及ぼす電場の影響について*

大野 武 敏

(低温科学研究所 純正物理学部門)

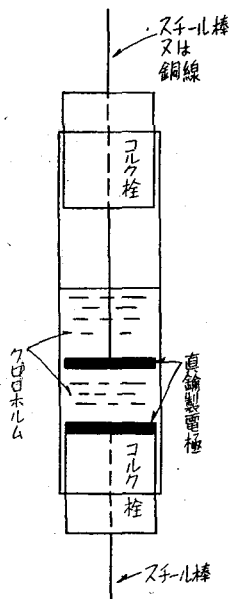
(昭和29年9月受理)

クロロホルムは 22°C で0.065(重量)%の水を含むことが出来る。従つて市販の一級品も相当量の水を含んでいるのであるが、クロロホルムの温度を逐次低くして行くと、その温度に於ける溶解能以上の水は析出して来て、それまで透明であつたクロロホルムが白濁してくる。 P_2O_5 によつて脱水されたクロロホルムはこの白濁を生じないことから、白濁の原因は水の析出によるものであることが断定出来る。市販品(一級)は 0°C 附近で既にこの白濁を生ずるが、温度を更に低くすると白濁度は著しくなり、 -20°C 附近では殆んど真白く見えるようになる。

処がクロロホルムの密度は室温ではほぼ1.5であるから、析出して白濁状態を生じた水は、浮力のために、表面に浮上してやがて白濁状態は消滅して再び透明になり、 -20°C 附近では表面に氷が浮遊している。白濁の消滅時間は温度の函数であり、 0°C 附近では一旦生じた白濁は比較的速やかに消滅して(試験管内では数分程度)再び透明になるが、この時は表面に浮上した水は凍結しないから肉眼で認められない。

-20°C 附近では一旦生じた白濁状態は非常に安定で、数時間は顕著な変化は認められない。しかしこれも長時間放置すれば、やがて析出した水は全部表面に浮上して、この温度では氷となつて肉眼ではつきりその存在を認めることが出来る。温度が低いほど安定な白濁を生ずる理由は、温度降下に従つて媒質のクロロホルムの粘性が増すために、析出した水の移動が行われ難くなるためと思われる。

以下、この析出した水の凍結に電場が如何なる影響を与えるか



第1圖

* 北海道大学低温科学研究所業績 第296号

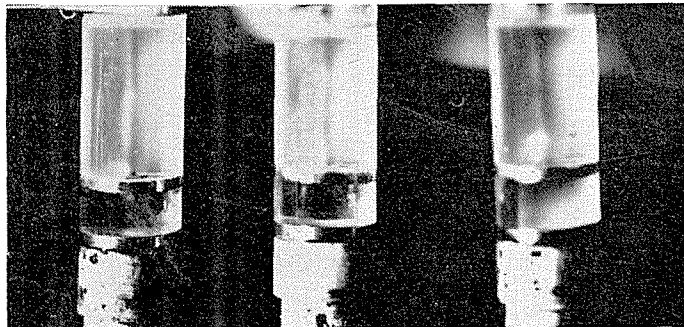
を調べた結果について記述する。尤もこの実験は目下進行中のものであり、今後研究すべきことは数多く残っているが、とりあえず今迄に分つたこと及び観察された現象について報告する。

実験装置

装置の概略を第1図に示す。外径約1.8 cmのガラス管(長さ約8 cm)の上下にコルク栓を施し、細いスチール棒をコルク栓の中心に通し、それに真鍮製の電極をハンダ付けしたものである。電極の形は目的に応じて種々変えてみた。この方法によれば、単にスチール棒を上下することで電極間の距離を任意に変えることが出来て便利である。クロロホルムは大抵の接着剤を溶かすし、又クロロホルムに溶けない接着剤は低温でひび割れを生じたりするために、真鍮の電極とガラス管を直接固定する方法はいずれも失敗し、結局コルク栓の使用が最も安直で都合がよかつた。

