

電氣界面攪亂に關する研究(第三報)

志 方 益 三
福 渡 七 郎
藤 井 靜 男

1. 緒 言

著者等は既に 第1報 第2報(化學研究所講演集 第2輯(昭6)13頁 及 63頁)に於て主としてツンドラに就て交番電流が電氣界面攪亂の效果あり、猶又界面攪亂狀態に於て壓搾すれば容易に脱水成形する理由を明かにした。又著者等(工業化學雜誌第704號(昭7)42—46)は更にツンドラ以外の膠質系に對しても、交番電流が效果を有するを知つた。即ち

- (1) 1%のゼラチン水溶液に對して 10,000 V の交番電場に於て 最初粘度低きものが30分後に於ては、却つて高まる事。
- (2) 水に浸した小桿狀のネルソンゼラチンに於ては 10,000 V の交流に依り水和作用が阻止せらるゝ事。
- (3) 固形ゼラチンの水—エチルアルコール混合溶液の膨潤速度は 10,000 V の交流電場に於て低下する事。
- (4) ゼラチン 40 %ゲルを一度 交番電場に入れば常温減壓乾燥の殘留水分が低下する事 即ち水和程度を低下する作用ある事を證した。

此等の諸報文に依り著者(志方)の提案した電氣界面攪亂なる 假説は種々の方面に於て裏付けられた。

著者等は膠質系の界面構造は 交番電場内に於て攪亂狀態に導かれ、其爲めに界面構成成分たる水分子も亦イオン雲も 其配列が亂されると云ふ事を實證せん爲に 本實驗に着手した。電氣界面攪亂現象は 直流電場に於ても認められるが、今日迄の結果を見ると交番電場が一層效果的である。

2. 木材横斷層に就ての電氣界面攪亂の研究

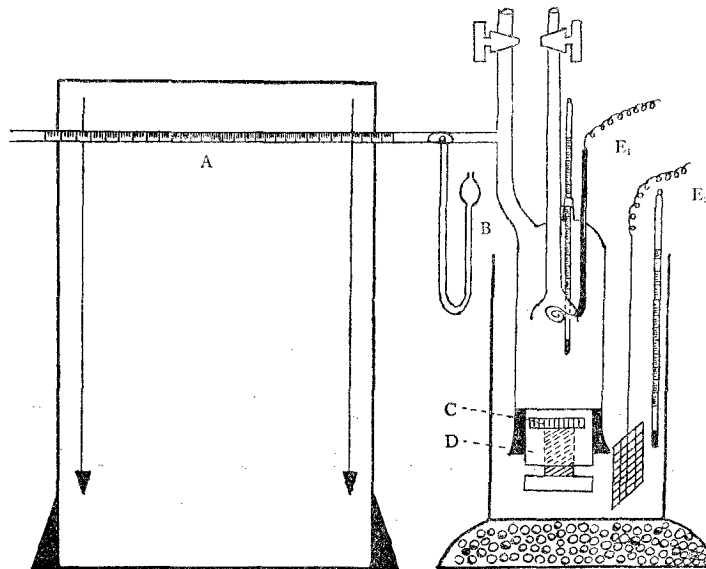
木材薄片の電氣滲透に關しては Alfred J. Stamm (Colloid Symposium Monograph IV, 256 (1926); 同書 V, 361 (1928))は タウヒ, シダー, ツガ, 米松, ヤマナラシ に就て横斷, 板目, 柁目の各斷片(表面積 7.76 cm^2)に就て實驗し, 横斷片に就ては 蒸溜水を用ひた場合に 第一表の如き結果を得た.

第一表 木材横斷面に於ける電氣滲透

	層厚 cm	流速 cc/sec/cm ²	電位降下度 volt/cm
Sitka spruce	0.109	0.072	107.3
Alaska Cedar	0.137	0.074	108.7
Western Red Cedar	0.152	0.089	106.0

第一圖

電氣滲透測定裝置



A: 細管 B: レザーパイプ C: 木材斷片

D: 「エポナイト」製固定具 E_1, E_2 : 電極

其等の結果より蒸溜水を用ひた場合、常に水に對して負に帶電し其電位は -0.0136 V であると結論した。又蒸溜水に依るに NaCl , KCl , K_2SO_4 , K_3PO_4 , BaCl_2 , MgCl_2 等を以てすれば、 0.0005 乃至 0.0025 N の電解質溶液を用ひた場合には 電氣滲透の水流の方向を變化せず、且つ 流速を増加するが AlCl_3 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ の如き多價金屬イオンは前同様の濃度範圍に於て 水流の方向を逆にする事、從つて $-$ 電位の符號が逆になる事を明かにした。

著者等は第一圖の如き裝置に依り 既にツンドラ層に就て、前報で報じた様な考への下に 電氣界面攪亂の實驗をした。本研究の目的とするは前述の如く 電氣界面攪亂の實證を與へると共に、木材電氣乾燥 及 木材電氣處理に關する或種の知見を與へんとするものである。

3. 木材横斷片に就ての電氣界面攪亂の實驗

(1) 試 料 片

本實驗に用ひた樹材は 樺太材の「粗皮エゾマツ」「滑皮エゾマツ」で 著者等が化學的研究(纖維素工業 Vol. 8, 121, 1932)に於て使用したもの 並びに内地産、アカマツ、カシである。殊に滑皮エゾマツは 之を邊材 中材 心材に分つて研究した。斷片の厚さは何れも 6 mm の横斷面片であり、實驗の際の有効斷面積は 0.7 cm^2 である。此等は實驗前 2 週間水中に浸し 斷片中の氣泡等を充分に追ひ出し、樹液は蒸溜水にて出來得る限り置換したものを用ひた。

(2) 實 驗 裝 置

既報の「ツンドラ」の電氣界面攪亂測定裝置に部分的改善を加へた第一圖の如きものであつて、斷片の固定は圖中 D のエボナイト製固定具を用ひた。E₁, E₂ は白金電極であつて、直流又は交流を通ずるのに使用した。實驗中の兩水位差は 16 cm であつた。

(3) 實驗法 及 實驗結果

實驗は 蒸溜水又は稀薄電解質溶液を用ひ、實驗に際しては 先づ電流を通ぜずに自然降下速度を決定し次に電流を通じた。

直流電流(110 V)を使用し E_2 を陰極とする場合には、電氣滲透現象に依り 降下速度を大ならしむ。(第三圖参照)

而も電流を遮断すれば、流速が幾度か波動的變化を示しつつ、少くとも 70 分後には正常流速に復歸す。

木材断面層の正常流速は 既述の如き注意を拂ひたる断面層に於ても 保存中に變化するものなるも 第二表は種々の樹材に就て得たる平均正常流速を示す。

第二表 各種木材の正常流速一覽表

溶液	滑皮エゾマツ			粗皮エゾマツ	カシ	赤松
	邊材	中材	心材			
	蒸溜水	蒸溜水	蒸溜水	N 5000 NaCl	蒸溜水	N 5000 NaCl
	1.18mm ³	1.32mm ³	1.74mm ³	1.88mm ³	1.40mm ³	2.78mm ³
	1.18	1.39	1.74	1.74	1.46	2.78
	1.32	1.32	1.74	1.74	1.40	2.87
	1.32	1.39	1.40	1.81	1.40	2.89
	1.32	1.32	1.60	1.74	1.40	2.87
平均	1.264±0.0343	1.348±0.0167	1.644±0.0667	1.782±0.2198	1.412±0.0543	2.838±0.0222

