



Title	水溶液の凍結現象
Author(s)	荒川, 淳; Arakawa, Kiyoshi; 樋口, 敬二 他
Citation	低温科学. 物理篇, 12, 73-86
Issue Date	1954-03-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/17877
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_p73-86.pdf



水溶液の凍結現象

荒川 淳 樋口 敬二

(北海道大學理學部 物理學教室)

(昭和 29 年 3 月 受理)

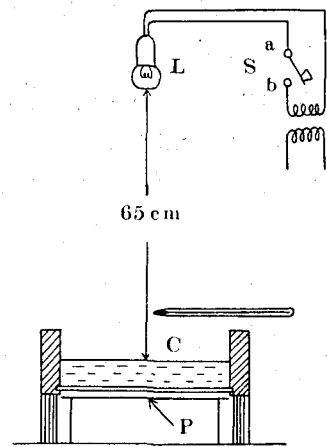
I. は し が き

水溶液の凍結の際に生ずる氷の結晶形については、これまでも種々の報告がなされている。¹⁾²⁾ その結果によれば、濃度が増すに従つて結晶形が著しく變化することが認められる。食鹽の水溶液については、福富、長島、楠氏等³⁾ が海水の研究に關連してその凍結を研究し、樹枝状及び針状結晶について顯微鏡によつて詳細に觀察した結果が發表されている。又、結晶形の變化の外に、最近に於て、Workman と Reynolds⁴⁾ は極く微量の不純物によつて、凍結に際して水と氷との間に相當な電位差が生ずるといふ現象を見出している。

筆者らは、既に影寫眞法⁵⁾によつて水面上の凍結過程を調べ、二三の結果⁶⁾を發表したが、水溶液についても同じ方法によつて實驗を行い、アルコール溶液について、今までの觀察には見られなかつた“核の連続發生”の現象を見出した。ここに、これらについての實驗結果を報告する。使用した溶質は、食鹽、鹽化カルシウム、鹽化マグネシウム、メチル・アルコール、エチル・アルコール、エチレン・グリコール、グリセリン、エチル・エーテル等であり、濃度は折出の起らない程度のものである。生成條件等については、定量的に取扱うことができなかつたので、主として定性的觀察についての結果である。

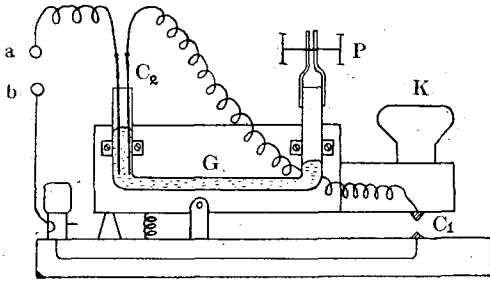
II. 實 驗 方 法

水溶液を容器に入れて凍結を起させ、これを影寫眞で撮影する爲に、第 1 圖に示す装置を用いた。容器は直徑 7 cm、深さ 2 cm の圓形の硝子製の容器で、底は乾板のガラスを使用し、凹凸のない様に注意した。容器に入れる量は 20 cc で、深さは 5 mm 程度になる。装置について説明すると、第 1 圖に於て、L は懐中電灯用の豆球で、容器より約 65 cm 上方に吊してある。容器の下には、引伸用印畫紙 P を置き、底の



第 1 圖 實 驗 装 置

硝子に密着させる。凍結が始つて、水面 C の上に氷の結晶が生じた時、豆球に瞬間的に電流を流すと、氷の結晶形が印畫紙上に投影され、影寫眞がとれる。この影像是極めて鮮明で、大きさも實物大で、相當の廣がりを持つた場合でも、簡単に撮影できる。電流を瞬間的に流して、一定時間の露出を興えるために、次の様なスイッチ S を用いた。第 2 圖に示す様に、硝子製の



第 2 圖 スイッチの構造

U 字管 G を電信機の電鍵に取付ける。U 字管の水平部分は内径 2 mm の毛細管で、両端の垂直部分は直径 1.5 cm の硝子管でできて居り、この中に水銀を少量入れてある。圖の左側の接點 C₂ は、二本の細い銅線をコルク栓を通して、水銀に浸る様にしたものである。U 字管の右側の端にはゴム栓をつけ、ピンチ・コック P でその締め加減を調節する。電鍵 K

を押す直前までは、C₂ の接點は水銀を通じて閉じているが、C₁ の接點が開いている。電鍵 K を急に押して、C₁ の接點を閉じると、その瞬間は回路に電流が流れて、豆球が點灯する。しかし、水銀は U 字管が右に傾いた爲に、毛細管を左から右へ流れ、C₂ の部分の水銀面が下つて、接點である二本の銅線は水銀をはなれ、接點 C₂ は開いた状態となり、電流は切れる。従つて、豆球が點灯しているのは、C₁ が閉ちてから C₂ が開くまでの僅かの時間であり、影寫眞の撮影に適している。