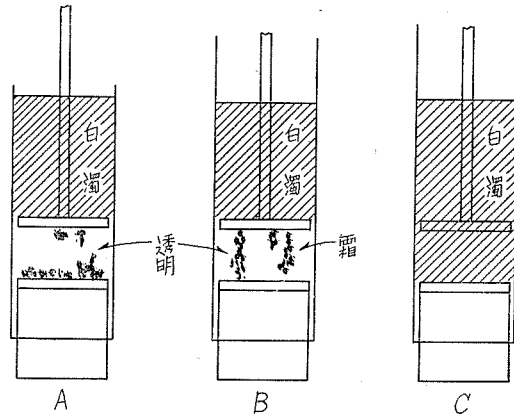
観測された事実

第2図は上下に向き合わせて平行電極を置いた場合で第1図と同一の配置である。以下の写真にはいずれも3本のガラス管がうつつているが、記述の便のために、向かつて左をA、真中をB、右端をCと名づけることにする。Aは上の電極を正にして500 V/cm、BはAと逆向きの電場、Cは電場なしとしてある。室温でA、B、C共にほぼ等量のクロロホルムを容れ、電極の配置をして、いきなり -25°C の低温室に持ち込む。A、Bには上記の電圧をかけ、比較のためにCには電圧をかけていない。



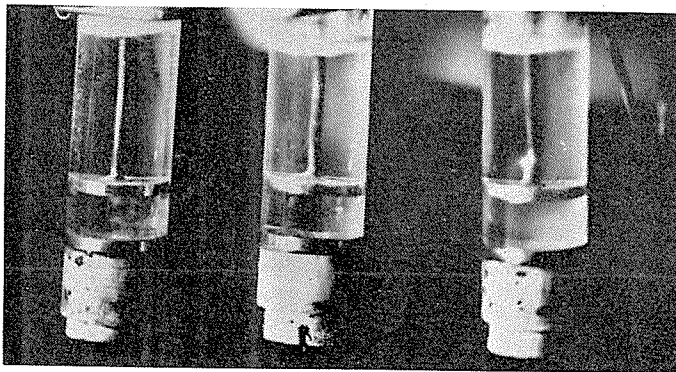
第 2 図

写真では、はつきりしないが、クロロホルムは、上の極より更に数 cm 上まではいつている。室温からいきなり -25°C の部屋に持ち込まれたクロロホルムは、数分後には一斉に白濁を生じ漸次白濁度を増して行くが、A、Bの電極の間に挟まれた部分は、やや弱い白濁を生ずると共に電極から霜が発生し始める。即ち白濁を生ずべき水が電極に引かれて凍つたために、その部分は透明になつている。理解を助けるために図解すると第3図のようになる。



第 3 圖

第2図の写真では、霜それ自体ははつきりしないが、兎も角始めから電圧のかかっていないCは勿論、A、Bでも電極間以外のクロロホルムは強い白濁状態にあることが分る。ここで注意して置かねばならないことは、電圧をかける時期についてである。即ち、まだ白濁を生じない透明な頃から既に電圧をかけるか、或いはかなり白濁を生じてから電圧をかけるかによつて、結果が違いはせぬかという疑問であるが、反覆実験の結果では、最終的な霜の附着状況には何の差異も認められなかつたので、以下では電圧をかける時期については、いちいち断わらないことにする。第4図は第2図の状態から更に数十分放置すると、それ迄白濁していた部分も透明になつて来ることを示している。

