HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アルコール類水溶液の凍結において現われる結晶の顕微鏡観察
Author(s)	山地, 健次
Citation	低温科學. 物理篇, 18, 9-15
Issue Date	1959-11-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/17953
Type	departmental bulletin paper
File Information	18_p9-15.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

Kenji YAMAJI 1959 Microscopic Studies on Ice Crystals Appearing in the Freezing Process of Aqueous Solutions of Alcohols. *Low Temperature Science, Ser. A, 18.* (With English résumé p. 14)

アルコール類水溶液の凍結において現われる結晶の顕微鏡観察*

山地健次
(低温科学研究所　純正物理学部門)

(昭和34年7月受理)

I. 実験の方法

アルコール類水溶液の凍結において現われる結晶を，濃度を一定にし冷却速度だけを変えて顕微鏡で観察し写真に撮つてしらべた。

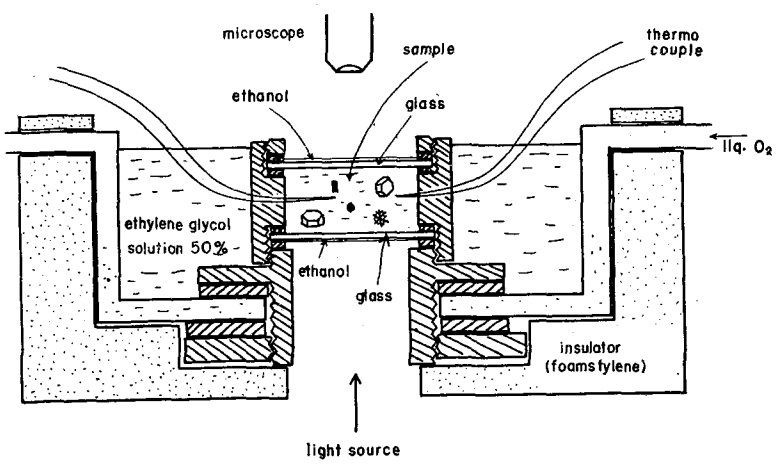
実験に用いたアルコール類の種類及び濃度は次の通りである：

Methanol 55%　Ethanol 55%　Iso-propanol 45%　n-propanol 90%

Ehylene glycol 50%　Propylene glycol 52%　Glycerol 50%.

濃度は前報[1]の実験の結果最も典型的結晶の現われ易いものを選んだ。

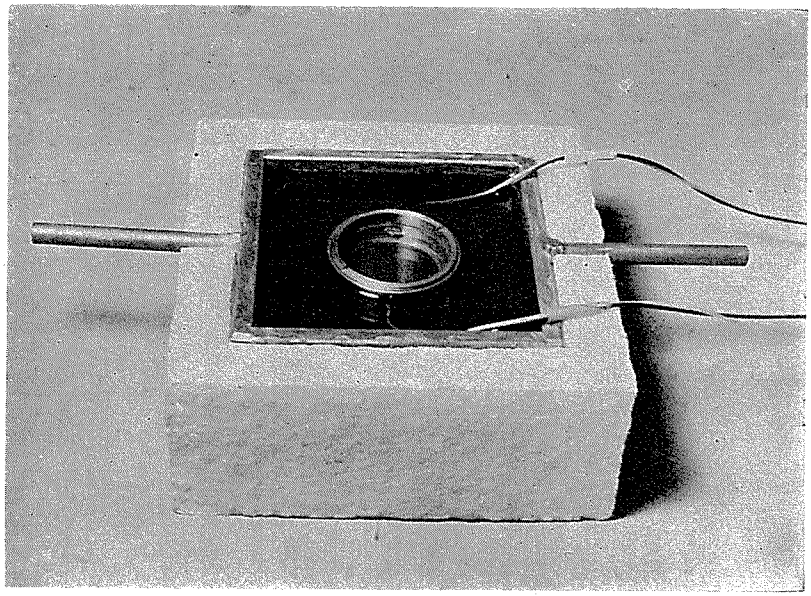
観察に用いた装置の図及び写真を第1図に示す。冷媒には液体酸素を用い，試料は ethylene glycol 50% 溶液を媒介として冷却される。温度は試料容器の内部に壁からの距離 0.6 cm と 1.2 cm のところに封入した直径 0.08 mm の銅—constantan 熱電対によつて測定した（自動記



(A)