ピンチ・コック P の開き方と、二本の銅線を水銀中に差込む深さとを加減することによつて、露出時間を 2 秒乃至 1/10 秒程度の範囲で自在に變えることができる。この様にして撮影した影寫眞は、露出を幾分少な目にして、現像を押し氣味にすると、コントラストのよいものが得られる。後に示す寫眞は、すべて、上の方法によつたものであり、圓い容器の全体を撮したものである。この様に凍結現象を容器内の水面全体にわたつて觀察できることは、この方法の便利な點である。又、單に肉眼で觀察する目的の時には、印畫紙の代りに眞白い紙をガラス底より數 cm 離して置き、スイッチ C₂ の接點の間に金屬片をはさんで回路を常に閉じて照明すれば、非常に鮮明な影繪が見られる。

以上述べた實驗装置を、低温室内で冷却し凍結過程を調べた。實驗は低温科學研究所分室の低温室で行つた。気温は、容器の上約 6 cm, 10 cm の所にアルコール温度計を置いて測定した。液温の測定は、表面の薄層が凍結して、寫眞撮影が終つて後、これを攪拌して、一定になつた液温を測つた。従つて、蒸發のある表面の薄層の液温よりは高いものである。

III. 實驗結果

i) 食鹽、鹽化カルシウム、鹽化マグネシウムの水溶液

NaCl の 0.3%, 3% の二つの濃度の場合について觀察を行つた。容器に水溶液を入れて放置

すると、Photo. 4 に示す様に器壁から針状の氷が伸び、独立した結晶が得られないので、器壁からの氷が少し成長した時期に攪拌を行い、独立した多くの結晶を作つた。3% の場合の影寫眞を Photo. 1 に示す。結晶形としては、樹枝状、針状の外に、極めて微細ではあるが圓板状の結晶がみとめられた。更に、これを確かめるために位相差顯微鏡による觀察を行つた。その結果、初期状態は、直徑 1 mm 以下の圓板結晶で、すぐにギザギザが周圍にできて、樹枝状の六花結晶に成長する過程がみとめられた。この様にして成長した六花結晶は、Photo. 1 に示した様に、その中には種々の畸形がある。これらの六花を純水の六花と比べると、枝分れの數が多く、鋭い様である。しかし、濃度を薄めて、0.3% にすると、Photo. 2 に示す様に、純水と殆んど差異がなく、圓板結晶も大きい。この中に、六角板の結晶がみとめられるが、これは雪の結晶の六角板と異なり、樹枝の細い枝が密集して伸びて六角の外形を示しているものである。この様な樹枝の細い枝の密集した成長は Photo. 3 に示す様に、菊花状に起る場合もあり、普通の六花結晶の成長とは異なつたものとして、興味がある。

その他、 CaCl_2 3.3%、 MgCl_2 2.8% の水溶液についても觀察を行つたが、 NaCl と特別な差異はみとめられず、一般に樹枝状成長が純水に比して著しい點が共通した特徴である。

ii) アルコールの水溶液

アルコール水溶液としては、主として、メチル・アルコール、エチル・アルコール溶液について行い、エチレン・グリコール、グリセリン溶液についても觀察した。濃度、氣温、液温等の條件は、寫眞の前に一括して示しておいた。

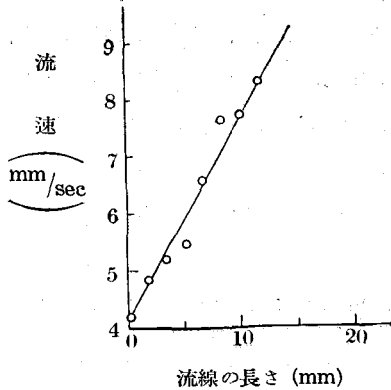
これら、アルコール水溶液の凍結に際しては、鹽類の水溶液や純水とは非常に異なつた現象がある。先に述べた様に、一般に鹽類の水溶液や普通の水では、人為的に攪拌、又は液体空気よりの Seeding⁷⁾を行わない限り、独立した結晶は生成せず、器壁から成長した氷が水面を覆い、次第に全体の凍結に導く。(Photo. 4 参照) これに反して、アルコール水溶液の場合は、何ら操作を與えないで自然のままに放置しておいても、器壁に生じた針状の氷から極めて微小な結晶が分離してとび出し、水面を覆うのである。その様子は Photo. 5 に示す様に、無数の粒が早い速度で、連続的にとび出して流れ、水面の大半を覆うと氷粒の發生は大體止まる。この様な“核の連続發生”の現象は、あまり例がないので、これをやや詳しく述べることにする。

(A) 現象の説明

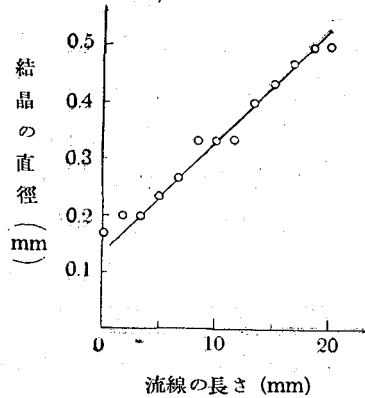
とび出す氷粒の初期状態は、影寫眞法による寫眞で多くの例について觀察した結果では、極めて小さい圓板結晶であり、それがあつた場合は六角板状、六花状、針状等に成長するのである。その例を Photo. 6, 7 に示す。

これら一つ一つの微細結晶について、その成長を追跡することは、同じ位の大きさで數が多く、可成な速さで動いているので、困難である。しかし、Photo. 5 にみられる様に、これらの

