



Title	アルコール類水溶液の冷却過程に現われる“軟かい”正六角板状結晶
Author(s)	堀, 健夫; HORI, Takeo; 山地, 健次 他
Citation	低温科学. 物理篇, 17, 1-9
Issue Date	1958-12-10
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/17940">https://hdl.handle.net/2115/17940</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	17_p1-9.pdf



アルコール類水溶液の冷却過程に現われる  
 “軟かい”正六角板状結晶\*

堀 健夫 山地 健次

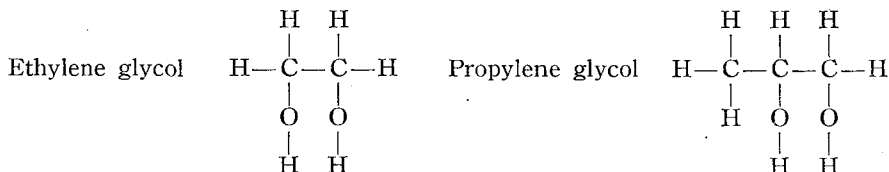
(低温科学研究所 純正物理部門)

(昭和33年7月受理)

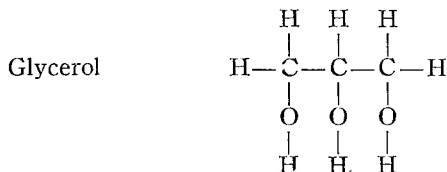
I. 実験の方法

凍結実験に用いたアルコール類の種類は次の通りである。

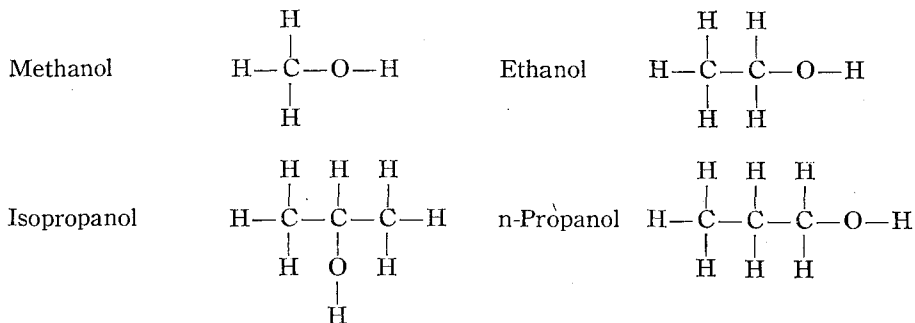
2 価のアルコール：



3 価のアルコール：



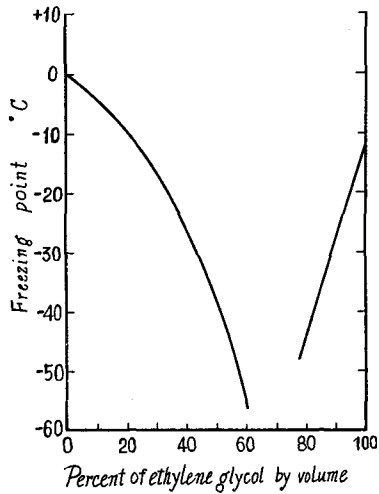
1 価のアルコール：



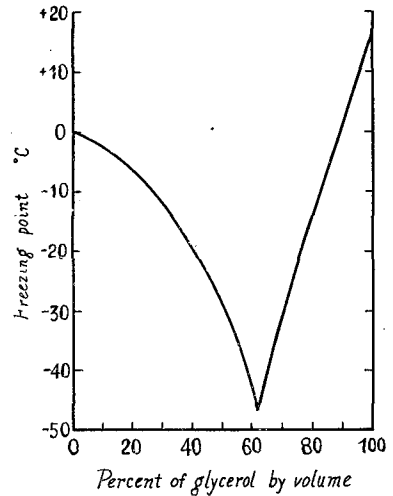
\* 北海道大学低温科学研究所業績 第437号

いずれも水と、任意の割合で、溶け合う性質をもっている。第1図は、既知の凍結温度曲線の代表的なものを示す。

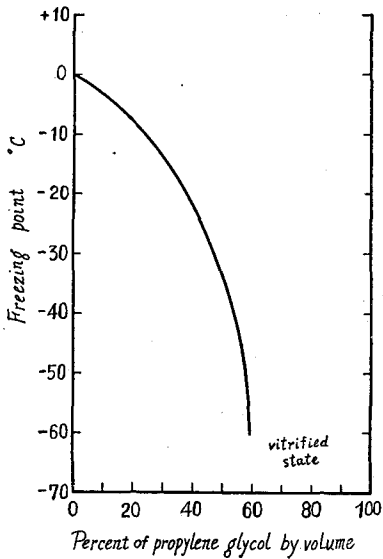
これらアルコール類 (いずれも特級品) の水溶液をいろいろの濃度で作リ、比色計用のガラス容器 ( $1 \times 1 \times 4 \text{ cm}^3$ ) に入れる。第2図(a)は、このようにして作ったサンプルを6個ならべて、超低温箱 (東洋製作所製,  $-100^\circ\text{C}$  まで冷却することができる) の中に装置したところの写真, 第2図(b)は、照明用のランプが箱の中におかれていて、カメラでサンプルの両面が



