硝酸カリウム静止水溶液からの 1 次核発生に及ぼす汙過の効果

久保田 徳昭・河上 忠男

岩手大学工学部 応用化学科*

確率変数である待ち時間の分布が、200 本のガラスアンプルに封入した、汙過していない溶液を用いて測定された。

この待ち時間の分布が、汙過の核発生抑制効果を定量的に検討するために、著者らの確率論的モデルにより解析され、前報の汙過溶液の分布と比較されている。

その結果、汙過の核発生抑制効果は上記モデルにおける 2 種類の活性点の数の減少に帰着され、そして待ち時間の期待値 $E(\theta)$ の増加となって現れている。

孔径 0.3μ のメンブランフィルターを使用した時、第 1 種および第 2 種の活性点の数はそれぞれ、おおよそ $1/30$ および $1/60$ に減少した。この変化は、たとえば過飽和度の対数、 $\log(c/c^*)=0.180$ の点では、 $E(\theta)$ の約 1,000 倍の増加となった。

さらに、 θ_w (光田らの待ち時間) の $\log(c/c^*)$ 依存性は、 θ_w と $E(\theta)$ の挙動の類似性から、活性点の数に関係していると推論されている。活性点は、溶液中の固体不純物上にあると考えられている。

緒 言

水溶液からの 1 次核発生が、試料溶液中の微小な固体不純物によって不均質的 (Heterogeneous) に影響されるということは広く知られている⁹⁾。その証拠の一つとして、試料溶液の体積を小さくすると核化が起こりにくくなるという実験事実があり、これは体積を小さくすることにより、微小な固体不純物が試料溶液内に混入するチャンスが少なくなるためであると説明されている^{9)†}。またもう一つ、直接的な証拠として、核化させる前に試料溶液を汙過すると核発生が起こりにくくなる^{6,10)} ということがあげられる。

以上のことは、核発生の研究にたずさわっているものにとっては常識的なことであろうが、しかしたとえば汙過の核発生抑制効果にしても、定量的に詳しく論じている研究は見当たらない。

そこで著者らは、汙過の 1 次核発生抑制効果を定量的に検討するために、前報⁴⁾の汙過溶液の実験に引き続き、溶液を汙過しない場合について、硝酸カリウム静止水溶液からの核発生の実験を行い、確率論的モデル⁴⁾により解析して両者を比較検討した。

本論文では、まず汙過の核発生抑制効果を著者らの確率論的モデル⁴⁾でいう 2 種類の活性点の数の変化として

とらえ、次いで確率論的モデルで待ち時間 (確率変数) の分布が与えられた時の、待ち時間の期待値 $E(\theta)$ を計算し、汙過の核発生抑制効果をこの $E(\theta)$ で表現すると共に、著者らのデータを $E(\theta)$ の形で文献値⁷⁾と比較することを試みている。

1. 実 験

試料溶液を封入するガラスアンプルはもちろん、実験装置はすべて前報⁴⁾で用いたものと同じものを使用した。そして実験方法も前報と同様で、硝酸カリウム水溶液の濃度と溶液の汙過をしない点が異なるだけである。

すなわち、溶液濃度 (飽和温度 t_s で示す) は前報⁴⁾では $t_s=48.0, 48.5, 49.0, 49.5, 50.0^\circ\text{C}$ の 5 とおりであったが、今回は $44.0, 45.0, 46.0, 47.0, 48.0^\circ\text{C}$ の 5 とおりで、すこし薄くなっている。それは汙過していない場合は核発生が起こりやすくなり、前報⁴⁾の範囲では実験が不可能であったからである。また試料溶液の汙過は前報⁴⁾においては Fig. 1 の ab 間で行っていたが、今回は行っていない。しかし、孔径 0.3μ のメンブランフィルター (東洋汙紙 (株) 製) を故意にやぶって、レキサンでできているフィルターホルダー (GE 社製) に取り付けてセットし、前報⁴⁾の汙過時間 (1 hr) に相当する期間、溶液と接触するようにして、フィルターとフィルターホルダーから溶け出すかも知れない成分の核発生への効果は同じになるようにした。

