

## アルカリ溶液に於ける酸化銅の Becquerel<sup>1)</sup> 効果の研究

速 水 永 夫

### 緒 論

筆者は曩にアルカリ溶液に於ける酸化銅の Becquerel 効果に就いて研究し、其の結果を第一報第二報として既に報告した。今本論文を報告するに當り先づ第一報。第二報及び之れに關連する研究結果を總括し、併せて本論文との相互關係を明かにしたいと思ふ。

扱て第一報では (1) 平衡状態に於ける  $\text{Cu} | \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}, \frac{N}{10} \text{NaOH} | \text{H}_2$  の電壓を決定した。(2) 平衡状態に於ける酸化銅電極の Becquerel 効果を測定し、一定温度、一定の光の強度に於いて一定の光効果を與へることを示した。(3) 此の光効果の原因を



なる光化學的平衡に歸した。

次に第二報では (1) 酸化第一銅及び第二銅の Becquerel 効果は光電効果に依るものにあらずして單純なる光化學變化に歸因することを實證し得た。而して酸化第二銅の受光に依りて重量の減少する事實は明かに該効果が光化學變化に依るものなる事を裏書するものである。(2) 従來諸家が種々討議した酸化第一銅  $\text{Cu}_2\text{O}$  の Becquerel 効果の不一致なる原因を明かに指示した。(3) 此の研究に依り純粹なる酸化第一銅  $\text{Cu}_2\text{O}$  の光電流の方向を決定することを得た。

1) 第一報、堀場信吉、速水永夫、物理化学の進歩、第4巻第一輯、P55—71 (1930)。

第二報、加藤與五郎、速水永夫、日本化学會誌、第52巻、P8—19 (1931)。

## (114) (速水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅の Becquerel 効果の研究

以上の如き Becquerel 効果に對しての新事實は第一報に於いては堀場博士と筆者との研究になり、又第二報は加藤(與)博士と筆者との研究結果になるものである。

又筆者は銅の單極電位が光の明暗に依りて異なること及びそれが電解質内に存在する酸素に依りて、その影響著しく且つ酸素の量に依りて差異を生ずることを見出した。<sup>1)</sup>

然しながら之等研究の多くは純粹且つ適當なる酸化第一銅又は第二銅につきて一定なる Becquerel 効果を得る事を目的とする結果光源として單に一定の照度を與へ得る白熱電球を用ひるに過ぎなかつた。

然るに今や所要の酸化第一銅<sup>2)</sup>及び第二銅<sup>3)</sup>を製造し得るに至りて、其の結果光線其のものと該効果との間に尙詳細且つ精密なる幾多の研究が可能になつた。

此處に於いて筆者は酸化第一銅及第二銅の Becquerel 効果と光の異なる波長、單色光線の異なる照度との關係を調査すべく本研究を企圖したるものである。

之等の研究に依りて、次の事項を見出した。

(1) 光の強さ及び波長に依りて酸化第一銅及び第二銅の Becquerel 効果は大いに趣を異にし各波長に對して夫々特有なる該効果を呈する。

(2) 酸化第一銅と第二銅とを諸種の割合に相混する場合は其の割合に依りて該効果は夫々相異なる。

(3) 次に筆者が曩に酸化第二銅皮膜生成に光が影響することを見出した。<sup>4)</sup> 今上記の研究に附隨して更に之れが詳細なる研究をなした。其の結果銅面或ひは酸化第一銅面に酸化第二銅皮膜を生成せしむる時は該皮膜生成速度は光の強さ及び異なる波長に依りて相異なることが見出された。

1) 速水永夫, 電氣化學會誌, 第 43 號, (1930)

2) 加藤與五郎, 村上澄, 日本工業化學雜誌, 382, 1096 (1929) 日本特許第 80155 號)

3) 加藤與五郎, 速水永夫, 日本化學會誌, 50, 711 (1929). 日本特許第 86572 號)

4) 加藤, 速水, 前出, 日本化學會誌, 50 頁 711 (1929)

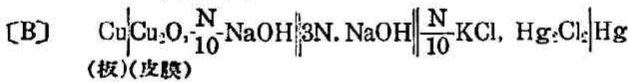
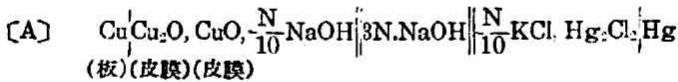
本論文に於いては之等の實驗結果の大要を報告せんとするものである。

### 實 験 の 部

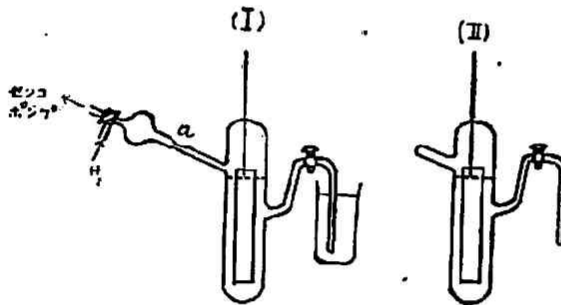
#### 装置及び材料

光電池の構造は多くの場合同じ感光性物質で被覆した兩電極を對立せしめ其の一極のみに受光せしむるやうに仕組んだものである。

然れども本研究に於いては下記の〔A〕及び〔B〕を用いた。



第一圖  
酸化第一銅電極の製造及び構造



〔A〕電池は既に報告したれば之れが説明を略す。〔B〕電池の酸化銅電極の構造は第一圖に示すが如し。先づ圖中 (I) は白金線を以つて酸化第一銅電極を連結支持し、クラウン質硝子容器内に密封する。然る後容器を豫め

水素瓦斯にて充填し  $\frac{N}{10}$  NaOH 水溶液を點線の處まで充滿した。

後ば溶液中の酸素及びその他の瓦斯を出来る丈除去する爲めセッコポンプを用

1) 堀場, 連水, 前出参照

2) 加藤, 連水, 前出参照 但し第二報では不十分なれば, 簡單なる説明を補足する。

## (116) (速水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅の Becquerel 効果の研究

ひて減圧し、再び酸素を除いた水素を之れに満し、同様の操作を繰り返した後 a にて焼封する。かくして (II) 圖に示めす如きものを得た。

斯して得た (II) 圖の  $\text{Cu} | \text{Cu}_2\text{O}, \frac{N}{10}\text{NaOH}$  電極を  $\frac{N}{10}\text{KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$  のカロメル電極と B 電池を構成して測定を行ふのである。若し此の場合、酸素除去が不充分なる時は電極の溶液より露出したる處に於いて、黒色の酸化第二銅皮膜の生成を見るべし。

