

(64) (石井新次郎) 鹽化第一銅及び臭化第一銅の光化學反應に関する研究

鹽化第一銅及び臭化第一銅の 光化學反應に関する研究

石井新次郎

第一章 緒 言

著者は曩に堀場教授指導のもとに、鹽化第一銅並に臭化第一銅のゼラチン系に於いての膠化學的研究を行ひ、感光劑の製出並に陽畫板への應用を指摘し更に光化學變化の機作に關しても附言した。¹⁾

今著者は、ゼラチンの無い場合に於て種々の實驗を行つたからこれを報告し、更にこの光化學反應に關する機作を論じやうと思ふ。

第二章 試 料

鹽化第一銅の大なる結晶(正四面體)の製出は、M. Deniges²⁾の方法に少しく改良を加へたものによつた。氏によれば膽礬1分、銅1分、食鹽2分水10分を熱し濾過して得た無色液を、1—2%の醋酸15—20分に注加し、空氣を絶つて保存すれば大なる結晶を得るのである。著者は上記前半に得た鹽化第一銅、食鹽の錯溶液を水素氣流に於て沸騰しつつある熱湯70—100分の中に濾過し加熱を絶ち水素零圍氣内に於て自然冷却に任せ、しかも水蒸氣冷却による壓力の減少を水素によつて補ひつつ暗所に保つたところが數時間後から徐々に結晶の析出をはじめ十數時間後には美麗にして大なる結晶を得たのである。これ等の結晶を濾紙上に集め醋酸の少量を含む水醋酸の少量を含むアルコール、エ

1) 物理化學進歩 第二卷第二輯 1928.

2) M. Deniges, Compt. rend., 108 569(1889)

ーテルの順序に數回づゝ洗滌し五酸化燐の乾燥器内に貯へるときは純白で美麗な結晶を得られる。

臭化第一銅の製出は, B. Lean 及び W. H. Whatmough³⁾の方法に従つた。即ち20瓦の硫酸銅と8瓦の臭化ナトリウムとを300 c.c.の水に溶解し亞硫酸瓦斯の氣流中に保つ。こうして生じた白色の小結晶を母液から分ち亞硫酸瓦斯を含む水で洗滌し次に無水アルコール、エーテルの順序で洗滌し五酸化燐を入れた乾燥器中に保つ。結晶の大きさは甚だ小である。

第三章 水を含まない溶媒及び水を微量に含む溶媒内で

感光反應については光の強さを明記することが必要である。實驗室で用ひ得る電力で得た光は太陽光に比して甚だ弱い。著者が以下總ての頃の實驗に於て用ひた光は太陽直射光であつて午前10時から午後3時までの間を選び、實驗日を附記した。

鹽化第一銅の結晶は硫酸(比重 1.84, 99.20%), ベンゼン、エーテル、醋酸(99%)等の溶媒内では日光の直射に對して不感性である。即ち含水量 1% 以下であるときは不感性である。次にアルコールの含水量が鹽化第一銅及び臭化第一銅の感光に關し如何なる影響あるかの實驗結果を示さう。

第一表 直射して數分後(8月28日)

番號	アルコール比重 30/4°C	アルコール %	鹽化第一銅ノ感光狀態	臭化第一銅ノ感光狀態
I	0.7660	98.3	微少の感光がある。	感光しない。
II	0.7862	96.0	感光して青色を呈する。	感光しない。

3) W.H. Whatmough, Jour. Chem. Soc. 73 143 1898.