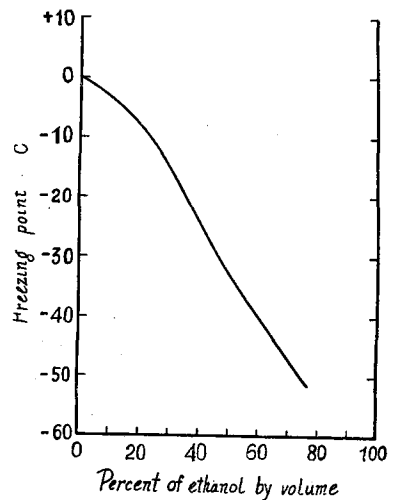
(a) Ethylene glycol



(b) Glycerol



(c) Propylene glycol

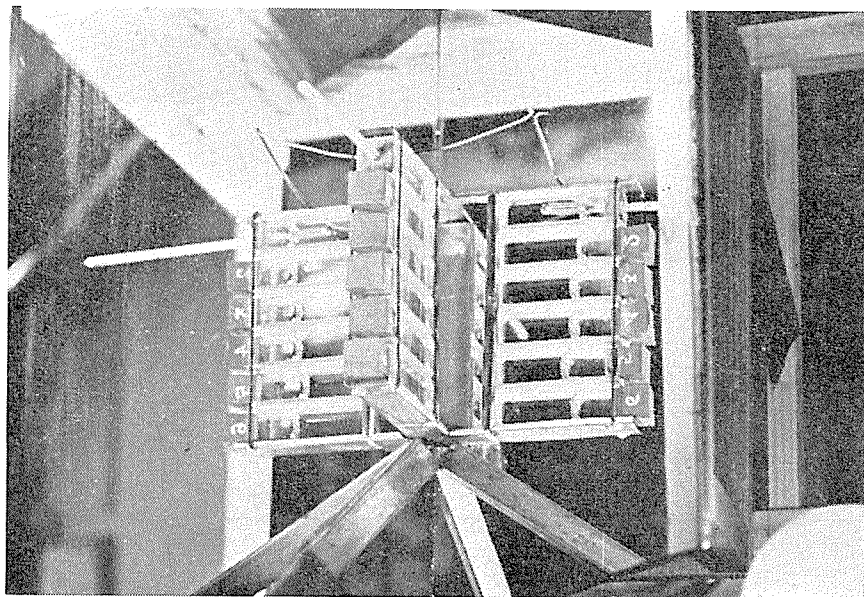


(d) Ethanol

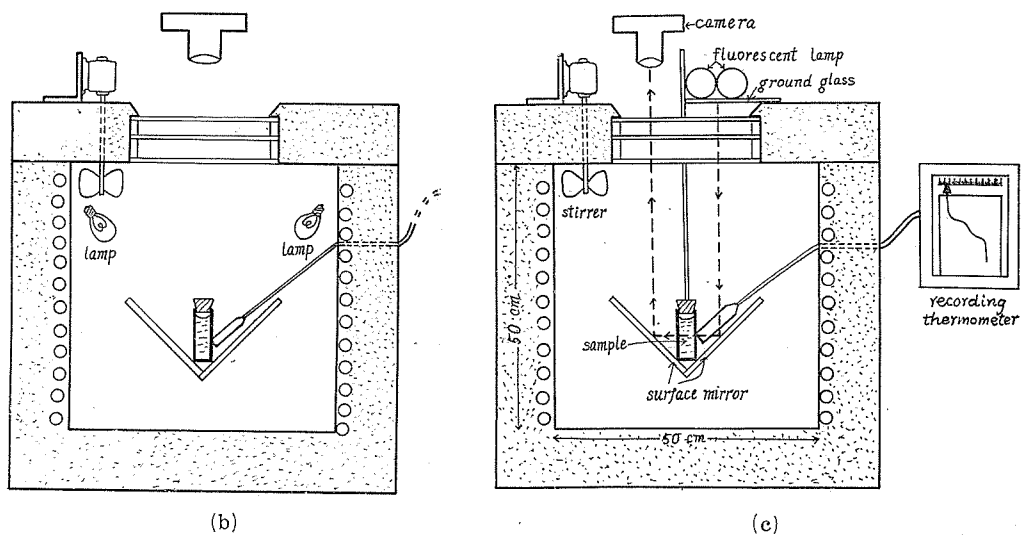
第 1 図

同時に撮影されるようにした場合の図解, (c) 図は, ランプ (すりガラスの上においた蛍光灯) が箱の外にあつて, 写真にはサンプルを透過してくる光がうつるようにした場合の図解である。

サンプル自体の温度は, サンプルにさしこんだ小さな水銀・タリウム温度計で測り (ただし,  $-55^{\circ}\text{C}$  以下は測れない), サンプルの周囲の温度は白金抵抗温度計 (自動記録) で測つた。