さて、Fig. 1 にしたがって実験方法を簡単に説明する。まず t_s なる温度の飽和溶液を a 点で 5°C 温度を上げて 1 hr そのまま保つ (bc 間、前報⁴⁾ではこの間に汙過していた)。そして c 点で温度をさらに 10°C 上げて d 点

* 〒020 盛岡市上田 4-3-5

†† 固体不純物 f_0 個を含む試料を $f > f_0$ なる f 個の液滴に分割すると、固体不純物をまったく含まない液滴の数の割合は、液滴には 2 個以上の固体不純物が同時に混入することはないとして、 $(f-f_0)/f = 1-f_0/f \approx 100\%$ となる。

この原理を応用して均質核発生 (Homogeneous nucleation) を実現すべく、“液滴法”による核化の実験が現在でも広く行われている^{1,8,6,8)}。

になったところで、内容積 1.19 cm^3 のガラスアンプル 200 本に試料溶液を注入しフタをする (所要時間約 20 min). その後 1 hr 同じ温度に保ち e 点で急冷して核化温度 $t_n=30^\circ\text{C}$ にする. 急冷時から 10 min ごとに、核発生が肉眼で認められたサンプル (ガラスアンプル) 数を調べて、時間 θ まで核化しないで残っているサンプル数の割合 P_r の時間的変化を求める.

なお、試薬の硝酸カリウムは前報⁴⁾のそれと同一会社の市販 1 級品であるが、ロット番号は異なっていた. このロット番号の違いによる核化特性の差をチェックするために、汜過しない溶液についての上述の実験とは別に、今回の試薬を用いた時の、 $t_s=48^\circ\text{C}$ の汜過溶液についての実験を前報⁴⁾と同様に行ってみた.

また、試料溶液作成に使用した水は、前報⁴⁾と同様、水道水、イオン交換水、イオン交換水を蒸留した蒸留水の 3 種類である.

2. 実験結果および考察

2.1 P_r 対 θ の関係

待ち時間 θ と核化しないで θ まで残っているサンプル数の割合 P_r の関係の実測値の一例として、イオン交換水を用いて作成した試料溶液の場合を Fig. 2 に示した.

Fig. 2 中の実線は、汜過した静止硝酸カリウム水溶液に対して著者らが前報⁴⁾で提出した次式で計算したものである.

$$P_r = \exp\{-n_1 - m\theta + n_1 \exp(-k_{H1}\theta)\} \quad (1)$$

上式は、1 次核発生が、2 種類の活性点のいずれかの上で不均質的に、あるいはそれらには関係なく均質的に、ランダムに起こる確率的現象であるとして導かれている.

計算に際して使用したパラメータ n_1, k_{H1}, m の値は図中に示してある. ここに、 $m = k_v + n_2 k_{H2}$ であり、 k_v はサンプルあたりの均質核発生速度、あるいは単位時間あたりの均質核発生確率である. また n_1, n_2 は第 1 種および第 2 種の活性点のサンプルあたりの平均数である (k_{H1}, k_{H2} はそれぞれの活性点 1 個あたりの、不均質核発生速度あるいは単位時間あたりの不均質核発生確率である). なお、Eq. (1) を導くに際して、各活性点の各サンプルへの分布は Poisson 分布に従うとした⁴⁾.

Fig. 2 に明らかなように Eq. (1) によって P_r 対 θ の関係が表現できるということは、硝酸カリウム静止水溶液の一定過冷却下における 1 次核発生は、溶液を汜過しない場合においても、汜過溶液の場合⁴⁾と同様に次のように確率的に起こっていると考えられる.

すなわち、硝酸カリウム静止水溶液からの 1 次核発生は、2 種類の活性点のいずれかの上で不均質的 (Heterogeneous) に、あるいは活性点に関係なく均質的 (Homo-

Fig. 1 Thermal history of sample solution

Fig. 2 Example of P_r vs. θ (deionized water, $t_n=30^\circ\text{C}$)

geneous) に、そしてランダムに起こる確率的な現象である. そして、この 2 種類の活性点是非常に活性が異なり ($k_{H1} \gg k_{H2}$), 両者とも Poisson 分布に従って各サンプルに分布していると考えられる.