流れはそれぞれ一本の流線をなしてのびている。従つて、この一本の流線を器壁から辿つて、その上にある結晶について、大きさを測定すれば、一應の成長の様相がわかる。又、早く動いている時は、寫眞に動いて撮れるので、その長さから露出時間とから大体の運動速度も測定される。これらの値を Photo. 8 のものについて求め、數本の流線について平均して、器壁から測つた流線の長さを横軸として、目盛つてみると、第3圖、第4圖の様になる。



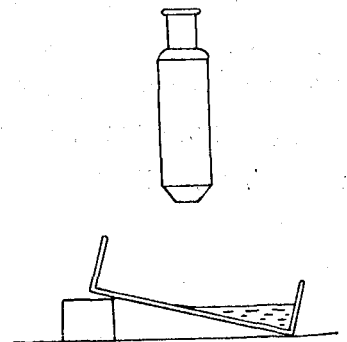
第3圖 流速の變化



第4圖 結晶の大きさの變化

今、同じ流線上にあるものを、一つの結晶の成長過程として、成長速度を求めてみると六花結晶について $1\sim 2 \times 10^{-2}$ cm/sec の程度となる。これは純水の六花結晶について、熊井、板垣兩氏⁷⁾の得た結果と同じ位で、特別大きいものではないが、結晶自身の大きさととの割合からみると大きな値である。

影寫眞法でみとめられる初期の大きさは、0.2mm程度のものであり、器壁からやや離れた所である。従つて、始めに飛び出して来る状態は、はつきり判らないので、第5圖の様に、容器を傾け、浅い所から一方的に氷が成長する條件にして、その初期状態を顯微鏡で觀察した。その結果、極めてほそい針狀結晶がのび出し、少したつと、こまかい圓板結晶が浮き上つて来るのがみとめられた。しかし、反射光でやつとみとめ得る程度のもので、針狀結晶のすき間から飛び出す様に見えたが、その詳しい機構は判らなかつた。このこまかい結晶が水面に浮び上つて、流れて大きくなり、水面を覆うのであろう。



第5圖 顯微鏡による觀察

上の現象の特徴は、二次發生がないことと、前もつて水面に氷の結晶を浮かしておいても、そこから發生しないこととである。第4圖に示した様に、一つの流線にそつて、その大きさが先にゆく程大きいということは、後の結晶が先の結晶の通過によつて生成したものでないことを示している。二次發生があるならば、大きさがまちまちである筈だが、先の寫眞をみて判る

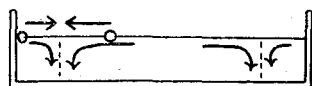
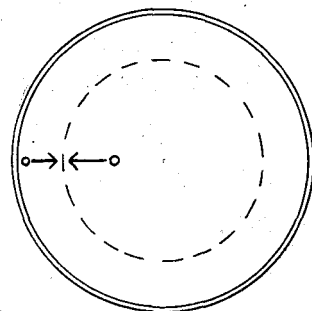
様に、器壁から等しい距離のものは、ほぼ等しい大きさであり、この点からみても二次発生はないと考えられる。

霜の結晶、又は氷の破片を水面の中心に落しておいたり、氷片を器壁にくっつけておいたりしても、それを起点としてこの現象が始まることはなく、やはり器壁に成長する氷から発生する。器壁に氷のある場合などは、却つて、それを除いた器壁の全面から発生することもあつた。Photo. 8 (a) で○印に示す様に、豫め、小さい氷片を落しておいても、それから発生することはなく、矢印で示す様に、やはり器壁から発生している。

上に述べた観察結果からみると、この現象の原因は、広い自由水面に向つて成長しつつある針状結晶にあると思われる。水溶液の濃度の点から云うと、餘りうすいと起らないが、1 mol 以上の範囲では起る。

(B) 関係すると考えられる要素

アルコールが揮発性であることから當然考えられるのは、水面から蒸発するアルコールのために水面の薄層が非常に冷却されることである。この様に、液の上、中層に大きな温度差がある場合には、多くの細胞渦を生ずる⁹⁾。従つて、この渦に伴う水の早い流動によつて、器壁の氷の近くの水が攪拌されて、上に述べた様な氷の微結晶群が生ずるといふことが考えられる。もし、この細胞渦が第一の原因であるならば、アルコールより更に揮発性のはげしい物質の溶液ならば、同じ様な現象がもつと早い速度で起る筈である。そこで、エチル・エーテルの7%の溶液について、観察した所、Photo. 9 (a) に示す様に、細胞渦は極めてはげしい。(寫眞の網目状の線はその境界である) しかし、アルコールの様に微細結晶の発生は起らないで、(b) の寫眞にみる様に、器壁の氷がどんどん成長している。この結果からみると、細胞渦は第一の原因ではないと云える。アルコール溶液についても、寫眞にうつる程鮮明ではないが、水面に浮んだ氷の小片やゴミの動きによつて、細胞渦の存在がわかる。観察によると、水が下る場所は第6圖に点線で示す所にあつて、微細結晶の発生する前まではこの場所の内側にある物体は外へ、外側にある物体は中へ、それぞれ矢印の方向に移動し、水の下る場所に止る。所が、器壁から発生した微細結晶の流れは、これを越えて一方的に流れてゆく。従つて、表面の流動も又、細胞渦とは性質の異なつたものと思われる。