[A] 及び [B] 兩電池に於いて、3N. NaOH を使用したるは溶液接觸電壓を第一報、第二報と同一にせん爲めである。

本實驗に於いては電極が比較的大きく且つ相當強き光源を要求する結果單色光線を得る爲めには、濾光器 (ラツテン、フィルター)<sup>1)</sup> 及び有色溶液を使用した。又實驗中單色光線の照度を出来るだけ正確に保持せんが爲めに光源の電壓電流を調節する外、キップ、ゾーネン製のサーモパイル<sup>2)</sup> を並用して之れが補正をなした。但し此の場合眞實に感光電極に到達する有効投射光線の照度は電池容器硝子(クラウン硝子質)で、其の反射に依て失はれる量は一面に約 4%、故に一つの平行平面クラウン硝子の通過する光の量は全體 92% だけである。<sup>3)</sup>

實驗に供したる酸化第一銅及び第二銅は筆者が第二報に加藤(與)博士と共に報告せるものと全く同様なる方法で作成せるものである。

## 實 驗 結 果

## (1) 光源の種類と酸化銅の Becquerel 効果

純粹なる酸化第一銅、第二銅電極に於いては夫々一定照度に對して同一光効果

- 1) Wratten light filter ( $K_1, K_2, K_3$  の如き K-type filter 板及び A, B, C-filter 板を使用した)。
- 2) Mero-thermopile (18 Elemente, 30 Ohm. 螢石板蓋附)
- 3) 山田幸五郎, 紫外線, p.61. (1932), 及び Plot-nikow, J, Grundriss der Photochemie 13. (1930) 参照。

(逆水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅の-Becquerel 効果の研究 (117)

を呈すべき筈である。而して事實該電極に於いて、同一光源を同一照度の許に於いては同一の効果を呈した。<sup>1)</sup>

その効果は光源の種類により異り太陽光源が比較的大にして、水銀燈及び白熱燈は之に次ぐ。<sup>2)</sup>

第一表

[A] 電池の E.M.F は暗所で=0.2322 volt

光源の種類と酸化第二銅の光効果

光の有効照度=23 Lumens/dm<sup>2</sup>

光源 電池番號 時間	太陽				水銀燈			
	1	2	3	平均	1	2	3	平均
2(分)	0.0475	0.0480	0.0482	0.0479	0.0400	0.0401	0.0401	0.0401
5	.0553	.0553	.0554	.0553	.0498	.0500	.0500	.0499
7	.0631	.0632	.0632	.0632	.0578	.0580	.0581	.0480
10	.0651	.0655	.0655	.0656	.0611	.0612	.0612	.0612
15	.0701	.0700	.0702	.0701	.0668	.0667	.0669	.0668
20	.0722	.0722	.0723	.0723	.0685	.0685	.0685	.0685
30	.0745	.0745	.0745	.0745	.0711	.0711	.0713	.0712
40	.0750	.0749	.0749	.0749	.0715	.0715	.0714	.0715
50	.0750	.0749	.0750	.0750	.0712	.0712	.0712	.0712
60	.0751	.0750	.0750	.0750	.0710	.0710	.0711	.0710

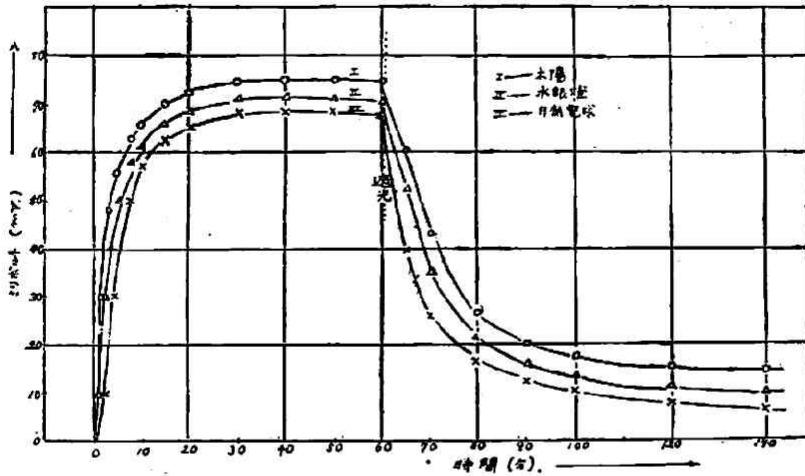
白熱電球

1	2	3	平均	1	2	3	平均
0.0100	0.0102	0.0100	0.0101	0.0650	0.0650	0.0650	0.0650
300	300	300	300	675	675	675	675
498	500	501	500	680	680	680	680
570	570	573	571	680	682	681	681
623	623	623	623	680	680	680	680

- 1) 前出, 第一報及び第二報参照。
- 2) 長岡半太郎博士考案 U-型(中), 理研製作品

(118) (遠水永夫) アルカリ溶液中に於ける酸化銅の Becquerel 効果の研究

第二圖  
光源の種類と  $Cu(OH)_2$  の Becquerel 効果



(2) 光の強さと酸化第二銅の Becquerel 効果

平衡に達したる酸化第二銅電極に光の強さを諸種に變化せしめて、光効果を測定した。其の結果を第二表及び第三圖に示す。

1) 100V-200W のタングステン電球 (マツダ製)

(速水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅の Becquerel 効果の研究 (119)

第 二 表

光の強さと酸化第二銅の Becquerel 効果との関係

光の強さ <sup>1)</sup> (白色光) Lumens/dm <sup>2</sup>		[A] 電池の E.M.F. (實測値)	$\text{Cu}   \text{Cu}_2\text{O} \frac{\text{N}}{\text{CuO}} \frac{\text{N}}{10} \cdot \text{NaOH}   \text{H}_2$ <sup>3)</sup> (計算値)	光効果 <sup>4)</sup> (最大光効果)
實測値 <sup>5)</sup>	有効値 <sup>2)</sup>			
暗	暗	0.2322 <sup>ボルト</sup>	0.8425 <sup>ボルト</sup>	— <sup>ボルト</sup>
3.7	3.43	0.2162	0.8585	0.0160
4.7	4.32	0.2142	0.8605	0.0180
6.1	5.61	0.2117	0.8630	0.0205
8.1	7.45	0.2077	0.8670	0.0245
12.0	11.10	0.1962	0.8780	0.0340
15.5	14.20	0.1917	0.8830	0.0405
20.0	18.4	0.1822	0.8925	0.0500
25.5	23.0	0.1717	0.9030	0.0605
50.0	46.0	0.1332	0.9415	0.0990
75.0	69.0	0.1152	0.9595	0.1170
100.0	92.0	0.1062	0.9685	0.1260

1) 光の強さの測定には標準電球 16 燭光なる (試管甲第 10204 號) 真空タングステン線球電球使用

試験電球 (volt) 測定電流 (Amp) 測定光度 (燭) (逓信省電気試験所檢定)  
100 0.203 16.0

上記の成績は直流を使用し、電球を垂直に上方に向け之れに附してある矢印を光度計に向はしめ、約 90 cm. の距離に於いて試験せる規格に對して、決定せるものである。

2) 光の強さの有効値は、Fresnel の式によりて計算せるものである。光電池容器硝子はクラウン質硝子を用ひたるにより、その反射の爲め失はる光線は 8% として計算した。山田幸五郎博士著、紫外線, P.61. (1931). 及び Plotnikow, J; Grundriss der Photochemie, 13 (1930). 参照。