以下では P_r 対 θ のプロットから決定されるパラメータ n_1, k_{H1}, m の値を汜過溶液の場合と比較することにより、汜過による核発生抑制効果の定量化を行い、そして活性点の所在、 m の内容、平均待ち時間などについて述べる.

2.2 n_1, k_{H1} および m の値

(1) 第 1 種の活性点の数 n_1 n_1 対 $\Delta t (=t_s - t_n, \text{過冷却度})$ の関係を Fig. 3 に示した. 図中の点線は、汜過溶液についての実験式⁴⁾

$$n_1 = 1.56 \times 10^{-6} \exp(0.713 \Delta t) \quad (2)$$

による計算値であり、実線は Eq. (2) で計算される値の 28 倍の n_1 を示している. 汜過していない場合の実測値 (丸印) はこの 28 倍の実線で表現できると思われる. また今回の試薬による、汜過した時の実測点 (三角印) は、わずか 3 点しかなくしかもバラツキも大きい、平均的にはほぼ Eq. (2) で計算される点線上に乗っている. したがって、28 倍という値は試薬のロット番号の違いによ

Fig. 3 Correlation between $\log n_1$ and Δt

る差はほとんど含まず、汙過の効果のみとみなして差支えないと思われる。しかし、前報⁴⁾と今回の実験範囲が一致していないために Eq. (2) を実験範囲⁴⁾外に外挿して用いていることによる誤差とデータのバラツキおよび汙過した時の実測点が3点しかないことなどを考慮すると、28倍という数字には重要な意味はなく30倍程度の差と解釈すべきであろう。

結局、孔径 0.3μ のフィルターで溶液を汙過することにより、第1種の活性点の数 n_1 は約 $1/30$ に減少するといえよう。

なお、本実験範囲は溶液の飽和温度 t_s で表して、 $44\sim 48^\circ\text{C}$ であるにもかかわらず、Fig. 3 において $\Delta t=14, 15, 16^\circ\text{C}$ ($t_s=44, 45, 46^\circ\text{C}$) での測定点しかないのは、 $\Delta t=17, 18^\circ\text{C}$ ($t_s=47, 48^\circ\text{C}$) の場合、待ち時間 θ が10 min 以内で200本のうちのほとんどのサンプルで核化が起ってしまい、Fig. 2 の P_r 対 θ のプロットから、パラメータ n_1 を決定できなかったためである*。このことは、 k_{H1} , m についても同様で、これら二つのパラメータの場合も $\Delta t=17, 18^\circ\text{C}$ ($t_s=47, 48^\circ\text{C}$) での測定点はない。

(2) 第1種の活性点の核化確率 k_{H1} k_{H1} と $(\log \alpha)^{-2}T^{-3}$ の関係を Fig. 4 に示した。図中の点線は、前報の汙過溶液の場合の実験式⁴⁾

$$\log k_{H1} = -2.27 - 7.22 \times 10^8 (\log \alpha)^{-2} T^{-3} \quad (3)$$

による計算値である。

* 各過冷却度でそれぞれ6回の測定を行ったが、 $\Delta t=15, 16^\circ\text{C}$ の所では各1回ずつ同様なことが起こった。そのためにこの2箇所では5点の実測点のみである。

Fig. 4 Correlation between $\log k_{H1}$ and $(\log \alpha)^{-2} T^{-3}$ (k_{H1} : [sec⁻¹])

実線は Eq. (3) による計算値の1.2倍の k_{H1} を示しており、今回の汙過していない溶液の k_{H1} の実測点(丸印)の平均を表している。三角印は今回の試薬による、汙過溶液のデータである。

データのバラツキと Eq. (3) を外挿して使用していること、今回の汙過溶液のデータが3点しかないことを考慮すると、 n_1 の場合と同様に考えて、1.2倍という値そのものには重要な意味はなく、むしろ k_{H1} は汙過により変化しないとみなすべきであろう。 k_{H1} の汙過に対する不変性は、 k_{H1} を個々の活性点上の単位時間あたりの核化確率(活性点の“性質”)とする著者らの確率論的モデル⁴⁾からも当然予想されることである。