第 1 図

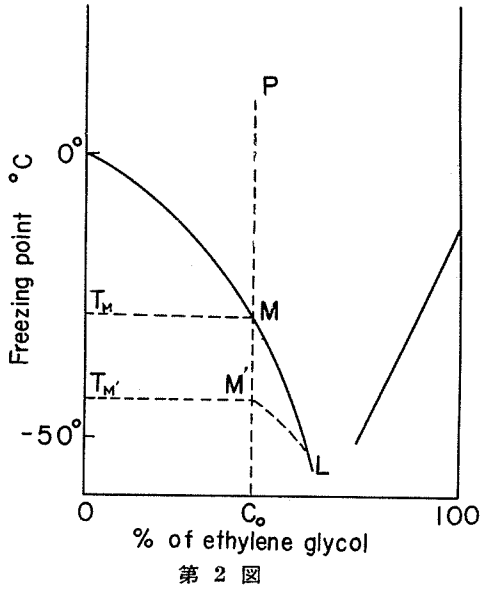
* 北海道大学低温科学研究所業績　第528号



(B)

第 1 図

録)。冷却速度が大きく試料内部での温度勾配の大きいときの観察点の温度は，二点の温度の外挿又は内挿によつてきめた(誤差 ±1°C)。試料容器の上下のガラス面には ethanol 99% を塗つて霜のつくのを防いだ。このガラス板は polyethylene のパッキングをはさんでネヂでしめつけてあり，内外の液が混じることはない。



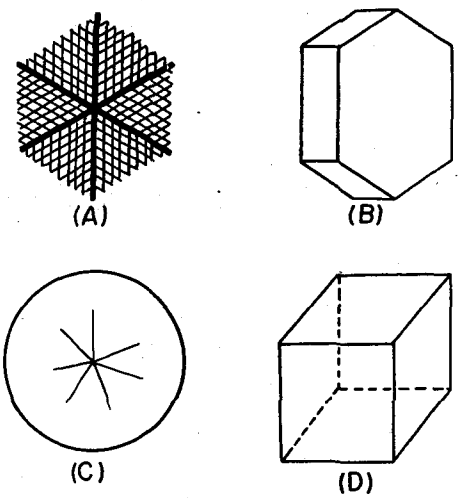
第 2 図

II. 実験の結果

実験の結果，生成される結晶は同じ濃度でも冷却速度の大小に従つて，球形(放射状の構造をもつ)，軟い六角板状，六花(雪のような)に大別される。前報でも述べたが，何れも氷の微結晶から成りその微結晶と微結晶との間にはアルコール類の濃度の高い水溶液がつまつているものと思われる。

上で述べた冷却速度の大きい，小さいというのは次のような意味である。第2図に示したのは ethylene glycol 水溶液の凍結曲線である。今濃度 Co の溶液を常温から冷却すると，凍結点までは勿論濃度は変らない，すなわち，図で

いうと，P 点から出発して温度軸に平行に下つてきて T_M の温度で凍結曲線と交わる。温度をゆつくり下げると，一般には過冷却の現象を伴なうので，T_M 又は T_M より低い $T_M-\Delta T$ の温度で結晶が生成される。結晶が生成されると温度の低下と共に濃度は凍結曲線 ML に沿つて変化する。次に冷却速度を大きくすると，過冷却の現象が大きくなるか，又は凍結は始まつても結晶の成長しない間に温度はどんどん下つて濃度は凍結曲線に沿つては変らず MM′L の途をたどる。すなわち，MM′ に相当する量の大小が冷却速度の大小に対応しているとみてよい。



第 3 図

冷却速度の小さい場合は，結晶形は第3図 (A) のように雪の結晶によく似た六花になる。次に冷却速度を少し大きくすると結晶は (B) のような六角板状に成長する。これは (A) の形の樹枝状六花が何枚かつみ重なつてできたものである。又中央が薄くなつた六角板の現われることもある。始めゆつくり冷却して (A) の形の結晶のできたところで急に温度を下げた場合も (B) の形に成長する。さらに冷却速度を増すと結晶は (C) のような球形に発達する。これも樹枝状の結晶から成つているが，各枝が中心から放射状に成長して球形になつたものである。

この他に ethanol, n-propanol, iso-propanol においては (D) のような透明な立方晶形の結晶が現われる。これが何の結晶であるかはまだわからない。その中で iso-propanol に現われる結晶のみは偏光で観察していると，低温で，外形は変らぬが内部構造に phase transition の起るのが認められた。六角板状結晶と立方晶形結晶とは同時に存在することもできる。

次に個々の写真について詳細な説明をしてゆこう。写真の倍率は，特に断つたもの以外は全部 14 倍である。温度の記録してないものは，温度測定用熱電対を封入する以前の写真で，将来温度と共に観測する必要があると思う。

図版 I は ethylene glycol の場合の結晶である。(a)～(c) はゆつくり冷却した場合の六花の結晶であるが，(c) では冷却速度を幾分増したので，六花が数枚重なつて六角板状に発達した結晶が斜めになつている。これは六角板が六花の重なつてできていることをよく示している。(a) や (b) でも一枚の六花ではなく，何枚かが重なつている。冷却速度を大きくすると (d)～(g) のように，大きさと共に厚さも増して不透明な軟い六角板になる。同じ六角板でも，冷却速度が比較的少さな間は数の少ない結晶が大きく成長し，冷却速度が大きいと，小さな六角板が数多く発生する。更に冷却速度を大きくすると (h)～(j) のように球形の結晶になる。これは中心から放射状に樹枝状結晶がのびてできている。このような冷却速度の大小による結晶形の相違は次