(a)



(b)

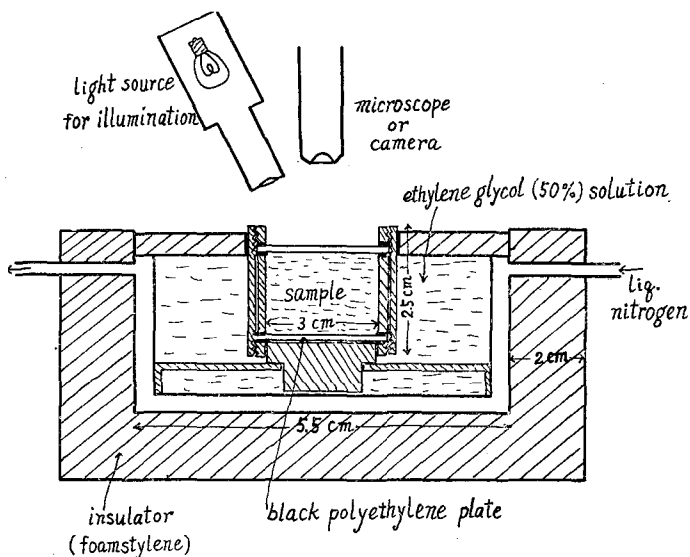
(c)

第 2 図

サンプル自体の  $-55^{\circ}\text{C}$  以下の温度は、周囲の温度からのおくれを推定することによつて定めた (誤差  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ )。

冷却速度は、正常に運転を継続している場合は、 $2\sim 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  であつた。しかし、結晶の芽が発生したあと、とくに運転を停止して、温度をほぼ一定に保つた場合もあつた (温度一定の条件の下における結晶成長のようすを見るために)。

超低温箱を用いた上記実験のほか、液体窒素を用いての顕微鏡観察も行つた。第3図に示したように、ethylene glycol の 50% 水溶液を媒介として、サンプルを冷却し、発生した結晶を顕微鏡にとらえて写真をとつた。



第 3 図

## II. 実験の結果

各種アルコールのいろいろの濃度の水溶液を冷却した場合に、結晶がどのような姿で析出されてくるかを、それぞれの写真について説明しよう (図版を見よ)。

写真 1: Ethylene glycol の水溶液から結晶が析出しはじめる温度は、濃度が体積百分率で言つて 60% 前後になるまでは、濃度が増すと共に低くなり、80% あたりから 100% までは、濃度と共に急上昇する (第1図参照。ただし、第1図通りにはいかない; なぜなら、第1図は融解点から求めたもので、実際の凍結点は、過冷却のために、一般にこれより低い)。結晶の成長速度も濃度が増すと共に遅くなる: 冷却速度が  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  程度のとき、50% サンプルで  $1.5\text{ mm}/\text{min}$ , 55% サンプルで  $0.2\text{ mm}/\text{min}$ , 60% サンプルで  $0.06\text{ mm}/\text{min}$  程度の成長速度である; 65~70% サンプルでは、ついに結晶化現象は現われなかつた——過冷却がはげしくて

vitreous 状態になつてしまうからであろう。写真には 50% のもの 1 つと 55% のもの 2 つを示す。

結晶は、1 mm 程度の大きさになつたとき、すでに正六角板の形をなしており（底面の最長さしわたしと高さとの比はほぼ 2:1）、成長の最終段階ではさしわたし 1 cm 程度にも達する。

とくに著しいことは、この正六角板は決して透明なものではなくて、雪のように白く——このような結晶の最初の発見は筆者の一人（山地）によつてなされた——しかも、押せば容易につぶれる、いわば“hexagonal ice-cream”のようなものだというのである。したがつて、結晶だけを完全に液から分離しようとする試みはすべて失敗に終つた。

写真には、六角板をいろいろな方向から見た形が現われている。結晶の芽の発生箇所は、必ずしも壁面に限られておらず、液の内部で発生するものもある。内部で発生していることの証拠は、その結晶が浮上してくること、ならびに、壁面から発生した固定した結晶に対して、左右何れの側からも、実際に parallax が観測されるということによつて確認された。（浮上する結晶は写真の上で矢印しがつけてある。）

写真 2: Glycerol の体積百分率 40% のものと 50% のものを示す。60% 以上のものは、(われわれの実験では) 温度を十分下げても、ついに結晶を生ぜず、固い vitreous state になつてしまつた。

Glycerol の場合も、結晶は“hexagonal ice-cream”の形をとる。しかし、結晶のまだ小さい間は六角形の輪郭がはつきりしているが、成長するにしたがつて、かどが多少丸味をおびてくる。