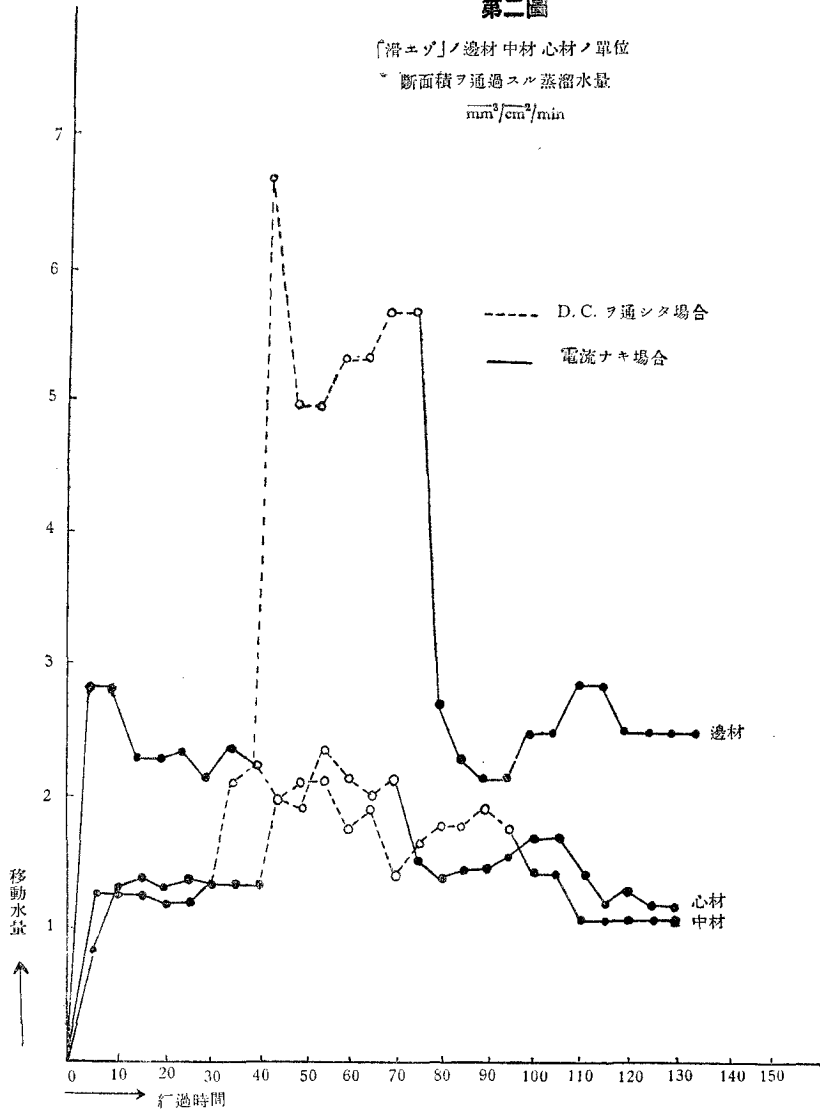
滑皮エゾマツの心材中材邊材に就ての電氣滲透

次に 多孔度の差異に依る電氣滲透現象の差異を明かにせん爲 第二圖に於て滑皮エゾマツ(以下滑エゾと稱す)の邊材、中材、心材の正常流速 及 110 V の直流 (E_2 を負極)を通じたる影響を示した。之に依れば 心材中材は大差なきも邊材に於ては 正常流速に對する電氣滲透に依る 流速加増率(即ち $\frac{\text{加増流速}}{\text{正常流速}}$)は一心材、中材の場合に略(1:1)なるに對し—(1:1.9)にして 其多孔度大なる邊材に於て 其影響大である。既報の如くツンドラ層を餘り 密に詰めざる方電氣滲透效果大であるのと 其傾向を一にする。此事實は構成毛細管の内徑小となる場合は 可動界面層の總斷面積小となり、又固相面に接する 水の移動性なるに依るものと解するを得。

直流と交流との界面攪亂效果(蒸溜水を使用せる場合)

使用せる直流は 電源 110 V にして 交流は 110 V 周波數 60 なるも本實驗専用でないため 記載せる如き變動を免れなかつた。先づ滑皮エゾ横斷面片に就て、先づ正常流速を測定 次に電流を通じつゝ其の流速を測定、次に電流遮断後正常流速に歸する迄之

第二圖



を測定した。其結果の1例は第三表並に第三圖に之を示した。

又アカマツ(邊材)粗皮エゾ(邊材)カシ(邊材)に就て 交流效果は第四圖に示した。

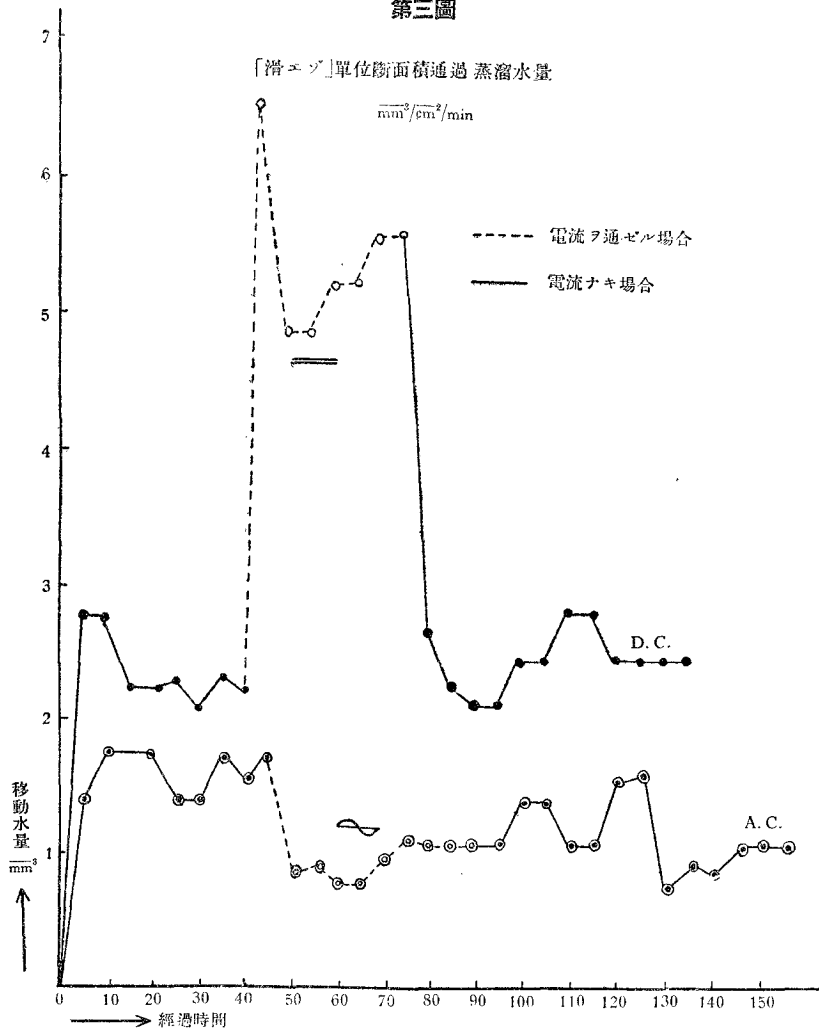
第三圖に於て 直流と交流の場合を見るに 何れの場合も電流遮斷後流速の増加ありて後 定常流速に復歸する。而も其定常流速に復歸する時間は 直流の場合よりも交流の

第三表 滑エゾ邊材横斷片，蒸溜水を使用せし時の直
流，交流の影響(第三圖参照)