のように説明できるだろう。冷却速度が非常に小さな場合は，結晶の芽が生ずると，周囲の水分子が次々に芽について結晶を成長させるが，その時の濃度できまる凍結点より余り低い温度ではないので，非常にゆつくり成長して単結晶の六花になる。少し冷却速度を増すとc軸方向への成長もきいてきて何枚かの六花が重なつた形の六角板状の結晶に成長する。外形がなぜきれいな六角板状になるのかその理由はわからない。更に冷却速度を増すと，周囲の水分子は結晶にとつて最も好都合な点まで移動して凍結する暇もなく凍りついて成長するので，中心から放射状にのびた構造をもつ多結晶の球形になるものらしい。(k), (l) は二つの六角板状結晶が互いに直角に交わりながらも，自分の形は変えずに成長してゆく例である。六角板状結晶が完全に密ならば，こんなことは起り得ないはずで，内部も樹枝状結晶からできている証拠であろう。

図版 II は ethanol の場合の結晶である。(a)～(c) は数枚の六花が中心をずらせて重なつている。(b) の右上の結晶は六角板をななめに見たものである。(d)～(f) は六角板の成長の過程である。(g)～(i) が ethanol 水溶液中で現われる立方状の結晶である。(g) は角板であるが結晶成長の steps をあらわしていると思われるような縞模様がみえる。(h) の中央上の方に典型的な立方状の結晶をななめから眺めたのが見えている。透明で反対側がすけて見える。(i) は (h) が成長したものである。この立方状の結晶が何であるかはまだわからない。(j)～(m) は試料容器のガラス面に，霜が凝結して内部が見えなくなるのを防ぐために，塗つてある ethanol の表面にできた結晶である*。液面にあるので移動が可能で (j), (k) のように相対的位置の変ることがある。早い速度で結晶の数が増し，(l) のようにやがて全面を覆うが，その後で結晶成長の跡と思われる縞模様がみえてくる。各々の六角板は平面ではなくてピラミット型になつている。着霜予防のために塗る ethanol は 99% であるが，温度の低下と共に凝結する水蒸気のために稀薄な水溶液になり，ある程度稀薄になるとその濃度できまる凍結点に達する。するとその後に凝結してくる水蒸気はアルコールに溶け込めぬので，表面に結晶として現われて，写真のような形をとるものと思われる。

図版 III の (a)～(h) は methanol の場合である。(a)～(d) は六角板が成長する過程であるが，この場合六角板は中央が薄く，周囲が厚い。(e) はそのような結晶を横から見た写真であり，(f) は斜めに見たものである。(g) はゆつくり冷却してできた薄い六角板であるが，温度が少し上昇すると成長がとまり，次に融解が始まる。六角板は縁と上下から融けて，最後に一枚の六花の骨組が残つたのが (h) である。六本の太い軸から細い枝がのびて隣りの軸からのびてきた細い枝と交つているが，何れが上とも下ともわからぬままに入り組んで成長して，外縁は正六角形を形成している。同じ methanol 水溶液中で，厚さの一様な正六角板に成長することもある。

図版 III の (i)～(p) は n-propanol の場合である。(i) は六花であるが二枚の六花からできている。各六花の六本の枝はバトミントンの羽根のように立体的にひろがつていて，その頂点で向い合つてくつついている。丁度顕微鏡で観察している間に，(i) の結晶が回転して横から見ることができた。その写真が (j) であり各六花が平面でなく立体構造をもつているのがよくわか

* Rau[2] の報告に載せてある結晶の写真 (Fig. 6) と全く同様である。

る。(k), (l) もいろいろの形の六花であるが，雪の結晶とよく似ている。(m)～(p) は立方状の結晶である。Ethanol 水溶液の場合は表面にも構造は全く見られなかつたが，n-propanol 水溶液の場合は，陵又は対角線に平行に縞模様が見える。しかし正六面体をななめからすかして反対側の稜の見えることから，内部は一様に透明であり，縞模様は表面にだけあると思われる。この結晶が何ものであるかもまだわからない。