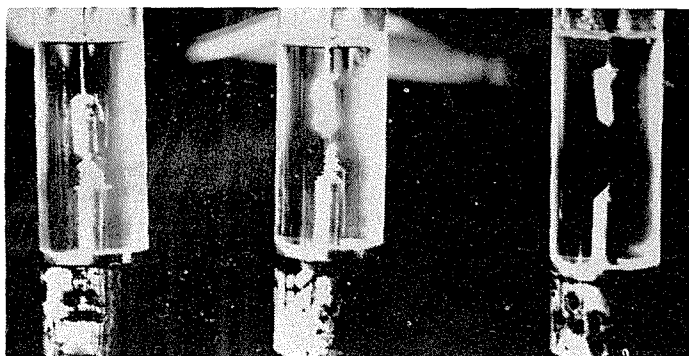


第 4 圖

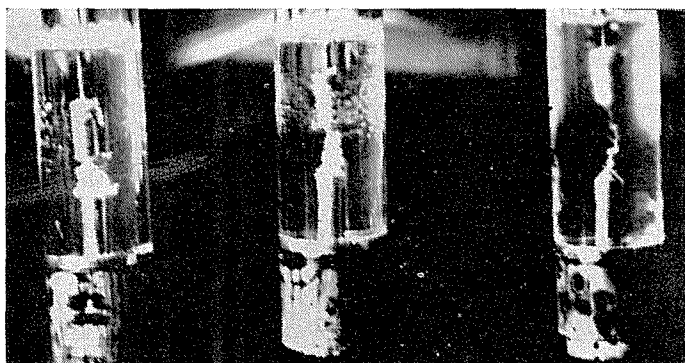
これは全く浮力のためであつて、析出した水は表面に移動して凍っているのである。電極間に生じた霜は、電圧がかかっている限りは、電場のために力を受けているので、霜自体が非常に大きくなつて、浮力が相当強くならぬ限りいつまでも消滅しない。然し電場をはずすと、霜に働く浮力のために、弱い処から切れて浮上して行く。霜の発生を終始観察していると、霜の発生当初の形態或いは正極負極いずれに早く霜が発生するか等の疑問に対し、何らかの解答

が与えられそうにも思えるが、現在の処はまだはつきりしたことは云えない。

第5図は両電極を Spitz にし且つ電極間の距離を順次少しづつ変えた場合である。電圧は、A, B, C 共通に D.C. 500 V を加えた。上極が負、下極が正である。これによると霜の附着量は電場の強さ（この場合はとりもなおさず電流の大小）に比例していることが分る。即ち、霜の附着量は A, B, C の順に少なくなっている。この写真はまだ多少白濁状態で、霜が附着しつつある状態を写したものであり、第6図は凍結が完了し全体が完全に透明になつた時写したものである。



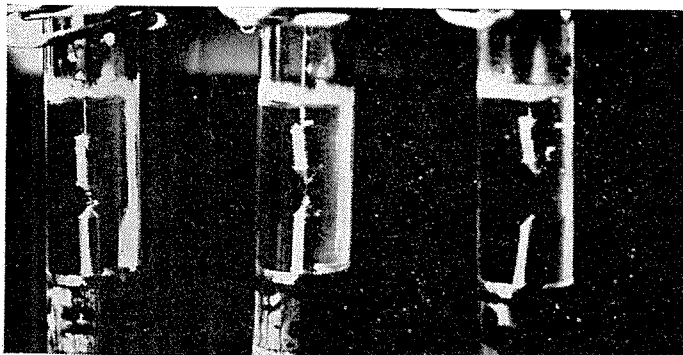
第 5 圖



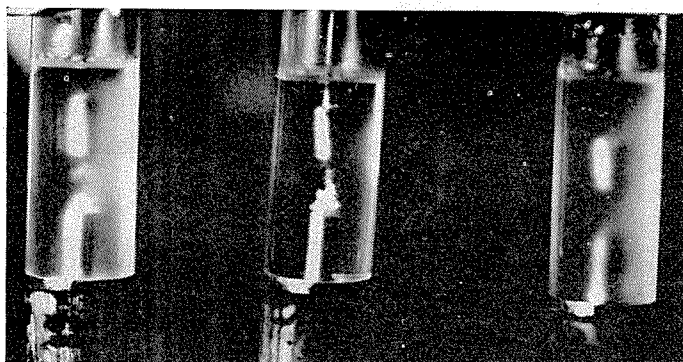
第 6 圖

第7図は電極は Spitz で電極間距離を順次変えて且つ交番電場 (380 V, 50 C.P.S.) を加えたときの例である。附着した霜の量は大変少なかつたが、この例のみをもつて交番電場は霜の生長を直流電場程促進しないと主張することは早計であり、今後実験を繰返して交番電場と直流電場との本質的相違をはつきりさせたいと思う。