直流電壓の許に於ける移動水量				交番電壓の許に於ける移動水量			
電壓	時間 (分)	溫度	降下量 mm ³ /min	電壓	時間 (分)	溫度	降下量 mm ³ /min
—	5	25.0°	2.8	—	5	24.1°	1.7
—	10	"	2.8	—	10	"	1.7
—	15	"	2.2	—	15	"	1.7
—	20	"	2.2	—	20	24.2	1.4
—	25	"	2.3	—	25	"	1.4
—	30	"	2.0	—	30	"	1.7
—	35	"	2.3	—	35	"	1.5
—	40	"	2.2	—	40	"	1.7
100 volts	5	"	7.0	72.2 volts	5	24.1	0.8
"	10	"	2.8	70.0 "	10	"	0.9
"	15	"	4.1	75.0 "	15	"	0.8
98 "	20	"	4.1	72.0 "	20	24.2	0.8
"	25	"	4.1	77.0 "	25	"	1.0
100 "	30	"	5.6	70.0 "	30	"	1.1
100 "	35	"	5.6	69.0 "	35	"	1.0
—	5	"	2.6	74.0 "	40	"	1.0
—	10	"	2.2	74.0 "	45	24.3	1.0
—	15	"	2.1	—	5	"	1.0
—	20	"	2.1	—	10	"	1.4
—	25	"	2.4	—	15	24.1	1.4
—	30	"	2.4	—	20	"	1.0
—	35	"	2.8	—	25	"	1.0
—	40	"	2.8	—	30	"	1.2
—	45	"	2.4	—	35	24.1	1.2
				—	40	"	0.7
				—	45	"	0.9
				—	50	"	0.8
				—	55	"	1.0

場合に常に長時間を要す。此復歸時間は 界面構造の界面攪亂を受けたものが 正常状態に復歸するものと考へられ、或意味に於ての Relaxationszeit と見る事が出来る。而して 交流の界面攪亂効果は直流の場合に比して 大なりと云ふべきである。而も 第四圖のアカマツ、粗皮エゾマツに就て見るに、電流遮斷後 一時急激なる流速増加を見た

第三圖



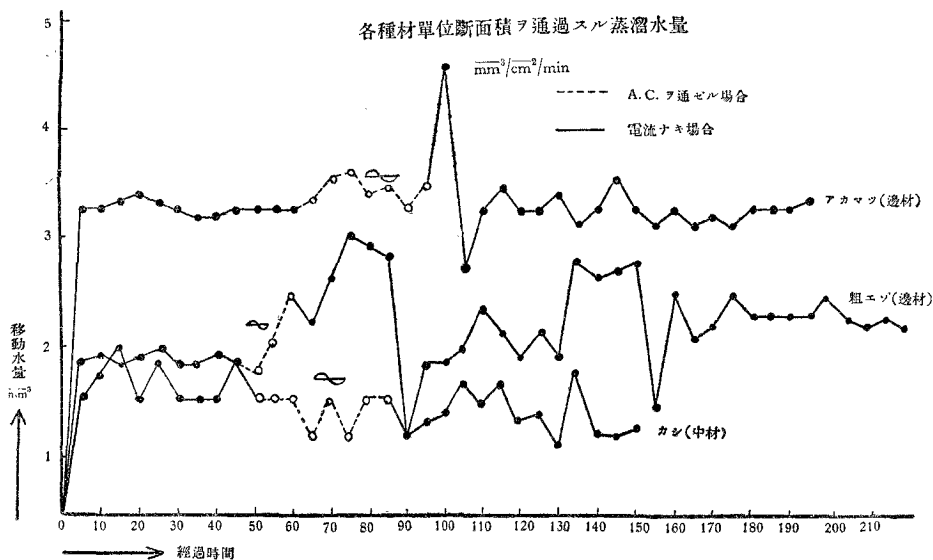
る後幾度か流速の脈動を示して 定常流速となる。

直流と交流との界面擾亂效果($\frac{N}{5000}$ NaCl 溶液を使用せる場合)

次に蒸溜水に代るに $\frac{N}{5000}$ NaCl 溶液を用ひた場合に於て、滑エゾ邊材の横斷片を使用した場合の 1 例を示せば、第四表並に第五圖に示せる如し。

本例に於て之を見るに 定常流速復歸時間は、蒸溜水を使用せる場合に比して著しく大にして 且蒸溜水の場合にも不完全乍ら認められたる電流遮斷後の 流速の脈動的變

第四圖



化を明かに示した。

かゝる脈動現象は 單なる實驗誤差に起因するものに非ず、著者は此現象は、攪亂狀態に置かれし水 並にイオンの界面へ配列する運動(或意味の吸著動作)に依るものと推論す。其脈動は毛細管の内徑を異にするものゝ集合せるに依るものとは推せらるゝも 目下之を證す可き根據なきを以て推論に止む可し。

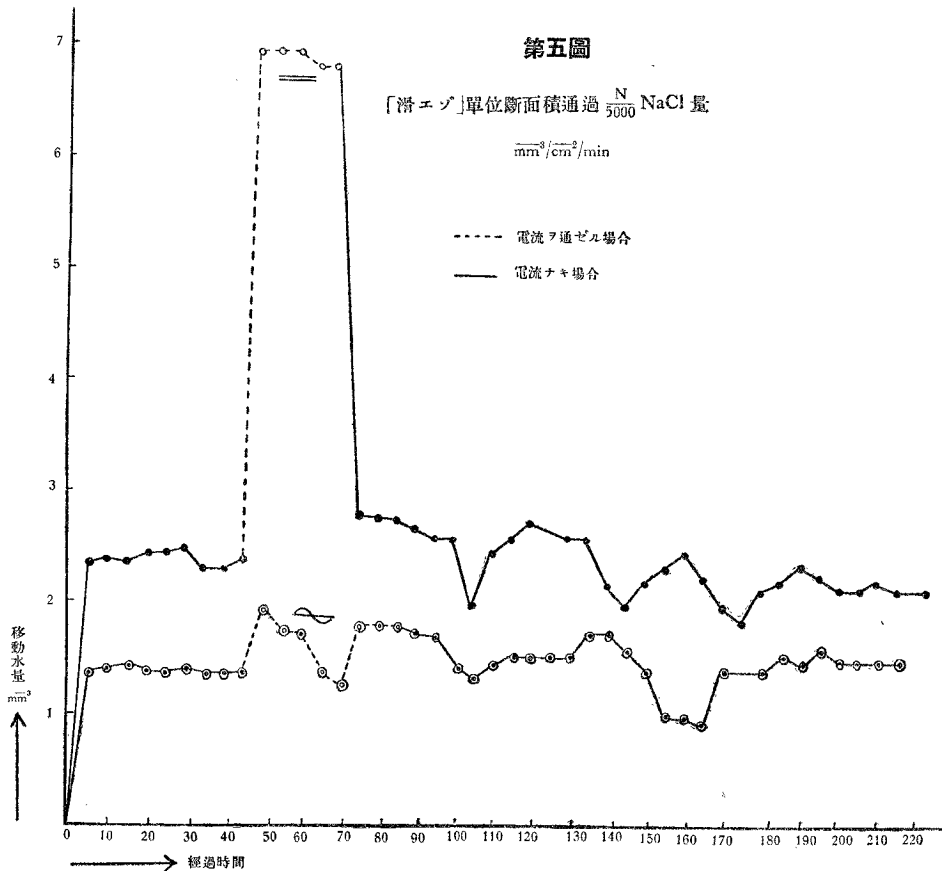
界面攪亂の一證として 流動電位(ζ-電位)の測定

嘗てツンドラ層に就て 交流處理に依る界面攪亂は 遊離イオンの増加を來す可しとの推論の許に 處理直前、處理直後の電氣傳導度の測定を行ひたるが 其の差は實驗の誤差範圍内に屬して確證を得なかつた。今回は 滑エゾ材横斷片に就き 液の流速を測定すると同時に流動電位を測定した。此の場合電極は四極を用ひ、其の内二極は攪亂せしむる爲 110 Volt 60 ∞ の交流を通ずるもので 白金螺旋線を用ひ、他の二極は木材に密着して其の電場内にありて有孔白金板を用ひて流動電位測定用とし、其の結果は第六圖に示す如く、交流處理により流動電位は甚しく低下せるも 以後 時の経過と共に略、處理前の流動電位に復歸せり。流動電位測定は目下進行中なれば、後日稿を改めて之を報じたい。