図版 IV は iso-propanol の場合である。Ethanol や n-propanol の水溶液の場合の立方状の結晶は内部構造まで完全に立方晶形であり，直交ポーラロイドで観察しても複屈折は起らなかつたが，iso-propanol 水溶液中にできる立方状の結晶は低温で複屈折を起すようになる。(a), (c) は普通光で撮つた写直であるが，(b), (d) は夫々 (a), (c) を直交ポーラロイドに挟んで撮つたものである。(e) は一つの結晶を直交ポーラロイドの間に置いて，最も明るい位置に持つてきて見たものである。(f) 及び (g) はポーラロイドを直交したままで，結晶に対してそれぞれ右と左に 45° 回転してみたものであるが，何れも完全に暗くなつている。90° 回転するごとに明暗が生ずることから複屈折の起つていることがわかる。(h) は同じ結晶を普通光で撮つた写真である。ところがこの結晶も温度が高くなるともはや複屈折を示さなくなる。−55°C で見た (i) がその写真で，結晶をどう回転しても完全に暗い。液体酸素を補給して温度を下げると次第に結晶がみえ始め，−58°C では完全に明るくなる ((j)→(k)→(l))。この変化は −56°～−57°C を境として可逆的に起る。写真 (e) の入射光の偏光面は矢印で示してある方向なので，この結晶の軸方向はそれと 45° の方向，すなわち，対角線方向であるに違いない。このように外形には何の変化もなく，内部だけで起きている phase transition は，金属でおきる同様な phase transition から類推して，cubic↔tetragonal であろうと想像される。−56°～−57°C を境として高温側では cubic 低温側では tetragonal なのであろう。

図版 IV の (m)～(p) は glycerol の場合である。かなり厚い正六角板を斜めに見た写真で (m)→(n)→(o) の順序で成長してゆく過程を示す。(p) は (o) の結晶の左上隅を拡大したもので，六角板の側面にこまかい樹枝状結晶の尖端が規則正しく列んでいるようすがよくわかる。

図版 V は propylene glycol の場合である。冷却速度を小さくして六花が成長してきたところで ((a)→(b)→(c))，液体酸素を加えて冷却速度を急に大きくしてやると，それが六角板に変つてゆく。(e) 及び (f) は中央の薄い六角板である。(g)～(j) は六角板のできるうちでは比較的冷却速度の大きな場合で，(d) のような大きな六角板に比べて，非常に小さな六角板が数多く発生する。温度が次第に高くなつているのは，−66°C まで冷却して後は自然に暖まるままにしたためである。(k)～(n) は冷却速度を小さくした場合の典型的六花の成長を示す。

今後研究すべき問題がまだ数多く残されているが，以上は今までに得られた一応の結果をまとめたものである。

この研究に当り終始御指導下さつた堀健夫教授に厚く感謝の意を表する。

研究費の一部は文部省科学研究費によつた。

文 献

1) 堀健夫・山地健次 1958 アルコール類水溶液の凍結過程に現われる“軟かい”正六角板状結晶. 低温科学, 物理篇, ***17***, 1.

2) Rau, W. 1944 Gefriervorgänge des Wassers bei tiefen Temperaturen. Schrift. deut. Akad. Luft., ***8***, 65.

Résumé

Microscopic studies were carried out on ice crystals appearing in the freezing process of aqueous solutions of alcohols.

The apparatus used for this purpose is diagrammatically shown in Fig. 1. The sample is cooled by liquid oxygen through the medium of aqueous solution of ethylene glycol, so as not to produce great temperature gradient within the sample.

The crystals segregated from the solution assume various forms depending on cooling speed, even when the concentration of alcohol is given.

The alcohols (and their concentrations) used for the observations were methanol (55 %), ethanol (55%), iso-propanol (45%), n-propanol (90%), ethylene glycol (50%), propylene glycol (52%) and glycerol (50%). The concentrations here selected are, according to the results of our previous experiments, those which are most favorable to the formation of typical crystals.

When the cooling speed is slow, thin hexagonal fernlike crystals appear. Their typical figures are illustrated in the photographs II(a), III(h) and V(k).

In the case of intermediate cooling speed, soft hexagonal plates are formed, as shown in I(e), II(e) and IV(n). Their fernlike microstructure can be observed most clearly at the crystal boundary (see IV(p.)). Sometimes hexagonal plates grow thin at the center and thick at outer edges (V(e) and V(f)).

In case the cooling speed is fast, crystals grow into spherical form as shown in I(h), I(i) and I(j).

The dependence of crystal forms upon cooling speed might be interpreted semiempirically as follows.

When the temperature of solution is lowered down until it reaches its freezing point, crystal germs make their first appearence. (Sometimes germs may not appear at the freezing point on account of supercooling.)

Suppose the solution is cooled infinitely slowly. Then, when the sample reaches the temperature just below the freezing point, germs may be created but no further growth will take place.

When the cooling speed is slow (but finite), crystals will have long enough time to grow into hexagonal fernlike crystals.

In the case of intermediate cooling speed, crystals may begin to grow both parallel and perpendicular to c-axis, to form soft hexagonal plates.

