



Title	溶媒（クロロホルム etc.）中の析出する微水滴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, 15, 59-62
Issue Date	1956-11-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/17911
Type	departmental bulletin paper
File Information	15_p59-62.pdf



溶媒 (クロロホルム etc.) 中に析出する微水滴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31年8月受理)

さきに低温科学 (物理篇, 第14輯) にクロロホルム中に含まれる水の凍結に及ぼす電場の影響について報告したが, ここでは同様の実験を6種類の溶媒について行なった結果を述べる。使用した溶媒はクロロホルム, 二塩化エチレン, トルオール, モノクロルベンゼン, 二硫化炭素, 四塩化炭素であるが, そのうち前の4種は有極性であり後の2種は無極性である。

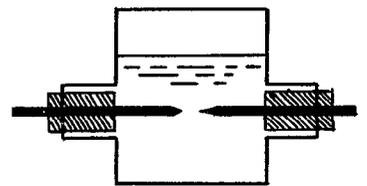
これらはいずれも若干の水を含むことが出来, 温度がさがると飽和溶解度以上の水は析出して微水滴となつて媒質中に分散するから, それまで透明であつた媒質は白濁する。このとき媒質が零度以下であれば析出した微水滴は過冷却状態にある。この懸濁微水滴は放置しておけば, 媒質との密度差のために浮上或は沈降して媒質は再び透明になる。ところが一方静電場も又速かに白濁除去の効果を示すことは既に報告したが, ここでは更に振動数 10,000 C.P.S. 迄の範囲で, 交番電場の影響も調べた。

写真1, 2はクロロホルムにおいて観察された現象を示す。電場のかかつていない sample は白濁状態であるのに, 直流電場, 交番電場のかかつている sample にはいずれも霜が出来ている。交番電場には市販の audio-oscillator を増幅して用いた。最高振動数は 10 Kc/sec である。繰返し観察した結果, 少なくともこの振動数の範囲内では, 霜の附着に対する critical frequency (ある振動数以上では電極間に霜の附着が見られなくなると云うような) は存在しなかつた。このことは有極性, 無極性溶媒何れにも共通であつた。又霜が出来て溶媒が再び完全に透明になるまでの時間は交番電場に比べて, 直流電場のほうがはるかに早く, 出来上つた霜の形は直流電場よりも交番電場のほうが, 電気力線にのつて美しく見える。このことも6種の溶媒で共通に見られる現象である。以上の実験では, 20°C で飽和した試料を低温室へ持ち込んで可成り白濁を示したところ電場をかけた。(20°C で飽和した試料は 7°~8°C で既に白濁し始める。) ところが白濁を生じない前 (即ちまだ試料の温度が下がらないうち) から直流電場をかけておいた場合は, その試料は終始白濁を示さず, 析出した水はガラス管に deposit して凍る

* 北海道大学低温科学研究所業績 第334号

ことが分つた。交番電場の場合は、これを apply する時期によらず常に電極間に霜を生ずるのに、直流電場の場合は apply する時期によつて、電極間に霜を生じたり生じなかつたりする。写真3, 4, 5はその一例である。試料はいずれも二塩化エチレン。写真3は左には D.C. 1,200 V/cm, 右には 400 C.P.S. 1,200 V/cm をいずれも 20°C の透明な時に電場をかけ引続き -18°C まで冷却した場合であつて、明らかに直流電場は霜が無く、交番電場では霜がある。中央は比較のための電場をかけてない sample で白濁している。写真4は 20°C で水を飽和した sample を -20°C の低温室に持ち込んで、その温度が 6°C まで下つたとき (sample はいずれも白濁している) 電場をかけ引続き冷した場合である。このときも直流電場は霜を作らず交番電場は徐々に霜を形成していつた。写真5は写真4の sample をそのまま低温室に放置して、その温度がほぼ -18°C になつたとき、それまで電場をかけてないために強い白濁状態にあつた右端の sample に直流電圧 1,200 V/cm をかけた場合である。このときは懸濁水滴は強く過冷却していたのであるが、爆発的に瞬時に写真のような霜が出来た。これにより直流電場も 0°C 以下の白濁状態でかけられれば霜を生じることが推定される。同様のこと (交番電場は field を apply する時期に無関係に霜を形成するのに、直流電場はそれを apply する時期により霜を形成したり、しなかつたりすること) は他の3種の有極性溶媒でも共通に見られた。その理由は顕微鏡下で現象を観察することによりはつきりした。用いた2種の無極性溶媒でもほぼ同様な現象が見られた。ただ、この場合には、直流電場は非常に霜を作り難く、過冷却が成り進んだ白濁状態 (ほぼ -5°C 以下) になつて始めて霜が出来る。ただし、その理由のはつきり分らない。交番電場は有極性溶媒の場合と同じようによく霜を作るが、 CCl_4 も CS_2 も、水の溶解度が小さいので形成される霜の量は少ない。