第四表 滑エゾ邊材横斷片 $\frac{N}{5000}$ NaCl 溶液を

使用せし時の直流, 交流の影響(第二圖参照)

直流電壓の許に於ける移動量				交番電壓の許に於ける移動量			
電壓	時間 (分)	溫度	降下度 $\frac{mm^3}{min}$	電壓	時間 (分)	溫度	降下度 $\frac{mm^3}{min}$
—	5	25.3°	2.4	—	5	25.1°	1.4
—	10	"	2.4	—	10	"	1.5
—	15	"	2.4	—	15	"	1.5
—	20	"	2.4	—	20	"	1.4
—	25	"	2.4	—	25	"	1.4
—	30	"	2.5	—	30	"	1.5
—	35	"	2.3	—	35	"	1.4
—	40	"	2.3	—	40	"	1.4
—	45	"	2.4	77 volts	5	"	1.4
115 volts	5	25.4	7.0	"	10	"	2.0
"	10	"	7.0	80	15	"	1.7
"	15	"	7.0	77	20	"	1.7
"	20	"	6.9	82	25	"	1.4
"	25	"	6.9	85	30	"	1.3
—	5	"	2.8	81	35	"	1.8
—	10	"	2.8	85	40	"	1.8
—	15	"	2.8	82	45	"	1.8
—	20	"	2.6	—	5	"	1.7
—	25	"	2.6	—	10	"	1.7
—	30	"	2.6	—	15	"	1.5
—	35	"	2.0	—	20	"	1.3
—	40	"	2.4	—	25	"	1.5
—	45	"	2.8	—	30	"	1.5
—	50	"	2.7	—	35	"	1.5
—	55	"	2.6	—	40	"	1.5
—	60	"	2.6	—	45	"	1.5
—	65	"	2.2	—	50	"	1.7
—	70	"	2.0	—	55	"	1.7
—	75	"	2.2	—	60	"	1.5
—	80	"	2.3	—	65	"	1.0
—	85	"	2.4	—	70	"	1.0
—	90	"	2.0	—	75	"	0.9
—	95	"	1.8	—	80	"	1.4
—	100	"	2.1	—	85	"	1.4
—	105	"	2.1	—	90	"	1.4
—	110	"	2.3	—	95	"	1.5
—	115	"	2.2	—	100	"	1.5
—	120	"	2.1	—	105	"	1.6
—	125	"	2.1	—	110	"	1.5
—	130	"	2.2	—	115	"	1.5



4. 木材の電氣處理

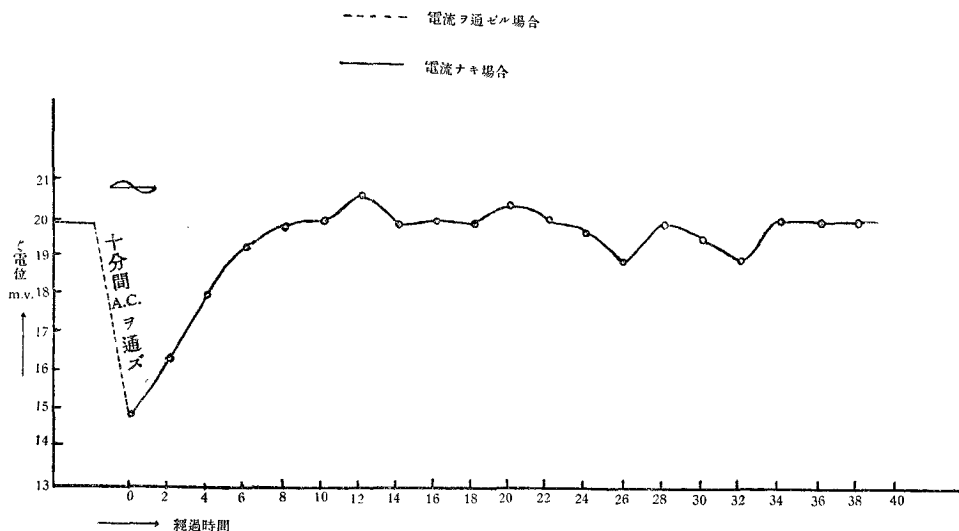
木材の電氣處理は之を二大別することが出来る。一は木材に高壓電流を通じ其乾燥性を増進し、其熱效果に依り水分を蒸發せんとするにある。故に經濟的には有利でないから、特殊の高級用材の場合を除いては成立し難い。一は 木材樹液の滲出 又は防腐劑 其他 電解質等を木材中に浸入せしむるに當り、電流に依り之を助成せんとするものである。

此考へは新しいもので無く 1890 年 G. A. Oncken の特許(D. R. P. 59830)にあり、浸潤劑を滿した 開槽中に木材等を入れ 兩端に絶縁せる電極を接觸せしむるものである。其後 A. L. C. Nodon 及 L. A. Bretonneau (D. R. P. 96772, D. R. P. 109534)

第六圖

「電氣界面」= 交流ヲ通セル場合ノ

電位ノ變化(蒸留水ヲ用フ)



も類似の方法で、多孔性物質 殊に木材を浸潤剤溶液 又は染色剤中に浸漬し電流を通ずる方法を案出した。又 J. H. West の特許 (D. R. P. 173751) に於ては精細は審かにせぬが、多孔性物質 例へば木材を一部分浸潤剤中に浸漬し 之を二つの電極に挾持せしめたもので 其電極は上部は、有孔可撓性金屬薄板より成り可動性である。木材は金屬電極に挾持せられフェルト、帆布等を濕ぼしたもので巻き 前記可撓の金屬極を堅く接觸せしめ、任意の深さに浸漬しつゝ一様に電流を通ぜしむるものである。木材に対する電氣透析の應用としては H. Bechhold 及 E. Hyman (Ztschr. f. Elektrochem. 33, 111, 1927) は 木材の灰分を全部除去する事が可能である事を見出した(文字通り全部除去出來得るや筆者は疑ふが) それと同時に防腐殺菌劑たる CuSO_4 又は HgCl_2 の如き重金屬鹽類を木材細胞に浸潤せしめて 木材の水に対する膨潤性を減ぜしめ、且つ菌類發育を困難ならしめ得るとした。然しながら前記の 殊に Nodon 及 Bretonneau; West 等の特許は 直流 交流の別を明かにして居らぬが、著者等の實驗に依れば、交流處理をせる場合 少くとも 70 分間程は透過性が變化する (多くの場合

に増加する)故に、直流は勿論 交流に依つても上記の方法は有効であると思ふ。唯連續して電流を通する必要は無く Relaxationszeit の間は通ぜずとも差支へ無い事になるから、著者等の實驗結果は 今後 木材の電氣處理を經濟化する可能性を増したものと云ふ事が出来る。水以外の有機溶媒 殊にクレオソート等に就て 今後研究を進める考へである。

第五表 加 電 壓 の 影 響

(ツンドラ膠質系)

例	周波数	加 電 壓 (ヴォルト)	實 効 容 量 C_p (μF)	最 小 電 流 I_{min} (10^{-9})
I	60	18	116	13
	"	31	116	36
	"	40	117	86
	"	55	117	164
II	360	8	1096	17
	"	16	1089	45
	"	25.5	1096	150
	"	45	1096	320

(但し例 I. II. は他の條件同一でない場合である)