第6圖 水面の物体の移動方向

次は、器壁の影響である。これを調べるために、先に用いた容器の内壁にブリキのカバーをしてみた所、やはり同じ様に微細結晶の発生をみた。従つて器壁の影響ではなく、先に述べた様に、器壁からのびた氷の結晶から発生するのである。

氷の成長に際して生ずる電荷の影響については、2 cm の間隔の銅板に 60 volt の電圧をかけてみたが、微細結晶の流れがうまく極板の間を通過する 경우가少なく、はつきりした結果は得られなかつた。

次に、溶質の特性によることが考えられるので、特にアルコール系溶質について実験した。二價アルコールとしてエチレン・グリコールの 11%，三價アルコールとしてグリセリンの 25% 溶液について観察した。エチレン・グリコールの場合は、あまり顕著な微細結晶の発生は観察されなかつたが、グリセリンの場合は、Photo. 10 に示す様に微細結晶の発生をみた。しかし、エチル・アルコール、メチル・アルコールの場合と異なつて、結晶形は放射状六花であり、発生してゆく速さも極めておそく、流動する速度も小さい。結晶の大きさも異なり前線に却つて小さい結晶が並んでいるが、これは成長速度が生成する結晶の数に關係しているためと思われる。アルコールの場合は、発生が速くその数も變りないが、この場合は最初に多く発生するが、次第に少なくなつていく。従つて、前線には多くの結晶があり、そのために大きく成長せず、却つて数の少ないあとの結晶が大きく成長した結果、上の様な大きさの分布となつたと解釋される。グリセリンは揮発性ではないため、蒸發による水面の冷却がアルコールの場合と異なることが、これらの差異を生ずる原因の一つであろう。

この様に、同じアルコール系でも、発生の有無や模様が異なつて居り、一義的に溶質の特性によるとはみとめ難い。

以上述べてきた點を綜合すると、微細結晶群の発生を説明する一義的な原因は、今の所はつきりしない。しかし、今までの実験結果と關連して、一應、次の様な説明が考えられる。

a) 器壁に生じた針狀結晶の一部が分離し、細胞渦で攪拌されて水面に浮んで成長する。その結果生じた濃度の差等によつて細胞渦とは異なつた表面流ができて、水面一杯に廣がるという過程である。結晶の枝の分離については、Papatetrou¹⁰⁾が、 NH_4Cl について観察を行い、表面張力の作用であるとしている。これは、 NH_4Cl の樹枝狀結晶の成長に際して、大きな枝から分れた小枝にはその根元にくびれがあり、表面張力の影響によつて、この部分で再溶解が起り、遂に小枝が根元から切れて、分離するというのである。先に述べた様に、微細結晶の発生源となるのは針狀結晶であり、又、水溶液から溶質が析出する場合と水が凍結する場合とは条件も異なり、この説明をそのまま適用することはできない。

しかし、凍結に際して、その近くの水溶液の濃度が増大するから、上と類似した枝の一部の再融解という現象もあり得ることである。

b) 次に、流れる過程は a) と同じであるが、微細な結晶が母結晶から新たに生成するということが考えられる。Gross と Möller¹¹⁾ は、サロールの溶液を硝子容器に密閉して、その結晶成長を観察し、結晶がのびて硝子面に接觸すると、Splitter と稱する微細結晶が澤山生成すると述べている。これも溶液からの析出であるが、同様なことが氷の針狀結晶の成長に際して起るのかもしれない。

c) アルコールは親水性の強い物質であり、この性質が関係しているという説明もできる。先の実験で示した様に、細胞渦のはげしいエーテル溶液について微細結晶の発生がみられなかつたこと、窓霜の実験¹²⁾で硝子板をアルコールの蒸気にさらした後に窓霜を作ると、結晶が捲いて特異な形になること等を考え合せると、アルコールの親水性が結晶の生成に及ぼす影響も一つの要素であらう。

(C) 類似した他の現象

今までは、溶液を容器に入れて放置して凍結させた際の現象を述べてきたが、他の実験でもこれと似た現象がみられた。それは、 $0.1\sim 0.3^{\circ}\text{C}$ の過冷却の純水にアルコール等に浸した氷の小片を接觸させる時に起る現象である。この際、Photo. 11 に示す様に、氷片から無数の微結晶が水面に広がるのである。用いた液は、メチル・アルコール、エチル・アルコール、石油エーテル、エチル・エーテルであり、先に述べた場合と必ずしも一致しない。これは、氷片についていた液体が水面に広がる動きと関係し、連続的に起るものではない。しかし、氷片から微細結晶群が発生するという点で、先の現象と似ている。

又、純水について、ビーカーに入れて底から急冷すると、底に生じた氷から小さな結晶が分離して浮び上るといふ現象¹³⁾があり、これは相当時間連続して、多数の結晶が生成する。