3) 堀基, 速水, 物理化学の進歩, 第4巻, 第1輯 P.60—61 (1930),

$\text{Cu} | \text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CuO} \frac{\text{N}}{10} \cdot \text{NaOH} | \text{H}_2$  の E.M.F. は [A] 電池の測定値から  $\text{H}_2 | \text{H}_2\text{Cl}_2 \frac{\text{N}}{10}$

$\text{KCl} | 3\text{NaOH} | \frac{\text{N}}{10} \cdot \text{NaOH} | \text{H}_2$  の E.M.F. = [E<sub>A</sub>] = 1.0747 ボルト (at. 25°C.) の數値を用ひて計算した。

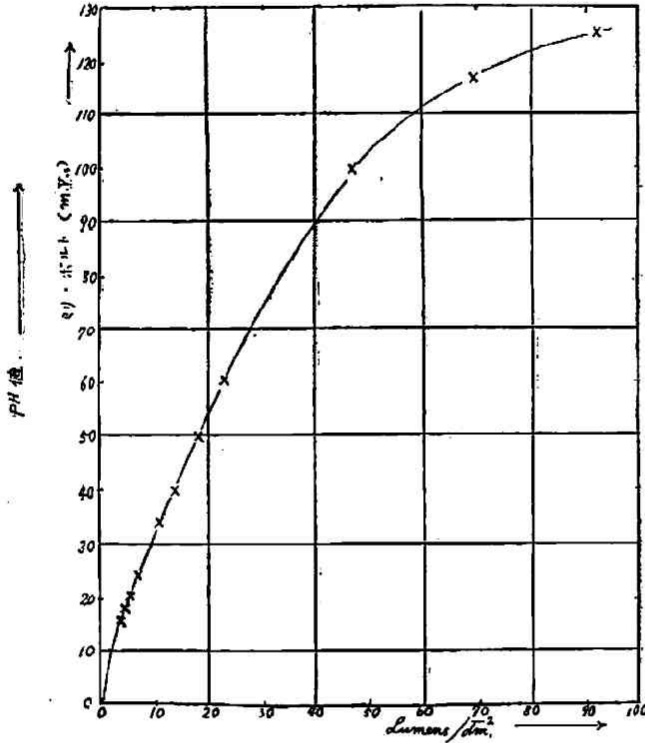
4) 光効果の正は受光によつて、電極が more Positive になりしことを示す。負は此の反對なる場合である。光効果の値は各効果に於ける最大値を示すものである。

5) サーモパイルを以て測定せる光の強さである。従つて光電池の受光投射光線の實際の光量は硝子面の反射消失量を此の測定から除去したるものであることは論をまたぬことである。

## (120) (速水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅の Becquerel 効果の研究

## 第三圖

光の強度と  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  の  $\frac{1}{10}$   $\text{NaOH}$  電極の光効果との関係



## (3) 光の波長と酸化第二銅の Becquerel 効果との関係

各単色光線は光源と電極との間にラツテン、フィルターを挿入して、光束を濾光し、以つて所要のものを得た。之れを平衡に達したる酸化第二銅電極に投射して、光電位の變化を測定した。測定中光源の照度を一定に保つ爲めサーモパイル



(速水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅の Becquerel 効果の研究 (121)

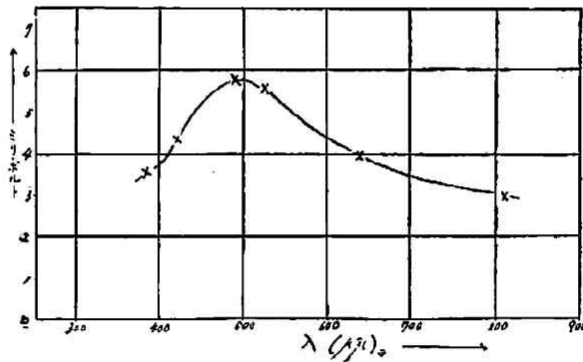
を並用して、光源の電流電圧調節に資した。其の實驗結果は第三表及び第四圖に示めす。

第 三 表

單色光線 (0.92 Lumens/cm <sup>2</sup> )	電球番號	第 1 號	第 2 號	第 3 號	平 均
	波長				
U.V.	380μ	0.0035 <sup>ボルト</sup>	0.0036 <sup>ボルト</sup>	0.0036 <sup>ボルト</sup>	0.0036 <sup>ボルト</sup>
Blue	420	0.0044	0.0043	0.0043	0.0047
Green	492	0.0058	9.0058	0.0058	0.0058
Yellow	550	0.0055	0.0056	0.0055	0.0055
Red	640	0.0039	0.0040	0.0039	0.0039
I.R.	810	0.0030	0.0031	0.0031	0.0031

第 四 圖

光の波長と Cu/Cu<sub>2</sub>O, CuO 系 NaOH 電極の光電効果との関係。  
(光の強度 = 0.92 Lumens/cm<sup>2</sup>.)



1) 此處に第1號, 2號とあるは同一方法に作成せるものである。

## (122) (遠水永夫) フルカリ溶液に於ける酸化銅の Becquerel 効果の研究

之れに依れば酸化第二銅の Becquerel 効果は光の異なる波長に對して、凡て正効果である。而してその効果は各波長に特有なるものの如く、且つその最大効果は緑光線  $492\mu\mu$  附近に存在するものの如し。

一つの單色光線の強さと酸化第二銅光効果との關係は  $492\mu\mu$  (緑光線) を用ひて  $0.46\sim 13.8$  Lumens/dm<sup>2</sup> の光の強さの範圍に於いて實驗した。その結果は第四表及び第五圖に示す。

## 第 四 表

單色光線の強さと酸化第二銅の Becquerel 効果との關係

光の強さ ( $492\mu\mu$ ) Lumens/dm <sup>2</sup>		[A] 電池の E.M.F.	Cu/Cu <sub>2</sub> O, CuO $\frac{N}{10}$ NaOH/H <sub>2</sub>	光 効 果
實測値	補正值	(實測値)	(計算値)	(最大光効果)
暗	暗	0.2323 <sup>ボルト</sup>	0.8424 <sup>ボルト</sup>	—
0.5	0.46	0.2298	0.8449	+0.0025
1.0	0.92	0.2282	0.8465	+0.0041
1.7	1.56	0.2233	0.8514	+0.0090
3.2	2.94	0.2174	0.8573	+0.0149
5.0	4.60	0.2087	0.8660	+0.0236
10.0	9.20	0.1848	0.8839	+0.0475
15.0	13.8	0.1628	0.9119	+0.0695