5. 低周波範圍に於ける ツンドラ膠質系の透電恒數

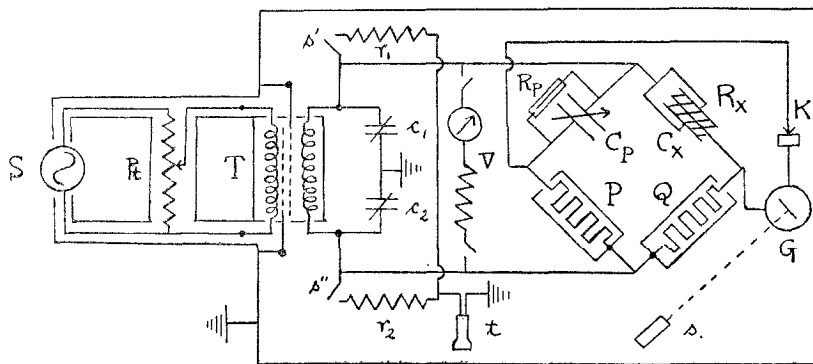
著者等は前述の如く (工業化學雜誌第 704 號(昭 7) 42—46 參照)低周波(60 ∞)の交流が膠質系に對して 脱水, 凝固, 膨潤等に 或種の効果を與へる事を知つた。又ツンドラより製板する際に 電熱效果以外に效果を有する事を知つた。そして 電氣界面攪亂の假説を出し 之が實證を行ひつゝある。電氣界面攪亂を惹起するには 或種のエネルギーの吸収を必要とするものであつて、之が 或は直流に依る 電氣滲透のエネルギー效率を説明する一因子でなからうかと考へてゐる。電氣界面攪亂の效果は分子の双極子の有する Relaxationszeit よりも遙かに長波長の場合 従つて低周波の場合に現はる可きであるとの推論の許に 低周波交流を用ひてツンドラ膠質系〔水—纖維素, リグノ纖維素, ペントザン—可溶性有機物(腐蝕酸其他)—イオン〕の透電恒數を決定した。本實驗は 理化學研究所西健博士の御好意に依り、著者の一人(福渡)が西研究室に於て 同博士指導の許に行はれたものである。著者等は之に依り 電氣界面攪亂の一證を

加へんとしたのである。本報文に於ては $40 \sim$ より $3000 \sim$ の低周波交流を用ひて 含水ツンドラをベンゼン中に懸濁せしめて 其透電恆数を測定した。

(1) 透電恆数測定法

電橋法を採用することにしたが、100 サイクル以下では 平衡點の檢出感度 又 1000 サイクル以上に於ては 大地 及 電橋要素相互の靜電容量の影響を 特に考慮することが必要になる、之等の條件に應じ且つ 全サイクルに互り 同一方法を用ふことが好ましき條件である爲、實際上の事情から第7圖の如き電橋を採用した。

第 七 圖



檢出回路 (Detector Circuit)

受話器、同期電動機、直流檢流計等は效果を得なかつた。振動檢流計は理想的なものの一ではあるが、周波数により感度が異なる不便がある。依つて 感度良好な鑽石(市販 Foxton) (K) で整流し 特に電壓感度高き直流檢流計(感度 10^{-9} Amp; E. C. D. R. * = 10,000 ohms) (G) で不平衡電流を觀測し、平衡曲線を圖に描き 其最小電流點を平衡點として決定する方法をとつた。第8圖に之を示した。

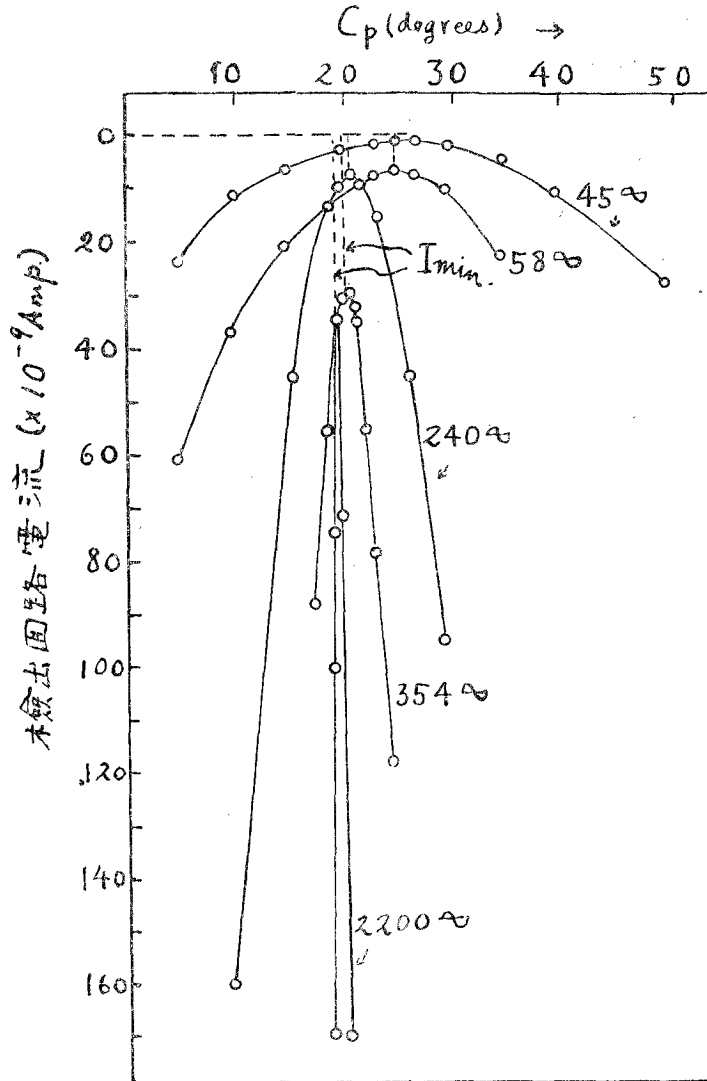
此方法の一利點は 平衡曲線の對稱性に依つて、電橋が満足な状態にあるや 否やを判定することが可能なる點である。

電 源

3個の直流分捲電動機發電機を用ひた。第一電源は 40 サイクルより 100 サイクルま

* External Critical damping resistance.

第八圖 平衡曲線, ベンゼンツンドラ水系 (T. w. a. 系)



での略、正弦波に近い交流を供給した。第二電源は 100 サイクルより 500 サイクルまで、第三電源は 3000 サイクルまでを發電するが、兩電源共相當の歪波形の交流を與へ、高周波を含んで居るものである。濾波器を使用しなかつた爲に、靜電容量測定上次節にのぶる如き注意を必要とした。周波數は電動機で加減し(電源は直流)、電壓は第七

圖(Pt)なる Potentiometer を併用し調節した。電壓測定は、V なる熱線電流計を用いた。

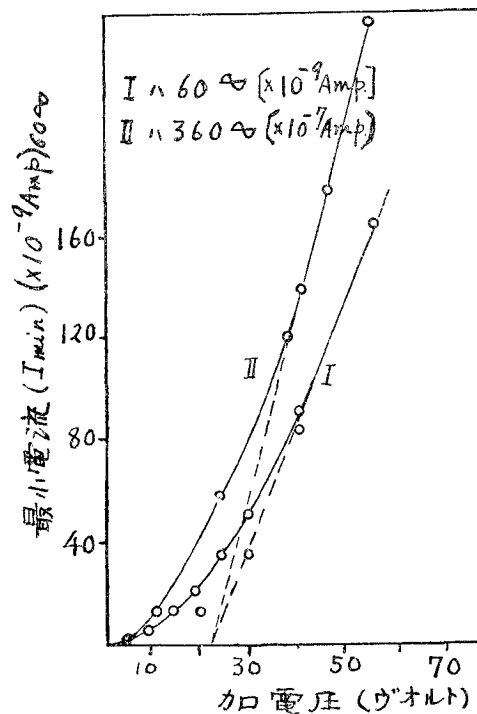
Interbridge Transformer (T) 及 補助回路

電源のイムピーダンス 及 大地容量の影響を除くため、スクリーンせる(T)なる變壓器 及 c_1, c_2 なる小さき空氣蓄電器を用ひ、t なる受話器で c_1, c_2 を調節したる後 i を開き電橋につなぐ。