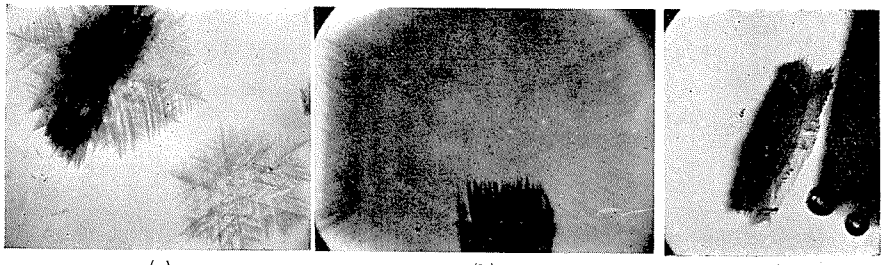
The question remains for solution why fernlike crystals, growing thick, take such

beautiful form of hexagonal plate.

In the case of high cooling speed, germs start here and there in the solution, and the conditions will be favorable for all the surrounding water molecules to crystallize. Therefore, crystallizing water molecules will scarcely have time to move to their crystallographically right positions. This might be the reason why the crystals grow into spherical form, having radial structure.

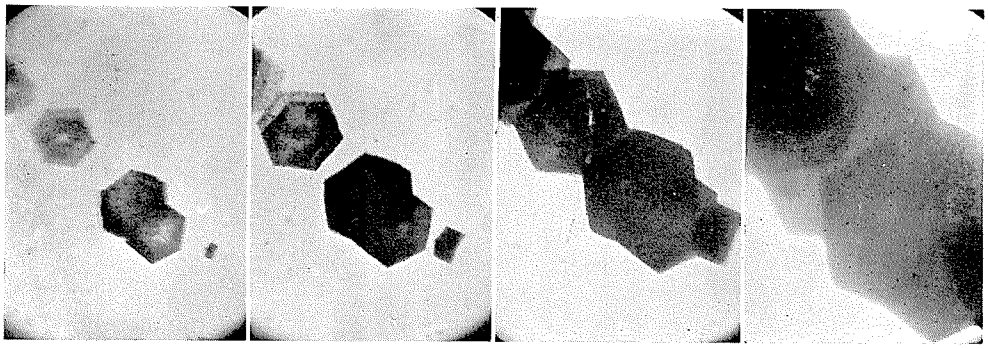
In the aqueous solution of ethanol, n-propanol and iso-propanol, there also appear transparent cubic crystals, though their constituents are still unknown.

The cubic crystals appearing in iso-propanol solution reveal double refraction at temperatures below $-56°\sim-57°C$, while no double refraction at higher temperatures. Phase transition does occur in the crystal. The crystal form below and above $-56°\sim-57°C$ may be inferred to be tetragonal and cubic, respectively, from the analogy of similar phase transition in metals.

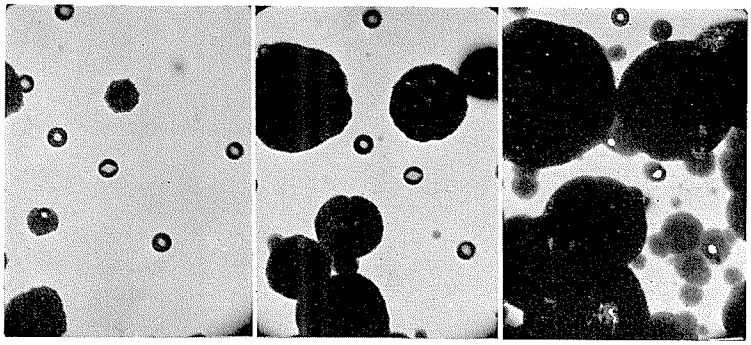


(a)　(b)　(c)

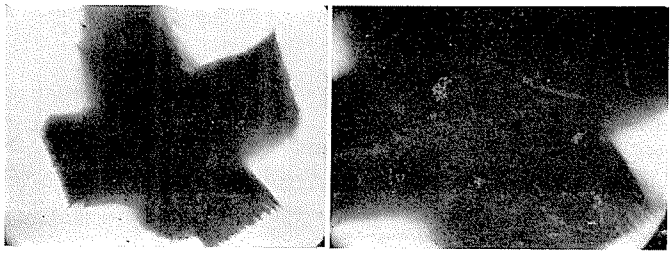
(× 14　以下全部同じ)



(d)　(e)　(f)　(g)

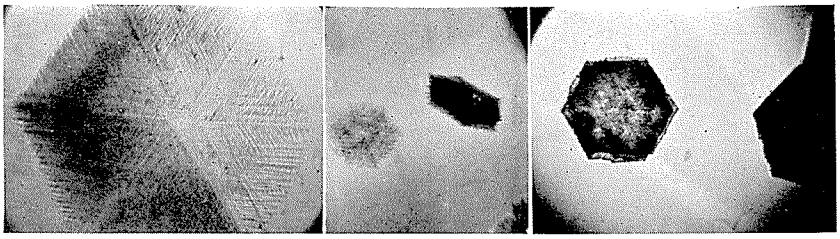


(h)　(i)　(j)