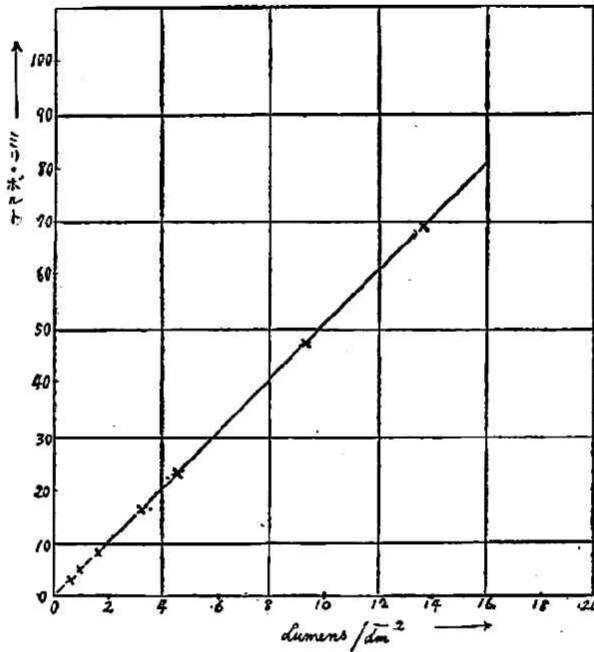
之れ等に依れば酸化第二銅の單色光に對する光効果は光の強さに正比例することが認められる。更に該効果は單色光の凡ての照度に對して正効果を呈する。

## (4) 酸化第一銅と第二銅とを任意に混ずる場合

酸化第一銅電極をアルカリ溶液に浸漬放置する時可及的酸素の供給ある場合は該第一銅は漸次時間の経過と共に酸化第二銅に部分的變化を爲す。その結果かゝ

## 第五圖

單色光線の強さと  $\text{Cu}|\text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}, \frac{N}{10} \text{NaOH}$  電極の  
光効果との関係



る電極の Becquerel 効果が一定しない事は既に報告した。<sup>1)</sup>

斯く酸化第一銅と第二銅を混する場合はそれ等が、かく單獨である場合に比して、その光効果は頗る複雑で且つ不定である。一例を第5表 (I, II, III.) 及び第六圖に示す。

1) 加藤, 速水, 前出参照。

## (124) (遠水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅の Becquerel 効果の研究

第 五 表 (I) (溶液浸過後 2.5 日)

単色光線 (1.54 Jumens/dm <sup>2</sup> )	電極番号		第 1 號	第 2 號	第 3 號	平 均
	波長					
U.V.	380 $\mu$		+0.0032 <sup>ボルト</sup>	+0.0030 <sup>ボルト</sup>	+0.0031 <sup>ボルト</sup>	+0.0031 <sup>ボルト</sup>
Blue.	430		+0.0003	+0.0007	+0.0003	+0.0003
Green.	492		+0.0021	+0.0021	+0.0022	+0.0021
Yellow.	550		-0.0033	-0.0035	-0.0036	-0.0035
Red	640		-0.0025	-0.0023	-0.0021	-0.0023
I. R.	810		+0.0020	+0.0022	+0.0021	+0.0021

第 五 表 (II) (溶液浸過後 4 日)

U. V.	380 $\mu$ <sup>ボルト</sup>	+0.0004 <sup>ボルト</sup>	+0.0005 <sup>ボルト</sup>	+0.0005 <sup>ボルト</sup>	+0.0005 <sup>ボルト</sup>
Blue.	430	+0.0013	+0.0014	+0.0013	+0.0013
Green.	492	+0.0012	+0.0011	+0.0011	+0.0011
Yellow.	550	+0.0006	+0.0007	+0.0008	+0.0007
Red.	640	+0.0002	+0.0003	+0.0003	+0.0003
I. R.	810	+0.0004	+0.0004	+0.0003	+0.0004

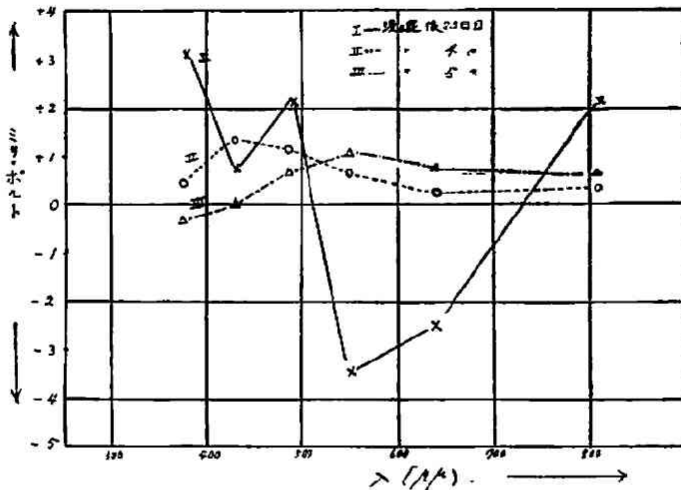
第 五 表 (III) (溶液浸過後 5 日)

U. V.	380 $\mu$ <sup>ボルト</sup>	-0.0004 <sup>ボルト</sup>	-0.0005 <sup>ボルト</sup>	-0.0004 <sup>ボルト</sup>	-0.0004 <sup>ボルト</sup>
Blue.	430	-0.0001	-0.0002	-0.0001	-0.0001
Green.	492	+0.0007	+0.0006	+0.0007	+0.0007
Yellow.	550	+0.0011	+0.0012	+0.0012	+0.0012
Red.	640	+0.0003	+0.0003	+0.0003	+0.0003
I.R.	810	+0.0007	+0.0007	+0.0009	+0.0007

此の結果に依りて明かなる如く、酸化第一銅と第二銅との混合の割合及びそれ等皮膜生成の状態などの諸原因に依りて Becquerel 効果に諸種の影響を齎すものように考へられる。

第六圖

光の波長は  $\text{Cu}_2\text{O}$  の  $\text{NaOH}$  中  $\text{Cu}_2\text{O}$  の  $\text{NaOH}$  に還元途中に於ける Becquerel 効果



(5) 酸化第一銅と光の強さとの関係

純粹にして且つ平衡に達したる、酸化第一銅電極の Becquerel 効果は平衡に於ける酸化第二銅電極の該効果と異なり、且つ光電流の方向は反對である<sup>1)</sup>。然れども酸化第一銅上に酸化第二銅を生成し始むるやその光効果は不定となるも漸次酸化第二銅 光効果と同一傾向を呈するに至る。

此の故に豫め純粹なる酸化第一銅電極なることを確めたる後各光の強さ及び單色光線に就いて Becquerel 効果の測定を行ふた。第六表は光の強さと酸化第一銅電極との光効果の關係を示す。第七表は酸化第一銅電極と光の波長との關係を示す。第八表は酸化第一銅電極と單色光線の強度との關係を示す。第七圖及び第八

1) 前出 (加藤, 速水)

