

On the Becquerel-Effect of Copper Oxide Electrode in Alkali Solution. (IV).

Some Considerations from the View-point of Reaction Kinetics and Thermodynamics

By

Nagao Hayami

Abstract

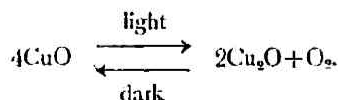
In the present paper, it is the object to make further considerations from the view-point of reaction kinetics and thermodynamics on the mechanism of Becquerel-effect of copper oxide electrode in alkali solution which the author has made in public several times up to this time.

Investigators have not yet got any constant values for the very effect as their experimental results. Notwithstanding that copper oxide in alkali solution is to reach its equilibrium state under the condition already given even in a dark place, it does not reach so far as the very state yet. Accordingly no reliable numerical value has been obtained, which has led them to the impossibility of valid theoretical observations.

Thanks to Prof. Horiba's kind guidance the author could for the first time get a constant photo-voltaic effect of copper oxide at its equilibrium state. In the course of his investigation of intensity and wave length of light for the reaction system in question, the author could get many creditable numerical values. From this evidence he investigated reaction kinetics of the Becquerel-effect of copper oxide electrode in photo-chemical system of heterogeneous one, which had never been attempted before. As the result it was confirmed that the photo-chemical reaction velocity formula coincided with the zero order in exposure, and that the dark reaction velocity formula with the first order in sheltered light. So this made possible the applicability of this investigation from the theoretical view-point of reaction velocity.

Furthermore, making thermodynamical research for the nature of the said reaction system and its mechanism, he calculated the thermodynamical numerical constants. Then he elucidated that the photo-voltaic effect in the electrode was due to the photo-decomposition, and that its velocity increased in proportion to the intensity of light, having a selective character for wave length. Further he made clear that the photo-voltaic-effect was attributed to the oxygen pressure formed by photo-decomposition.

Thus the author demonstrated that the Becquerel-effect of copper oxide electrode in alkali solution was brought about by the photo-chemical reversible reaction of the heterogeneous system :



28 (原報) (速水)「アルカリ」溶液に於ける酸化銅電極に對する Becquerel 効果に就いて(第四報)

「アルカリ」溶液に於ける酸化銅電極に對する Becquerel 効果に就いて,¹⁾ (第四報).

反應速度論的並に熱力學的考察

速 水 永 夫

緒 論

本論文は現に著者が數次に互りて、發表せる「アルカリ」溶液に於ける酸化銅電極の Becquerel 効果の機構に關して反應速度論的並に熱力學的の考察を加へたものである。

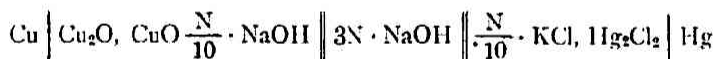
抑も該効果に關する從來の諸家の研究結果は何れも一定値を見出してゐない。²⁾ 之れは「アルカリ」溶液に於ける酸化銅が暗所に於いても既に與へられたる條件に於いて平衡に到達し得べきに未だ其の平衡狀態に到達してゐなかつたからである。従つて其の効果につきても亦信すべき數値を得られず、延いては適切なる理論的考察を與へ得られなかつた。

然るに著者はさきに堀場教授の指導の下に研究したる結果、之れが平衡狀態に於いて初めて一定の光効果を得た。³⁾ 爾來之れに關する研究に従事する中、幾多の信用し得べき諸數値を得た。之れにより從來未だ試みられざりし、不均一系の光化學反應系たる酸化銅電極の Becquerel 効果に反應速度論的並に熱力學的の考察を爲し、以つて之れが光効果の機構を明かにせんとするにある。

實 驗 の 部

(1) 材料及び實驗方法

電極材料及び電解質は第一報、⁴⁾ 第二報⁵⁾ 及び第三報⁶⁾ に記述した所と何等變りがない。又電池^{*)} の組立ても既報の電池〔A〕と全く同様である。即ち



電極槽の大きさ、電極の作製及び大きさが實驗の都度異ならざる様同一狀態の電池を使用した。

酸化銅電極としては第三報に記載した第一號、第二號、及び第三號を選び、⁷⁾ その中第二號の

- 1) Becquerel: "La Lumiere" 11, 121; C. R., 9, 561 (1839).
- 2) Rigollot, Annals de l' Université de Lyon, 29, Mai (1891).
Goldmann & Brodsky, Ann. Phys., [4], 849 (1914); ibid, 44, 914 (1914).
Bauer, Zeit. phys. Chem., 66, 683 (1908); ibid, 72, 323 (1910).
A. D. Garrison, Journ. phys. Chem., 27, 601 (1923).
A. Tucker, ibid, 31, 1356—80 (1927).
Wildermann, Zeit. phys. Chem., 59, 708—755 (1906); ibid, 62, 70—86 (1907).
- 3) 堀場・速水: 物理化学の進歩, 第四卷, 第一輯, 55 (1930).
加藤・速水: 日本化学會誌, 第五十二輯, 14—15 (1931).
- 4) 堀場・速水: 物理化学の進歩, 第四卷, 第一輯, 55 (1930).
- 5) 加藤・速水: 日本化学會誌, 第五十二輯, 8 (1931).
- 6) 速水, 物理化学の進歩, 第五卷, 第三輯, 113 (1932).
- 7) 速水, 同上
- *) 電極の受光面積を約 10cm^2 とした。

(速水) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極に対する Becquerel 効果に就いて(第四報) (原報) 39

みを実験に供し、他は之れが比較補正の用となした。

測定法は既報と同様 Poggendorff 氏償却法を用ひ、又計器の差異による光電位變化の有無を見るために象眼電位計をも用ひた。

(2) 實驗成績

(I) 實驗第一 計器と光電位の時間的變化

Table I, a. は電位差計を用ひて光電位を測定した結果である。Table I, b. は象眼電位計を用ひたる結果である。Fig. I. は之等の結果を圖示比較したものである。

Table I, a.

The Influence of the Measuring Instrument on the Photo-potential.

25°±0.02°C. Light source: a 100V—200W Tungsten-filament lamp,⁸⁾ operating from a battery supply. The light was passed through a 80mm. layer of a Solution (Cu SO₄+1080 NH₃)/90 (Normal). Intensity of light: 0.2364cal/cm²/sec.⁹⁾ The measuring Instrument: Leads & Northrup. Potentiometer.

Time (mins.)	E. M. F. of [A]—Cell, ¹⁰⁾ (volts.)	Photo-potential (milli-volts.)	Ex (E. M. F. of Cu Cu ₂ O, CuO, $\frac{N}{10}$ NaOH H ₂) ¹¹⁾ (volts)	P _{O₂} (oxygen-pressure) (atm)
Exposure				
0	0.2322	0	0.8425	1.000×10 ⁻²⁶
1	0.2476	15.4	0.8579	1.096×10 ⁻²⁶
2	0.2525	20.3	0.8628	2.399 "

(裏面=續ク)

8) 光源は照度小なる場合は 100V—200W の真空タンゲステン⁷電球(マツダ製)を、光源絶対温度は 2700度(東京電氣報告)使用。又照度大なる場合は 500W 或は 1000W 電球を使用した。

9) 光の強さの測定には豫め「フエフナー」燈を基準として標準燭光を決定した。標準電球16燭光(試、普甲第10294號)なる真空タンゲステン⁷電球を基準にした。光の強さに相當する「エネルギー」の測定及び計算には、次の方法を採用した。即ち Gerlach 氏法 (Phys. Zeitschr., 14, 577 (1913); 及び 21, 299 (1920) により「フエフナー」標準光源の一燭光が距離1米に於いて毎秒供給する「エネルギー」は0.0000225 cal/cm²/sec である。之れによつて、豫め「サーモバイル」の當量數(ガルバーノメーターの振れ)を定め置き、之れを基準にした。而して本實驗に使用したる 100V—200W の真空タンゲステン⁷電球は此「フエフナー」基準で測定した結果は大體147.2燭光に相當する。

又光の強さの變化には光源の位置を受光電池に對して、自由に 20—100 厘米距離を變化し得るようになした。序に「サーモバイル」は「キツプ・ゾーネン」製を採用した。

10) [A]—電池は Cu|Cu₂O, CuO $\frac{N}{10}$ NaOH||3N·NaOH|| $\frac{N}{10}$ KCl, Hg₂Cl₂|Hg な構成をなすもの。

(堀場信吉、速水永夫; 物理化学の進歩, 第四卷, 第一輯, P. 60—61 (1930), 参照)。

11) 25°±0.02°C に於ける Cu|Cu₂O, CuO $\frac{N}{10}$ NaOH|H₂ の E. M. F. は

(前出、堀場、速水; 本誌, 第四卷, 第一輯, P. 60—61 (1930), 参照)。即ち下記の如く [A] 電池の E. M. F. と E_h とから Cu|Cu₂O, CuO $\frac{N}{10}$ NaOH|H₂ の E. M. F. を算出することが出来る。

温度 °C	[A] 電池の E. M. F. [Cu Cu ₂ O, CuO $\frac{N}{10}$ NaOH 3N·NaOH $\frac{N}{10}$ KCl, Hg ₂ Cl ₂ Hg]	E _h [Hg Hg ₂ Cl ₂ , $\frac{N}{10}$ KCl 3N·NaOH $\frac{N}{10}$ NaOH H ₂]
0°	0.2446 volt	1.0986 volt
25°	0.2326 ..	1.0747 ..

温度 °C	Cu Cu ₂ O, CuO $\frac{N}{10}$ NaOH H ₂ の E. M. F.
0°	0.8540 volt
25°	0.8421 ..