写真 3: Ethylene glycol (45, 50, 55%)—透過光でとつた場合。結晶の芽が数個生じたとき、エンジンの運転を止め（それ以上温度を下げないようにして）結晶の成長するようすを観測したところ、芽の数はほとんど増さないが、すでにできた芽はどんどん成長しつづけて大きな結晶になり、ついに全容器を結晶でうずめつくしてしまうことが、はつきりつきとめられた。この事実は、結晶がそれより遠く離れた場所から拡散してくる水の分子によつて成長するのではなくて（すなわち、その周囲の ethylene glycol の濃度に変化を与えるのではなくて）、極めて接近して存在する水の分子をひきつけて成長し、ethylene glycol の分子は、排除されることなしに、氷の微結晶と微結晶との間に挟まれたままの状態にあるのだらう、ということを示唆している。もし、遠方からの水分子の拡散が行われるのならば、周囲の溶液は、その濃度が増加して、凍結温度が下り、結晶の成長が停止されるはずだからである。その微結晶がどんな形をしているかは、顕微鏡観察（後述：写真 10）によつて明らかになる。

写真 4: Propylene glycol (45, 50, 55, 60%,  $-2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の冷却速度で冷却しつづけた場合。50, 55% の溶液に無数の結晶の芽が発生し、そのおのおのがわずかに成長する頃には、すでに

全容積が結晶でうずめられてしまうようになる。

写真 5: Propylene glycol (44, 46, 48, 50, 52, 54%)。Ethylene glycol (写真 2) に対して行つたと同様に、ときどきエンジンを止めて、すでにできた結晶の発達の様子を観測した。結晶は、大きくなるにつれて、(glycerol のときと同じように) 六角形のかどが丸味をおびてくるが、とにかく 1 cm 程度の大きさにまで成長する。

写真 6: Ethanol (45, 50, 55, 60, 65, 70%)。この場合とくに著しいことは、60% 以上の溶液には、正六角板結晶のほかに、透明な正四角板状の結晶が現われてくるという事実である。これは、ポーロイド板にはさんでみても、複屈折を示さないところから、立方晶系に属するものに相違ない。この正四角板がたくさん急速に成長して全容器を充すと、六角板の方はそれにとじこめられて成長することができなくなる。六角板の方は四角板にくらべて成長速度がはるかにおそい。

立方晶系の結晶が何ものであるかは、まだ分らない (III 節参照)。

写真 7: Isopropanol (35, 40, 45, 50, 55, 60%)。これにも正四角板結晶が現われてくる。六角板も少数現われるが、形はあまり明瞭ではない。温度が降下すると体積のいちじるしい収縮が起こり、表面もしくは器壁から空洞が発達してくる。

写真 8: n-Propanol (90%) および methanol (55%)。90% の n-propanol 溶液においては無数の小さな正四角板結晶が発達し一写真にはよく現われていない一数個の正六角板結晶が閉じこめられた。Methanol 55% には大きな正六角板結晶が発達し、さしわたし 1.25 cm にもなつた。60% 以上のものでも、表面もしくは器壁から結晶化がおきたが、独立した六角板の出現は見られなかつた。立方結晶も methanol では現われない。

写真 9: これは ethylene glycol (55%) を、第 3 図に示した装置を用い、液体窒素で急冷したときのようすを示す。はじめ容器の底に 1 つだけ芽が生じ、成長すると同時に浮び上つてきて表面に達した。あまりの急冷であるため、はげしく液体が過冷却され、ある程度以上は成長せず、ほかに芽も発生しなかつたが、液体窒素の流れをとめて自然に温度を上昇させたところ、表面が適当な温度に達したとき俄かに (30 sec ぐらいの間に) 無数の芽が発達して液面をうずめてしまつた。(写真はカメラで 6 倍に拡大したものをさらに 1.7 倍に引きのばしたもの)。

写真 10: これは、そのようにしてできた小さな結晶の 50 倍 (顕微鏡) 像と 360 倍像とを示す。結晶の小さい間は外形がまだ円形に近い。

興味のあるのは、結晶はその中心から放射状に出発する針状もしくは樹枝状の微結晶から成り立っているということである。

このような氷の微結晶と微結晶との間には、ethylene glycol が挟まれているに相違ないが

おそらく、それは60~70%程度の濃度をもつた、固化しない、水溶液のままの状態にあるのであろう。(第1図の凍結温度曲線から予測されるように60~70%の溶液はまだ結晶化現象が観測されていない—過冷却がはげしく、十分低い温度において vitreous state に移行するものと思われる。)

針状もしくは樹枝状の結晶が多数集つて成長し、しかも、全体としてはきれいな正六角板の形をとるといふ事実は、どう説明したらいいのであろうか。それはあまりにも奇妙なことで、雪がなぜあのような形をとるかという問題以上に、まだ分らない程度が大きい。おのおのの針状微結晶がおのづからその本分をわきまえて成長しているかに見える。各微結晶の結晶軸の方向は六角板単結晶の対応部分における結晶軸の方向と同じものなのであろう。そして、そのような微結晶の成長速度は、条件さえ同じならば、それぞれに特有な定まつた値をとる、と考えなければならないのであろう。

ひよつとすると、微結晶と微結晶との間のせまい場所にとじこめられている有極性分子が媒介となつて、おのおのの微結晶の成長が規則正しく制御されるのかもしれない。しかしそのような仮定をする根拠は今のところまだ何もない。