(3) $m(=k_V + n_2 k_{H2})$ m と $(\log \alpha)^{-2} T^{-3}$ の関係を、Fig. 5 に示した。図中の点線は、前報の汙過溶液についての実験式⁴⁾

$$\log m = -1.81 - 4.16 \times 10^8 (\log \alpha)^{-2} T^{-3} \quad (4)$$

による計算値であり、実線は Eq. (4) で求められる値の61倍の m を示す。この実線により今回の汙過していない溶液のデータ(丸印)を表現できると思われる。また三角印で示したのは、同一試薬についての汙過溶液のデータで、Eq. (4) で計算された点線上に乗っている。したがって、汙過により61倍の差が出るということになるが、 n_1, k_{H1} の場合と同様な理由で、 m は約60倍の変化をするという程度に解釈するのが妥当であろう。

さて、 m の内容は $m = k_V + n_2 k_{H2}$ 、すなわち均質核発生の項 k_V と第2種の活性点による不均質核発生の項 $n_2 k_{H2}$ の和である。汙過溶液の場合のデータ解析⁴⁾で、 k_V が無視でき($k_V \ll n_2 k_{H2}$)で、 $m = n_2 k_{H2}$ の可能性があることを述べたが、汙過という物理的操作により m が約 $1/60$ に、大幅に減少することは、 $m = n_2 k_{H2}$ であることをさらに支持していると思われる(k_V は、汙過により変化しないと考えられるから)。

また、第2種の活性点の単位時間あたりの核化確率 k_{H2} も k_{H1} と同様、活性点上の“性質”と考えられるから、汜過によって変化しないとするのが自然であろう。

したがって、 m の汜過による変化は第2種の活性点の数 n_2 の変化に帰せられる。

結局、孔径 0.3μ のフィルターによる溶液の汜過で、 n_2 が約 $1/60$ に減少するということになる。

2・3 第1種および第2種の活性点の所在

第2種の活性点については、 k_{H2} の汜過に対する不変性が成立すればの話であるが、汜過の核発生抑制効果は上述のように第1種および第2種の活性点の数 n_1, n_2 の減少に帰すことができた。

そして、孔径 0.3μ のフィルターでの汜過により n_1, n_2 はそれぞれ約 $1/30$ 、約 $1/60$ に減少するから、汜過していない溶液の場合、第1種の活性点の約97%^{*}、第2種の活性点の約98%は確実に溶液中の固体不純物、それも 0.3μ 以上の大きさの微粒子上にあって考えられる。しかし、汜過していない溶液の場合の残りの部分(第1種の活性点の約3%、第2種の活性点の約2%)および汜過溶液の第1種、第2種の活性点は、 0.3μ 以下の大きさの、溶液中の固体不純物上にあるのか、あるいは器壁(ガラスアンプルの内壁)上にあるのかはわからない。これを決定するためには、たとえばサンプル容積を変えて、汜過溶液について、 n_1 と n_2 の体積依存性を調べればよいと思われる。

3. 待ち時間の期待値 $E(\theta)$

核発生の研究において、待ち時間 θ と過飽和度の関係から結晶核の寸法、表面エネルギーなどを論ずる、いわゆる“待ち時間法”^{2,3,5)}がある。そこで、汜過の核発生抑制効果を平均待ち時間の変化として表すことは有用であろうと考え、また著者らの汜過していない溶液の実験結果と文献値⁷⁾とを比較するために、Eq. (1) で待ち時間の分布が与えられる時の待ち時間の期待値 $E(\theta)$ を求めてみる。

3・1 $E(\theta)$ の計算と $E(\theta)$ の汜過による変化

P_r は待ち時間 θ がある値以上になる割合である。したがって、待ち時間がある値より小さい割合を表す分布関数 $F(\theta)$ は $(1-P_r)$ になり、待ち時間 θ の期待値 $E(\theta)$ は数学的定義に従い

$$E(\theta) = \int_0^\infty \theta \cdot \frac{dF(\theta)}{d\theta} \cdot d\theta = \int_0^\infty \theta \left(-\frac{dP_r}{d\theta} \right) d\theta \quad (5)$$