40 (原報) (連水) アルカリ³溶液に於ける酸化銅電極に對する Becquerel 効果に就いて(第四報)

4	0.2568	24.6	0.8671	5.754 "
6	0.2586	26.4	0.8689	6.310 "
8	0.2595	27.3	0.8698	7.244 "
10	0.2601	27.9	0.8704	7.762 "
12	0.2607	28.5	0.8710	8.710 "
15	0.2607	28.5	0.8710	8.710 "
30	0.2607	28.5	0.8710	8.710 "
Light off				
0	0.2607	28.5	0.8710	8.710×10^{-25}
2.5	0.2555	23.3	0.8658	3.802 "
3	0.2523	20.1	0.8626	3.396 "
5.5	0.2495	17.3	0.8598	1.489 "
7	0.2477	15.5	0.8580	1.125 "
7.5	0.2462	14.0	0.8565	1.038 "
8.5	0.2450	12.8	0.8553	7.379×10^{-26}
10	0.2432	11.0	0.8535	5.152 "
11	0.2413	9.1	0.8516	4.140 "
12.5	0.2392	7.0	0.8495	2.980 "
14.5	0.2370	4.8	0.8473	2.113 "

Table I, b.

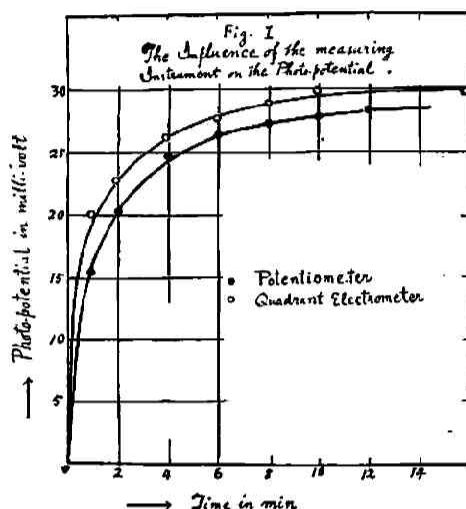
The Influence of the Measuring Instrument on the Photopotential.

$25^\circ \pm 0.02^\circ \text{C}$. Light source: a 100V—200W Tungsten-filament lamp, operating from a battery supply. The light was passed through a 80mm. layer of a Solution $\frac{(\text{CuSO}_4 + 1080\text{NH}_3)}{90}$ (Normal). Intensity of light: 0.2364 cal/cm²/sec. The measuring Instrument: Quadrant electrometer.

Time (mins.)	E. M. F. of [A]—Cell. (volts)	Photo-Potential (milli-volts)	E_x (E. M. F. of $\text{Cu} \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}-\frac{N}{10}\text{NaOH} \text{H}_2$) (volts)	P_{H_2} (oxygen pressure) (atm)
Exposure				
0	0.2322	0	0.8425	1.000×10^{-26}
1	0.2522	20.0	0.8625	2.239×10^{-25}
2	0.2550	22.8	0.8653	3.467 "
4	0.2583	26.1	0.8686	5.754 "
6	0.2599	27.7	0.8702	7.567 "
8	0.2611	28.9	0.8714	9.084 "
10	0.2621	29.9	0.8724	1.072×10^{-24}
15	0.2621	29.9	0.8724	1.072 "
30	0.2621	29.9	0.8724	1.072 "
Light off				
0	0.2621	29.9	0.8724	1.072×10^{-24}
1.2	0.2598	27.6	0.8701	7.413×10^{-25}
2	0.2585	26.3	0.8688	6.025 "
3	0.2561	23.9	0.8664	4.169 "
4	0.2530	21.8	0.8643	3.020 "
5.5	0.2516	19.4	0.8619	2.042 "
6.5	0.2474	17.2	0.8597	1.479 "

(速水) アルカリ溶液中に於ける酸化銅電極に対する Becquerel 効果に就いて(第四報) (原報) 41

7.5	0.2472	15.0	0.8575	1.047 "
8.5	0.2452	13.0	0.8555	7.585×10^{-26}
10	0.2428	10.6	0.8531	5.370 "
12	0.2405	8.3	0.8508	3.631 "
13.5	0.2383	6.1	0.8486	2.571 "



之れに依れば同じ照度に対する光電位の變化が計器の種類によりて、多少の差がある。其の理由は電位差計を用いた場合は尙幾分の電流を取り出すため低い結果になつたと思はれる。併し其の最大差違は此の照度に於いても1%以下である。依つて以下の諸實驗は凡て電位差計の測定法を採用した。

〔II〕 實驗第二 照度と光電位の時間的變化

本實驗に於ては單色光として $492 \mu\mu$ 又照度として 0.004055 , 0.02843 及び $5.575 \text{ cal/cm}^2/\text{sec}$ の三種を選び、其の光電位の變化を測定した。其の結果は Table II, a, b, c. 及び Fig. II に示す。

Table II, a.

The Change of Velocity in the Photo-chemical Reaction with Intensity of Light at $25^\circ \pm 0.02^\circ \text{ C.}$

$25^\circ \pm 0.02^\circ \text{ C.}$ Light source: a 100V—1000W Tungsten-filament lamp, operating from a battery supply. The light monochromatic ($492 \mu\mu$) was passed through a Wratten light filter. ¹²⁾ Intensity of light: $5.575 \text{ cal/cm}^2/\text{sec.}$ The measuring Instrument: Potentiometer.

Time (mins.)	E. M. F. of [A]—Cell (volts)	Photo-potential (milli-volts)	E_x (E. M. F. of $\text{Cu} \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}-\frac{N}{10}\text{NaOH} \text{H}_2$) (volts)	P_{O_2} (oxygen-pressure) (atm)
Exposure				
0	0.2322	0	0.8425	1.000×10^{-26}
1	0.2734	41.2	0.8837	0.581×10^{-23}
2	0.2767	44.5	0.8870	0.981 "
3	0.2783	46.1	0.8886	1.293 "
5	0.2799	47.7	0.8902	1.652 "
6	0.2803	48.1	0.8906	1.773 "
9	0.2805	48.3	0.8908	1.994 "
10	0.2809	48.7	0.8912	2.041 "
14	0.2809	48.7	0.8912	2.041 "
20	0.2809	48.7	0.8912	2.041 "
24	0.2809	48.7	0.8912	2.041 "
30	0.2809	48.7	0.8912	2.041 "

12) 此處に示す光の波長は Wratten light filter の最大透過光を示すものである。

42 (原稿) (速水) 「アルカリ」溶液に於ける酸化銅電極に對する Becquerel 効果に就いて (第四報)

Light off				
0	0.2809	48.7	0.8912	2.041×10^{-23}
3	0.2740	41.8	0.8855	8.128×10^{-24}
5	0.2697	37.5	0.8812	4.266 "
7	0.2668	34.6	0.8783	2.692 "
8.5	0.2635	31.3	0.8750	1.585 "
11	0.2593	27.1	0.8708	8.511×10^{-25}
12	0.2573	25.0	0.8687	5.888 "
13.5	0.2539	21.7	0.8654	3.548 "
15	0.2509	18.7	0.8624	2.239 "
18	0.2457	13.5	0.8572	1.000 "
20	0.2444	12.2	0.8559	8.128×10^{-26}

Table II, b.

The Change of Velocity in the Photo-chemical Reaction
with Intensity of Light at $25^\circ \pm 0.02^\circ \text{C}$.

$25^\circ \pm 0.02^\circ \text{C}$. Light source: a 100V—1000W Tungsten-filament lamp, operating from a battery supply. The light monochromatic (492 $\mu\mu$) was passed through a Wratten light filter. Intensity of light: 0.02843 cal/cm²/sec.

Time (mins.)	E. M. F. of [A]—Cell. (volts)	Photo-potential (milli-volts)	E_x (E. M. F. of $\text{Cu} \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \cdot \frac{N}{10} \cdot \text{NaOH} \text{H}_2$) (volts)	P_{O_2} (oxygen-pressure) (atm)
Exposure				
0	0.2322	0	0.8425	1.000×10^{-26}
1	0.2412	9.0	0.8515	4.169 "
2	0.2450	12.8	0.8553	7.418 "
4	0.2464	14.2	0.8567	9.120 "
6	0.2471	14.9	0.8574	1.023×10^{-25}
8	0.2476	15.4	0.8579	1.096 "
10	0.2478	15.6	0.8581	1.148 "
12	0.2477	15.5	0.8580	1.122 "
14	0.2478	15.6	0.8581	1.148 "
20	0.2478	15.6	0.8581	1.148 "
24	0.2478	15.6	0.8581	1.148 "
30	0.2478	15.6	0.8581	1.148 "
Light off				
0	0.2478	15.6	0.8581	1.148×10^{-25}
2	0.2449	12.7	0.8544	6.310×10^{-26}
3	0.2422	10.0	0.8525	4.784 "
4	0.2412	9.0	0.8515	4.074 "
5	0.2401	7.9	0.8504	3.467 "
6	0.2390	6.8	0.8493	2.884 "
7	0.2374	5.2	0.8477	2.291 "
8.5	0.2360	3.8	0.8463	1.950 "
10	0.2354	3.2	0.8457	1.660 "

(速水) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極に對する Becquerel 効果に就いて(第四報) (原報) 43

Table II, c.

The Change of Velocity in the Photo-chemical Reaction
with Intensity of Light at $25^{\circ} \pm 0.02^{\circ} \text{C}$.

$25^{\circ} \pm 0.02^{\circ} \text{C}$. Light source: a 100V—1000W Tungsten-filament lamp, operating from a battery supply. The monochromatic light ($492 \mu\mu$) was passed through a Wratten light filter. Intensity of light: $0.004055 \text{ cal/cm}^2/\text{sec}$.