## (126) (速水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅の Bequerel 効果の研究

圖は之等を圖示したるものである。

第 六 表

光の強さ (白色光) <i>Lumens/dm<sup>2</sup></i>		[B] 電池の E.M.F.	$\text{Cu} \text{Cu}_2\text{O}, \frac{N}{10}\text{NaOH} \text{H}_2$ <sup>1)</sup>	光 効 果
實測値	補正值	(實測値)	(計算値)	(最大効果)
暗	暗	0.3349 <sup>ボルト</sup>	0.7398 <sup>ボルト</sup>	— <sup>ボルト</sup>
3.7	3.43	0.3373	0.7374	-0.0024
4.7	4.32	0.3375	0.7372	-0.0026
6.1	5.61	0.3376	0.7371	-0.0027
8.1	7.45	0.3378	0.7369	-0.0029
12.0	11.10	0.3381	0.7366	-0.0032
15.5	14.3	0.3382	0.7365	-0.0037
20.0	18.4	0.3383	0.7364	-0.0034
25.5	23.0	0.3384	0.7363	-0.0035
50.0	46.0	0.3389	0.7358	-0.0040
75.0	69.0	0.3391	0.7356	-0.0042
100.0	92.0	0.3392	0.7355	-0.0043

第 七 表

0.92 単色光線 <i>Lumens/dm<sup>2</sup></i>	電極番号		第 1 號	第 2 號	第 3 號	平 均
	波長					
U. V.	380 <sup>ボルト</sup> <sub>μ</sub>		-0.0014 <sup>ボルト</sup>	-0.0015 <sup>ボルト</sup>	-0.0013 <sup>ボルト</sup>	-0.0014 <sup>ボルト</sup>
Blue.	430		-0.0016	-0.0016	-0.0017	-0.0016
Green.	492		-0.0021	-0.0021	-0.0020	-0.0021
Yellow.	550		-0.0029	-0.0029	-0.0030	-0.0029
Red.	640		-0.0025	-0.0026	-0.0026	-0.0026
I. R.	810		-0.0016	-0.0015	-0.0015	-0.0015

1)  $E_A$  の値を用いて、計算せるものである。果場、速水、前出参照)

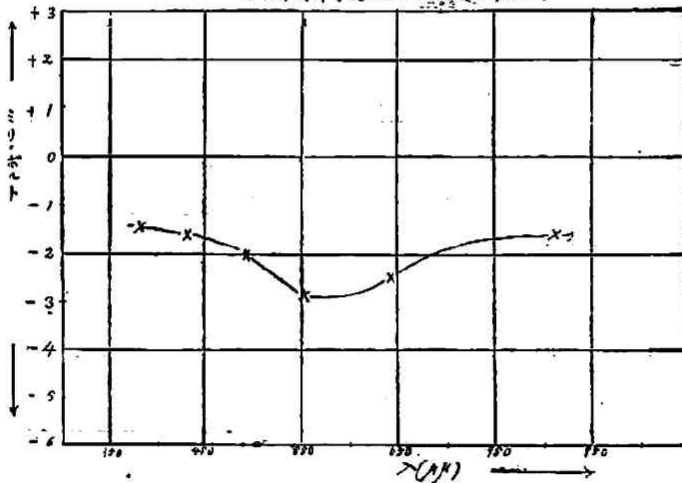
第 八 表

$\text{Cu} | \text{Cu}_2\text{O}, \frac{\text{N}}{10} \text{NaOH}$  電極と単色光線の強度

光の強さ (550 $\mu$ ) Lumens/dm <sup>2</sup>		[B] 電池の E.M.F.	$\text{Cu}   \text{Cu}_2\text{O}, \frac{\text{N}}{10} \text{NaOH}   \text{H}_2$	光 効 果
實測値	補正值	(實測値)	(計算値)	(最大効果)
0.	0	0.3345 <sup>ボルト</sup>	0.7402 <sup>ボルト</sup>	— <sup>ボルト</sup>
0.5	0.46	0.3367	0.7380	-0.0022
1.0	0.92	0.3368	0.7379	-0.0023
1.7	1.56	0.3369	0.7378	-0.0024
3.2	2.94	0.3370	0.7377	-0.0025
5.0	4.60	0.3372	0.7375	-0.0027
10.0	9.20	0.3378	0.7369	-0.0033
15.0	13.80	0.3382	0.7365	-0.0037

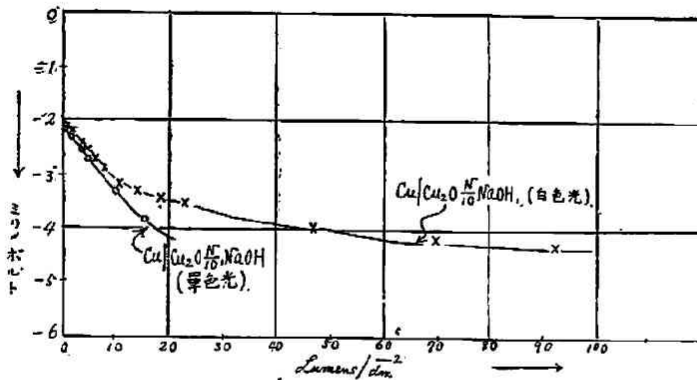
第七圖

光の波長と  $\text{Cu} | \text{Cu}_2\text{O}$  電極の光効果との関係。(光の強さ = Lumens/dm<sup>2</sup>)



## (128) (速水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅の Becquerel 効果の研究

第八圖  
光の強さと  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O} \frac{N}{10} \text{NaOH}$  電極との関係



## (6) 酸化第二銅の Becquerel 効果とその皮膜生成との関係

筆者は前にアルカリ溶液に於ける酸化第二銅皮膜生成は明所よりも暗所に於いて一層容易なることを見出した。<sup>1)</sup> 又光の波長及び強さが酸化第二銅に特有の光効果を呈することも明瞭になつた。(前記参照), 故に之等が酸化第二銅皮膜生成に及ぼす影響を研究した。

實驗方法はアルカリ溶液中の試料銅面又は酸化第一銅面に兩側から所要の光線を當て、照度及び温度を一定に保ちて時間の経過と共に該表面に酸化第二銅皮膜の生成する速度及び皮膜の色彩を観察した。實驗結果は第九、十及び十一表及び第九、十圖に示めすが如し。

但し表中  $a/A$  は ( $a$  は皮膜生成面積,  $A$  は全試料表面積を示めすものとす) 一定時間後に於ける皮膜生成速度を示すものである。即ち一定時間後に於ける其の割合を以て酸化銅皮膜生成速度となした。

1) 加藤, 速水, 日本化学會誌, 50 711 (1929)



(速水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅の Becquerel 効果の研究 (129)