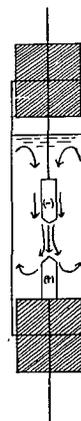
霜成長の過程を更にこまかくしらべるために顕微鏡下で観察を行なつた。用いた容器は第1図に示す。電極の尖端間は約 1.5 mm, 加えられた電圧は常に 50 V である。写真6~9にしめした sample は二塩化エチレンで、低温室の温度は -11°C である。この観察で二塩化エチレンの中では、直流電場が apply されると、負極から正極にむかつて、媒質のはげしい流れが生ずることが分つた。媒質中に析出した微水滴はこの流れに乗つて正極に衝突し、それに附着して凍結し霜となる。この process を繰返えて、析出した水滴が全部凍結して媒質が再び透明になつたときには、霜は負極には殆んど附着せず圧倒的に正極に附着していることが写真で明らかである。むかつて左が正極右が負極である。この負極から正極への流れは他の有極性溶媒でも共通に見られ、従つてこれらの試料を用いて直流電場をかけた時は、紡錘形に霜が出来、しかもその大部分が正極に附着している。この一方向の流れから溶媒中には negative ion が多量に存在していることが分る。使つた試料は市販品であり沢山の ion を含むものと思われるが、上記の negative ion が水に基因する OH^- ion のみでないこと



第1図

は、 P_2O_5 で脱水された試料も顕微鏡下で観察すると、依然として負極から正極への流れを生ずることから分る。(浮かんでいるゴミなどを目印にして)。化学的見地からこの negative ion は Cl^- と思われるが、その含量は極めて小さく硝酸銀の滴下で白濁を生じなかつた。一方無極性の CS_2 , CCl_4 では直流電場の下で、一方向への優先的な流れは見られなかつた。この負極から正極へむかう流れを考慮すると写真 1 から写真 5 迄に見られた現象は説明出来る。即ち、 $0^\circ C$ 以上で直流電場をかけておいてから冷却した場合は、はげしい flow に乗った水滴が第 2 図のような運動をしているうちに、冷たいガラス管壁に附着して凍つてしまうか或は表面に浮いてしまい結局電極間には霜の附着を見ることなく透明になるものと思われる。ところが、交番電場では一方向の流れは起り得ないから白濁は安定で、温度勾配で生ずる対流に乗つてゆつくり運動している間に、電極近傍に来た水滴が induction で引きつけられて凍結し霜となるものと考えられる。このため交番電場の場合には電気力線に沿うた形になるのであろう。電極間にはげしい流れの見られない CCl_4 , CS_2 でも、なお直流電場は電極間に霜を作ることなく、白濁除去の効果を示すがその理由ははつきり分らない。

顕微鏡下で交番電場をかけたときの観察結果は次のようなものであつた。写真 10~14 はクロロホルム、 $-12^\circ C$, 50 C.P.S., 50 V の場合を示す。低温室の温度は $-12^\circ C$ であるが、試料はまだ $0^\circ C$ 以上のとき電場がかけられているので、まず水滴が珠数のようにつながり、融合し、やがて温度降下と共に凍結する有様が見られる。又写真 15 から写真 21 までは同じクロロホルムで $-20^\circ C$, 10,000 C.P.S., 50 V の場合である。なお、以上の外に、顕微鏡下で電極を装置したまま、電圧をかけないで十分長い間放置して置くと、水滴が熱対流に乗つて運動しているうちに電極の棒に附着して凍結するという事実を認めることができた。写真 22 から写真 25 はその例である。外観上はいずれも、異なつた様相を示しているが、それが溶媒に特有なものか、或は析出した水滴の量によるか、温度に関係があるか、目下の処実験例が少ないので何とも云えない。ただ CS_2 , CCl_4 では相当強い白濁状態の試料を放置しても、電極に霜が附着していることはなかつた。