Time (mins.)	E. M. F. of [A]—Cell (volts)	Photo-potential (milli-volts)	Ex (E. M. F. of $\text{Cu} \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}-\frac{\text{N}}{10}\text{NaOH} \text{H}_2$) (volts)	$\cdot \text{P}_{\text{O}_2}$ (oxygen-pressure) (atm)
Exposure				
0	0.2324	0	0.8423	9.729×10^{-27}
1	0.2355	3.1	0.8454	1.570×10^{-26}
2	0.2362	3.8	0.8461	1.754 "
3	0.2368	4.4	0.8467	1.941 "
4	0.2373	4.9	0.8472	2.089 "
5	0.2376	5.2	0.8475	2.168 "
6	0.2379	5.5	0.8478	2.249 "
7	0.2381	5.7	0.8480	2.355 "
8	0.2382	5.8	0.8481	2.399 "
9	0.2383	5.9	0.8482	2.443 "
10	0.2383	5.9	0.8482	2.443 "
11	0.2383	5.9	0.8482	2.443 "
12	0.2383	5.9	0.8482	2.443 "
30	0.2383	5.9	0.8482	2.443 "
Light off				
0	0.2383	5.9	0.8482	2.443×10^{-26}
1	0.2373	4.9	0.8472	2.022 "
2	0.2362	3.8	0.8461	1.723 "
3.5	0.2352	2.8	0.8451	1.503 "
4	0.2346	2.2	0.8445	1.373 "
5	0.2342	1.8	0.8441	1.273 "
6	0.2338	1.4	0.8437	1.213 "
7	0.2335	1.1	0.8434	1.153 "
8	0.2333	0.9	0.8432	1.123 "

實驗結果 Table II, a, b, 及び c に依れば酸化銅電極の Becquerel 効果の平衡状態に達する迄の時間は光の強さに無關係に略同一である。又其の平衡光電位が光に比例することも解る。而して曝射後の反應速度は光の強さに比例して増大することを示めす。

〔III〕 實驗第三 波長と光電位の時間的變化

本實驗は光の波長が光電位の時間的變化に如何に關係を有するかを見たものである。即ち光の波長 $430 \mu\mu$ (紫), $492 \mu\mu$ (綠), $550 \mu\mu$ (黃), 及び $640 \mu\mu$ (赤) の四單光色¹³⁾ に就いて照

13) 本研究に於ける單色光は前記の如く Wratten light filter によるものであつて、その單色光の命名法は最大透過光を以つて示せるものである。又 $492 \mu\mu$ 及び $550 \mu\mu$ は文献によりて、夫々 (青) 又は (綠) の單色光とせるものもあり。

44 (原報) (速水) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極に對する Becquerel 効果に就いて(第四報)

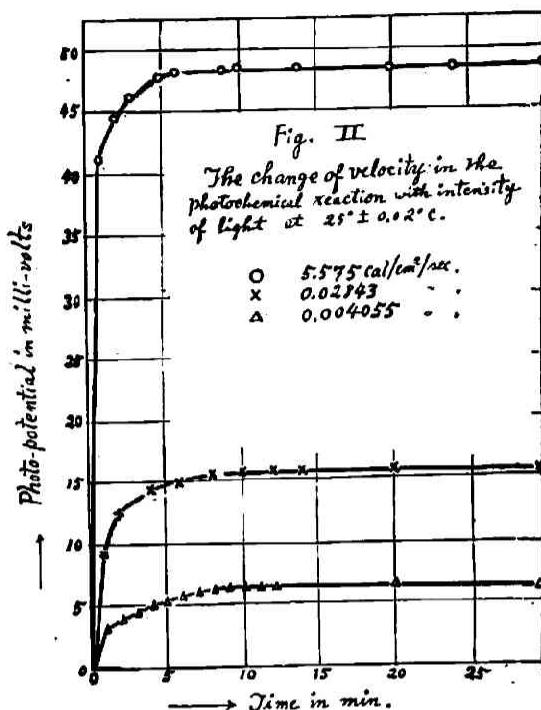


Table III. (a).

The Change of Velocity in the Photo-chemical Reaction
with Wave Length of Light at 25°C .

$25^\circ \pm 0.02^\circ \text{C}$. Light source: a 100V—200W Tungsten-filament lamp, operating from a battery supply. The monochromatic light (550 $\mu\mu$) was passed through a Wratten light filter. Intensity of light: 0.004055 cal/cm²/sec.

Time (mins.)	E. M. F. of [A]—Cell (volts)	Photo-potential (milli-volts)	E_x (E. M. F. of $\text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}, \frac{x}{10} \text{NaOH} \parallel \text{H}_2$) (volts)	P_{O_2} (oxygen-pressure) (atm)
Exposure				
0	0.2324	0	0.8423	9.727×10^{-27}
1	0.2349	2.5	0.8449	1.432×10^{-26}
2	0.2359	3.5	0.8458	1.675 "
3	0.2364	4.0	0.8463	1.803 "
4	0.2368	4.4	0.8467	1.905 "
5	0.2371	4.7	0.8470	2.014 "
6	0.2373	4.9	0.8472	2.089 "
7	0.2376	5.2	0.8475	2.168 "
8	0.2377	5.3	0.8476	2.228 "
9	0.2379	5.5	0.8478	2.291 "
10	0.2379	5.5	0.8478	2.291 "
11	0.2379	5.5	0.8478	2.291 "
12	0.2379	5.5	0.8478	2.291 "

(速水) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極に對する Becquerel 効果に就いて(第四報) (原報) 45

Light off				
0	0.2379	5.5	0.8478	2.291×10^{-26}
1.2	0.2364	4.0	0.8463	1.803 "
3	0.2352	2.8	0.8451	1.500 "
4	0.2348	2.4	0.8447	1.393 "
5	0.2343	1.9	0.8442	1.294 "
5.5	0.2340	1.6	0.8439	1.236 "
6.5	0.2338	1.4	0.8437	1.159 "
7.5	0.2334	1.0	0.8433	1.133 "
8	0.2333	0.9	0.8432	1.107 "
8.5	0.2331	0.7	0.8430	1.086 "

Table III. (b).

The Change of Velocity in the Photo-chemical Reaction
with Wave Length of Light at 25° C.

25° ± 0.02° C. Light source: a 100V—200W Tungsten-filament lamp, operating from a battery supply. The monochromatic light (492 μ) was passed through a Wratten lighth filter. Intensity of light: 0.004055 cal/cm²/sec.

Time (mins.)	E. M. F. of [A]—Cell (volts)	Photo-potential (milli-volts)	E_x (E. M. F. of $Cu Cu_2O, CaO, \frac{N}{10} NaOH I_2$) (volts)	P_{O_2} (oxygen-pressure) (atm)
Exposure:				
0	0.2324	0	0.8423	9.729×10^{-27}
1	0.2355	3.1	0.8454	1.570×10^{-26}
2	0.2362	3.8	0.8461	1.754 "
3	0.2368	4.4	0.8467	1.941 "
4	0.2273	4.9	0.8472	2.089 "
5	0.2376	5.2	0.8475	2.168 "
6	0.2379	5.5	0.8478	2.249 "
7	0.2381	5.7	0.8480	2.355 "
8	0.2382	5.8	0.8481	2.399 "
9	0.2383	5.9	0.8482	2.443 "
10	0.2383	5.9	0.8482	2.443 "
11	0.2383	5.9	0.8482	2.443 "
12	0.2383	5.9	0.8482	2.443 "
30	0.2383	5.9	0.8482	2.443 "
Light off				
0	0.2383	5.9	0.8482	2.443×10^{-26}
1	0.2373	4.9	0.8472	2.022 "
2	0.2362	3.8	0.8461	1.723 "
3	0.2352	2.8	0.8451	1.503 "
4	0.2346	2.2	0.8445	1.373 "
5	0.2342	1.8	0.8441	1.273 "
6	0.2338	1.4	0.8437	1.213 "
7	0.2335	1.1	0.8434	1.153 "
8	0.2333	0.9	0.8432	1.123 "

46 (原報) (速水) アルカリ溶液中に於ける酸化銅電極に對する Becquerel 効果に就いて(第四報)

Table III. (c).

The Change of Velocity in the Photo-chemical Reaction
with Wave Length of Light at 25° C.

25°±0.02° C. Light source: a 100V—200W Tungsten-filament lamp, operating from a battery supply. The monochromatic light (430 μ) was passed through a Wratten light filter. Intensity of light: 0.004055 cal/cm²/sec.

Time (mins.)	E. M. F. of [A]—Cell. (volts)	Photo-potential (milli-volts)	E_x (E. M. F. of $\text{Cu} \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}, \frac{N}{10} \text{NaOH} \text{H}_2$) (volts)	P_{O_2} (oxygen-pressure) (atm)
Exposure				
0	0.2324	0	0.8423	9.727×10^{-27}
1	0.2346	2.2	0.8445	1.387×10^{-26}
2	0.2352	2.8	0.8451	1.500 "
3	0.2357	3.3	0.8456	1.614 "
4	0.2360	3.6	0.8459	1.694 "
5	0.2362	3.8	0.8461	1.754 "
6	0.2365	4.1	0.8464	1.820 "
7	0.2366	4.2	0.8465	1.854 "
8	0.2367	4.3	0.8466	1.892 "
9	0.2368	4.4	0.8467	1.923 "
10	0.2368	4.4	0.8467	1.923 "
11	0.2368	4.4	0.8467	1.923 "
12	0.2368	4.4	0.8467	1.923 "
Light off				
0	0.2368	4.4	0.8467	1.923
1.5	0.2338	3.4	0.8457	1.660
2.5	0.2350	2.6	0.8449	1.445
3.5	0.2345	2.1	0.8444	1.330
4	0.2341	1.7	0.8440	1.259
5	0.2338	1.4	0.8437	1.202
6.5	0.2334	1.0	0.8433	1.127
7.5	0.2331	0.7	0.8430	1.076

Table III. (d).