### III. 過去の文献との比較

過去の文献で、やわらかい六角板結晶の発生に関する報告は、ただ1つ、Barendrecht (1896)<sup>9)</sup> が ethanol において見出したものがあるだけである。彼もやはり放射状の微結晶の存在をたしかめている。立方晶系の結晶の存在に関しては、相当多くの報告があり (Barendrecht の論文参照), ethanol, n-propanol, isopropanol, allyl alcohol, aldehyde などの水溶液において発見されているが、それがはたして氷の結晶であるかどうかはまだ明らかにされていない (Barendrecht は少くとも hydrate ではないと断言しているが、Brewer-Palmer<sup>5)</sup> は, ethanol 水溶液の場合の実験の報告において、alcohol monohydrate— $C_2H_5OH \cdot H_2O$ —である可能性が多いと述べている)\*

近年、水溶液とは関係なく、氷自体が十分低い温度で立方晶系をとり得るといふ報告<sup>2)</sup> がなされているが、ここに問題にしている立方晶系と関係があるかどうかは、むろん明らかでない。ただ、Rau<sup>9)</sup> の、 $-72^{\circ}C$ で立方晶系の氷が現われることがあるという観測と、Cwilong<sup>4)</sup>、Brewer-Palmer<sup>5)</sup> の、それは alcohol, ether, acetone などの混在の下においてのみ形成されるという追試実験の結果とは、われわれの仕事と密接な関係をもつていて興味深い。われわれの観測結果は、Brewer-Palmer の反論 (Rau に対する) の方を支持しているように思える。

本研究の一部は文部省科学研究費によつたことを附記して謝意を表する。

\* Barendrecht は、正四角板の結晶は2つの対角線の方向に横たわる微結晶の集りであると報告しているが、われわれの実験では、ほとんど透明な結晶であるように観測された。さらに顕微鏡観察によつてその真偽をたしかめたい。

## 文 献

- 1) Barendrecht, H. P. 1896 Zur Alkoholhydratfrage; ZS. f. phys. Chem. **20**, 234.
- 2) Blackman, M. and N. D. Lisgarten 1957 The cubic and other structural forms of ice at low temperature and pressure; Proc. Roy. Soc. London, **A 239**, 93.  
König, H. 1942 Elektroneninterferenzen an Eis; Nachr. Akad. Wiss. in Göttingen, Math.-Phys. Kl. Heft. 1, S. 1.  
König, H. 1943 Eine kubische Eismodifikation; ZS. Kristallogr. (*A*) **105**, 279.
- 3) Rau, W. 1944 Gefriervorgänge des Wassers bei tiefen Temperaturen; Schrift. deut. Akad. Luft. **8**, 65.
- 4) Cwilong, B. M. 1947 Observations on the incidence of supercooled water in expansion chambers and on cooled solid surfaces; J. Glaciology **1**, 53.
- 5) Brewer, A. W. and H. P. Palmer 1951 Freezing of supercooled water; Proc. Phys. Soc. **B 64**, 765.

## Résumé

Freezing experiments were conducted with aqueous solutions of various kinds of alcohols (ethylene glycol, propylene glycol, glycerol, methanol, ethanol, isopropanol, n-propanol) by the use of the apparatuses diagrammatically shown in Figs. 2(b), (c) and Fig. (3). The results so far obtained are as in the following.

When the solution containing an appropriate concentration of alcohol is cooled down to a certain temperature, which in most cases is the lower, the stronger the concentration, crystal germs begin to make their appearance at various places within the solution or on the wall of the container. Each germ grows slowly and forms a well-defined hexagonal plate. Its base-size, which occasionally amounts to about 1 cm, and its height come out to be approximately in the ratio of 2:1. The fact, which is of particular interest, is the fact that the plate has no rigid structure but is soft something like ice-cream or paste.

It was found that, when upon appearance of a few germs the refrigerating machine was regulated so as to keep the temperature of the sample constant, the germs still continued to grow until they eventually filled up the vessel. This fact implies that the ice-crystal ("hexagonal ice-cream") is developed by extraction of water molecules from the immediate neighborhood of the crystal surface but not through diffusion of the molecules from a distance, since otherwise the concentration of the solution in the vicinity of the crystal will be increased, the lowering of freezing point being brought about, and consequently the growth will be repressed.