第 2 図

この研究において、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。

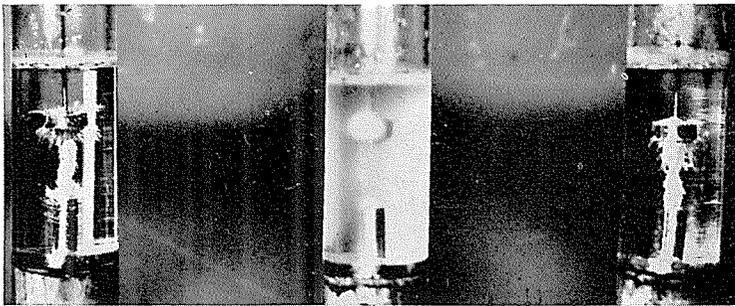
Résumé

By using four kinds of polar solvents ($CHCl_3$, C_6H_5Cl , CH_2Cl-CH_2Cl , $C_6H_5CH_3$) and two kinds of non-polar solvents (CS_2 , CCl_4), we carried on the studies on the effect of electric field on the freezing of minute water droplets which separate from them as their temperature is lowered and remain supercooled at temperatures below $0^\circ C$. The electric field applied was varied from 0 to 10,000 C.P.S..

In the case of alternating electric field, there appears frost between the electrodes, irrespective of polarity of solvents and whether the field be applied while the solution is still in a clear state without separation of water droplets or when it has become clouded with suspended droplets. Moreover, at least within the frequency range investigated, there exists no critical frequency, that is, no limiting frequency such that in the region exceeding it no frost-formation can be induced. It is very likely that the water droplets are attracted towards the electrodes through electric induction, with the result that they get frozen along the lines of force, as is actually observed.

In the case of static electric field, the situation comes out different: With non-polar solvents, it is difficult for the frost to be formed between the electrodes, although the solvents get cleared of cloudiness. With polar solvents, the frost-formation depends on the time when the electric field is applied, in such a way that, in case the field is applied while the temperature is above 0°C , the water droplets form frost not between the electrodes but on the inner wall of the vessel, no matter whether the initial stage of the sample be clear or cloudy, whilst, in case the field is applied after the sample has been cooled down below 0°C , frost develops between the electrodes. The mechanism of frost-formation in this case is however different from that in the case of alternating field in that the negative ions (OH^- , Cl^- , etc.) existing in the solvents as impurities give rise to a violent flow by virtue of the static field in which they are placed, and consequently the water droplets carried along with it impinge upon the electrodes to be crystallized. The frost, therefore, does not necessarily develop along the lines of force.

It has also been found that the droplets suspended in polar solvents, if left for a sufficiently long time without application of the field, turn at length into frost at the electrodes. This frost comes out in various forms apparently peculiar to each kind of the polar solvents. The question, however, still remains for solution whether the frost-type is actually governed by the nature of the solvent.