## 第九表

光源の種類と酸化第二銅皮膜生成との關係  
(光の有効照度=23 Lumens/dm<sup>2</sup>)<sup>1)</sup>

試料 番號 時間 (時)	太陽 (a/A)				水銀燈 (a/A)			
	1	2	3	平均	1	2	3	平均
1	0.005	0.005	0.006	0.005	0.006	0.006	0.007	0.007
2	0.016	0.015	0.015	0.015	0.018	0.019	0.019	0.019
3	0.031	0.032	0.033	0.032	0.033	0.035	0.034	0.034
4	0.035	0.035	0.036	0.036	0.037	0.038	0.039	0.038
5	0.040	0.040	0.040	0.040	0.050	0.051	0.051	0.051
6	0.048	0.049	0.049	0.049	0.057	0.057	0.056	0.057
7	0.055	0.055	0.056	0.055	0.065	0.064	0.065	0.065
8	0.060	0.060	0.061	0.060	0.072	0.071	0.073	0.072
9	0.060	0.061	0.062	0.061	0.077	0.077	0.077	0.077
10	0.065	0.066	0.066	0.066	0.078	0.079	0.079	0.079

試料 番號 時間 (時)	白熱燈 (a/A)				暗 (a/A)			
	1	2	3	平均	1	2	3	平均
1	0.012	0.012	0.014	0.013	0.047	0.040	0.045	0.044
2	0.020	0.021	0.021	0.021	0.074	0.075	0.072	0.074
3	0.037	0.038	0.037	0.037	0.149	0.150	0.150	0.150
4	0.054	0.053	0.056	0.055	0.165	0.165	0.170	0.167
5	0.063	0.061	0.060	0.061	0.207	0.210	0.210	0.209
6	0.071	0.070	0.070	0.070	0.251	0.250	0.250	0.250
7	0.082	0.080	0.081	0.080	0.280	0.282	0.283	0.282
8	0.090	0.091	0.091	0.091	0.295	0.295	0.295	0.299
9	0.091	0.092	0.092	0.092	0.314	0.315	0.314	0.314
10	0.092	0.092	0.093	0.092	0.328	0.328	0.328	0.328

各單色光の照射の行に於て酸化第一銅の面上が完全に黒色の酸化第二銅にて被

1) 光の有効照度とは、光の強さの補正値を示すものである。

(130) (連水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅の Becquerel 効果の研究

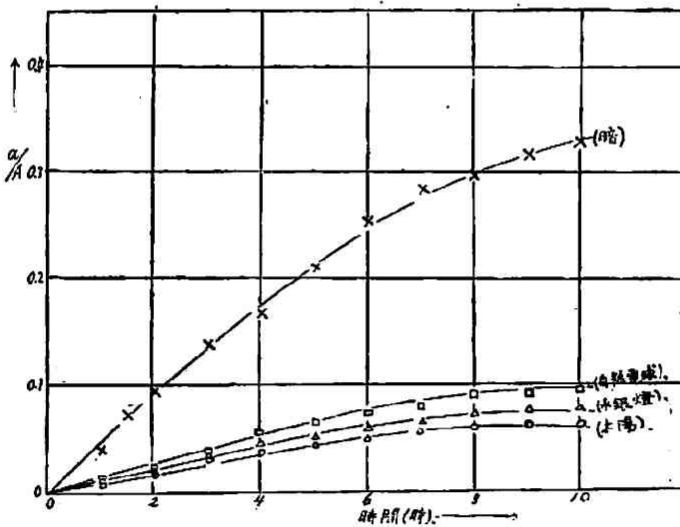
はるる時間は次の第十表に示すが如し。

第十表

試料番號 單色光 (1.54 Lumens/dm <sup>2</sup> )	1	2	3	平均	$\frac{1}{t}$
U. V. (380 $\mu$ )	24.0	26.0	26.0	25.3	0.040
Bue. (430 $\mu$ )	13.0	14.0	13.0	13.3	0.075
Green. (492 $\mu$ )	6.0	6.0	6.0	6.0	0.167
Yellow. (550 $\mu$ )	4.0	4.0	4.0	4.0	0.250
Red. (640 $\mu$ )	17.0	16.0	16.0	16.3	0.061
L. E. (810 $\mu$ )	20.0	21.0	20.0	20.3	0.049
Dark —	5.0	4.5	4.6	4.7	0.213

第九圖

皮膜生成速度に及ぼす光線の影響



- 1) 試料番號 1, 2, 及び 3 は何れも同一方法にて作成せるものである。
- 2)  $\frac{1}{t}$  は黑色酸化銅皮膜生成期日の逆数で、その生成速度を比較したものである。以下之に準ず。

(連水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅の Becquerel 効果の研究 (131)

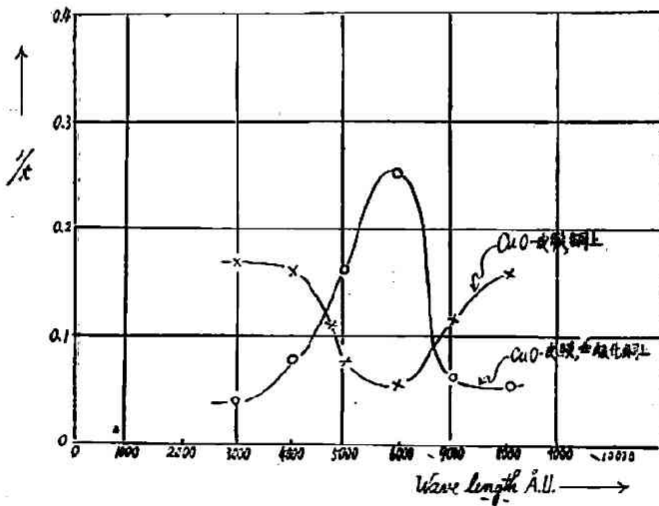
第十一表

(Cu 面上に)

原色光 (1.54 Lumens, $\text{dm}^2$ )	試料面積		1	2	3	平均	$\frac{1}{f}$
	波長						
U. V.	330 $\mu\mu$		6.0 <sup>H</sup>	5.9 <sup>H</sup>	5.7	5.9	0.171
Blue.	430		6.2	6.2	6.3	6.2	0.161
Green.	490		13.0	13.0	13.0	13.0	0.077
Yellow	550		18.0	18.0	18.0	18.0	0.055
Red.	640		9.2	7.1	7.7	8.0	0.125
I. R.	810		6.6	6.5	6.2	6.6	0.151
Dark.	—		3.0	3.1	3.1	3.1	0.326

第十圖

CuO-皮膜生成速度と波長との関係



之れに依れば受光内では一般に皮膜生成速度は著しく遅延する。同一電極に於

(132) (遠水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅の Becquerel 効果の研究

いても光の強さ、及び波長に依りて該皮膜生成速度は影響せらる。又波長に對しては選擇的特性を有することが見出された。而して又銅面と酸化第一銅面とは皮膜生成の様相が異なる。

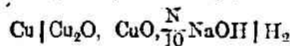
(7) 酸化第一銅及び第二銅の Becquerel 効果と酸素壓の變化

(I) 酸化第二銅電極が酸素電極と見做されることは既報の如くである。即ち酸化第二銅  $\text{CuO}$  は次の平衡關係を以つて示さる。



筆者の酸化第二銅電極も一定の溫度に (25°C.) 於いて一定値を示すが故に(a)式に依り酸素電極と見做さる。第十二、三表は酸化第二銅電極を上記酸素極と見做して其壓を計算したるものである。