Microscope examination revealed that the hexagonal plate is composed of numerous fine needles or dendrites emanating radiantly from the central axis. It is not easy to imagine how these microcrystals cooperate harmoniously with one another in building up a sharply defined hexagonal plate. Each needle acts as if it knew its proper place. Perhaps the crystal axes of each needle are oriented in the same directions as they are in a single crystal of hexagonal plate at corresponding points. If the needle grows of

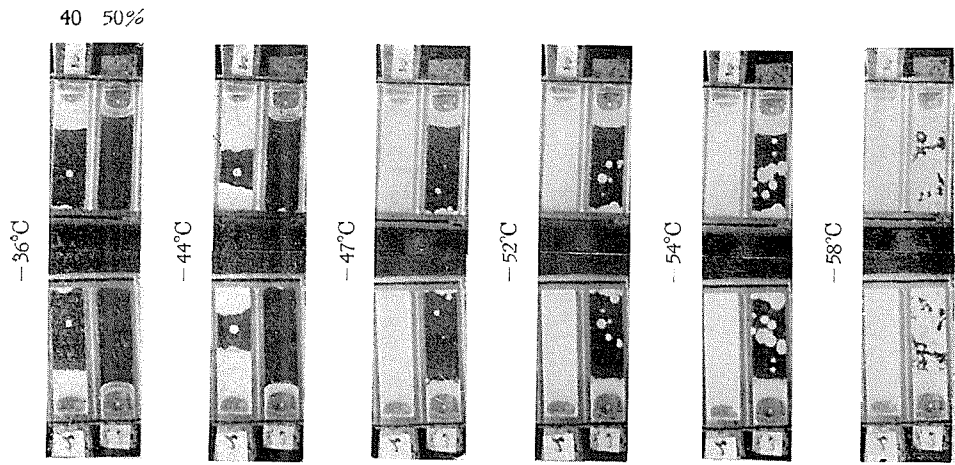
its own accord, the growth-rate must be considered to be characteristic to the orientation of the needle. Whether or not the polar molecules of the solution (whose concentration, e.g., in the case of ethylene glycol is probably 60~70% by volume) jammed in between the needles play any part in the controlled growth is so far entirely unknown.

In the aqueous solutions of ethanol, isopropanol, and n-propanol, there appear together with hexagonal plates a number of cubic crystals which are identical with those found by Barendrecht and others at the end of the last century and also with those reported by Brewer and Palmer, who attributed the cubic crystals, which Rau claimed to have found in pure water drops, to the contamination of water with alcohol.