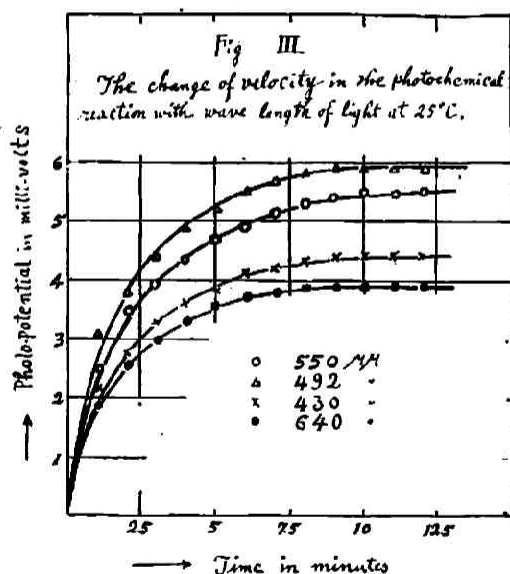
The Change of Velocity in the Photo-chemical Reaction
with Wave Length of Light at 25° C.

25°±0.02° C. Light source: a 100V—200W Tungsten-filament lamp, operating from a battery supply. The monochromatic light (640 μ) was passed through a Wratten light filter. Intensity of light: 0.004055 cal/cm²/s. c.

Time (mins.)	E. M. F. of [A]—Cell. (volts.)	Photo-potential (milli-volts)	E_x (E. M. F. of $\text{Cu} \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}, \frac{N}{10} \text{NaOH} \text{H}_2$) (volts)	P_{O_2} (oxygen-pressure) (atm)
Exposure				
0	0.2324	0	0.8423	9.727×10^{-27}
1	0.2343	1.9	0.8442	1.306×10^{-26}
2	0.2350	2.6	0.8449	1.459 "

(連水)「アルカリ」溶液に於ける酸化銅電極に對する Becquerel 効果に就いて(第四報)(原報) 47

3	0.2354	3.0	0.8453	1.542 "
4	0.2357	3.3	0.8456	1.570 "
5	0.2360	3.6	0.8459	1.670 "
6	0.2361	3.7	0.8460	1.722 "
7	0.2362	3.8	0.8461	1.745 "
8	0.2363	3.9	0.8462	1.786 "
9	0.2363	3.9	0.8462	1.786 "
10	0.2363	3.9	0.8462	1.786 "
11	0.2363	3.9	0.8462	1.786 "
12	2.2363	3.9	0.8462	1.786 "
Light off				
0	0.2363	3.9	0.8462	1.786×10^{-6}
1.2	0.2354	3.0	0.8453	1.542 "
2.5	0.2347	2.3	0.8446	1.328 "
3	0.2343	1.9	0.8442	1.294 "
4	0.2339	1.5	0.8438	1.225 "
5	0.2334	1.0	0.8433	1.138 "
6	0.2332	0.8	0.8431	1.096 "
7.5	0.2330	0.6	0.8429	1.057 "



度を一定に保ちて光電位の時間的變化を測定した。其の結果は Table III (a), (b), (c) 及び (d) に示され、又之れを要約圖示すれば Fig. III の如し。

之等に依れば曝射後平衡状態に達する迄の時間は光の波長に無關係に同一である。尚波長によつて光效果に差違あることも分る。

(IV) 實驗第四

波長と最大光電位

尚ほ波長と最大光電壓との關係を明かにする爲めに上述の第一、二及び三號の三種類の電極に對する次の實驗を行ふた。即ち各單色光を暗所に於いて平衡に到達したる酸化銅電極に投射し、其の最大光電位を測定した。測定中光源の照度を一定に保つ爲めに「サーモパイル」を利用して、光源の電源たる電流・電壓の調節に資した。其の實驗結果は Table IV 及び Fig. IV に示めす。

48 (原報) (速水) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極に對する Becquerel 効果に就いて(第四報)

Table IV.

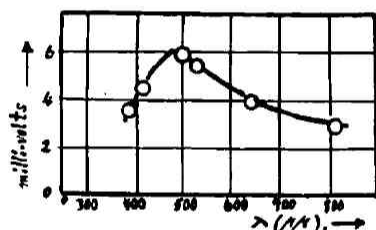
The Influence of the Wave Length of Light on the Maximum Photo-potential.

number of cell. monochromatic light ($\mu\mu$)	I. Ed. maximum photo-potential (volts)	II Ed. maximum photo-potential (volts)	III Ed. maximum photo-potential (volts)	mean, (volts)
U. V. 380	0.0035	0.0036	0.0036	0.0036
Violet 430	0.0044	0.0043	0.0043	0.0043
Green 492	0.0058	0.0058	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

$25^{\circ}\pm 0.02^{\circ}$ C. Light source: a 100V—500W Tungsten-filament lamp, operating from a battery supply. The monochromatic light 380 $\mu\mu$, 430 $\mu\mu$, 492 $\mu\mu$, 550 $\mu\mu$, 640 $\mu\mu$, and 810 $\mu\mu$, was passed through a Wratten light filter. Intensity of light: 0.004055 cal/cm²/sec.

Fig. IV

The Influence of the wave length of light on the maximum photo-potential. (Intensity of light: 0.004055 cal/cm²/sec. $25^{\circ}\pm 0.02^{\circ}$ C.)



之れに依れば $\text{Cu} \mid \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \frac{\text{N}}{10} \cdot \text{NaOH}$ の光電位

は光の異なる波長に對して、選擇的效果が存在し、而して其の最大光效果は 450—500 $\mu\mu$ 間に存在することが認められる。

〔V〕 實驗第五

光の強さと飽和最大光電位¹⁴⁾

暗所にて平衡状態に達したる $\text{Cu} \mid \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \frac{\text{N}}{10}$

NaOH なる電極に光の強さを諸種に變化せしめて、之れを該電極に曝射し、その飽和最大光電位を夫々測定

した。Table V 及び Fig. V は之れが結果を示せるものである。

Table V.

The Influence of Intensity of Light on the Maximum Photo-potential.

Intensity of light (cal/cm ² /sec.)	E. M. F. of [A]—Cell (obs.)	E _a (E. M. F. of $\text{Cu} \mid \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \frac{\text{N}}{10} \text{NaOH} \mid \text{H}_2$) (calc.)	maximum Photo-potential
0	0.2323 volt	0.8424 volt	—
0.002318	0.2298	0.8449	+0.0025
0.004055	0.2282	0.8465	+0.0041
0.008130	0.2233	0.8514	+0.0090
0.02843	0.2174	0.8573	+0.0149
0.1042	0.2087	0.8660	+0.0236
5.575	0.1848	0.8899	+0.0475
14.100	0.1628	0.9119	+0.0695

$25^{\circ}\pm 0.02^{\circ}$ C. Light source: a 100V—1000W Tungsten-filament lamp, operating from a battery supply. The monochromatic light (492 $\mu\mu$) was passed through a Wratten light filter.

14) 光の強さに夫々相當する光化學平衡が得られる、その平衡に於ける光電位を便宜上飽和最大光電位と名づけて、以下取扱ふものとする。

(連水) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極に対する Becquerel 効果に就いて(第四報)(原報) 49

〔VI〕 實驗第六 温度と光電位の變化

本實驗に於いて、温度が光電位に對して如何に影響するかを見たものである。即ち 0° , 18° , 25° , 35° 及び 45° の各温度で平衡状態にある酸化銅電極について之れを測定したのである。Table VI. 及び Fig. VI. は之れを總括したものである。

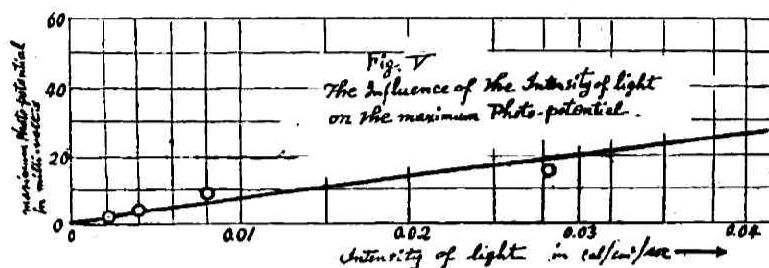


Table VI.

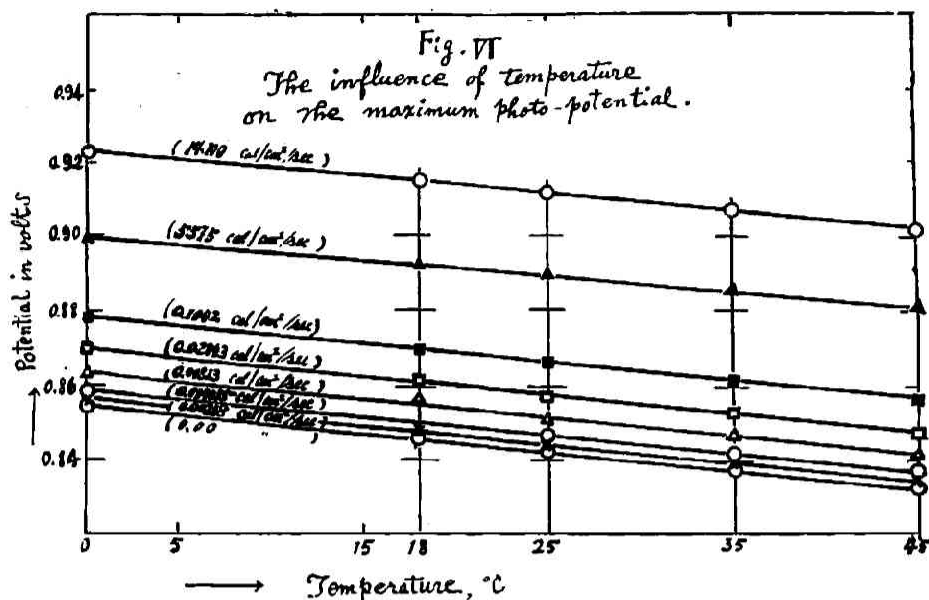
The Influence of Temperature on the Maximum Photo-potential.