(66) (石井新次郎) 鹽化第一銅及び臭化第一銅の光化學反應に関する研究

III	0.8080	90.4	感光して濃青色を呈する。	極めて微少の感光がある。
IV	0.8155	89.4	" "	感光して淡青色を呈する。
V	0.8218	85.2	銅光澤を呈するに至る。	感光して青色を呈する。

表中「I」は無水アルコールとして市販せらるゝものであつて「V」は我が局法酒精である。此の表から見ると臭化第一銅の感光には、鹽化第一銅に於てよりも水分の含有多量なるを必要とする。又所謂無水アルコールとして市販せらるゝものの内 99% 以上の純度を保つものでは、夏の太陽直射によつて鹽化第一銅に感光せしめない筈であるが著者の實驗した日本製無水アルコール、或は純アルコールにてはいづれも微に感光した。

市販の無水アルコールの中に鹽化第一銅を十數時間貯へれば表面は稀薄な黄綠色を呈し、これに接するアルコールも 1 厘程の厚さに幾分黄綠色を呈する。この様に變質した場合には全く感光性を失ふ。

第四章 種々の氣相内に於て

(一) 亞硫酸瓦斯を含まない水素氣流中に於いて感光に必要な温度の決定

亞鉛及び硫酸より發生せしめた水素を苛性アルカリを含む過マンガン酸カリウム溶液及び苛性アルカリ溶液中に通じて亞硫酸瓦斯の痕跡をも除き、この水素氣流中に於て鹽化第一銅結晶を直射日光に曝露するも認め得べき着色變化はない。(感光容器の温度 35°C 附近、夏日太陽直射下の實驗であるからである)されど反應容器を冷水(25°C—30°C)で冷すときは數秒で感光する。この現象を明かにせんがために著者は次の如き實驗を行つた。

感光管は内徑 0.7 厘の U 型硝子管でその豫めよく洗滌しよく乾燥

(石井新次郎) 鹽化第一銅及び臭化第一銅の光化學反應に関する研究 (67)

したものゝ鹽化第一銅の大なる結晶の數片を入れて置く。アルカリ性過マンガン酸カリ、苛性ソーダ、硫酸鹽化カルシウム等を通過して不純物を除き且つ完全に乾燥した水素を恒温槽(t_1)中なる任意濃度の硫酸溶液を通過せしめて一定の水蒸氣壓を得しめ、或溫度(t_2)に保ちたる感光管の中に通じ水銀を通つて空氣中に排出せしめる。氣流の速度は一秒に一泡の程度である。溫度(t_1)を得せしむるために恒温槽には水道水を流入流出せしめた。而して溫度(t_2)は氷水、食鹽等によつて得た。その結果を第三表に掲げる。

第二表 鹽化第一銅ノ感光ニ必要ナル濕度試験

番號	實驗日	硫酸濃度 %	溫度 (t_1)	水蒸氣壓 (P_1)	反 應 管			感 光 狀 態
					溫度 (t_2)	左ノ溫度ニ於ケル飽和水蒸氣壓 (P_2)	溫度	
(1)	8月6日	84.5	32°C	0.245	0°C	4.58	53.5	感光しない。
(2)	8月6日	61.5	"	4.56	0°C	4.58	99.9	感光しない。
(3)	8月8日	57.6	"	7.93	7°C 4°C	7.51 6.10	100	感光する。
(4)	8月7日	52.1	"	12.0	7°C	7.51	100	感光する。
(5)	8月5日	43.7	30°C	15.6	7°C	7.51	100	感光する。
(6)	8月8日	0	32°C	31.8	32°C	31.8	100	感光する。

第二表から見ると(1)及び(2)は全然感光せず。(3)及び(6)は感光の着色甚だ弱く且結晶片の尖端のみ感光し數十分を経ても他部に及ばない。併し(4)及び(5)に於いては數十分後には尖端の着色から漸次結晶面の着色へ進行する。即ち鹽化第一銅の感光に際しては溫度 100 を保ちつつ $P_1 - P_2 = d$ なる水蒸氣壓差が凝縮して水となることを必要條件とし、且 d が小なれば小なる程感光作用緩徐である。

(68) (石井新次郎) 鹽化第一銅及び臭化第一銅の光化學反應に關する研究

(二) 亞硫酸瓦斯の微量を含む水素氣流中に於て(8月8日)