* $n_{1(\text{non-filtered})}/n_{1(\text{filtered})} = 30$ であるから、汜過していない溶液中の、汜過によって除かれる活性点の数の割合は、 $29/30 = 96.7\%$ となる。これは当然、溶液中の固体不純物上にある、 n_2 の場合も同様に、 $59/60 = 98.3\%$ となる。

** 実際の計算に際しては、Eq. (6) に対する Eq. (1) の P_r の比が1.001 以下になる時間を θ_m とした。たとえば後出の Fig. 6 の $\log c/c^* = 0.160$ のときの、汜過していない溶液の場合は、 $\theta_m = 8.49 \times 10^3 \text{ sec} = 141.5 \text{ min}$ であった。

Fig. 5 Correlation between $\log m$ and $(\log \alpha)^{-2} T^{-3}$ (m : [sec⁻¹])

で与えられる。したがって、もし Eq. (1) が $\theta = 0 \sim \infty$ の間で成立するとすれば、Eq. (5) に Eq. (1) を代入して、 $E(\theta)$ を計算することができる。

計算は次のようにして行った。

Eq. (1) は θ がある大きな値 θ_m^{**} より大きければ、

$$P_r = \exp(-n_1 - m\theta) \quad (6)$$

となる。

したがって、Eq. (5) は

$$E(\theta) = \int_0^{\theta_m} \theta \cdot \left(-\frac{dP_r}{d\theta} \right) d\theta + \int_{\theta_m}^\infty e^{-n_1} \cdot m \theta \exp(-m\theta) d\theta \quad (7)$$

右边第2項は積分できて

$$E(\theta) = \int_0^{\theta_m} \theta \cdot \left(-\frac{dP_r}{d\theta} \right) d\theta + e^{-n_1} \cdot e^{-m\theta_m} \left(\theta_m + \frac{1}{m} \right) \quad (8)$$

となる。Eq. (8) の右边第1項は数値積分で求めた。

なお、計算に使用したパラメータ n_1, k_{H1}, m はそれぞれ、Eqs. (2), (3), (4) で求めたもの(汜過溶液の場合)と Eqs. (2), (3), (4) で計算された値をそれぞれ、28, 1.2, 61 倍したもの(汜過していない溶液の場合)である。

計算結果を、汜過溶液は点線で、汜過していない場合は実線で Fig. 6 に示す。Fig. 6 の横軸は光田ら⁷⁾に従った。Fig. 6 には $n_1 = 0$ および $n_1 > 10$ の時の $E(\theta)$ の値 $1/m$ および $1/(n_1 k_{H1})$ ⁴⁾ も示してある。汜過の有無にかかわらず $E(\theta)$ の曲線は、過飽和度の減少と共に $1/m$ に、増加と共に $1/(n_1 k_{H1})$ に近づく。これは Eq. (2) および Fig. 3 にみられるように、第1種の活性点の数 n_1 が、

Fig. 6 Log $E(\theta)$ or $\log \theta_w$ vs. $\log (c/c^*)$ for filtered and non-filtered solutions ($E(\theta)$, θ_w : [sec])

汙過の有無にかかわらず、過飽和度が小さくなると減少して $n_1=0$ に近づき、過飽和度が大きくなると増加して $n_1>10$ を満足するようになるからである。

すでに示したように、汙過の核発生抑制効果は、“ n_1 , n_2 の減少”に帰着するが、この抑制効果を $E(\theta)$ でみると、Fig. 6 の点線と実線のように、 $E(\theta)$ の大幅な増加となって現れる。たとえば、 $\log c/c^*=0.180$ の所では、孔径 0.3μ のフィルターで汙過すると $E(\theta)$ は約 1,000 倍も増加していることがわかる。

3・2 汙過していない溶液の $E(\theta)$ と文献値⁷⁾との比較

光田ら⁷⁾は、汙過していない硝酸カリウム静止水溶液について、1 次核発生の待ち時間を測定し、待ち時間 θ_w を過飽和度 c/c^* と核化温度 T の関数として与える次のような実験式を提出した。

$$\theta_w = 7.1 \times 10^{-48} \left\{ \exp \frac{1.07 \times 10^5}{RT} \right\} [(c/c^*)^{100} - 1]^{-1} \quad (9)$$