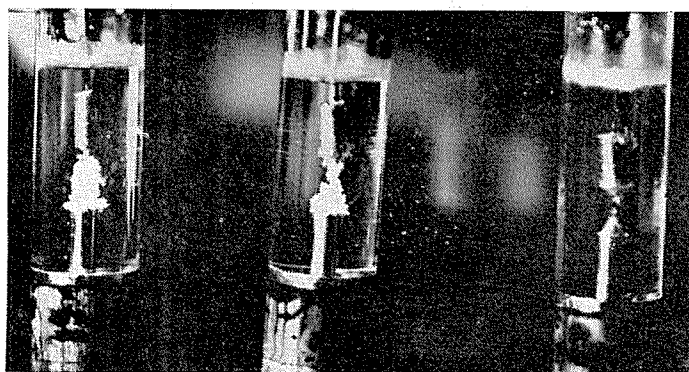
第8, 9図は A が上が正、下が負で、加えられた電圧は D.C. 500 V/cm, B は A と正、負逆にしてあり、C は交番電場 380 V/cm, 50 C.P.S. を加えた場合である。第8図は凍結未完了でまだやや白濁していたものであり、第9図は更に数10分後凍結が完了して全く透明になつ



第 7 圖



第 8 圖

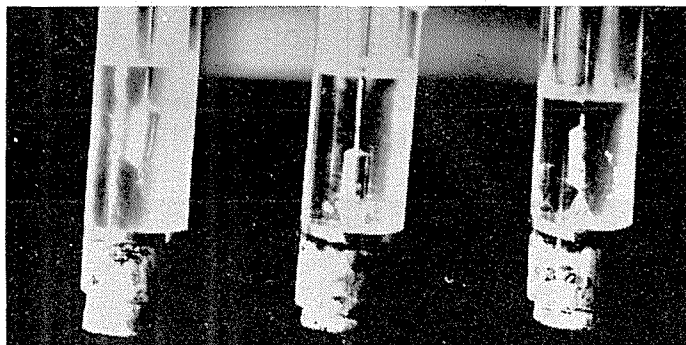


第 9 圖

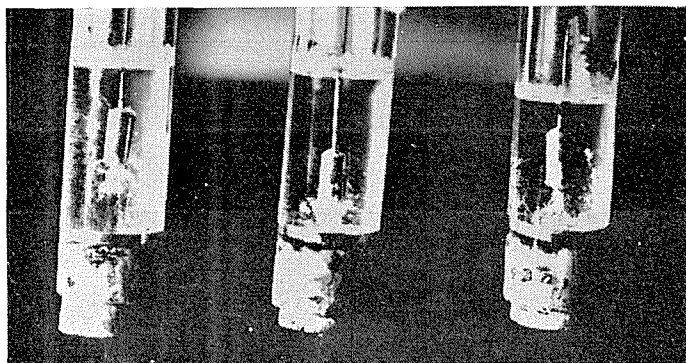
た時の霜の附着状態を示している。この場合でも交番電場では霜が出来難いと云える結果になっているが、加えられた電圧が違うので断定的なことは云えない。

第10図及び第11図は電極の形を上極を Spitz 下極を平面とし、且つ電極間の距離を少しづつ変えた場合である。電圧はいずれも D.C. 500 V.