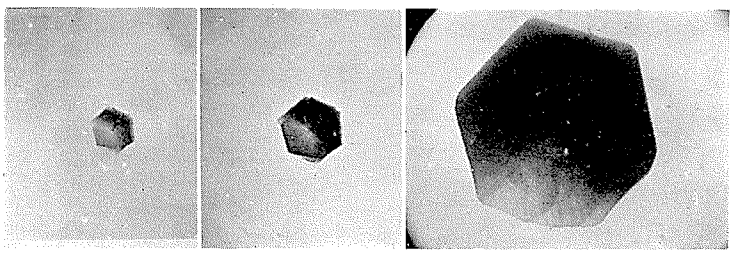


(k)　(l)

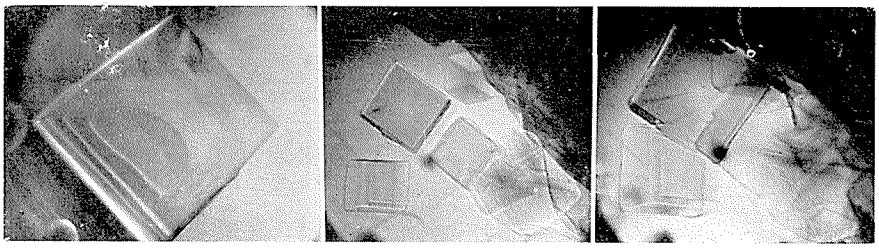
1. Ethylene glycol



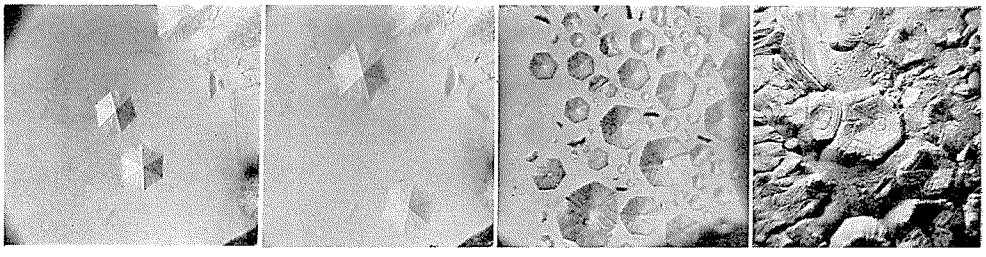
(a)　(b)　(c)



(d)　(e)　(f)

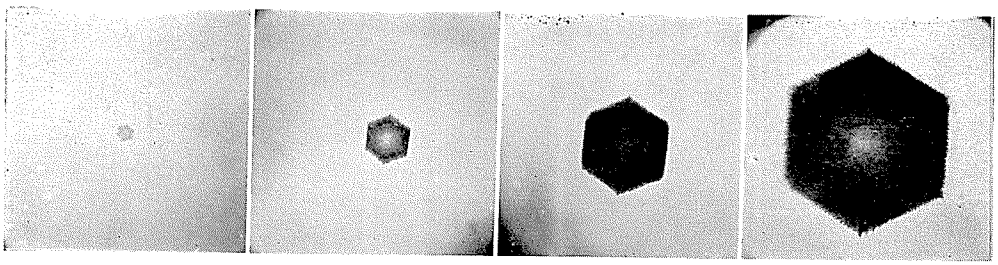


(g)　(h)　(i)

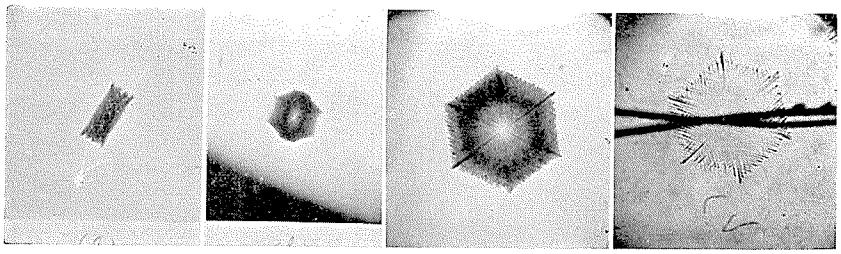


(j)　(k)　(l)　(m)

2. Ethanol

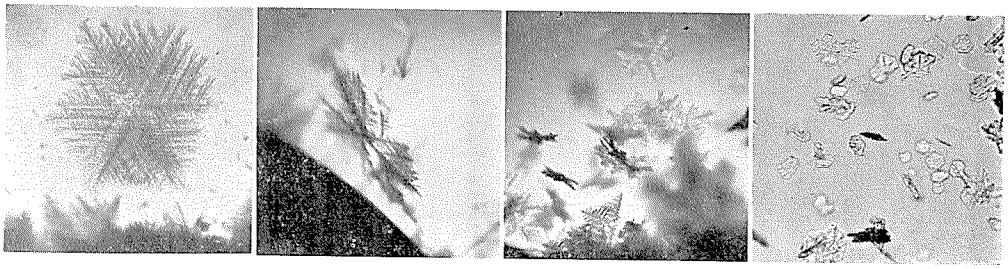


(a)　(b)　(c)　(d)