Eq. (9) による θ_w の計算結果を秒単位になおして Fig. 6 に二点鎖線で示した¹⁾。

汙過していない溶液の $E(\theta)$ と θ_w を比較すると、大きさは異なるが、両者の過飽和度による変化の仕方は非常によく似ている。そこで $E(\theta)$ の過飽和度依存性について考察して、Eq. (9) の過飽和度依存性を検討してみる。

すでに明らかなように、 P_r は二つの活性点の数とそれらの核発生確率のみに関係しているから、 $E(\theta)$ もやはり n_1 , n_2 , k_{H1} , k_{H2} のみに支配される。以下、これらの値が $E(\theta)$ にどのように関係しているかを考えてみる。

過飽和度が小さい領域 ($\log c/c^* < 0.160$) では、 $E(\theta)$ は近似的に

$$E(\theta) = e^{-n_1/m} \quad (10)$$

で表される。Eq. (10) の計算結果は、Fig. 6 に一点鎖線で示した。

したがって、 $\log c/c^* < 0.160$ では

$$\log E(\theta) = 0.434(-n_1) - \log m$$

$$= 0.434(-n_1) - \log (k_V + n_2 k_{H2})$$

である。2・2 の (3) に述べたように、 $k_V \ll n_2 k_{H2}$ とすると、

$$\log E(\theta) = -0.434 n_1 - \log n_2 - \log k_{H2} \quad (11)$$

一方、過飽和度が大きい領域 ($\log c/c^* > 0.180$) では $E(\theta) = (n_1 k_{H1})^{-1}$ であるから

$$\log E(\theta) = -\log n_1 - \log k_{H1} \quad (12)$$

である。

しかるに、Fig. 3 と Fig. 4 を比較すると n_1 の方が k_{H1} より過飽和度により大きく変化する。また、第 2 種の活性点の n_2 と k_{H2} も第 1 種のそれらと同じ過飽和度依存性を示す⁴⁾とすれば、Eqs. (11), (12) の形から考えて、 $E(\theta)$ の過飽和度による変化は、主に n_1 , n_2 の変化に支配され、 k_{H1} , k_{H2} にはあまりよらない。そして、Eqs. (11), (12) の適用範囲を考慮すると、過飽和度の小さい領域では n_1 , n_2 の両方に、過飽和度の大きい領域では n_1 のみに関係している。

したがって、 $E(\theta)$ と θ_w の Fig. 6 での傾きの類似性から、Eq. (9) で与えられる θ_w の c/c^* 依存性は、光田ら⁷⁾の実験範囲 ($\log c/c^* = 0.152 \sim 0.182$) を考慮に入れると、主として二つの活性点の数 n_1 , n_2 の過飽和度による変化に関係していると類推できよう。

結 言

汙過の 1 次核発生に対する抑制効果を定量的に検討するために、汙過溶液の実験⁴⁾に引き続き、溶液を汙過していない場合について、硝酸カリウム静止水溶液からの核発生の実験を行い、確率論的モデル⁴⁾により解析し、両者を比較検討して次の結論を得た。

1) 汙過の核発生抑制効果は、“2 種類の活性点のサンプルあたりの平均数 n_1 , n_2 が減少する”ことに帰着する。

孔径 0.3μ のフィルターを用いた時には、 n_1 , n_2 はそれぞれ約 1/30、約 1/60 に減少した。したがって、第 1 種の活性点の 97%、第 2 種の活性点の 98% は、少なくとも 0.3μ 以上の、溶液中の固体不純物上にある。

2) 汙過の核発生抑制効果は、待ち時間の期待値 $E(\theta)$ の大幅な増加となって現れる。孔径 0.3μ のフィルターの場合には、Fig. 6 のごとくであり、たとえば $\log c/c^* = 0.180$ の所では、 $E(\theta)$ は約 1,000 倍の増加となった。

3) 光田ら⁷⁾の実験式 Eq. (9) による待ち時間 θ_w の過飽和度依存性は、 θ_w と $E(\theta)$ の挙動の類似性から、2 種類の活性点の主として数の過飽和度依存性に関係していると類推される。