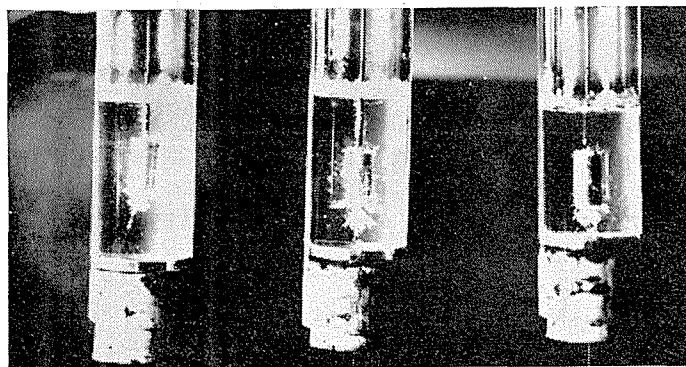
第10図は凍結進行中でやや白濁の残っている状態で写したもの。第11図は凍結が完了し透明になった時の電極に附着した霜の状態を示したものである。第12図は同じ電極で、電極間の距離を少しづつ変えて、A.C. 700 V をかけた例である。第13図は同じ電極で A は電場無し。B は A.C. 700 V, C は D.C. 500 V を加えた時出来た霜の状態を示す。A は強く白濁しているに比べて、B, C は全く透明になつて霜が附着しているのがよく分る。



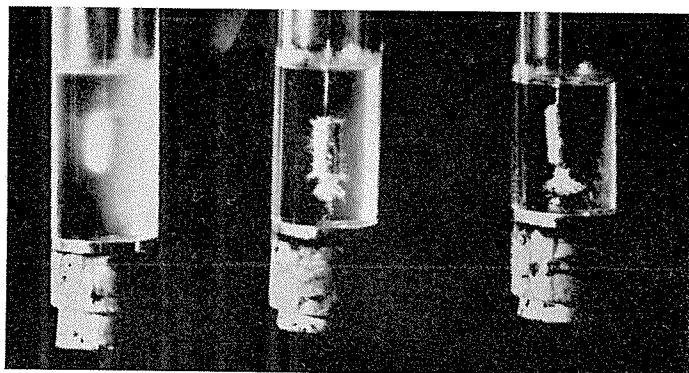
第 10 圖



第 11 圖



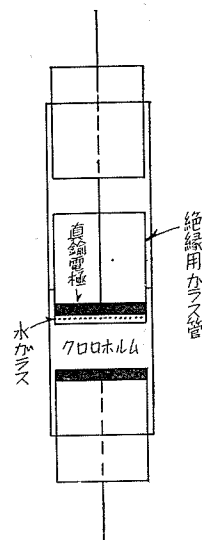
第 12 圖



第 13 圖

以上の例では上、下両電極共、裸のままクロロホルム中に浸っているの、いずれの場合も、若干の電流が流れている。クロロホルムは相当量の水を含んでいる一級品でも、数千 $M\Omega/cm$ 程度の高抵抗を持つているが、兎も角オームの法則で支配される電流は流れているはずである。非常に微少な電流のため、低温室内で同時に電流を測定することが困難であつたので、どの程度の電流が流れているか数字を挙げることは出来ない。それで若し完全に電流を流さない場合、即ち単なる電場のみの場合にはどんな影響を受けるかを調べるために、第 14 図の如き電極を作つて観測してみた。