平衡曲線に於ける最小電流

かくして 電橋の平衡を求め、平衡點に於ける檢出回路の電流零になし得れば 完全な平衡が得られた譯である。然るに 第八圖に見る如く、電橋の一のアームに 周波數に依り靜電容量の値を變化する如き 不完全誘電體を置いた場合には、特に第二、第三電源を用ふる場合は、一定の大きさの最小電流(I_{min})を残し、平衡不完全の如く見える。之は電源の含む高調波に依るものであつて 高調波に對して異なる靜電容量を 可檢誘電體が有する爲である。従つて 受話器は用ひ難い。直流檢流計に依り 基本波の

第九圖 最小電流の特性



電流を見れば安全である。且つ かる最小電流は 第九圖に示す如く、主として加電壓に支配せらるゝ故に、可及的に低電壓(2.5 V—20 V)を用ひて、略、この困難を除いた。かる範圍の電壓、從つて最小電流の變化が、測定せる實效容量の値に影響を及ぼさざる事第5表の如し(第九圖は特に最小電流の大きな例である)。

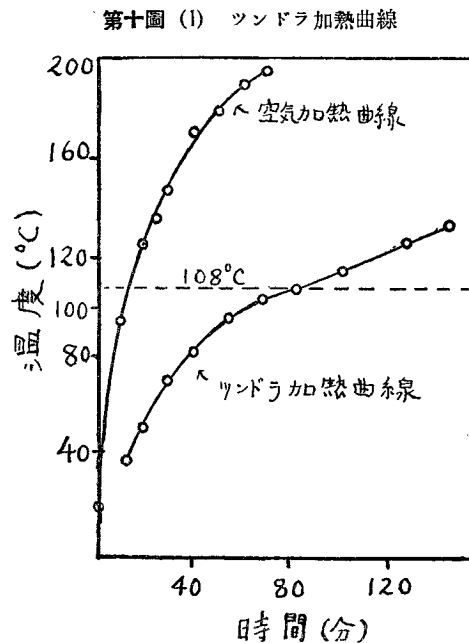
電 橋 要 素

P, Q, は無誘導抵抗器 10,000 オーム 實驗には P, Q, を相等しくした。

C_x , R_x は空氣で約 300 cm の靜電容量を有する眞鍮製平面電極の蓄電器にして、可檢體は上方より入れ容器は硝子槽、滑車の助けに依り下方より出入せしむ。之を木箱中に納め、箱中に寒暖計 及 濕度計を置く。濕度は乾燥劑を用ひて適當に保つ様にした。 C_p は約 $0.001 \mu F$ の可變蓄電器 R_p は水抵抗を用ひ、又數十メガオームの附近は市販の可變高抵抗を用ひた。

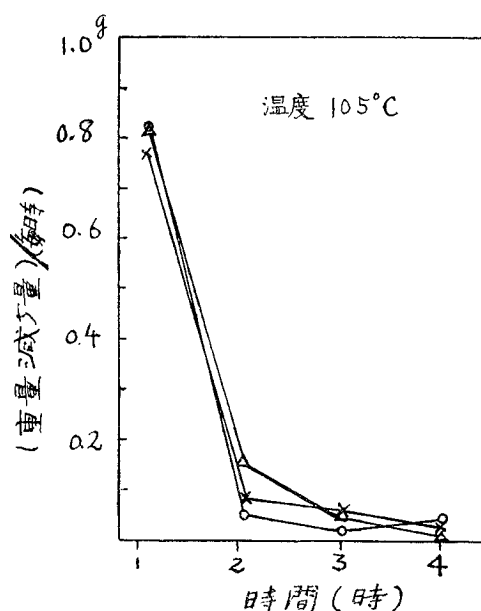
實 驗 操 作

實驗に用ひたベンゼンは 硫酸で精製したる化學用ベンゼンを再蒸溜し B. P. $78.7^\circ \sim 80.7^\circ C$ の溜分を用ひた。



ツンドラは樺太、幌内川下流産 昨夏採取したものを粉碎機にかけて微粉とし 1 mm^2 の篩にかけて 後風乾せるもの 及 之を空氣乾燥器内で種々の温度に於て 乾燥した〔第十圖(1) は、乾燥温度の上昇模様〕. 乾燥時間は何れも 4 時間とした. 第九圖(2) は時間に伴ふツンドラの減量歩合を示した. ツンドラは 105°C 附近より既に或程度の分解を受ける故、木材の場合の様に恒量に達し難い. 従つて乾燥時間を 4 時間とした事は 恒量に達したといふ意味で無い.

第十圖 (2) ツンドラ乾燥曲線(○, ×, △, は異なる供試ツンドラ)



實驗に當つて 先づ空氣(a) ベンゼン(b) エーテル(e) に就て電橋を試験した. 空氣及 ベンゼンの透電恒数を 1 及 2.28 として、之を標準とした. 此三者は第十一圖に見るが如く、殆ど 周波數に無關係である. エーテルの値は 前二者の値より與へられたものであるが、次の如き補正を一般に行ふ.

先づ空氣蓄電器としての靜電容量(C_a)を測定し、之にベンゼンを入れて 其靜電容量(C_b)を知りベンゼンの D. K. を 2.28 とし、

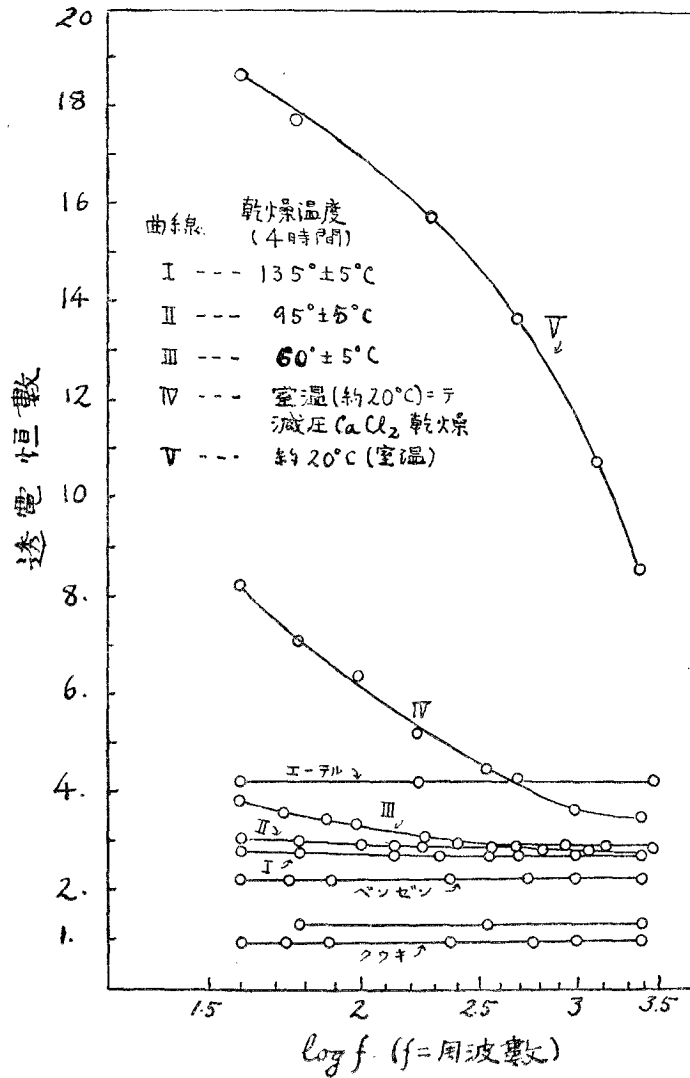
$$\frac{C_b - C_o}{C_a - C_o} = 2.28 \quad \therefore C_o = \frac{2.28 C_a - C_b}{2.28 - 1}$$

なる式に依り 補正容量 C_o を決定した. この C_o を用ひ、實效容量、従つて透電恒

數を計算する。

ツンドラをベンゼンに懸濁せしむるには、ベンゼンの上より前記調製したツンドラ微粉を落下せば 氣泡を含む事少く沈下する。一定の高さに充して 其實效容量を測定した。

第十一圖 透電係數と周波數との關係



第十一圖 I, II, III, IV, V, の曲線は乾燥度低き程, 即ち水分に比例して D. K. は増大する. 且周波数との関係が注目すべきである. 周波数は低き程 其實効容量, 従つて D. K. を増大する. 此事は他の誘電體に就ても見出されたものであつて, 最初豫期した如き 特定周波数に於ける (スペクトルに見る如き) 吸収現象は見出し得なかつた.