Nomenclature

c	= concentration of solution	[mol/cm ³]
c^*	= saturated concentration of solution	

* 著者らの実験条件に合わせて、核化温度 $T=303.15^\circ\text{K}$ ($t_n=30^\circ\text{C}$) として計算した。

c/c^*	= supersaturation in Eq. (9) and Fig. 6	[mol/cm ³]
$E(\theta)$	= expectation value of θ	[—]
$F(\theta)$	= distribution function of θ	[sec]
k_H	= probability of heterogeneous nucleation in unit time or rate of heterogeneous nucleation per an active site	[—]
k_V	= probability of homogeneous nucleation in unit time or rate of homogeneous nucleation per a sample	[l/sec]
m	= $(k_V + n_2 k_H)$	[l/sec]
n	= average number of active sites per a sample	[—]
P_τ	= number fraction of un-nucleated samples in the time interval $0 \sim \theta$	[—]
T	= nucleation temperature	[°K]
t_n	= nucleation temperature	[°C]
t_s	= saturation temperature	[°C]
dt	= $(t_s - t_n)$, supercooling	[°C]
α	= supersaturation (mole fraction ratio)	[—]
θ	= waiting time	[sec]
θ_m	= value of θ when P_τ of Eq. (1) approaches to P_τ of Eq. (6)	[sec]

θ_w	= waiting time calculated by Eq. (9)	[min]
<Subscripts>		
1	= first kind of active site	
2	= second kind of active site	

Literature cited

- 1) Bempah, O. A. and O. E. Hileman, Jr.: *Can. J. Chem.*, **51**, 3435 (1973)
- 2) Harano, Y., K. Nakano, M. Saito and T. Imoto: *J. Chem. Eng. Japan*, **9**, 373 (1976)
- 3) Harano, Y.: *Kagaku Kōgaku*, **40**, 476 (1976)
- 4) Kubota, N. and T. Kawakami: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **2**, 556 (1976)
- 5) Lee, Fu-Ming, C. E. Stoops and L. E. Lahti: *J. Cryst. Growth*, **32**, 363 (1976)
- 6) Melia, T. P. and W. P. Moffitt: *J. Colloid Sci.*, **19**, 433 (1964)
- 7) Mitsuda, H., K. Miyake and T. Nakai: *Kagaku Kōgaku*, **31**, 1086 (1967)
- 8) Miyazawa, Y. and G. M. Pound: *J. Cryst. Growth*, **23**, 45 (1974)
- 9) Mullin, J. W.: "Crystallisation", 2nd ed., p. 146, Butterworths (London) (1972)
- 10) White, M. L. and A. A. Frost: *J. Colloid Sci.*, **14**, 247 (1959)

(1977 年 1 月 27 日受理; 化学系 6 学協会連合東北地方大会 (盛岡, 1976 年 10 月) にて一部発表)

The Effect of Filtration on Primary Nucleation from Quiet Aqueous Solutions of Potassium Nitrate

Noriaki Kubota and Tadao Kawakami

Dept. of Appl. Chem., Iwate Univ., Morioka 020

The distribution of waiting time, which is a stochastic variable, was measured using non-filtered solutions in 200 glass ampoules.

The distributions are analyzed by the author's stochastic model and are compared with those of filtered solutions in the previous paper to investigate quantitatively the inhibitive effect of filtration on nucleation.

As a result, the effect is attributed to the decreasing number of two kinds of active sites in the model and is reflected in an increase in the expectation value of waiting time, $E(\theta)$.

When using 0.3μ pore-sized membrane filter, the number of the first kind of active site and the second, respectively, decreased roughly to 1/30 and 1/60: these changes were equivalent to a 1,000-fold increase in $E(\theta)$, for example, at the point of logarithm of supersaturation, $\log(c/c^*)=0.180$.

In addition, dependence of θ_w (waiting time by Mitsuda *et al.*) on $\log(c/c^*)$ is suggested to be related to the change in number of active sites from analogous behavior of θ_w to $E(\theta)$. Active sites are considered to be located on solid impurities in solution.