Light source: a 100V—1000W Tungsten-filament lamp, operating from a battery supply. The monochromatic light ($492 \mu\mu$) was passed through a Wratten light filter.

Intensity of light (cal/cm ² /sec.)	0		0.002318		0.004055		0.00818	
$E_{st} \& \Delta E_t$ (milli-volts)	E	ΔE	E	ΔE	E	ΔE	E	ΔE
Temp. $^{\circ}C$								
0	855.07	—	857.32	—	859.00	—	863.85	—
18	845.99	9.12	848.37	8.95	850.00	9.00	856.87	8.98
25	842.40	12.67	844.90	12.42	846.50	12.50	851.40	12.45
35	837.32	17.75	838.92	17.40	841.50	17.50	846.41	17.44
45	832.27	22.80	834.97	22.35	836.40	22.50	841.45	22.40
$-\frac{\Delta E}{\Delta T}$ (mean)	5.07		4.97		5.00		4.98	

Intensity of light (cal/cm ² /sec.)	0.02843		0.1042		5.575		14.100	
$E_{st} \& \Delta E_t$ (milli-volts)	E	ΔE	E	ΔE	E	ΔE	E	ΔE
Temp. $^{\circ}C$								
0	869.80	—	878.50	—	902.27	—	924.20	—
18	860.80	9.00	869.50	9.00	893.37	8.90	915.36	8.84
25	857.30	12.50	866.00	12.50	889.90	12.37	911.90	12.30
35	852.28	17.52	861.15	17.50	884.92	17.35	907.00	17.20
45	847.34	22.51	856.15	22.50	879.97	22.30	902.10	22.10
$-\frac{\Delta E}{\Delta T}$ (mean)	5.01		5.00		4.95		4.92	

50 (原報) (速水) アルカリ溶液中に於ける酸化銅電極に対する Becquerel 効果に就いて(第四報)



之れ等より明かなる如く、暗所に於いて平衡状態に於ける酸化銅の電極電位は温度の上昇と共に減少する傾向を示めず。

又同じ照度に対する光電位は温度の上昇に無関係である。従つて電位の温度係数は明暗に無関係に殆んど一致してゐることを知る。之れは光化学的平衡を吟味する上に興味あることである。

理 論 之 部

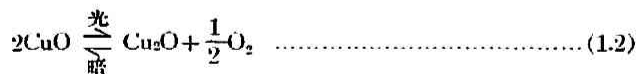
[I] 反應速度論的の考察

1) 酸化銅電極の反應系としての性質

暗所に於いて平衡に達したる $\text{Cu} \mid \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \frac{N}{10} \text{NaOH}$ なる電極は



なる不均一系の可逆反應系で示される。此系に光を照射したる時は、既に第一報に報告せる如く



なる反應が進行して、光化学平衡状態に達する。光の遮断したる際に反應は←の方向に進み、再びもとの暗所に於ける平衡状態に歸へることは既に度々報告せる吾人の實驗結果で明かである。

今此の光化学反應速度について論ぜんと欲せば一つの可逆反應として、取扱はねばならぬことは明かである。但し逆反應は光に影響あるや否やの問題は未知であるから、先づ最初は逆反應は光の影響なきものとして論議をすすめ、然る後若し光に影響ありとせば、之れに就いて更に考察を進めたいと思ふ。

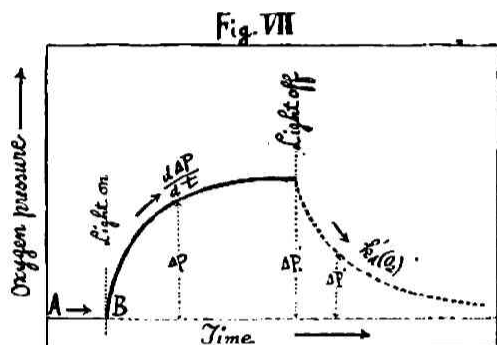
(速水) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極に對する Becquerel 効果に就いて(第四報) (原報) 51

扱て(1.2)式に於いて、此の不均一系の固體の部分の濃度を一定と見れば、次の反應速度式が推定される。

$$\frac{d\Delta P}{dt} = k_1 \cdot J_{\text{abs}} - k_d' \cdot [\text{O}_2] \quad \dots\dots\dots (1.3)$$

茲に ΔP は曝射に於ける酸素壓、 k_1, k_d' は夫々明暗兩所に於ける反應速度恒數である、 J_{abs} は作用光の強さである。

依つて最初は此の速度式に基いて、計算を進行することにする。Fig. VII は之れが關係を圖示したものである。圖中 A の高さは暗所に於ける酸素の平衡壓である。



2) 光電位の性質

反應速度式(1.3)に基いて、 $\frac{d\Delta P}{dt}$ を算出するには、先づ光電位の性質を明かにすることが必要である。第一報に報告せるが如く、該電極は水素電極と組合すれば、酸水素電池を形成するが故に、其の E. M. F. は一般に次式で計算することが出来る。(但し温度は $25^\circ \pm 0.02^\circ \text{C}$ である。)

$$E_a = E_p + \frac{0.059}{4} \log P_{\text{O}_2} \quad \dots\dots\dots (1.4)$$

茲に $E_a : \text{Cu} \left| \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \right| \frac{N}{10} \text{NaOH} \left| \text{H}_2 \right.$ の E. M. F. (at 25°C .)
(x atm) (1 atm)

$E_p : \text{O}_2 \left| \frac{N}{10} \text{NaOH} \right| \text{H}_2$ の E. M. F. (at 25°C .)
(1 atm) (1 atm)

此の式に於いて、 $E_p = a$ 、又 $\frac{0.059}{4} = b$ と置けば

$$E_a = a + b \log P_{\text{O}_2} \quad \dots\dots\dots (1.5)$$

となる。

今、光電位 ΔE_a は曝射に於ける電位 E_a' と暗所に於ける電位 E_a との差を以て定義されるが故に、即ち

$$(\text{暗}) \quad E_a = a + b \log P_{\text{O}_2}$$

$$(\text{光}) \quad E_a' = a + b \log P_{\text{O}_2}'$$

$$\therefore E_a' - E_a = b(\log P_{\text{O}_2}' - \log P_{\text{O}_2}) \quad \dots\dots\dots (1.6)$$

$$\log \frac{P_{\text{O}_2}'}{P_{\text{O}_2}} = \frac{E_a' - E_a}{b} = \frac{\Delta E_a}{b}$$

$$\Delta E_a = b \log \frac{P_{\text{O}_2}'}{P_{\text{O}_2}}$$

$$\frac{P_{\text{O}_2}'}{P_{\text{O}_2}} = 10^{\frac{E_a' - E_a}{b}} \quad \text{又は} \quad \frac{P_{\text{O}_2}'}{P_{\text{O}_2}} - 1 = 10^{\frac{E_a' - E_a}{b}} - 1$$

$$\therefore \frac{P_{\text{O}_2}' - P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}} = 10^{\frac{E_a' - E_a}{b}} - 1.$$

52 (原報) (速水) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極に對する Becquerel 効果に就いて(第四報)

$$\Delta P = P_{O_2} \left\{ 10^{\frac{E_a' - E_a}{b}} - 1 \right\} \dots \dots \dots (\text{at } 25^\circ\text{C.}) \dots \dots (1.7)$$

となる。即ち光電位 $\Delta E_a = E_a' - E_a$ に相當する電極酸素壓 ΔP は上式で計算される。式中 P_{O_2} は暗所に於ける該電極の平衡酸素壓である。

3) 遮光後の反應速度

曝射に於ける平衡系(1.2)式から光を遮断すれば、(1.2)式の $\rightarrow$ の方向に反應が進行する。此の反應速度式は(1.3)式に於いて、 $k_1 \cdot J_{\text{abs}} = 0$ の場合で、即ち次の如く書き表はされる。

$$-\frac{d(\Delta P')}{dt} = k_d' [O_2] \dots \dots \dots (1.8)$$

茲に $\Delta P'$ は光遮断後の酸素壓の差を示す。

或は

$$-\ln \Delta P' = k_d' t + C \dots \dots \dots (1.9)$$

(1.9)式に於いて、 $t=0$ 即ち光を遮断した瞬間の $\Delta P'$ の値を $\Delta P_0'$ とすれば

$$C = -\ln \Delta P_0' \dots \dots \dots (1.10)$$

$$\therefore -2.303 \log \frac{\Delta P_0'}{\Delta P'} = k_d' t \dots \dots \dots (1.11)$$

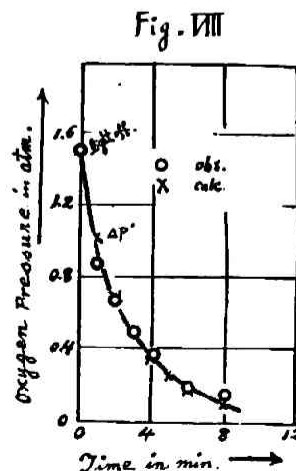
となる。

此の式が遮光後の酸素壓減少曲線の實驗値を示めすか否かを見る爲めに、實驗第二、及び第三に於いて示した酸素壓減少曲線上の數點から(1.11)式を用ひて k_d' を求めたる所、各場合に於いて殆んど恒數を示めしその平均値(=0.306)を得た。今其の一例として實驗第二の(c)の場合を示せば Table VII. となる。Fig. VIII. は之れを圖示したものである。

Table VII.

k_d' : velocity constant of the dark reaction.