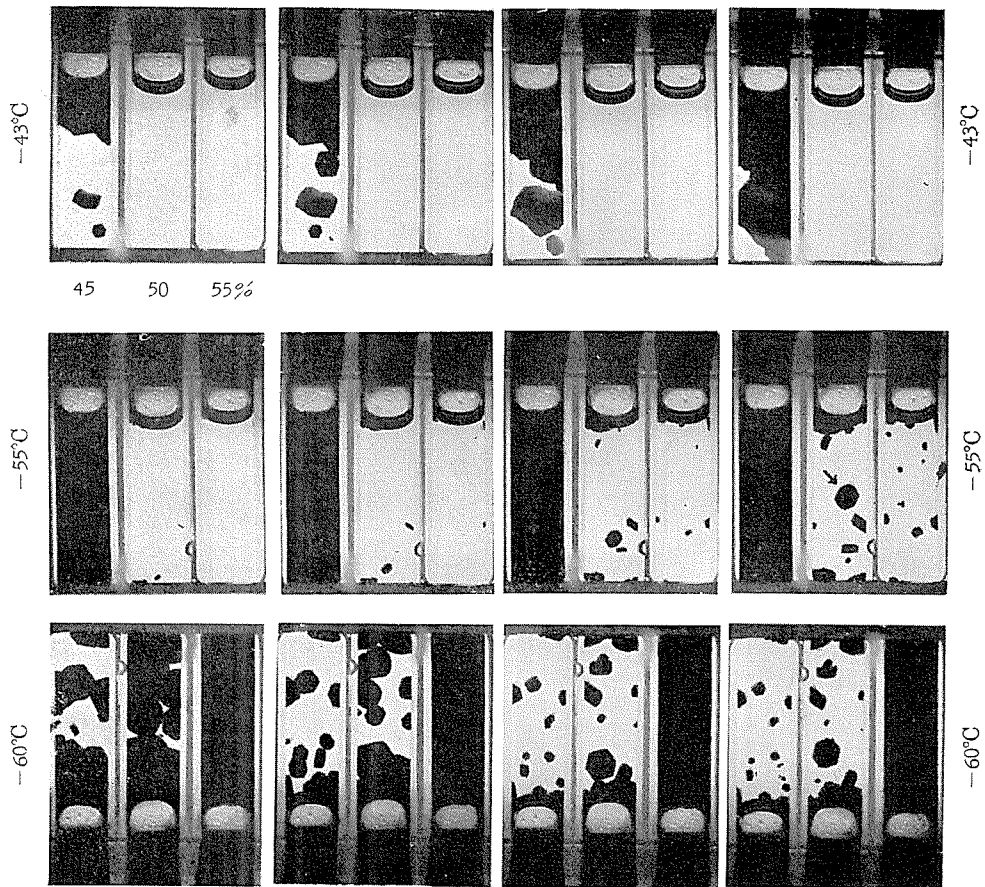




1. Ethylene glycol: ① 50% ② 55% ③ 55%



2. Glycerol



3. Ethylene glycol (slow cooling)



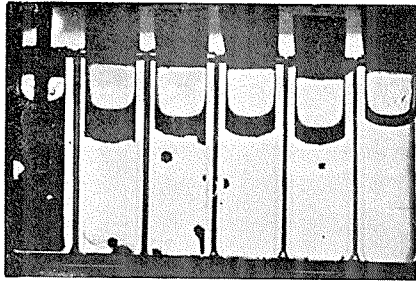
4. Propylene glycol

44 46 48 50 52 54%

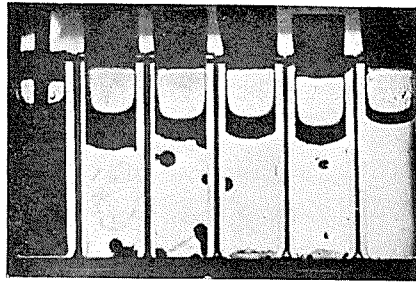


5. Propylene glycol (slow cooling)

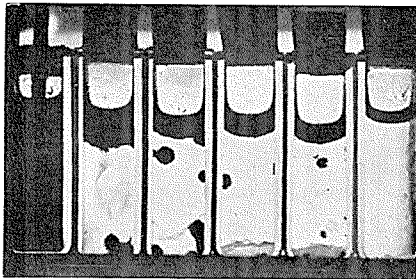
45 50 55 60 65 70%



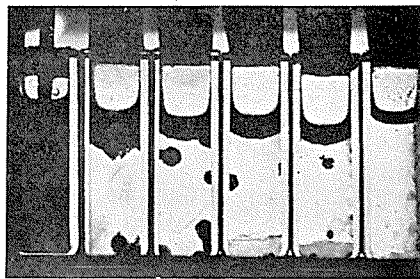
-59°C



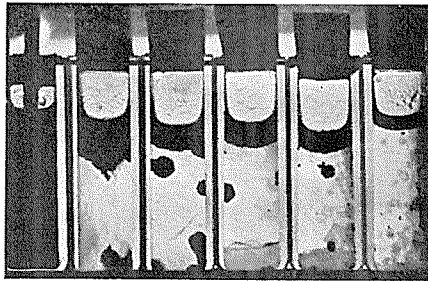
-66°C



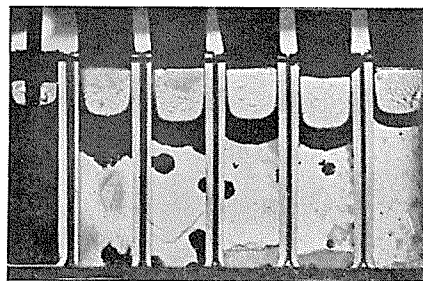
-68°C



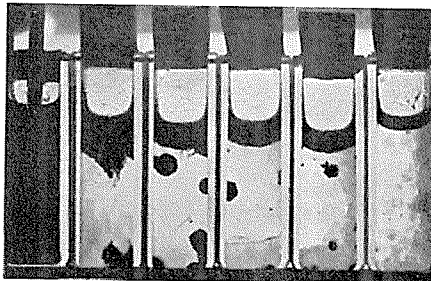
-68°C



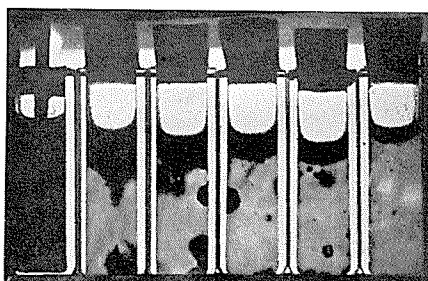
-69°C



-69°C



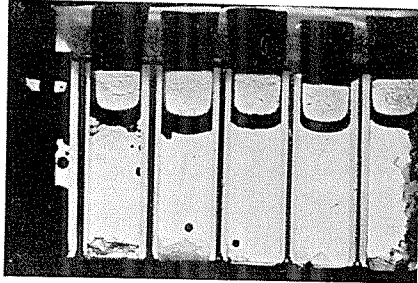
-69°C



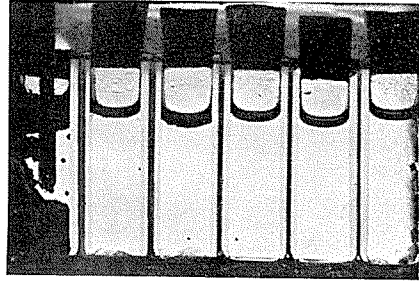