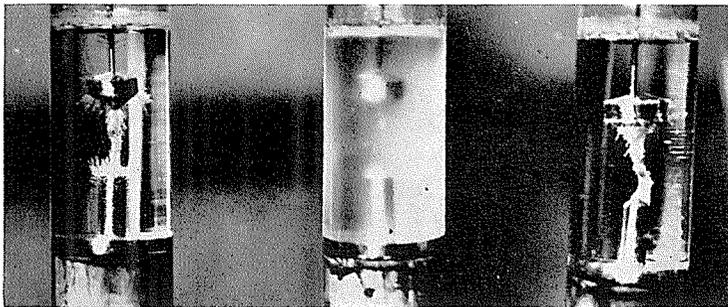


1,800 C.P.S.
1,200 V/cm

no field

D.C. 1,200 V/cm

写真 1. CHCl_3 , -25°C



7,600 C.P.S.
1,000 V/cm

no field

D.C. 1,200 V/cm

写真 2. CHCl_3 , -25°C

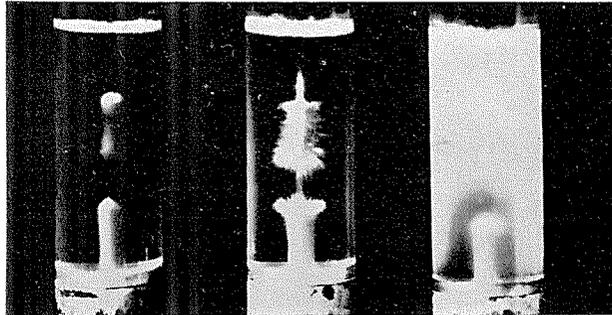


D.C. 1,200 V/cm
clear state (20°C)
で field を apply

no field

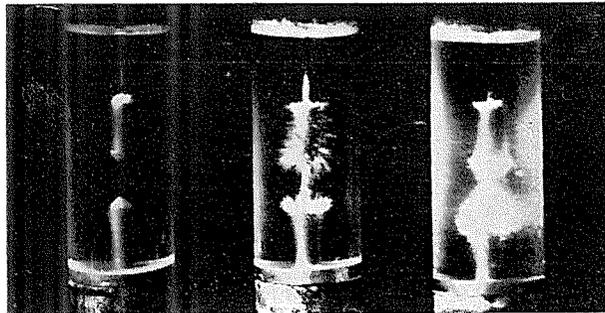
400 C.P.S.
1,200 V/cm
clear state (20°C)
で field を apply

写真 3. $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, -18°C



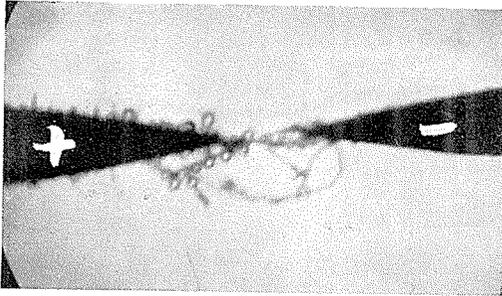
D.C. 1,200 V/cm	400 C.P.S.	no field
cloudy state (6°C)	1,000 V/cm	
で field を apply	cloudy state (6°C)	
	で field を apply	

写真 4. $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, -15°C



D.C. 1,200 V/cm	400 C.P.S.	D.C. 1,200 V/cm
cloudy state (6°C)	1,000 V/cm	cloudy state
で field を apply	cloudy state (6°C)	(-18°C)
	で field を apply	で field を apply

写真 5. $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, -18°C



$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, -11°C , D.C. 50 V/1.5 mm
写真 6.

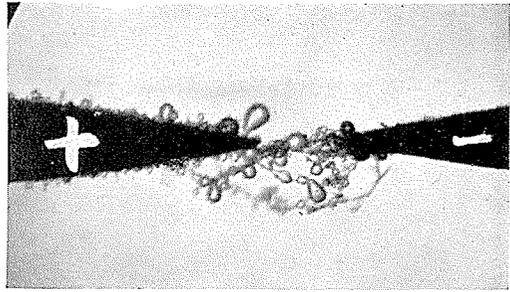


写真 7.

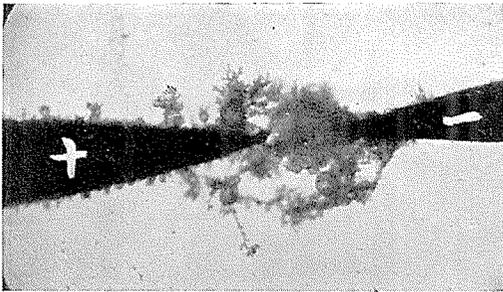


写真 8.

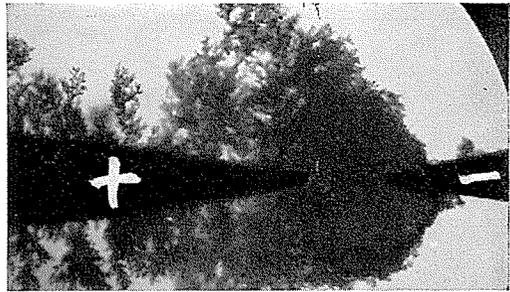
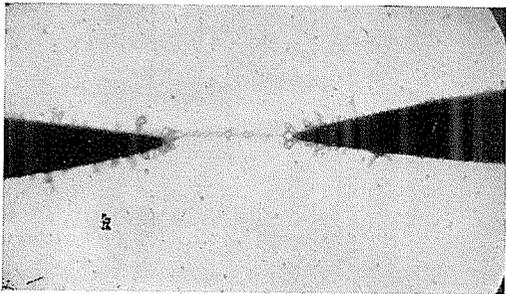


写真 9.



CHCl_3 , -12°C , 50 C.P.S., 50 V/1.5 mm
写真 10.