Time (mins.)	$\Delta P'$ (atm.) (obs.)	k_d'	$\Delta P'$ (atm.) (calc.)
0	1.47×10^{-26}	—	1.470×10^{-26}
1	1.05 "	0.314	1.053 "
2	0.75 "	0.324	0.775 "
3	0.53 "	0.331	0.571 "
4	0.40 "	0.319	0.420 "
5	0.30 "	0.313	0.309 "
6	0.24 "	0.298	0.228 "
7	0.18 "	0.296	0.168 "
8	0.15 "	0.275	0.123 "
		mean 0.308	



次に暗所反應の速度恒數と遮光前の照度及び波長との關係は次の如くなる。

(速水) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極に對する Becquerel 効果に就いて(第四報) (原報) 53

Table VIII.

 k_d' : velocity constant of the dark reaction.

Wave length (μ)	$J_{abs.}$ The light energy absorbed, before light off. (cal/cm ² /sec.)	k_d' (atm/sec)	mean. (atm/sec)
492	5.575	0.300	0.306
492	0.02843	0.302	
492	0.004055	0.316	

Table IX.

 k_d' : velocity constant of the dark reaction.

Wave length (μ)	$J_{abs.}$	k_d'	mean.
430	0.004055	0.303	0.306
492	"	0.316	
550	"	0.291	
640	"	0.315	

故に兩者の平均値は正に0.306となる。

之等の結果に依れば遮光後の反應速度恒数は遮光前の照度及び波長の如何に拘らず、夫々の場合に於いて可成の一定値を與へることが分る。Table VII $\Delta P'$ の計算はこの平均値0.306を用ひて、 $\Delta P'$ 値を計算したものであり、Fig. VIII はこれが實測値 $\Delta P'$ と一致を示す。

4) 曝射後の反應速度

(イ) 曝射中に於ける反應速度の計算

暗所に於いて平衡に達してゐる酸化銅電極に光を投射すれば(1.2)式 $4CuO \rightleftharpoons 2Cu_2O + O_2$ なる光化學的可逆反應が進行し、理論の部第一節に於いて既に論じた如く、(1.3)式が誘導される。

此の式に於いて、右邊第一項 $k_1 \cdot J_{abs}$ は著者の假定に基いて、與へられたる照度に對しては恒數である。

従つて該反應系が曝射中に平衡状態に達した時、 $\frac{d\Delta P}{dt} = 0$

$$\therefore k_1 \cdot J_{abs} = k_d' [O_2] \dots\dots\dots (1.12)$$

が得られる。此の(1.12)式に於いて、右項は共に實測値から計算して出せるものである。

即ち暗所反應速度恒數 k_d' は既に計算して、その平均値は0.306である。又 $[O_2]$ 値は該系が平衡に達した時の光電位に相當する電極酸素壓で、之れ又實測値から算出されてゐる。故に(1.12)式から $k_1 \cdot J_{abs}$ は容易に計算出来る。之れが計算値は Table X に示めす通りである。

54 (原報) (連水) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極に対する Becquerel 効果に就いて(第四報)

Table X.

 $k_1 J_{abs}$: specific constant of the light reaction at 25°C.

Wave length (μ)	J_{abs} The light energy absorbed. (cal/cm ² /sec)	Oxygen pressure in the equilibrium state. (atm/min)	$k_1 J_{abs}$ (atm/min)
492	5.575	2.04×10^{-23}	0.623×10^{-23}
492	0.02843	1.028×10^{-25}	0.317×10^{-25}
492	0.004055	1.470×10^{-26}	0.452×10^{-26}
430	0.004055	0.950×10^{-26}	0.292×10^{-26}
492	0.004055	1.470 "	0.452 "
550	0.004055	1.318 "	0.404 "
640	0.004055	0.813 "	0.250 "

尚波長及び照度の變化による k_1 の値を表示すれば次表 Table XI (a) 及び (b) の如くなる。

Table XI. (a)

 k_1 : velocity constant of the light reaction at 25°C.

Wave length (μ)	J_{abs} The light energy absorbed (cal/cm ² /sec)	k_1 (atm/sec)
492	0.004055	1.86×10^{-26}
492	0.02843	1.85×10^{-26}
492	5.575	1.88×10^{-26}
		mean 1.863×10^{-26}

Table XII. (b)

 k_1 : velocity constant of the light reaction at 25°C.

Wave length (μ)	J_{abs} The light energy absorbed (cal/cm ² /sec)	k_1 (atm/sec)
430	0.004055	0.120×10^{-26}
492	0.004055	0.186 "
550	0.004055	0.166 "
640	0.004055	0.103 "

之れに依れば所謂光化学速度恒数 k_1 は光の照度に無關係に恒数を與へることが分る。又波長の變化に對しては、選擇的光効果を呈し、しかも其の最大値が 400 μ と 500 μ との間にあることが分る。

$$(ロ) \text{ 曝射中に於ける全反應速度 } \frac{dP}{dt}$$

上記の如くして、 $k_1 \cdot J_{abs}$ 値が夫々計算されて決定すれば此の値と k_2' 及び ΔP (1.7) 式とを用ひて、(1.3)式から容易に曝射中に於ける全反應速度 $\frac{dP}{dt}$ が計算出来る筈である。

今一例として實驗第三、(c) の場合について、之れを示めせば Table XII の如くなる。

(速水) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極に対する Bécquerel 効果に就いて(第四報) (原報) 55

Table XII.

t minutes	ΔP (10^{-2} atm/min)	$k_d'(\Delta P) = k_d'[\text{O}_2]$ (10^{-2} atm/min)	$k_1 \cdot J_{\text{abs}}$ (10^{-2} atm/min)	$\frac{d\Delta P}{dt}$ (10^{-2} atm/min)(calc.)	$\frac{d\Delta P}{dt}$ (10^{-2} atm/min)(obs.)
0	0	—	—	—	—
1	0.414	0.127	0.292	0.165	0.124
2	0.527	0.162	0.292	0.130	0.111
3	0.641	0.197	0.292	0.095	0.095
4	0.721	0.221	0.292	0.071	0.076
5	0.781	0.240	0.292	0.050	0.060
6	0.847	0.260	0.292	0.032	0.049
7	0.881	0.271	0.292	0.021	0.039
8	0.919	0.282	0.292	0.010	0.032
9	0.950	0.292	0.292	0	0.019
10	0.950	0.292	0.292	0	0
11	0.950	0.292	0.292	0	0
12	0.950	0.292	0.292	0	0

上記諸表に示すが如く、全反応速度の $\frac{d\Delta P}{dt}$ の計算値と實測値とが充分なる一致が認められる。之れにより吾人が透導したる(1.12)式が正しいことが實證された譯である。

5) 純光化學反應速度と照度及び波長

前項により吾人の與へたる反應速度式(1.3)式は實驗的に證明せられた。よつて全反應より暗所反應を除きたる純光化學反應は(1.3)式より明かに一つの零次反應であつて

$$\frac{dP}{dt} = k_1 \cdot J_{\text{abs}} = k_1' \dots\dots\dots (1.13)$$

茲に k_1' は照度を含む一つの特種恒數、P は Fig. IX に示めすが如く

$$P = \Delta P + \Delta p \dots\dots (1.14)$$

に相當する酸素壓である。従つて

$$\begin{aligned} P &= k_1 \cdot J_{\text{abs}} \cdot t \\ &= k_1' \cdot t \dots\dots\dots (1.15) \end{aligned}$$

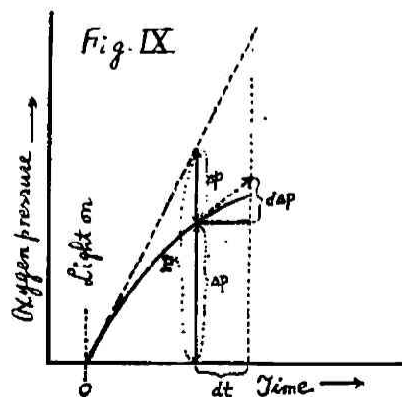


Table XIII.

Time (mins.)	wave length (μμ)	P (atm)		
		$J = 5.575 \text{ cal/cm}^2/\text{sec.}$	$J = 0.02843 \text{ cal/cm}^2/\text{sec.}$	$J = 0.004055 \text{ cal/cm}^2/\text{sec.}$
0	492	0	0	0
1	492	0.623×10^{-25}	0.317×10^{-25}	0.452×10^{-26}
2	492	1.246 "	0.634 "	0.904 "
3	492	—	—	1.356 "
4	492	2.492 "	1.268 "	1.808 "
5	492	—	—	2.260 "
6	492	3.738 "	1.902 "	2.712 "
7	492	—	—	3.164 "
8	492	4.984 "	2.536 "	3.616 "
9	492	—	—	4.068 "
10	492	6.230 "	3.170 "	4.520 "
20	492	12.460	6.340 "	9.040 "

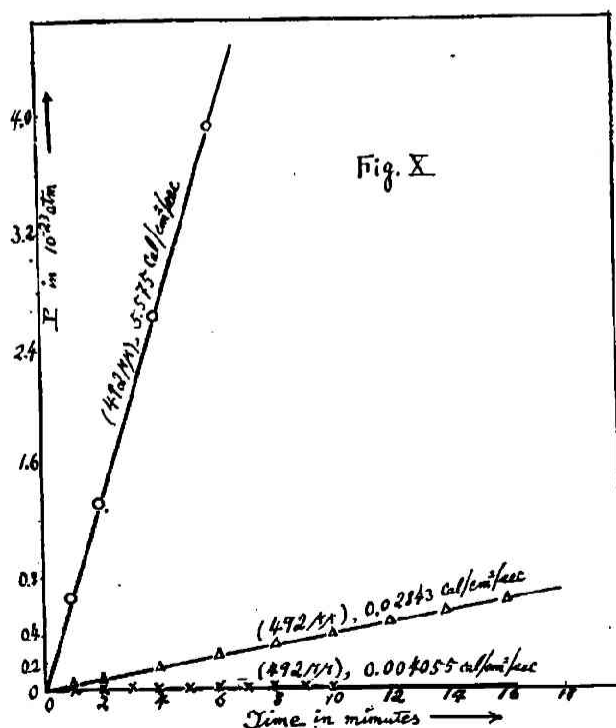
56 (原報) (速水) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極に対する Becquerel 効果に就いて(第四報)

Table XIV.