-71°C

6. Ethanol

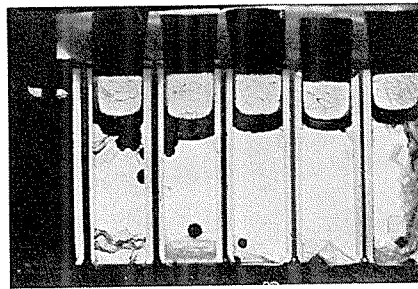
35 40 45 50 55 60%



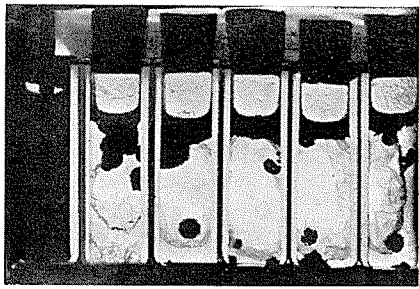
-39°C



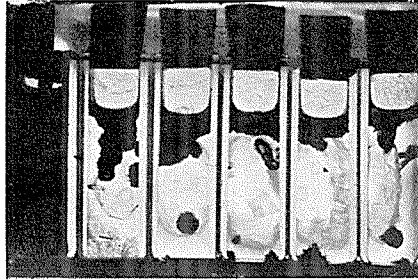
-40°C



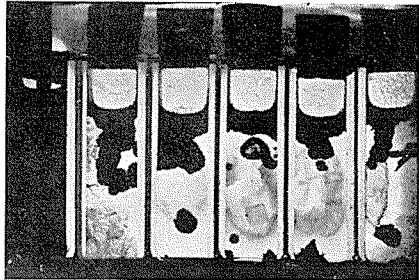
-41°C



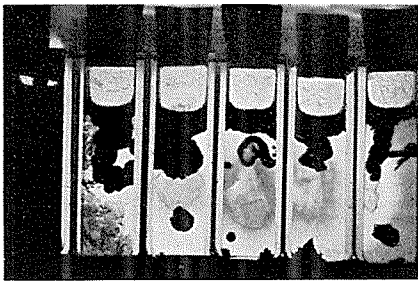
-42°C



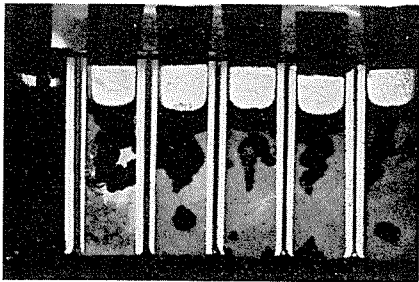
-46°C



-47°C

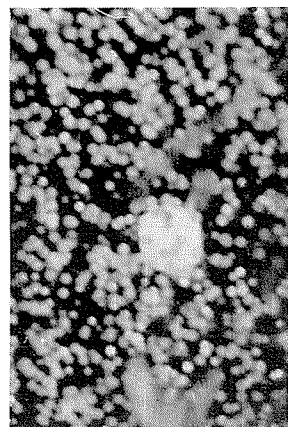
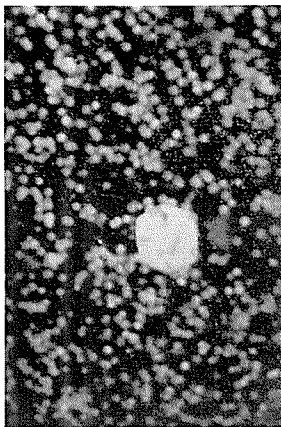
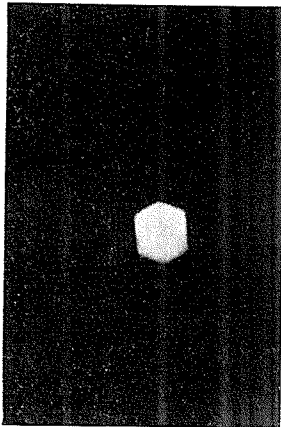
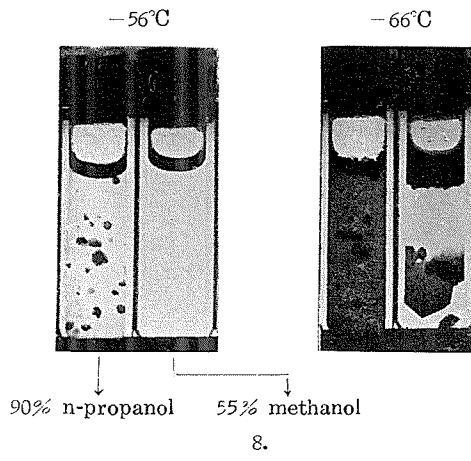


-48°C



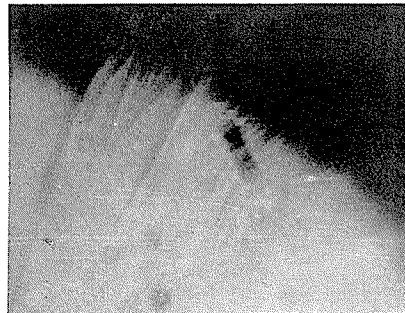
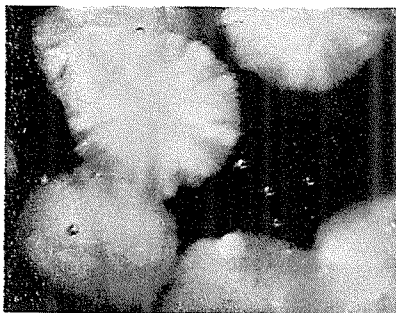
-52°C

7. Isopropanol



9. Eth. gly. 55%

10×



50×

360×

10. Eth. gly. 55%