第二表(6)の實驗に於て恒溫槽に浸した洗滌壺中の水の代りに微量の亞硫酸瓦斯を含む水を用ひて同様の實驗を行へば、比較的甚だ速かに青色を呈する。即ち溫度 100 に於ての光化學反應は、亞硫酸瓦斯の存在によつて促進せられるのである。

(三) 鹽素を含む水素氣流中(7月10日)

鹽素氣流又は微量の鹽素を含む水素氣流中(水蒸氣は瓦斯最後の洗滌壺中に於ての 10-20% KOH 溶液より來り、鹽素は KOH 溶液を通つた水素に添加する)に於て鹽化第一銅又は臭化第一銅は著しく感受性を失ひ、鹽素含量の多少により感光容器を氷水で冷却するも全然感光しないか、或は著しく感光性を減殺せられる。

(四) 鹽化水素を含む水素氣流中(7月11日)

(三)と同様の實驗を鹽化水素を含む水素氣流中に行ふときは(三)の場合に類似の現象がある。

第五章 感光生成物竝に感光反應の可逆性に就て

純白な鹽化第一銅結晶を第六章實驗一(後章)の様な條件で直射日光に曝露すると、數分で銅光澤を有する紫黑色結晶となる。この銅光澤を有する物質即ち銅は、強い夏の日の日光で鹽化第一銅結晶のどの位の深さまで生成せられるであらうか。金屬に於いて光の吸收・反射に關する P. Drude⁴⁾等の觀念に従ひ、而して鹽化第一銅は直射日光の強さの $\frac{1}{100}$ まで感光すると假定し、鹽化第一銅を長時間日光に直射して生すべき銅層を計算すれば、80 μ 内外即ち膠質粒子の半径の範圍内に止るのである。

4) T. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry.

(石井新次郎) 鹽化第一銅及び臭化第一銅の光化學反應に関する研究 (69)

[實驗一] 感光生成物の一つが銅なることに就て

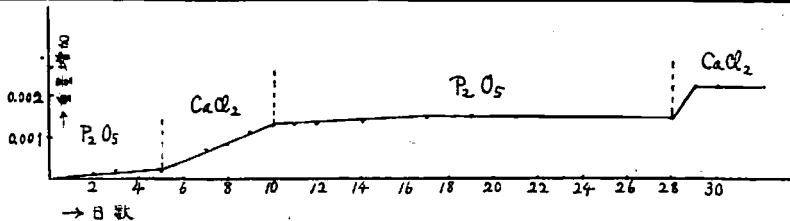
鹽化第一銅結晶をとつて稀薄な醋酸溶液内で4時間(6月29日午前8時—12時)直射日光に曝し時々反轉して結晶全部が一様に銅光澤を呈する様になつたとき、これを濾紙上に集め、蒸留水で洗ひ次に酒精、エーテルで各々數回洗滌したものは紫黑色銅光澤の結晶片である。これを時計皿に集めて重量を測り乾燥器内に貯へ日々着色の變化並に重量の變化を見たのである。第三表はその結果である。

第三表

感光して生じた銅の乾燥器内に於ける試験

6月29日試料0.2266g

日附	乾燥剤	重量増加 累 計	着色變化	日附	乾燥剤	重量増加 累 計	着色變化
7月1日	P_2O_5	0,0031	無	7月10日	P_2O_5	0,0013	"
7月2日	"	0,0002	"	7月12日	"	0,0014	"
7月4日	"	0,0002	"	7月15日	"	0,0015	"
7月5日	$CaCl_2$	0,0007	表面特に周囲の 皿と接する部分 白色となる	7月17日	"	0,0015	"
7月6日	"	0,0008	白色増加	7月19日	"	"	"
7月7日	"	0,0011	"	7月26日	"	"	"
7月8日	"	0,0013	"	7月27日	$CaCl_2$	0,0022	全白となる
7月9日	P_2O_5	0,0013	前日程度	7月28日	"	"	"