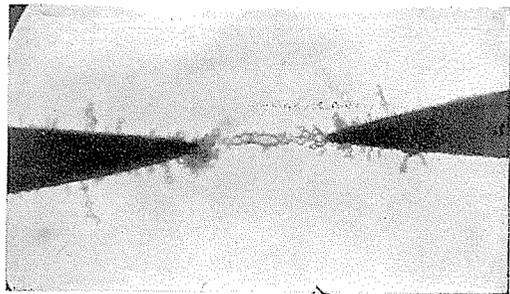


写真 11.

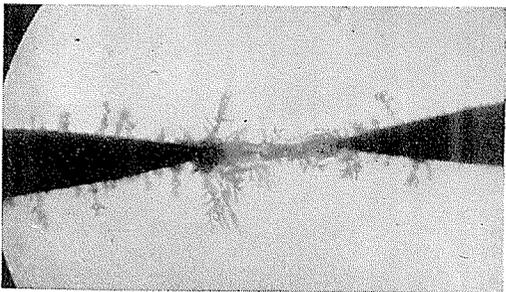


写真 12.

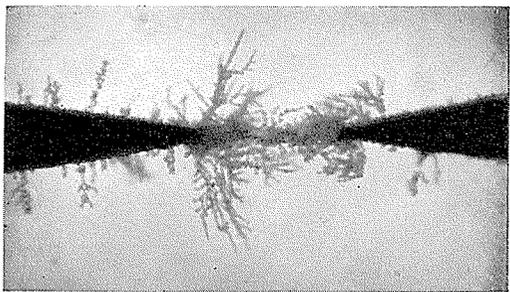


写真 13.

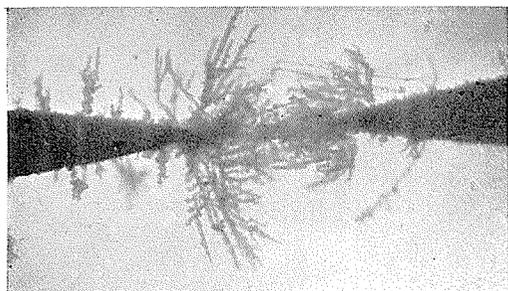
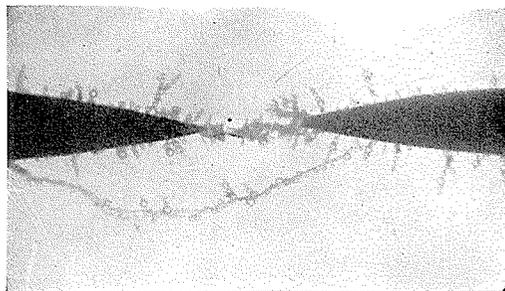


写真 14.



CHCl_3 , -20°C , 10,000 C.P.S., 50 V/1.5 mm
写真 15.

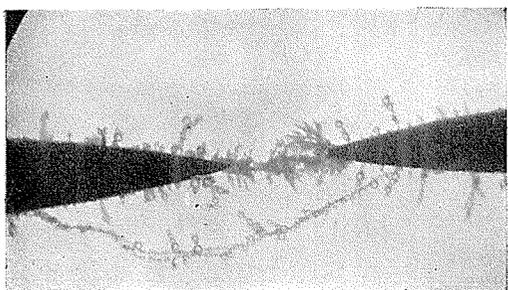


写真 16.

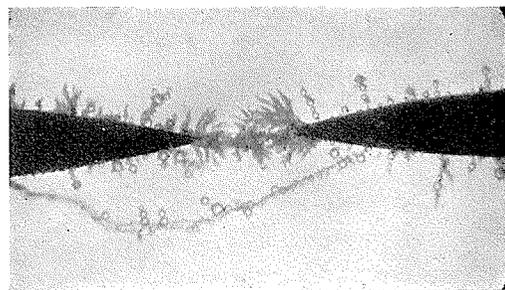


写真 17.

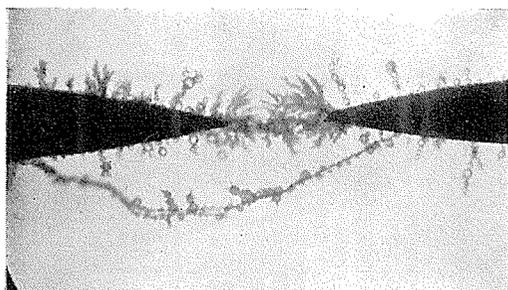


写真 18.