第十二表



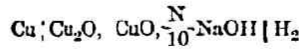
光の強さ (白色光) <i>Lumens/dm<sup>2</sup></i>		温 度	$E_a$	$E_B$	$\log P_{\text{O}_2}$
實測値	補正值				
暗	—	25°	0.8425 <sup>ボルト</sup>	1.226 <sup>ボルト</sup>	-26.4
3.7	3.43	〃	0.8585	〃	-25.3
4.7	4.32	〃	0.8605	〃	-25.2
6.1	5.61	〃	0.8630	〃	-25.0
8.1	7.45	〃	0.8670	〃	-24.8
12.0	11.1	〃	0.8780	〃	-24.0
15.5	14.3	〃	0.8830	〃	-23.0
20.0	18.4	〃	0.8925	〃	-23.0
25.5	23.0	〃	0.9030	〃	-21.3
50.0	46.0	〃	0.9414	〃	-19.6
75.0	69.0	〃	0.9595	〃	-18.4
100.0	92.0	〃	0.9685	〃	-17.7

1) 堀場, 遠水, 前出参照。Allmand, A. J. J. Chem. Soc. 95, 2151 (1909).

$E_a = E_B + \frac{0.05}{4} \log P_{\text{O}_2}$  式を用ひて計算した。

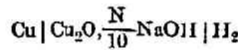
(速水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅の Becquerel 効果の研究 (133)

第十三表



單色光 (492 $\mu\mu$ ) Lumens/dm <sup>2</sup>		温 度	E <sub>a</sub>	E <sub><math>\beta</math></sub>	log P <sub>O<sub>2</sub></sub>
實測値	補正值				
0.	0	25°C	0.8424 <sup>ボルト</sup>	1.225 <sup>ボルト</sup>	-26.4
0.5	0.46	〃	0.8449	〃	-25.3
1.0	0.92	〃	0.8465	〃	-26.2
1.7	1.56	〃	0.8514	〃	-25.9
3.2	2.94	〃	0.8573	〃	-25.4
5.0	4.60	〃	0.8660	〃	-24.8
10.0	9.20	〃	0.8899	〃	-24.2
15.0	13.50	〃	0.9119	〃	-21.7

第十四表



光の強さ (白色光) Lumens/dm <sup>2</sup>		温 度	E <sub>a</sub>	E <sub><math>\beta</math></sub>	log P <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>D</sup>
實測値	補正值				
暗	—	25°C	0.7393 <sup>ボルト</sup>	1.226 <sup>ボルト</sup>	-33.5
3.7	3.43	〃	0.7374	〃	-33.6
4.7	4.32	〃	0.7372	〃	-33.7
6.1	5.61	〃	0.7371	〃	-33.7
8.1	7.45	〃	0.7369	〃	-33.8
12.0	11.1	〃	0.7366	〃	-33.8
15.5	14.3	〃	0.7365	〃	-33.9

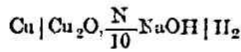
1)  $2\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Cu} + \text{O}_2$  なる平衡が成立するものとして、酸化第一銅も酸素電極と見做して、その酸素壓を計算せるものである。

(134) (遠水永夫) アルカリ溶液中に於ける酸化銅の Becquerel 効果の研究

第十四表續き

20.0	18.4	/	0.7364	/	-33.9
25.5	23.0	/	0.7368	/	-33.9
50.0	46.0	/	0.7358	/	-33.9
75.0	69.0	/	0.7356	/	-33.9
100.0	92.0	/	0.7355	/	-33.9

第十五表



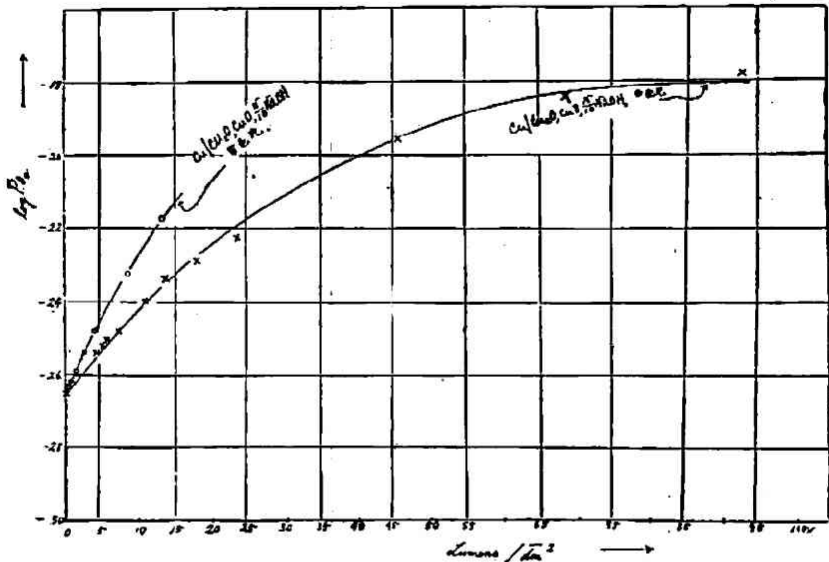
單色光線 (550 $\mu$ ) Lumens/dm <sup>2</sup>		温 度	E <sub><math>\alpha</math></sub>	E <sub><math>\beta</math></sub>	log P <sub>O<sub>2</sub></sub>
實測値	補正值				
0	0	25°	0.7402 <sup>校正</sup>	1.226 <sup>校正</sup>	-33.4
0.5	0.46	/	0.7380	/	-33.7
1.0	0.92	/	0.7379	/	-33.7
1.7	1.56	/	0.7378	/	-33.7
3.2	2.94	/	0.7377	/	-33.7
5.0	4.60	/	0.7375	/	-33.7
10.0	9.20	/	0.7369	/	-33.8
15.0	13.80	/	0.7365	/	-33.9

又第十四、五表は酸化第一銅電極を酸素電極として、計算したるものである。之等の酸素壓の變化は酸化第二銅にありては光の強さに比例して増大し、第一銅にありては逆に減少するを見る。

第十一圖は之等を圖示したるものである。

(速水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅の Becquerel 効果の研究 (135)

第十一図  
Cu/Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>O/Cu<sub>2</sub>O 系電極の log P<sub>H</sub> と照度との関係



(8) 酸化第二銅の Becquerel 効果と P<sub>H</sub> 値測定に應用

有色溶液の濾光に依る單色光線と酸化第二銅の光効果との關係を P<sub>H</sub> の値の變化測定に應用した。

實驗方法は豫め P<sub>H</sub> の基準液としてバッファー溶液を作成し、その溶液の調査は第十六表に示めすが如し。

第十六表<sup>1)</sup>

P <sub>H</sub> 値	溶液の CC 数	
	0.2M Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.1M Citric acid
2.2	0.40 cc.	19.60 cc.
2.4	1.24	18.76