表中例へば7月9日 P_2O_5 とは、7月8日に $CaCl_2$ を入れた乾燥器内

(70) (石井新次郎) 鹽化第一銅及び臭化第一銅の光化學反應に關する研究

から取り出した感光生成物の重量を秤り、直ちに P_2O_5 を入れた乾燥器に貯へることを意味するのである。この實驗で感光した鹽化第一銅(即ち銅)は P_2O_5 の様な強烈な乾燥剤の許では殆ど重量の變化なく、従つて銅光澤の變化はないが $CaCl_2$ の様な乾燥剤の許では著しい重量の増加があり、従つて著色變化(銅光澤→白色)の甚だしいことが認められる。重量増加の原因は空氣中の酸素であつて、而して酸素の添加は乾燥完全なれば絶無で湿度の増加と共に促進せられる。

[實驗二] 湿度増減による可逆變化

乾いた容器に鹽化第一銅結晶を入れアルカリ性過マンガン酸カリ溶液並びに約 10% の苛性ソーダ溶液で洗滌した水素氣流中に置き冷水で冷しながら露點温度で日光に直射すると數分で明かに感光する(青色着色)。次に容器を溫湯で暖め湿度を露點から遠ざけると、この著色は直ちに消失する。即ち鹽化第一銅の感光變化は湿度 100 で可逆的になると共に感光生成物の終局の物は、結晶表面を離れないもの即ち氣體でないことを立證する。

然し感光反應の初期に於て氣體を生ずるかどうかは別種の問題である。

若し又當實驗で感光生成物をそのまゝ時計皿に集め P_2O_5 を入れた乾燥器内に保つか或は真空乾燥器内に保つときは(實驗三)に示す場合と比較して著しく速かに白色に戻る(30分—1時間)。

[實驗三] 暗處に於ての逆變化

(實驗二)の様にして感光した鹽化第一銅を容器に入つたまゝ、且つ水素雰囲気のまま暗處に放置すると徐々に褪色の傾向はあるが二晝夜の後尙明かに感光着色の残るを認める。暗處に於て感光生成物の逆反應は極めて徐々たるものである。

第六章 種々の水溶液内で

水溶液の下で銅第一鹽類結晶の光化學反應の進行程度は、光の強さ、曝露時間、空氣中の酸素、水溶液の種類、濃度及び溫度に關係する。そして感光の進行程度は該結晶の着色變化で目測することが出来る。進行の程度の微少なものは淡青色で感光程度の進行と共に青色、濃青色、濃紫色遂に銅光澤を呈する様になる。これ等の着色變化は感光の結果生じた銅層の厚薄によるもので而して既に推論した様に銅層は遂に 80μ 内外まで到達すると思はれる。

著者は光の強さとしては前述した様に直射太陽光線を取り曝露時間の長さを知ることの必要な場合にはこれを明記し、恒溫槽内で當該水溶液の種類竝に濃度が如何に感光反應の進行程度に影響あるかの實驗を行つた。空氣中の酸素の影響は實驗時間即ち數分の短時間では考慮の必要がない。

以下の實驗中(實驗二)の鹽酸の場合には容量 10 c.c. の試験管を用ひ水素雰囲気で實驗を行つた。他の場合には常に容量 10 c.c. の試験管に結晶を入れ當該溶液の數立方糎を注加して恒溫槽内で直射日光に曝露した。曝露後數分を経て尙感光しない場合には更に曝露時間を延長しても感光しない。

[實驗一] 水及び種々の稀釋酸内で(感光度を促進する場合)

鹽化第一銅の水に於ての溶解度は 19.3° — 21.7°C の間に於て 0.000629⁵⁾ モル(一立につき)で臭化第一銅のそれは 18°C — 20°C の間に於て 0.0002501⁶⁾ モル(一立につき)である。即ち共に水には甚だ不溶解性物質である。

鹽化第一銅及び臭化第一銅は水によつて幾分加水分解を受けて更

5) G. Bodländer, Zeit. phys. Chem., 27, 58 (1898)