Time (mins.)	Intensity of light (cal/cm ² /sec.)	P (atm)			
		w. l.=430μ	w. l.=492μ	w. l.=550μ	w. l.=640μ
0	0.004055	0	0	0	0
1	0.004055	0.292×10^{-26}	0.452×10^{-26}	0.405×10^{-26}	0.250×10^{-26}
2	0.004055	0.584 "	0.904 "	0.810 "	0.500 "
3	0.004055	0.876 "	1.356 "	1.215 "	0.750 "
4	0.004055	1.168 "	1.808 "	1.620 "	1.000 "
5	0.004055	1.460 "	2.260 "	2.025 "	1.250 "
6	0.004055	1.752 "	2.712 "	2.430 "	1.500 "
7	0.004055	2.044 "	3.164 "	2.835 "	1.750 "
8	0.004055	2.336 "	3.616 "	3.240 "	2.000 "
9	0.004055	2.628 "	4.068 "	3.645 "	2.250 "
10	0.004055	2.920 "	4.520 "	4.050 "	2.500 "
20	0.004055	5.840 "	9.040 "	8.100 "	5.000 "

となる。

Table XIII 及び Table XIV は之れが計算値を示すものである。之れを圖示すれば Fig. X 及び Fig. XI の如くなる。



(速水) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極に対する Becquerel 効果に就いて(第四報)(原報) 57

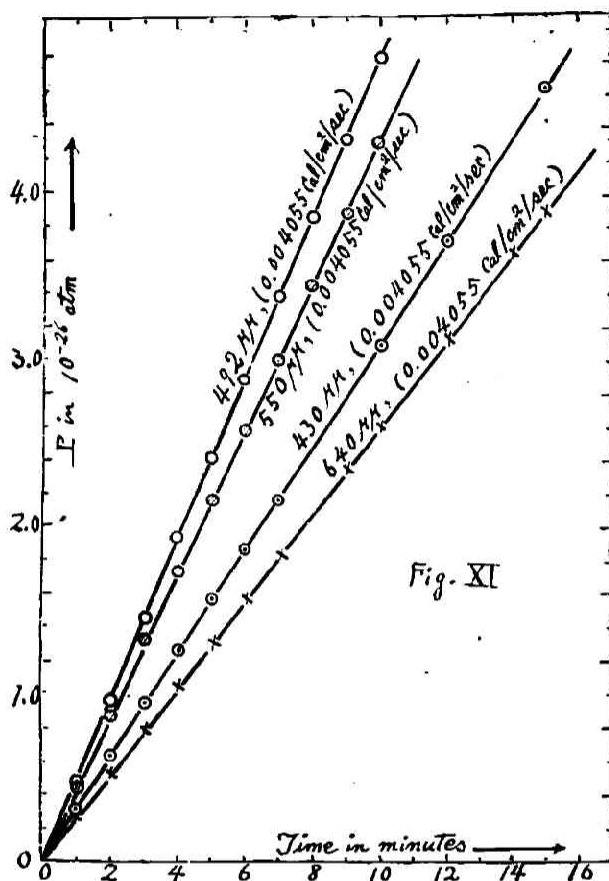


Fig. XI

Fig. X 及び Fig. XI は純光化学反応が明かに、零次反応で進行することを實證したものである。

而して其の反応速度は照射の照度大なる程大にして、又或る特定の波長に對して、最大の速度を有することが解る。

6) 本電池に於ける平衡酸素壓の絶対値に對する吟味

本研究に於いて酸化銅電極は酸素電極として Nemst の式に依つて平衡壓を計算したものである。それに依つて光電池の機構を $4\text{CuO} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ の如く記載した。その反應式から普通の運動論に従つて、反應速度の理論的考察の實驗的證明をなして見たるに、上述に示した如く完全なる一致を示した。但し此處に於いて一つの疑義は上述の諸實驗に示せるが如き酸素壓

の 10^{-26} atm の程度に於いて果して、普通の反應速度論がしかく適用されるか否やかは疑問である。

しかも吾人の得たる反應速度論の形式の上に於いては疑ふ餘地がないから此の點に關しての疑義は後日の研究に譲ることとする。

〔II〕 熱力學的考察

吾人は本論に於いて吾人の使用したる電池の熱力學的の性質を明かにする爲めに、次の四事

※) 氣體運動論によれば1秒間、1平方厘米の表面積に衝突する分子の数は、

$$n = \frac{1}{4} \times v \times n_0$$

{ v は分子の速度 (cm/sec).

{ n_0 は 1 cc 中の分子の數

298°K に於ては

$$v = 4.10^4$$

$(0.292 \times 10^{-26} \text{ atm に於ては}(298^\circ\text{K}))$

$$n_0 = 3 \times 10^{19} \times 0.292 \times 10^{-26}$$

$$= 8.76 \times 10^{-6}$$

$$\therefore n = 4 \times 10^4 \times 8.76 \times 10^{-6}$$

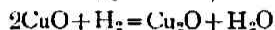
$$= 3.5 \times 10^{-3}$$

58 (原報) (速水) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極に對する Becquerel 効果に就いて(第四報)

項に就いて考察を試みる。先づ最初に $\text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{CuO}$ なる可逆反應系の明暗兩所に於ける ΔF 及び ΔH を計算し、第二に該反應系の明暗兩所に於ける平衡恆數 K を計算し、而して最後に CuO の「エントロピー」を計算しようと思ふ。

1) 明暗兩所に於ける $\text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{CuO}$ なる
不均一系平衡系の ΔF 及び ΔH

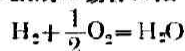
先づ $\text{Cu} \mid \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \mid \frac{N}{10} \text{NaOH} \mid \text{H}_2$ の $25.00 \pm 0.02^\circ\text{C}$ に於ける E. M. F. ($=0.8424$, ¹⁵⁾) から



$$(\Delta F)_{298}^D = -2 \times 23,074 \times 0.8424 = -38,875 \text{ cal} \dots\dots\dots (2.1)$$

$$(\Delta H)_{298}^D = -2 \times 23,074 \times (0.000507 \times 298.1 + 0.8424) \\ = -45830 \text{ cal} \dots\dots\dots (2.2)$$

次に水の生成の場合には



$$(\Delta F)_{298}^D = -56560 \text{ }^{16)} \dots\dots\dots (2.3)$$

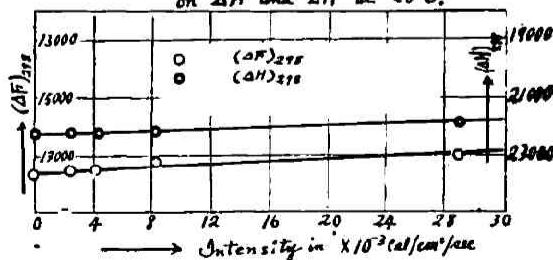
$$(\Delta H)_{298}^D = -68270 \text{ }^{17)} \dots\dots\dots (2.4)$$

Table XV.

The Influence of Intensity of Light on ΔF and ΔH at 25°C .

Intensity of light (cal/cm ² /sec)	E. M. F. of [A]—cell (volts) obs.	Ex $\text{Cu} \mid \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \mid \frac{N}{10} \text{NaOH} \mid \text{H}_2$ (volts) calc.	$(\Delta F)_{298}$ (calc.)	$(\Delta H)_{298}$ (calc.)	$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta F}{T}$ $\text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{CuO}$
0	0.2323	0.8424	-17620	-22440	-15.20
0.002318	0.2298	0.8449	-17565	-22350	-16.12
0.004055	0.2282	0.8465	-17496	-22270	-16.05
0.00813	0.2233	0.8514	-17170	-22124	-16.63
0.02843	0.2174	0.8573	-17039	-21820	-16.05
0.1042	0.2087	0.8660	-16596	-21400	-16.15
5.575	0.1848	0.8899	-15493	-20420	-16.54
14.100	0.1628	0.9119	-14478	-19520	-16.93

Fig. XII
The influence of intensity of light
on ΔF and ΔH at 25°C .



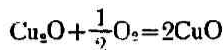
15) 堀場・速水・前出。

16) Lewis; Thermodynamics, 465.

17) Lewis; Thermodynamics, 477.