これらの現象は、いづれも、微細な結晶が母結晶から分離して、成長するという点で共通したものであり、凍結現象の一つの型式として取扱われるべきものである。

IV. ま と め

水溶液の凍結現象、特にアルコール系の有機物質の溶液について観察した。その結果、凍結に際して“核の連続発生”とみられる微細結晶群の発生が起ることが判つた。微細な結晶は、器壁に生成した針状の氷を発生源とし、 $0.4\sim 0.9\text{ cm/sec}$ の速さで流れる。又、一つの流線についての結晶を成長過程とみれば、成長速度は $1\sim 2\times 10^{-2}\text{ cm/sec}$ である。結晶形は角板、六花、針状であるが、その初期はすべて小圓板である。関係すると思われる要素として、器壁の變化、細胞渦、溶質の性質について実験をしたが、一義的な原因は、はつきりしなかつた。又、アルコール等に浸した氷の小片を少し過冷却した水に接觸させると、同様な微細結晶の発生がみられ、先の現象と結びつけて考えられる。

最後に、種々御鞭撻を給わつた北海道大學中谷宇吉郎教授、位相差顕微鏡について盡力を戴いた堀建夫教授、低温室の使用を許可された北海道大學低温科學研究所に對して深甚の謝意を表す。本實驗の研究費の一部は文部省科學研究費によるものである。

文 献

- 1) Hartmann, R. 1914 Über die spontane Kristallisation des Eises aus Wässerigen Lösungen. *Z. anorg. Chem.*, 88, 128.
- 2) Breitner, H. J. 1948 Rhythmische Kristallisation beim Gefrieren von Wasser. *Kolloid. Zeit.*, 111, 80.
- 3) 福富孝治・長島富雄・楠宏 1947 海水の研究 (第2報) 品氷の生成と氷殻の組織とについて (I). *低温科学*, 2, 73.
- 4) Workman, E. J. & Reynolds, S. E. 1950 Electrical Phenomena Occuring during the Freezing of Dilute Aqueous Solutions and their Possible Relationship to Thunderstorm Electricity. *Phys. Rev.*, 78, 3, 254.
- 5) 荒川淳・樋口敬二 1951 氷の結晶の成長について. *科学*, 21, 649.
- 6) Arakawa, K. & Higuchi, K. 1952 Studies on the Freezing of Water (I). *J. of the Fac. of Sci., Hokkaido University, Series 2*, 4, 3, 201.
- 7) 熊井基・板垣和彦 1953 氷の成長の映畫による研究. *応用物理*, 22, 5, 200.
- 8) Kumai, M. & Itagaki, K. 1953 Cinematographic Study of Ice Crystal Formation in Water. *J. of the Fac. of Sci., Hokkaido University, Series 2*, 4, 4, 236.
- 9) Terada, T. 1928 Some Experiments on Periodic Columnar Forms of Vortices Caused by Convection. *Scientific Papers*, III, 300.
- 10) Papapetrou, A. 1935 Untersuchungen über dendritisches Wachstum von Kristallen. *Z. Krist.*, 92, 89.
- 11) Gross, R. u. Möller, H. 1923 Über das Kristallwachstum in röhrenförmigen Hohlräumen. *Z. Phys.*, 19, 375.
- 12) Nakaya, U, Hanazima, M. and Dezuno, K. 1939 Experimental Researches on Window Hoar Crystals, a General Survey. *J. of the Fac. of Sci., Hokkaido Univ., Series 2*, 3, 1, 1.
- 13) 荒川淳 未発表.

Résumé

Freezing process of aqueous solutions was studied by the shadow photograph method devised by the present authors. (The apparatus for this method is shown in Fig. 1.) The solutes used were sodium chloride, calcium chloride, magnesium chloride, ethyl alcohol, methyl alcohol, glycerin, ethylene glycol, and ethyl ether. In each case of inorganic solutes disc crystals of minute size were found growing in a dilute solution. With the increase of concentration, crystals grew into dendrites. (Photos. 1)