6) G. Bodländer, Zeit. phys. Chem., 27, 61 (1898)

(72) (石井新次郎) 鹽化第一銅及び臭化第一銅の光化學反應に關する研究

に尙不溶性なる黃色物質 $\text{Cu}(\text{OH})$ となる。故にこれ等の結晶を水中に投ずると結晶は直ちに $\text{Cu}(\text{OH})$ を以つて蔽はれる。この様な状態で直射日光に曝露するも逐次紫黑色になる。(一分以上)

然し鹽化第一銅及び臭化第一銅の加水分解を防ぎ得る程度の無機酸有機酸(但し Cl' を有しない)の添加は白色から青色、青黑色、銅光澤への感光變化を更に著しく促進し1分以内に銅光澤を呈する様になる。第四表はこれ等の試験である。

第 四 表

感光物質の稀薄酸溶媒内に於ける感光度試験 (7月21日)

酸ノ種類	濃度(N)	鹽 化 第 一 銅		臭 化 第 一 銅	
		淡青色に感光するまでの時間(秒)	1 分後の感光順位	淡青色に感光するまでの時間(秒)	1 分後の感光順位
SO_2	飽和	3—6	1	1—3	1
H_2SO_4	0.1	3—6	1	1—3	1
HNO_3	0.1	3—6	1	1—3	1
CH_3COOH	0.1	3—6	1	1—3	1
HCl	0.1	4—7	2	1—3	2
Cl_2	飽和	4—6	2	感光しない	感光しない

第四表で一分間直射日光に曝露し第一位に位する着色は濃青色又は濃紫色で所々の結晶は銅光澤を呈し第二位に位する着色は前者より淡く銅光澤を呈するに至らない。鹽化第一銅と臭化第一銅とが淡青色に感光するまでの時間に著しい相違のあるのは注意すべきことである。

〔實驗二〕 Cl' , Br' , Cu' のいずれか一つ又は二つを有する水溶液

(石井新次郎) 鹽化第一銅及び臭化第一銅の光化學反應に関する研究 (73)

(感光度を減殺する場合)

Cl' 又は Br' を有する種々の水溶液は悉く鹽化第一銅及び臭化第一銅の感光度を減殺し Cl' 又は Br' の他に Cu^{++} を含有するときは更に一層感光度を減殺する。そしてこれ等イオンを含有する水溶液の濃度が或一定度に達すると鹽化第一銅又は臭化第一銅をして全くその感光性を失はしめる。この臨界濃度を著者は當該光の強さ、當該溫度、當該感光物質に於て當該溶液の感光臨界濃度と名づけた。

感光臨界濃度の決定は次の様である。數本の試験管(容量 10 c.c.) に或異なる濃度の溶液數立方種を入れ直射日光に曝露しつゝある恒温槽に浸して10分内外の後感光させ様とする結晶を入れて感光試験を幾度か繰返し結晶と溶液と接する部分即ち結晶の表面が淡青色を呈する濃度と白色のまゝ残る濃度との中間を感光臨界濃度と定める。感光のための曝露時間は數分で充分である。第五表は臨界濃度の實驗である。

第 五 表

Cl' , Br' , Cu^{++} のいずれか一つ又は二つを有する
水溶液内での感光試験

日 附	鹽 類	溫 度	雰 圍 氣	感光臨界濃度(モル/立)	
				鹽化第一銅	臭化第一銅
7月30日	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	30°C	空 氣 中	0.43	0.05
7月30日	$2NaCl$ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	30°C	"	0.43	0.05
7月26日	HCl	32°C	水素氣流中	3.1	1.1
7月30日	NH_4Cl	30°C	空 氣 中	5.5	1.8
7月31日	NaCl	30°C	"	—	2.5