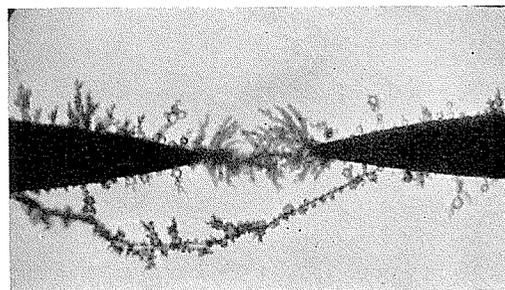


写真 19.

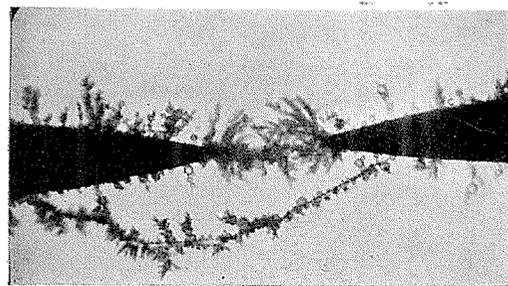


写真 20.

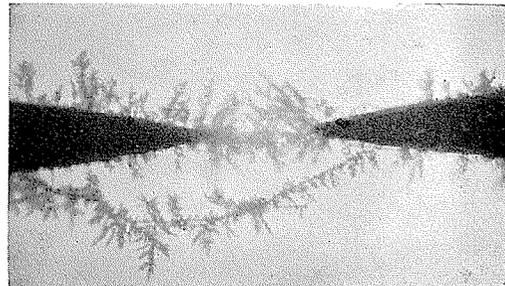
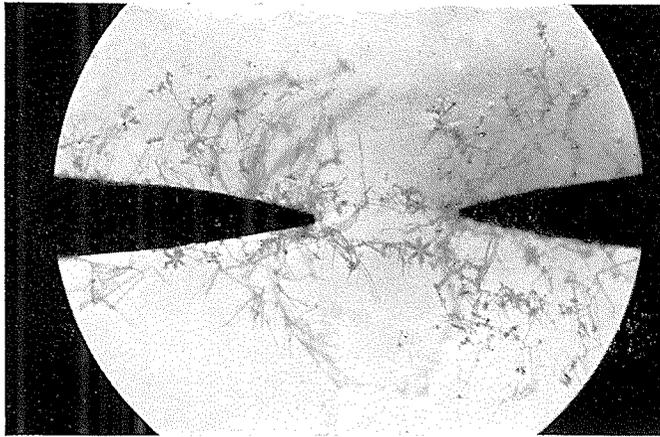
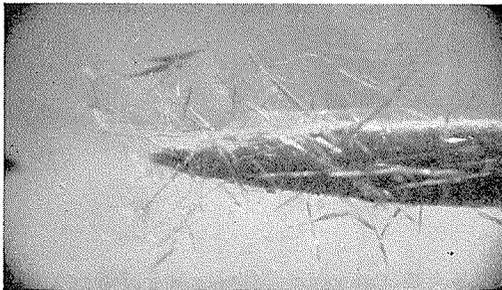


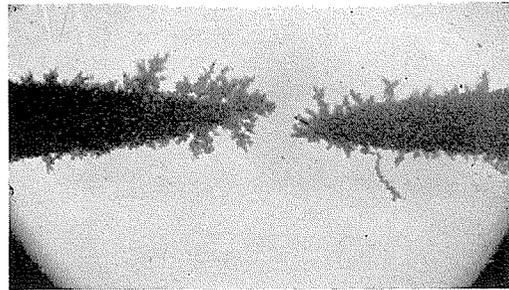
写真 21.



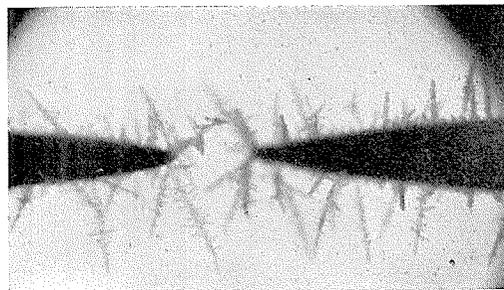
CHCl_3 , -20°C , no field
写真 22.



$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, -22°C , no field
写真 23.



$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, -22°C , no field
写真 24.



CHCl_3 , -20°C , no field
写真 25.