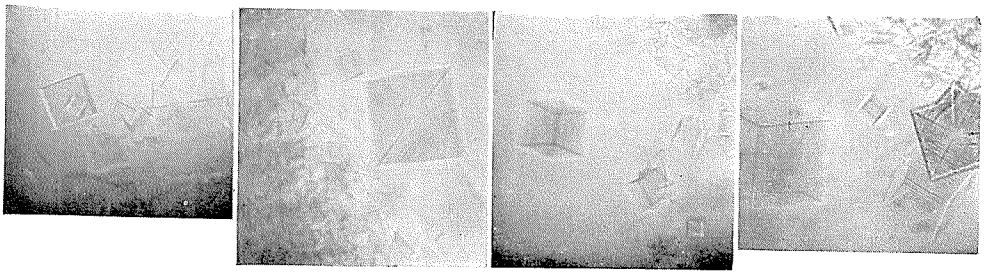


(e)　(f)　(g)　(h)

3. Methanol

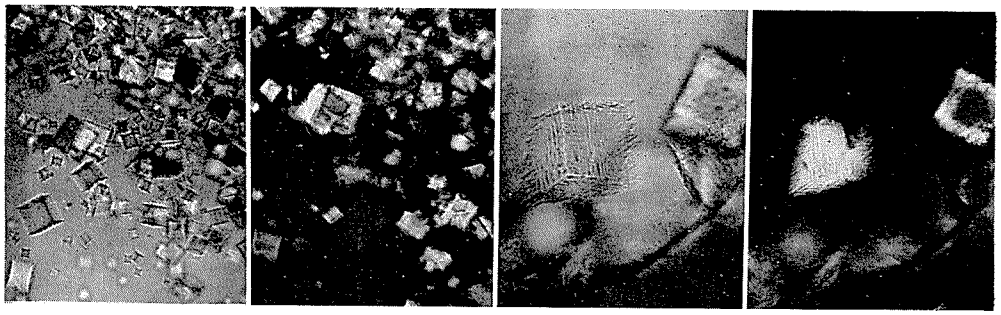


(i) −18°C　(j) −18°C　(k) −20°C　(l) −20°C

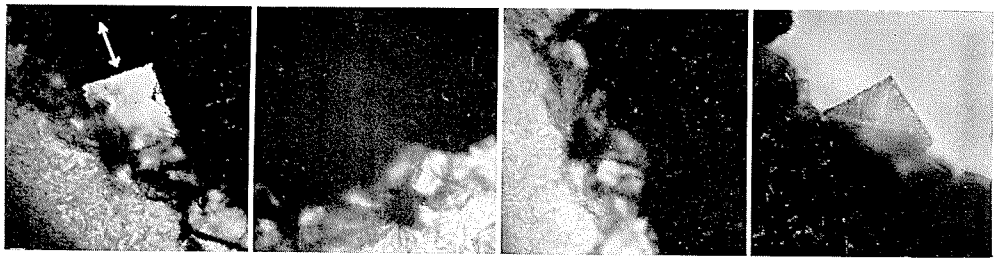


(m) −50°C　(n) −70°C　(o) −73°C　(p) −76°C

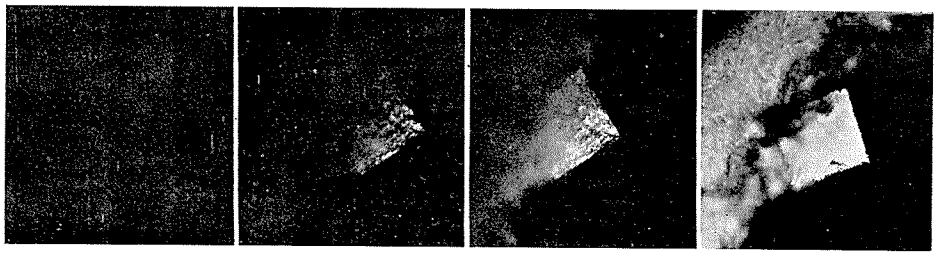
4. n-Propanol



(a)　−71°C　(b)　−71°C　(c)　−58°C　(d)　−58°C

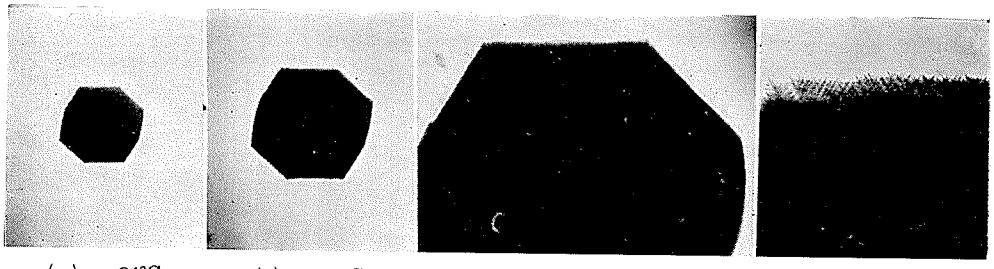


(e)　−58°C　(f)　−58°C　(g)　−58°C　(h)　−58°C
矢印は入射偏光の振動面