—(原 報)—

(74) (石井新次郎) 鹽化第一銅及び臭化第一銅の光化學反應に關する研究

7月31日	NaBr	30°C	"	1.3	0.3
9月15日	Br ₂	27°C	"	飽和溶液にて も感光す	0.3(飽和溶液 を1として)
9月16日	HBr	27°C	水素氣流中	0.7	0.083
8月20日	CuBr ₂	32°C	空 氣 中	0.14	0.01
7月31日	CuSO ₄ ·5H ₂ O	70°C附近	"	—	1

[實驗三] Na₂S₂O₃ 溶液内で

鹽化第一銅の Na₂S₂O₃ 溶液内に於ける感光狀況を第六表に示した。
温度は 4°C 附近(氷+水)で行つた。

第 六 表

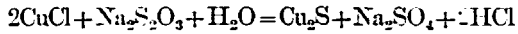
鹽化第一銅の Na₂S₂O₃ 溶液内での感光

番 號	濃 度	(I) Na ₂ S ₂ O ₃ 溶液に鹽化第一銅 結晶を入れたときの着色 (室内)	(II) 光にあて、20 分後
(1)	10%	結晶——黃色 溶液——黃色	結晶——濃綠色 溶液——綠色
(2)	5%	同 上	結晶——濃綠色 溶液——黃褐色
(3)	1%	結晶——白色のまま 溶液——無色	青黑色の結晶の上に褐黒 色の沈澱がある。溶液は 赤褐色である。
(4)	0.1%	同 上	同 上

第六表(1)(2)の(I)は室温で暗處に長時間放置してもその状態に變化はないが(3)(4)の(I)は室温で永く放置すると光に曝露しなくとも(II)の様な状態に變化する。併し氷水の中では光に曝露しないときは(I)の状態を長時間に亘つて持續し、日光に曝露するときは(II)の状態に變化するのである。

(石井新次郎) 鹽化第一銅及び臭化第一銅の光化學反應に關する研究 (75)

表中、黃色を呈させる物質は C. Wintler⁷⁾ によれば $2\text{CuCl} \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ であつて酸の存在では少しく熱するだけで



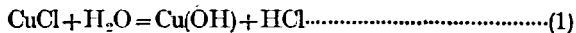
の様な反應の結果褐黑色の Cu_2S を生ずる。今(I)の状態にあるものを日光に曝露すると、鹽化第一銅の感光反應の外に Cu_2S を生成する上式の反應が成立すると思はれる。又上式の反應が $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の 1% 以下で促進せられることもわかる。(1)(2)(3)(4)を通じて結品の表面が青綠色に變ずる原因は鹽水第一銅の感光分解であらう。

第七章 反應機作の論述

上述の諸實驗で鹽化第一銅、臭化第一銅の感光にあたり液體としての水が無くてならぬことは第三章第四章で明かであり、感光結果の終局生成物は銅及び鹽化第二銅であることは第五章第六章で明かである。

併し感光に缺くべからざる水が如何なる役割を演ずるかの積極的證明は甚だ至難である。即ち水は反應の媒間としてのみの作用か、或は媒間としてのみならず一旦反應に入り込んで後放出されるものであるかの機作に關する實驗的證明は甚だ至難である。著者は茲に水が反應に入り込むか否かの初期光化學反應に關しては論及せず、終局的生成物に關して數量的取扱をなさうと思ふ。

G. Boaländer⁸⁾ によると鹽化第一銅、臭化第一銅は水中で次の二反應が成立する。



7) C. Winkler, Jour. Prakt. Chem., 1 88, 428 (1863)

8) G. Boaländer, Zeitf. anorg. Chem., 31, 4, 459 (1902)

(76) (石井新次郎) 鹽化第一銅及び臭化第一銅の光化學反應に関する研究



反應(2)及び(2')に於ける平衡恒數を夫々 K_{Cl} , K_{Br} とすると、氏によれば

$$K_{\text{Cl}} = \frac{(\text{Cu}')^2}{(\text{Cu}'')} = 6.4 \times 10^{-5} \dots\dots\dots (3)$$

$$K_{\text{Br}} = \frac{(\text{Cu}')^2}{(\text{Cu}'')} = 4.9 \times 10^{-3} \dots\dots\dots (3')$$