1) Finck Creighton; Electro-chemistry, vol. 1, 229 (1923)

## (136) (速水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅の Becquerel 効果の研究

## 第十六表續き

2.6	2.18	17.82
2.8	3.17	16.83
3.0	4.11	15.89
3.2	4.94	15.06
3.4	5.70	14.30
3.6	6.44	13.56
3.8	7.10	12.90
4.0	7.71	12.29
4.2	8.28	11.72
4.4	8.82	11.18
4.6	9.35	10.65
4.8	9.85	10.14
5.0	10.30	9.70
5.2	10.72	9.28
5.4	11.15	8.85
5.6	11.60	8.40
5.8	12.09	7.91
6.0	12.63	7.37
6.2	13.22	6.78
6.4	13.85	6.15
6.6	14.55	5.45
6.8	15.45	4.53
7.0	16.47	3.53
7.2	17.59	2.61
7.4	18.17	1.83
7.6	18.73	1.27
7.8	19.16	0.85
8.0	19.45	0.55

而して之に各  $P_H$  に適當する指示薬、例へば  $P_H = 3.2 \sim 4.4$  には Methyl-orange を、 $4.4 \sim 6.2$  には Methyl-red を、 $6.2 \sim 7.4$  には Bromethyl-Blue を夫々使用し



## (速水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅の Becquerel 効果の研究 (137)

て、着色し之れを濾光液とした。その測定結果は第十七表(イ、ロ、ハ)及び第十二圖に示めす。

第十七表(イ) Methyl-orange

$P_H$	第 1 號	第 2 號	第 3 號	平 均
3.0	0.0155 <sup>ボルト</sup>	0.0155 <sup>ボルト</sup>	0.0156 <sup>ボルト</sup>	0.0155 <sup>ボルト</sup>
3.2	0.0175	0.0175	0.0175	0.0175
3.4	0.0276	0.0277	0.0276	0.0276
3.6	0.0293	0.0298	0.0299	0.0298
3.8	0.0279	0.0279	0.0279	0.0279
4.0	0.0277	0.0277	0.0277	0.0277
4.2	0.0286	0.0286	0.0285	0.0286
4.4	0.0286	0.0286	0.0286	0.0286

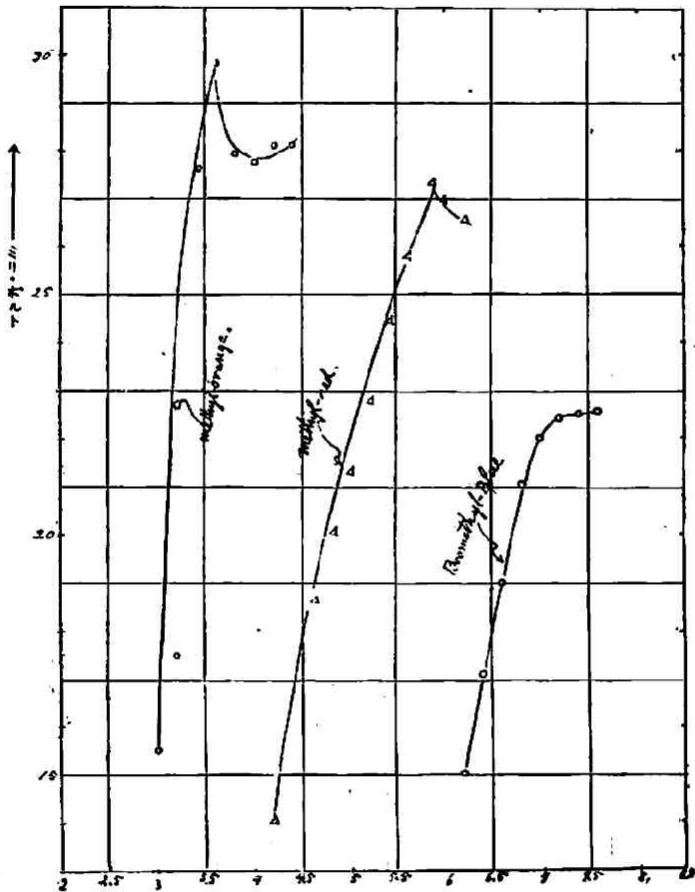
第十七表(ロ) Methyl-Red.

4.4	0.0141 <sup>ボルト</sup>	0.0142 <sup>ボルト</sup>	0.0142 <sup>ボルト</sup>	0.0142 <sup>ボルト</sup>
4.5	0.0185	0.0186	0.0185	0.0185
4.8	0.0200	0.0201	0.0201	0.0201
5.0	0.0214	0.0214	0.0214	0.0214
5.2	0.0228	0.0227	0.0227	0.0227
5.4	0.0244	0.0243	0.0244	0.0244
5.6	0.0259	0.0259	0.0260	0.0259
5.8	0.0273	0.0274	0.0274	0.0274
6.0	0.0270	0.0270	0.0279	0.0270
6.2	0.0265	0.0265	0.0265	0.0265

1) 第 1 號……とあるは使用したる電極番號である。同一方法で作成せるものである事は勿論である。

(133) (速水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅の Becquerel 効果の研究

第十二回  
 指示薬と酸化銅電極の Becquerel 効果との関係



## (遠水永夫) アルカリ溶液に於ける酸化銅の Bequerel 効果の研究 (129)

第十七表 (ハ) Bromethyl-Blue.

6.2	0.0151 <sup>ボルト</sup>	0.0152 <sup>ボルト</sup>	0.0151 <sup>ボルト</sup>	0.0151 <sup>ボルト</sup>
6.4	0.0172	0.0172	0.0173	0.0172
6.6	0.0191	0.0191	0.0191	0.0191
6.8	0.0211	0.0212	0.0211	0.0211
7.0	0.0221	0.0221	0.0221	0.0221
7.2	0.0225	0.0225	0.0225	0.0225
7.4	0.0226	0.0225	0.0225	0.0225
7.6	0.0225	0.0225	0.0226	0.0225

之れに依れば  $P_H$  値に依りて、各指示薬は夫々特有色を呈するが故にその變移點に達するや酸化銅の Bequerel 効果は正しく一定となる。又色が他色に變化すれば該効果は反對の方向に變移することが見出される。此の現象生起の原因は曩に示せるが如き酸化銅電極の選擇光効果を有することに依りて、容易に理解することが出来る。

故に任意の  $P_H$  に適當の指示薬を用ふればその未知の  $P_H$  値は此の酸化銅の光効果に依りて知ることが出来る。

本研究に當り終始御懇篤なる御教示を賜はりし京都帝國大學教授理學博士堀場信吉先生並に東京工業大學教授理學博士加藤與五郎先生に對し深厚なる謝意を表するものである。尙本實驗に助成せられたる村上透氏、清通胤氏、河合登氏並に戸田忠良氏諸君に深く感謝する。

(昭和六年六月十七日)

東京工業大學電氣化學教室