(速水) 「アルカリ」溶液に於ける酸化銅電極に対する Becquerel 効果に就いて(第四報) (原報) 59

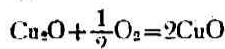
仍つて(2.3)と(2.1)及び(2.4)と(2.2)とより



$$(\Delta F)_{298}^D = -17620 \text{ cal.} \quad (2.5)$$

$$(\Delta H)_{298}^D = -22440 \text{ cal.} \quad (2.6)$$

之れと比較すべき適當なる結果がない。併し直接燃焼による



の生成熱は $-35,000 \text{ cal.}$ (Dulong),¹⁸⁾ $-36,200 \text{ cal.}$ (Andrews)¹⁹⁾ 等がある。之等の値とは多少の差がある。

同様に於ける各照度の $(\Delta F)_{298}^b$ $(\Delta H)_{298}^b$ を求めた。其の結果は Table XV. 及び Fig. XII に示す。之等に依つて明かなる如く、 (ΔF) 及び (ΔH) の照度に對する變化は圖に示めすが如く平行的關係にあることが解る。

2) 平衡恒數

明暗兩所に於ける $\text{Cu} \mid \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \mid \frac{N}{10}\text{NaOH} \mid \text{H}_2$ なる電池の平衡電壓を求めた。仍つて次の諸式を用ひて $4\text{CuO} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ の平衡恒數を算出した。

$$\Delta F = -RT \ln K_{P_{\text{O}_2}} \quad (i)$$

$$\log K_{P_{\text{O}_2}} = -\frac{(-\Delta H)}{4.57 \times 298.1} + \sum n 1.75 \log T + \sum n C \quad (ii)$$

$$E_a = E_0 + \frac{0.059}{4} \log P_{\text{O}_2}; \quad \ln P_{\text{O}_2} = \ln K_{P_{\text{O}_2}} \quad (iii)$$

先づ暗所に於ける場合を例示すれば



$$(\Delta F)_{298}^D = 2 \times 17620 = 35,240 \text{ cal.}$$

$$\Delta F = -RT \ln K_{P_1}$$

$$\log K_{P_1} = \frac{-2 \times 17620}{2.303 \times 1.988 \times 298.1} = -25.82, \quad K_{P_1} = P_{\text{O}_2} = 1.814 \times 10^{-26} \text{ atm.}$$

又 (ii) によれば

$$\log K_{P_{\text{O}_2}} = -\frac{2 \times 22440}{4.571 \times 298.1} + 1.75 \log 298.1 + 2.8 = -25.72$$

$$\therefore K_{P_2} = 1.905 \times 10^{-26} \text{ atm.}$$

更に又 (iii) によれば

$$\log P_{\text{O}_2} = \frac{4 \times (0.8424 - 1.226)}{0.059} = -26.00$$

$$\therefore P_{\text{O}_2} = 1.00 \times 10^{-26} \text{ atm.}$$

同様に於ける照度を變へた場合も計算し得。之等の結果は Table. XVI 及び Fig. XIII の示す如く満足なる一致を示してゐる。

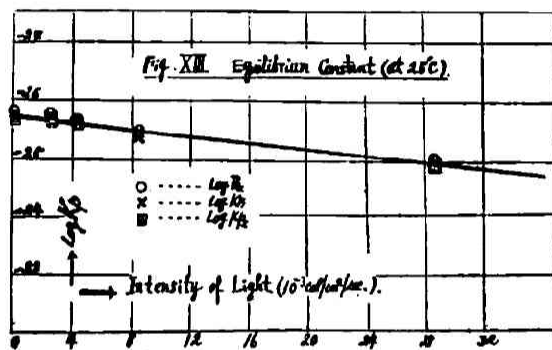
18) Dulong; C. R., 7, 87 (1848).

19) Andrews; Phil. Mag., (3), 32, 321 (1848).

60 (原報) (速水) アルカリ溶液中に於ける酸化銅電極に対する Becquerel 効果に就いて(第四報)

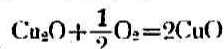
Table XVI.
Equilibrium Constant and Intensity of Light.

Number of exp.	J_{abs} (cal/cm ² /sec.)	S_{CuO} (calc. from table)	P_{O_2} ($E_a = E_r + \frac{0.059}{4} \log P_{\text{O}_2}$)	$K_{P_{\text{O}_2}}$ ($-\Delta F = RT \ln K_{P_1}$)	$K_{P_{\text{O}_2}}$ (Nernst's Formula)
1	0.00	15.18	1.000×10^{-26}	1.814×10^{-25}	1.905×10^{-25}
2	0.002318	14.73	1.514 "	1.405 "	2.042 "
3	0.004055	14.76	1.862 "	2.399 "	2.692 "
4	0.00812	14.47	3.981 "	6.918 "	4.266 "
5	0.02843	14.76	1.000×10^{-25}	1.047×10^{-25}	1.349×10^{-25}
6	0.1042	14.71	3.981 "	5.012 "	4.266 "
7	5.575	14.51	1.622×10^{-23}	1.995×10^{-23}	1.349×10^{-23}
8	14.100	14.32	5.012×10^{-22}	6.206×10^{-22}	3.020×10^{-22}



3) エントロピー

暗所に於いて例示する。



$$(\Delta F)_{298}^D = -17.620 \text{ cal}; \quad (\Delta H)_{298}^D = -22440 \text{ cal.}$$

$$\therefore \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta F}{T} = 15.20 \text{ (Entropy Unit)}$$

仍つて S_{CuO} は次の如き値となる。

$$\begin{aligned} -15.20 &= 2S_{\text{CuO}} - S_{\frac{1}{2}\text{O}_2} - S_{\text{Cu}_2\text{O}} \\ &= 2S_{\text{CuO}} - 24.1^{20)} - 21.46^{21)} \end{aligned}$$

$$\therefore S_{\text{CuO}} = 15.18 \text{ (Entropy Unit)}$$

同様に於て得た、明所の値を Table XVI. に示して置く。

次に S_{CuO} を別の方から計算して見た。即ち吾人の第一報に於いて報告した $\text{Cu} \mid \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}$ $\frac{N}{10} \text{NaOH}, \text{HgO} \mid \text{Hg}$ 電池の電圧の温度係数から (即ち 0.000170 volt)²²⁾

20) Lewis; Thermodynamics, 452 (Calculated from sp. ht.)

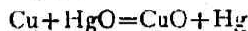
21) 石川; 前出, 267.

22) 堀場・速水; 前出.

(速水) アルカリ溶液に於ける酸化銅電極に對する Becquerel 効果に就いて(第四報) (原報) 61

$$\Delta S = - \frac{d(\Delta F)}{dT} = nF \frac{dE}{dT}$$

なる式に従つて、求められる。



$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT}$$

$$= 2 \times 23.074 \times 0.000170 = 7.84 \text{ (Entropy Unit)}$$

仍つて

$$S_{\text{Cu}} = 8.18^{23)} \quad S_{\text{HgO}} = 16.11^{23)} \quad S_{\text{Hg}} = 17.8^{21)}$$

なる諸数値から

$$S_{\text{CuO}} = 7.84 + 8.18 + 16.11 - 17.8 \\ = 14.33 \text{ (Entropy Unit)}$$

此の結果と ΔF 及び ΔH から計算した結果と大體の一致が認められる。

總 括

1) 暗所に於いて平衡に達したる、所謂不均一系の $\text{Cu} \mid \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \mid \frac{N}{10} \text{NaOH}$ なる電極を一種の可逆反應系として取扱ひ、以てかゝる不均一系に從來試みられざりし、反應速度論的の考察を試み、其の適用の可能なるを示した。即ち該反應系が光の各波長並に照度に對し

其の曝射に於ける全反應速度式は

$$\frac{d(\Delta P)}{dt} = k_1 \cdot J_{\text{abs}} - k_d [\text{O}_2]$$

で與へられ、其の暗所反應速度式は

$$- \frac{d(\Delta P')}{dt} = k_d' [\text{O}_2]$$

なる一次反應式を満足すること及び其の曝射に於ける純光化學反應速度式は

$$\frac{dP_f}{dt} = k_1 \cdot J_{\text{abs}} = k_1'$$

なる零次反應速度式を満足することを確證した。

2) 又他方に於いて、該反應系の熱力學的考察を試み、明暗兩所に於ける平衡恆數を諸公式に基いて計算比較をなし、夫れ等の値の充分なる一致を示した。尙明暗兩所に於ける熱力學的

23) Lewis; Thermodynamics, 464.

*) S_{HgO} は次の如くして求めた。

$$(\Delta F)_{298}^D = -13,804 \text{ cal.}$$

$$(\Delta H)_{298}^D = -21,489 \text{ cal.}$$

$$\therefore \Delta S = \frac{-21489 + 13804}{298.1} = -25.79 \text{ (Entropy Unit).}$$

従つて S_{HgO} も求められる。

$$-25.79 = S_{\text{HgO}} - 17.8 - 24.1.$$

$$\therefore S_{\text{HgO}} = 16.11 \text{ (Entropy Unit).}$$

此の値は $S_{\text{HgO}} = 16.3^{22)}$ (Gunther), $S_{\text{HgO}} = 16.2^{23)}$ に一致する。

1) Lewis; Thermodynamics, 465.

2) " ; ibid.

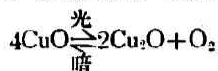
3) 石川(總); 前出.

24) Lewis; Thermodynamics, 465.

02 (原報) (速水) 「アルカリ」溶液に於ける酸化銅電極に對する Becquerel 効果に就いて(第四報)

諸恆數を算出し、更に進んで CuO の生成に於ける「エントロピー」をも算出し、以つて之れが理論値に可成りの一致を示めした。

かくて「アルカリ」溶液に於ける酸化銅電極の「ベクレル」効果は將に



なる所謂不均一系の光化學的可逆反應に基くものなることを實證した。

終りに、本研究題目を賜りてより八有餘年の間を通じ、終始御懇切且つ御熱心なる御指導並に御鞭撻を忝ふしたる恩師京都帝國大學教授理學博士堀場信吉先生に滿腔の感謝の意を表すると同時に、諸種御援助下されし城野博士を始め物理化學研究室諸兄に對して厚く謝意を表する。

於 京都帝國大學理學部化學教室、
物理化學研究室