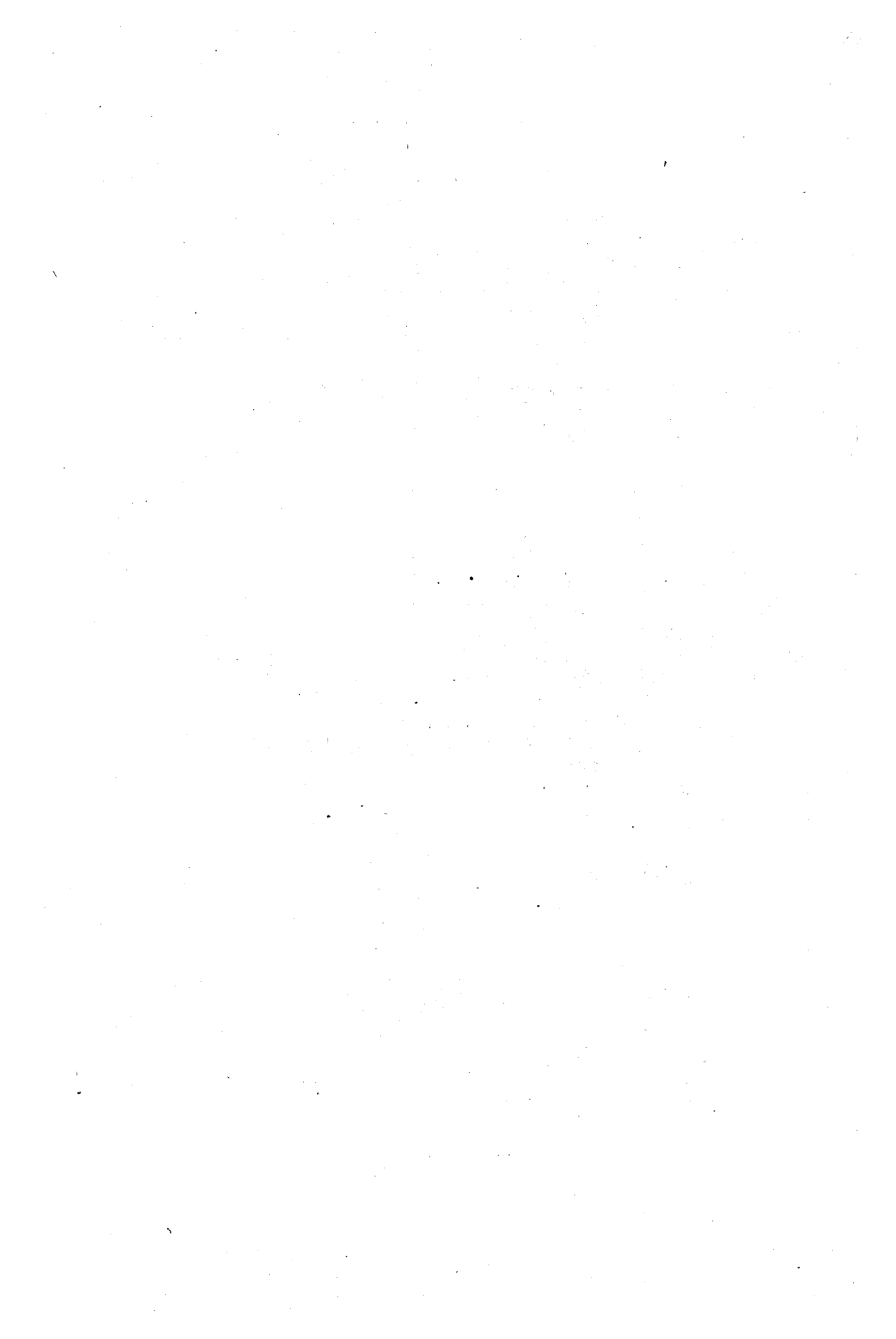
In the case of solutions of ethyl alcohol, methyl alcohol and glycerin, successive nucleation was observed. Many minute ice crystals were separated one after another from the mother ice crystals that grew spontaneously on the wall of the vessel. The mother crystals were needle-like. Those minute ice crystals were disc-like in early stage. Then they spread out quickly on water surface and grew into flower-like crystals as shown in Photos. 6 and 7.

Similar phenomena of successive nucleation were observed in the early stage of freezing initiated with a hoar crystal wetted with methyl alcohol, ethyl alcohol, ethyl ether, and petroleum ether. (Photo. 11)

No definite effect could be recognized of the electrification of those minute ice crystals. Some possible mechanisms were suggested for the successive nucleation.

圖版説明

- Photo. 1. NaCl 3% 溶液を攪拌して作った六花の獨立結晶 (影寫眞の一部を擴大, $\times 3.1$)
- Photo. 2. NaCl 0.3% 溶液でみとめられる圓板, 角板, 六花樹枝の結晶 (影寫眞の一部を擴大, $\times 4.1$)
- Photo. 3. NaCl 3% 溶液にみられた菊花狀の成長 (影寫眞の一部を擴大, $\times 3.3$)
- Photo. 4. NaCl 3% 溶液を放置して凍結させた場合の器壁からの針狀結晶の成長 ($\times 0.82$)
- Photo. 5. 微細結晶群の發生と流動 (エチル・アルコール 14% 溶液, 氣温 $T_a = -20^\circ\text{C}$, 液温 $T_l = -6^\circ\text{C}$, $\times 0.82$)
- Photo. 6. 微細結晶の六角板への成長 (メチルアルコール 16% 溶液, $T_a = -15^\circ\text{C}$, $T_l = -6^\circ\text{C}$ $\times 0.82$)
- Photo. 7. 微細結晶の六花結晶への成長 (エチル・アルコール 14% 溶液, $T_a = -19^\circ\text{C}$, $T_l = -5.5^\circ\text{C}$, $\times 0.82$)
- Photo. 8. 流動と成長の測定に用いた微細結晶群, この時は, 豫め○印の所に氷片を浮かせておいたが, 微細結晶はそこから發生せず, 矢印の所からできた (エチル・アルコール 14% 溶液, $T_a = -20^\circ\text{C}$, $T_l = -5.2^\circ\text{C}$, $\times 0.82$)
- Photo. 9. エチル・エーテル 7% 溶液にできる細胞渦と氷の成長 ($T_a = -18^\circ\text{C}$, $T_l = -3^\circ\text{C}$, $\times 0.82$ 網目狀の線は細胞渦の境界である)
- Photo. 10. グリセリン 25% 溶液にできた微細結晶群, 結晶形は放射狀六花である ($T_a = -19^\circ\text{C}$, $T_l = -3.5^\circ\text{C}$, $\times 0.82$)
- Photo. 11. メチル・アルコールに浸した氷の小片を, 少し過冷却した水に接觸した時に發生する微細結晶, 中央の白い大きいものが氷の小片である。(影寫眞の一部を擴大, $\times 4.1$)



圖版 I.