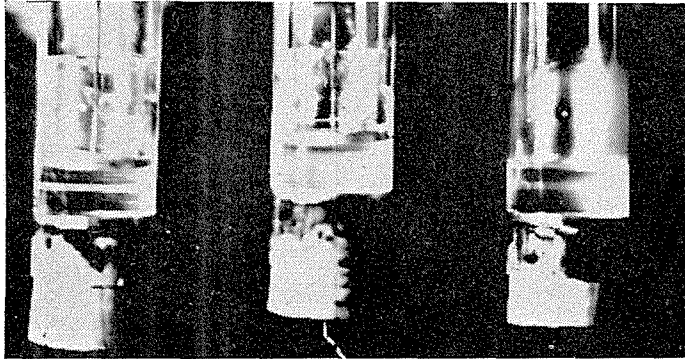
实例は第 15 図に示されている。A は、最初から即ちまだ白濁を生じないうちから、 $5000 V/cm$ 程度の強い直流電場がかけており B、C (C は電極が絶縁ガラスで蔽われていない) はいずれも電場をかけていない。この場合は、数分後に B、C が強い白濁を示すことは従来の例と同様であるが、A は終始透明でいつまでたつても白濁を示さなかつた。即ち電流を流さない強い静電場は白濁を生ずることを妨害はするけれども、霜の生長を促進することはなかつた。A が透明、B、C が不透明であることをはつきりさせるために、ガラス管の裏外側に細い白い紙を貼りつけて置いた。第 15 図では C は如何にも透明で、貼りつけた目印の紙が一部見えるようであるが、これは照明の方法に依るもので、B と同様に白濁状態にあることを注意して置く。



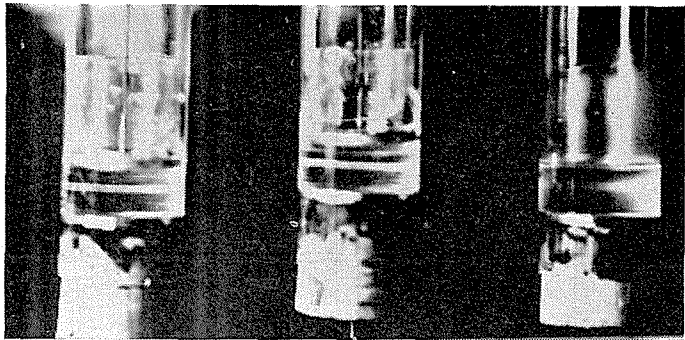
第 14 圖

次に第 16 図は、第 15 図で A にかけていた電圧をはずして、その代り B にかけてみたときの結果を示している。この際は強い白濁状態にあつた B は、みるみるうちに透明になるが、霜の附着を見るようなことはなかつた。C は依然として強い白濁状態にあり、A も依然として透明であつて、電場をはずされたからと云つて再び白濁状態に戻ると云うことは無い。

之を要するに、電流を流さない強い静電場は、白濁除去の効果は示すが霜の生長は促進す



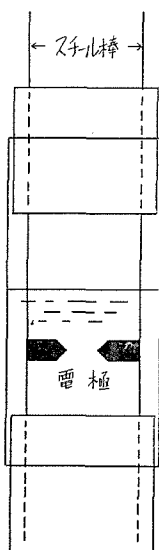
第 15 圖



第 16 圖

ることは無いと云うことであり、この点電流の流れる場合に霜の生長が促進されることと本質的に相違している。さらに交番電場による影響、電場の大小による影響などを、この場合にも調べなければならないことは言うまでもないが、それは今後の課題として引続き実験する予定である。

上記の実験はいずれも電極は上下に垂直にむかい合わせて作られた例であつたため、析出した水に対する浮力の影響が上下の電極に同等には作用しないので、附着した霜の量や形から現象の解釈をする場合に面倒があると思われる。そこで第 17 図の如き水平電極で実験を行つたが、その実例を第 18 図に示す。