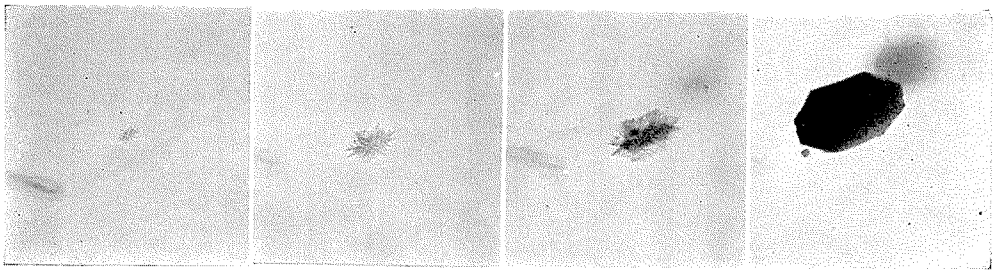
(i)　−55°C　(j)　−56°C　(k)　−57°C　(l)　−58°C

5. Iso-propanol

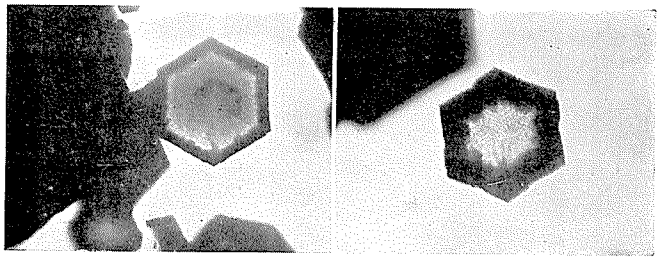


(m)　−34°C　(n)　−34°C　(o)　−34°C　(p)　−34°C
(× 34)

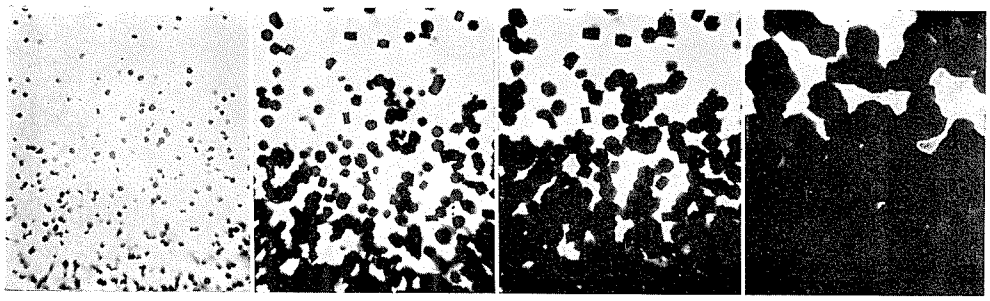
6. Glycerol



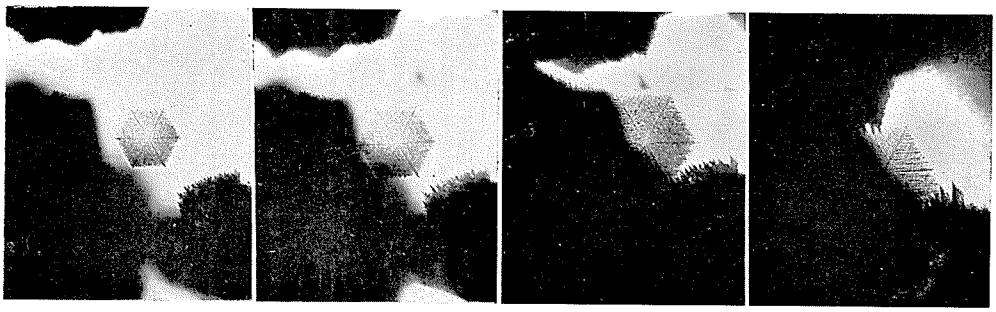
(a) −47°C　(b) −50°C　(c) −50°C　(d) −78°C



(e) −90°C　(f) −82°C



(g) −66°C　(h) −60°C　(i) −56°C　(j) −53°C



(k) −52°C　(l) −51°C　(m) −49°C　(n) −43°C

7 Propylene glycol