此現象は一般には 誘電體の異常現象として 吸収電流が交流の周期大なる程多く流れる丈の時間を有する爲であると説明せられてゐる. 又 Paul Böning (Ztschr. f. Tech. Phys. (1929) Nr. 1, S. 20) の如く, 之を界面へのイオン吸着現象により 説明を試みる人もある.

著者等は次の實驗から 上記現象に對して, 少くとも

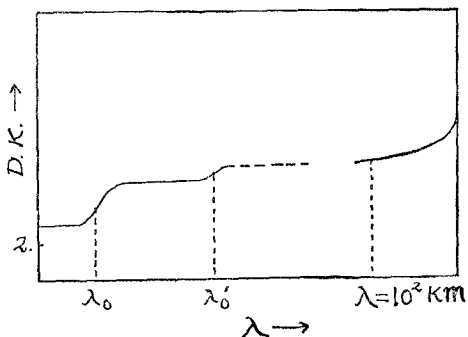
- (a) 誘電體粒子の双極子の作用
- (b) 水の形態の影響
- (c) イオン雲の配置變化

の3個の原因に認めんとする 電場内の其イオン雲の配列變化は 前述の流動電位が交流電場内で變化すると云ふ實證を想起したい.

a. 誘電體粒子の双極子作用

N. Marinesco (Dielektrische Solvation disperser Systeme; Koll-Ztschr. LVIII, Heft 3, 283, 1932) が卵アルブミン, ゼラチン等に就ての D. K. を 短波長に於て周波数を變化して測定した. 之に依れば電磁波の波長を次第に大にすれば, 最初數センチメートル(λ_0)の點につき水による分散が起り, 數十米(λ'_0)の所で高級分子の分散が起る (ゼラチンの場合は6米). 故に周波数による D. K. の増加がツンドラ中のリグノ纖維素, 腐蝕性物質, ヘミセルローズ等による分散があるとせば, 此範圍に於ける分散である(第十二圖参照).

第十二圖

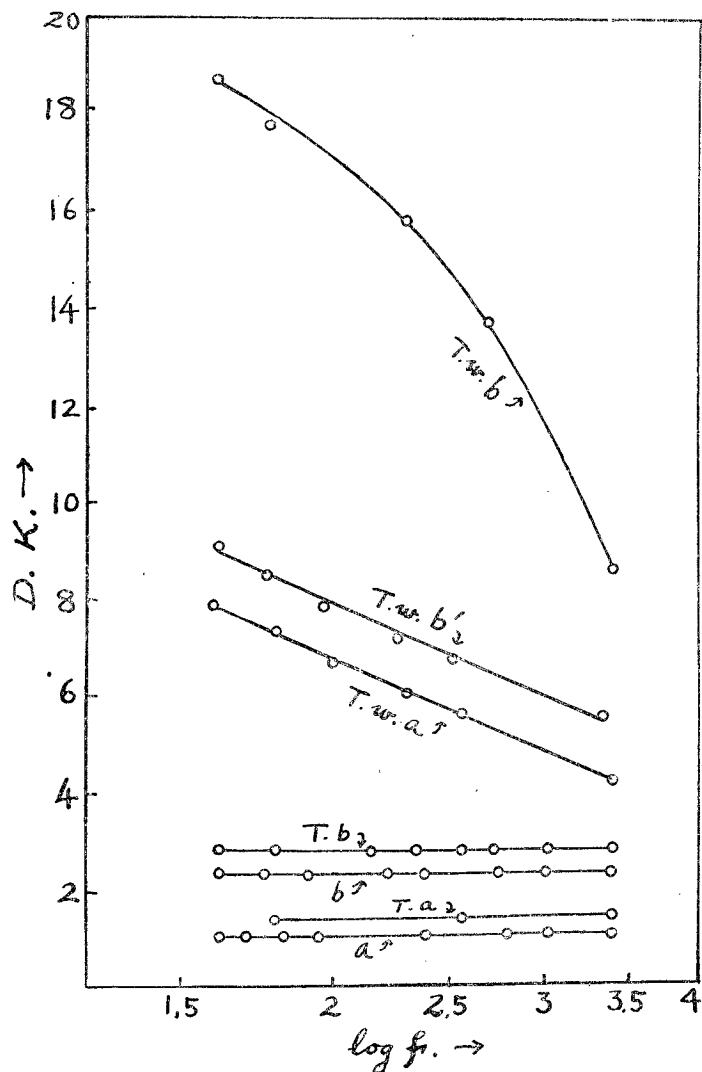


チメートル(λ_0)の點につき水による分散が起り, 數十米(λ'_0)の所で高級分子の分散が起る (ゼラチンの場合は6米). 故に周波数による D. K. の増加がツンドラ中のリグノ纖維素, 腐蝕性物質, ヘミセルローズ等による分散があるとせば, 此範圍に於ける分散である(第十二圖参照).

次に波長 100 キロメートル以上の長波長に 著者等の實驗に見出した D. K. の遞増部分が存在する. 又電氣二重層等による分散も 著者等の實驗範圍に顯るべきである.

我々は ベンゼン-ツンドラ-水系に就て實驗したものであるが(第六表参照) 同一ツンドラに就て 媒體を空氣にした場合とベンゼンにした場合とを比較するに, 第十三圖 II に示す如き曲線が得られる. 此際にツンドラ粒子の比容量に多少變化はある

第十三圖 媒 體 の 影 響



も著しく無い故補正すれば好い。

第六表 水分の影響 (ベンゼン-ツンドラ-水-系)

	乾 燥 温 度	水 分	透 電 係 数	
		%	2500 ∞	40 ∞
1	約 20° C	13.07	8.59	18.68
2	約 20° C = 減壓 CaCl ₂ 乾燥	8.73	3.51	8.29
3	60° ± 5° C	5.77	2.74	3.89
4	95° ± 5° C	0.00	2.92	3.10
5	130° ± 5° C	0.00	2.70	2.84

今比較的 適用性ある容積百分率を用ひて、

$$\epsilon = \frac{\sum \epsilon_i V_i}{V}$$

ϵ_i , V_i は 各成分の D. K. と比容積

ϵ , V は 系全體としての D. K. と比容積 ($V = 100$)

計算すると 乾燥ツンドラの D. K. $\epsilon_t = 3.28$ 又ツンドラ-水-粒子の計算をすれば、
第七表を得る。又空氣の代りにベンゼンを置き換へた場合に 加成則が成立するとして
計算すれば、第八表を得。

第七表

ツンドラ-水-粒子の透電係数

周波数	$\epsilon_{T. w. a.}$ (實 測 値)	$\epsilon_{T. w.}$ (計算値)
2500	4.36	25.00
500	5.65	34.21
200	6.06	37.14
100	6.65	41.35
60	7.24	45.57
40	7.90	50.28

第八表

ベンゼン-ツンドラ-水-系の透電係数

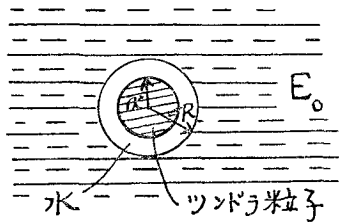
周波数	$\epsilon_{T. w. b.}$		偏 差
	計算値	實測値	
2500	5.46	8.59	3.13
500	6.76	13.37	6.62
200	7.16	14.88	7.72
100	7.75	—	—
60	8.34	17.75	9.41
40	9.00	18.68	10.68

第七表に於て 計算値を實測値と比較すれば 著しき差あり、上記加成則が成立しない事明白である。その偏差は周波数小なる程大である。

今第十四圖の如く、 E_0 なる均一なる電場に乾燥ツンドラを置けば 媒體が眞空なる時は、ツンドラ粒子は

$$P_t = E_0 a^3 \frac{\epsilon_t - 1}{\epsilon_t + 2} \quad (3)$$

第十四圖



なる成極(T はツンドラの記號)を爲して 外部に作用する様になると考へらる (ϵ_t はツンドラ粒子の D. K.).