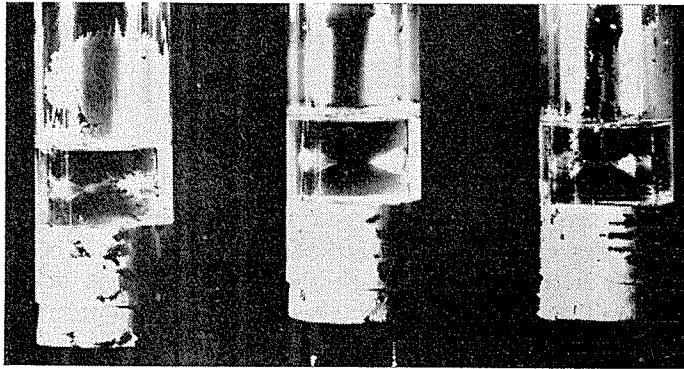
第 17 圖

A は A.C. (50 C.P.S.) 700 V

C は電場なし

C は D.C. 500 V (左が正極) である。

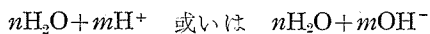
水平電極の場合は実験例が少ないので本例を報告するにとどめる。



第 18 圖

簡単な考察

クロロホルム中に析出した水の粒子が、どの程度のディメンションを持つているかは、只今の処不明であるが兎も角



の如きものであろうと考える。何故ならば水はクロロホルム中に ion として溶けこんでいるに相違ないので、有限個の ion が析出して作る水滴（厳密に水滴と云える程の大きさではないかも知れぬが、簡便のために析出した水は水滴となつてクロロホルム中に懸濁していると考え）は上記の形をとるものと思われる。

クロロホルム中に溶けている水がイオンとなつて電気伝導を示すことは、C. Andrade が 1946 Proc. Roy. Soc. A 187 269. に発表した “The Effect of an Electric Field on the Viscosity of Liquids.” によつても明らかなことである。ところで、charged particle に電場が働けば正 ion は負極へ、負 ion は正極へ引きつけられるわけであり、さらにもし電極で電荷の交換が許されるならば、電極の近傍には neutral な water content が増し、そこで過冷却が破れて凍結し霜を作るものと考えられる。もし電極で電荷の交換が行われない場合ならば、電極近傍で neutral な水が出来ないから、相互に斥力を及ぼし合う charged particle の集合となり、そのような状態では過冷却が破れて霜の発生を見る如き結果とならぬのであろう。そして、その場合、何らかの作用で粒子は目に見える光の散乱を起さない程度に分裂してしまうか、或いは過溶解の状態で再び溶媒に溶けこんでしまうか、何れかなのであろう。

はつきりした解釈を与えるためには、色々条件を変えて実験してみる必要がある。例えば交番電場の振動数（恐らく 1000~1200 Cycle で充分と思う）を連続的に変えてみること、任意の温度で既述された如き実験を繰返すこと、クロロホルム以外の物質（例えば CCl_4 、トルオール、二塩化エチレン etc）で試みること、水以外の不純物を含まない試料を用いて実験すること等の研究が必要と思われる。いずれも今後に残された課題である。

なお本研究に於て、終始堀健夫教授の御教示を頂いた。ここに厚く感謝の意を表する。

Résumé

The author has studied the effect of electric field on the crystallization of minute water droplets which are separated from and suspended in chloroform at ca. -20°C . The suspension when exposed to strong electric field shows different behaviors according as the electric current is established through the medium or one of the electrodes is completely insulated so that no current flow takes place. The chloroform, which contains water as impurity, becomes cloudy, when sufficiently cooled down, due to Tyndall effect manifested by the minute (supercooled) water droplets in suspension, which have been separated from the solution. Upon application of intense electric field, whether the current flows or not, the suspension turns out completely transparent owing to disappearance of water droplets. The noticeable difference between the two cases, however, lies in the fact, that, in case the current flows, the freezing of the supercooled water droplets occurs and frost develops at the electrodes.

It is to be presumed that, on account of the applied electric field, the water droplets which originally carried electric charge are attracted towards the electrodes and turn into neutral droplets, whereupon they freeze into ice. In case no current flows, on the contrary, the droplets will indeed move towards the electrodes but will not promote the growth of frost because of the impossibility of charge exchange. The whereabouts of charged droplets after they have been accumulated near the electrodes remains still open to question, however.