1

NaCl, 3%

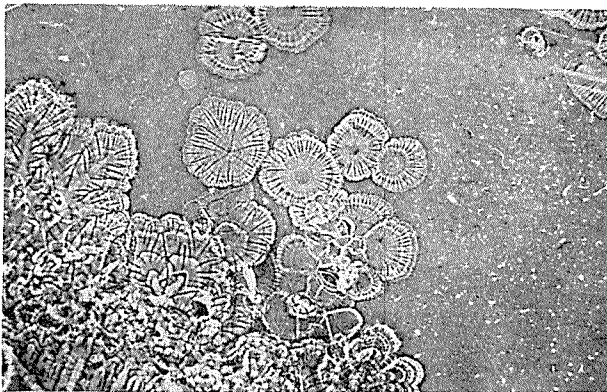
× 3.1



2

NaCl, 0.3%

× 4.1

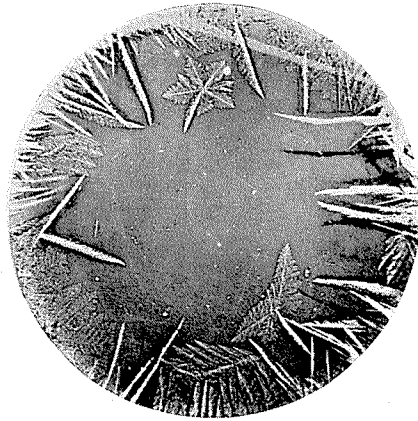


3

NaCl, 3%

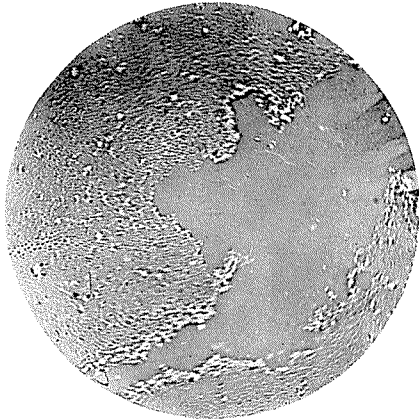
× 3.3

圖版 II.



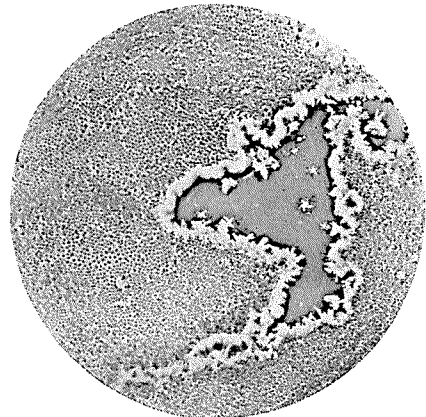
× 0.82

4 NaCl, 0.3 %



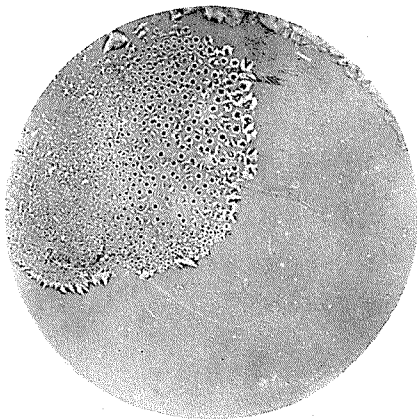
× 0.82

5 a Ethyl Alcohol, 14%
 $t = 0$



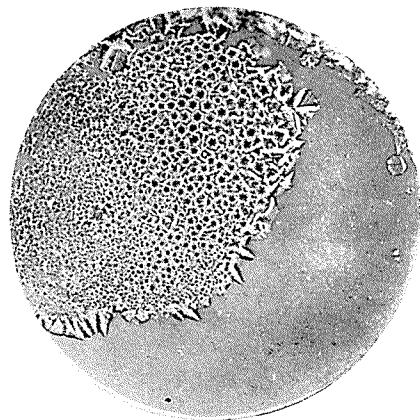
× 0.82

5 b
 $t = 90 \text{ sec.}$



× 0.82

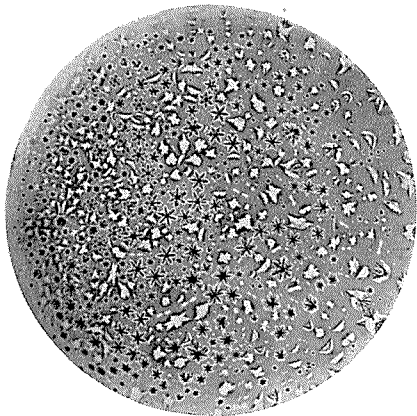
6 a Methyl Alcohol, 16%
 $t = 0$



× 0.82

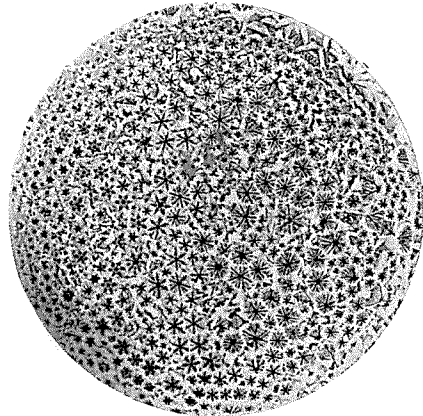
6 b
 $t = 30 \text{ sec.}$

圖 版 III.