而して 上記の實驗結果に依れば, 100°C 以上に乾燥したるツンドラに就いては, 空氣中に於ても ベンゼン中に於ても P_t は周波數に無關係で

あり (第十三圖曲線 I 參照) 略, 加成則が成立してゐる, 即ち乾燥ツンドラの場合は媒體を換へた時にも略, 加成則が成立する. 故に乾燥せる場合は問題は解決せられてゐる.

然るにツンドラが若干の水分を含む場合 (第十三圖, T_a , T_b 曲線と $T_{w,a}$, $T_{w,b}$ 曲線とを比較すれば) は全く趣を異にする.

水分の大部分が 粒子の與へる界面の靜電場に於て 界面に吸着されて居ると考ふる時は 球面を構成する水層は他の成分に比して, その D. K., 傳導率共に大なる爲一つの導體と考へ $\epsilon = \infty$ 又は $\epsilon = 80$ とした場合には近似的に

$$P_{t,w} = E_0 \cdot R^3 \quad (4)$$

$P_{t,w}$ はツンドラ-水系の成極を示す. 一般に $R > a$ 故に 粒子の電場に與ふる影響は大となり, その靜電容量も 大きくなるけれども 周波數との關係 (第六表) に對しては別の原因を求めねばならぬ. 此含水ツンドラの媒體にベンゼンを使用すると, 上述の如く異常なる D. K. の増大を示す理由として, 水分の重大な作用と媒體の影響とを考へる必要があるであらう. 又更に 周波數と共に D. K. の變化することについても 水分の役割の重大なることは明かである.

b. 水の形態 及 界面現象

ツンドラの水分含有量と D. K. の關係は, 第五表に與へた. 著しい事實は水分と D. K. との關係が平行でない. 60°C 附近で乾燥したものが著しく低い D. K. を示して居る點である. 5.57% の水分の影響は餘り大でない. 之は水の形を種々に考へる必要がある.

一般に膠質系に於ては 少くとも二種の水の形が考へられる. (I) は粒子が荷電して

ある場合に之に電氣的結合をしてゐる水 (Hydratationswasser) で P. Debye (Polare Molekeln (1929) S. 125) の所謂 Elektrische Sättigungerscheinungen と稱せるもので 強固なる結合をしたものと考へられる. 従つて Marinesco 氏はかゝる水は成極から云へば氷結した水と同様である故 D. K. を 2.2 なりと見做したものである.

他の一方の水は自由形の水で D. K. は明かに 80 である. かく觀すると 其靜電的性質から考へても, 水には上記の二極端の中間の形のある事は極めて有りさうな事である.

然し乍ら先づ事を簡單化する爲に 兩極端の形のみを考へるとして 且つ完全な加成則が比成極 (Specific Polarization) に於て成立するとすれば

$$\left. \begin{aligned} P &= \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \left(\frac{n_1}{d_1} + \frac{n_2}{d_2} + \frac{n_B}{d_B} + \frac{n_T}{d_T} \right) \\ &= n_1 p_1 + n_2 p_2 + n_B p_B + n_T p_T \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$$d_1 = d_2, \quad s = n_1 + n_2 \text{ とおき,}$$

$$n_2 = \frac{sp_1 + n_B p_B + n_T p_T - \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}}{p_1 - p_2} \quad (6)$$

茲に n_1, n_2, n_B, n_T は自由水 (1 の數字を附す), 結合水 (2 の數字を附す), ペンゼン (B), 固體ツンドラ (T) の 1 立方センチ中の各グラム數, 同様に,

p_1, p_2, p_B, p_T は各成分の比成極. P は總比成極である.

n_2 のみ未知であるから (6) より計算すると第十二圖の曲線 II' では n_2 は負となる. 然るに n_2 は正數たるべきである. 之が爲には先づ含水ツンドラとしての成極 $P_{t.w}$ を考慮する必要がある. 前記の如く

$$P_{t.w} = E_0 R^3$$

なる故 今 ツンドラ粒子も水に置換せられたと假定すれば

$$P = n_B p_B + (n_T + s) p_1$$

第十二圖の曲線 II' に關する Data の例に依れば, 右邊の各項は求めえらるゝ故に,

$$P = 0.4268$$

$$\text{然るに } P = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \cdot \frac{1}{d}$$

今 $d = 0.939$ を採用し $\epsilon = 3.006$

第十三圖曲線 II' を外抑法に依り $\epsilon = 3$ に相當する周波數を求むれば

$$\log f = 4.2$$

$$f = 14,000 \infty$$

即ち約 14,000 サイクル附近より膠質系が周波數の低下と共に増大す。この増大を起す爲には、

$$P = n_B p_B + (n_T + s) p_I + \sum_i p_i$$

即ち $\sum_i p_i$ なる周波數に依つて變化する項を入れなければ 加成則は成立しない。ここに $\sum_i p_i$ は各粒子の界面現象 即ち界面に存在する水分、その中のイオンの配列等に歸因するものと考へ その總和を意味する。かくして $\sum_i p_i$ に相當する成極を明白にせんが爲、將來進んで粒子と水、水とベンゼンとの界面に於ける特殊形態 乃至 電氣二重層(イオン雲並に水の分子の配列)を考察する必要がある。

とにかく 以上の實驗に依り 著者等は低周波數の吸收が、電氣二重層と關係がある可きであるとの推論を稍確め得た。依つて將來此範圍に就ての D. K. の測定より 電氣二重層に関する知見を廣め 延いては電氣界面攪亂の實證に資したいと思ふ。

摘 要

- (1) 木材横斷片に關して 蒸溜水又は $\frac{N}{5000}$ NaCl を溶液として、直流又は交流に依り透過水の流速の變化並に復歸時間を測定した。
- (2) 流動電位が交流處理に依り低下し 之が始原電位に復歸するを知り 且つ其復歸時間が流速復歸時間と一致する事實を見出し、電氣界面攪亂に依りイオン雲の配置が亂される事を明かにした。
- (3) かゝる現象と木材電氣處理法との關係を論じた。
- (4) 低周波 (40 ∞ より 3000 ∞) の範圍に於てツンドラ-水系の透電恆數を測定した。
- (5) 絶對乾燥のツンドラは、空氣中又はベンゼンに懸濁しても 周波數に關せず一定の値を示した。
- (6) 然るに氣乾の含水ツンドラは 周波數の大なる程透電恆數が 増加する事を知つた。
- (7) 此現象は、(a)透電體粒子の双極子作用

(b)水の形態の影響

(c)イオン雲の配置變化

に歸せらる可きを論じ、電氣二重層の研究も電氣界面攪亂も本實驗に於ける如き 40 乃至 3000 の低周波數範圍の D. K. の測定に依り 知見を得らる可き所以を論じた。

本研究の透電恆數に關する實驗は 本文中に於て記したる如く、財團法人 理化學研究所西研究室に於て 著者の一人が 西健博士の御指導の許に於て行つたもので、其發表まで許容せられた同博士に深甚の謝意を表す。又研究費の一部は帝國學士院の科學研究費補助に之を仰いだ、記して深謝する。