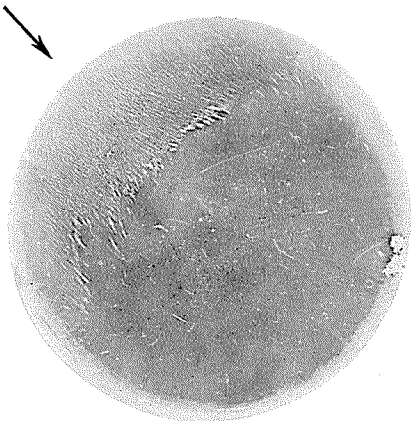
7 a Ethyl Alcohol, 14%
t = 0

× 0.82



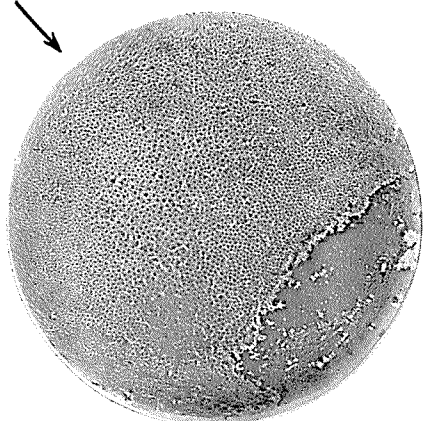
7 b
t = 40 sec.

× 0.82



8 a Ethyl Alcohol, 14%
t = 0

× 0.82



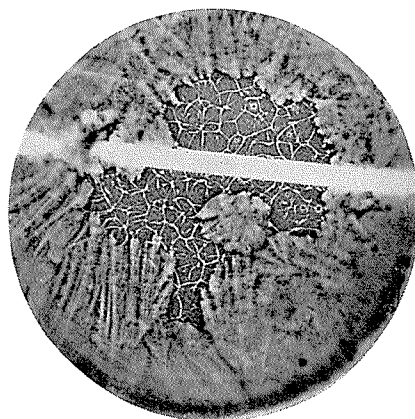
8 b
t = 60 sec.

× 0.82



9 a Ethyl Ether, 7%

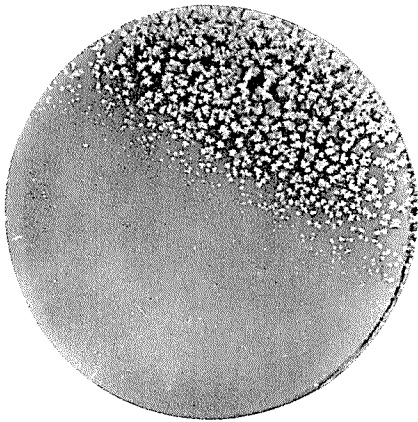
× 0.82



9 b

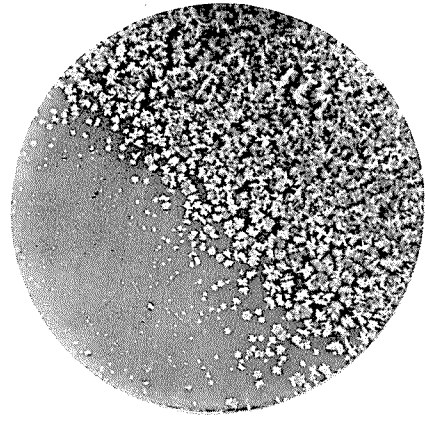
× 0.82

圖版 IV.



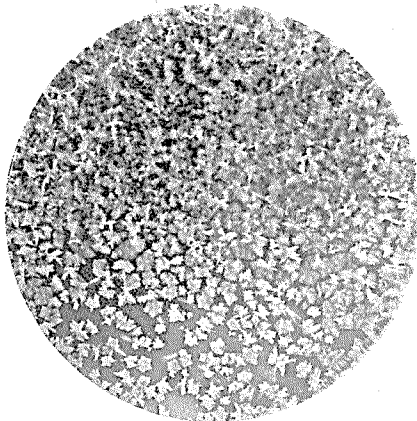
10 a Glycerin,, 25%
 $t = 0$

× 0.82



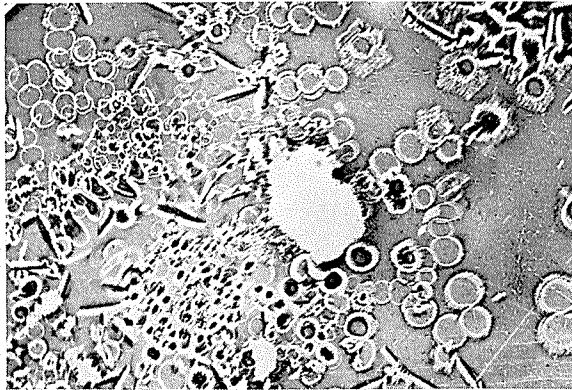
10 b
 $t = 60 \text{ sec.}$

× 0.82



10 c
 $t = 120 \text{ sec.}$

× 0.82



11

Methyl Alcohol

× 4.1