次に溶解積に就て鹽化第一銅のを L_{Cl} , 臭化第一銅のを L_{Br} とすると、氏によれば

$$L_{\text{Cl}} = (\text{Cu}')(\text{Cl}') = 1.2 \times 10^{-6} \dots\dots\dots (4)$$

$$L_{\text{Br}} = (\text{Cu}')(\text{Br}') = 4.15 \times 10^{-8} \dots\dots\dots (4')$$

(3)に(4)を代入すれば、

$$K_{\text{Cl}} = \frac{1.44 \times 10^{-12}}{(\text{Cu}'')(\text{Cl}')^2}$$

$$K_{\text{Br}} = \frac{1.72 \times 10^{-15}}{(\text{Cu}'')(\text{Br}')^2}$$

従つて

$$(\text{Cu}'')(\text{Cl}')^2 = 2.25 \times 10^{-8} \dots\dots\dots (5)$$

$$(\text{Cu}'')(\text{Br}')^2 = 3.5 \times 10^{-13} \dots\dots\dots (5')$$

著者は今鹽化第一銅又は臭化第一銅の溶解積が光によりて變化なきものと假定し、直射日光が方程式(2)或は(2')の左より右への反應を大いに増進せしめるものとして(即ち(5)或は(5')の恒數を増加するものとして論を進めやうと思ふ。その増加した恒數を R_{Cl} , R_{Br} とする。茲にこの恒數は光の強さに關する函數にして光の強さ大なれば大なるほどここの恒數 R_{Cl} , R_{Br} も大となる。

$$(\text{Cu}'')(\text{Cl}')^2 = R_{\text{Cl}} \dots\dots\dots (6)$$



(I). 若し鹽化第一銅又は臭化第一銅の感光以前に外部から、これと接する溶液内に Cl' 又は Br' を添加すれば、感光後の Cl' 又は Br' の濃度の二乗に反比して Cu^{+} を減少し随つて Cu^{+} を生成する感光反應の餘地は大に狭められる。遂に感光の目測ををなし得ない點に到達する。この點が夫々のイオンに就いて夫々の感光物質に於ける感光臨界濃度である。

(II). (I)と同様の理論は Cu^{+} の添加にもあてはまる。

(III). 最後に鹽化第一銅に對しては Cu^{+} と Cl' , 臭化第一銅に對しては Cu^{+} と Br' を感光以前に溶媒内に添加すれば感光の結果生ずる CuCl_2 又は CuBr_2 の餘地は益々縮小される。そして感光臨界濃度に至れば全く感光しなくなるのである。

第五表臨界濃度の實驗中鹽化第二銅又は臭化第二銅による場合は上述(III)の場合である。硫酸銅の場合は (II) に屬するけれどもこの場合に於て鹽化第一銅に關しては臨界濃度への傾向さへも目測し得なかつたから未だ研究の餘地がある。第五表に於いて其他は(I)の場合に屬する。

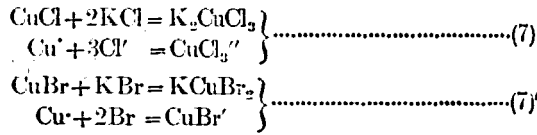
又第三表で Cl' を有する酸は感光度を大に減じ、 Cl' を有しない酸は本章(I)式反應を阻止し、 HCl を生じない様にするから感光度を大に増す。 Br' を有する酸に就ても同様である。

今第五表臨界濃度に於ける狀況を數量化せんとする。而して鹽化第一銅に Br' を有する水溶液を加ふる場合並に臭化第一銅に Cl' を有する水溶液を加へる場合は甚だ複雑であるから述べないことにする。

G. Bodländerによると比較的濃い鹽化加里溶液内に於いての鹽化第

(78) (石井新次郎) 鹽化第一銅及び臭化第一銅の光化學反應に関する研究

一銅及び臭化加里溶液内に於ての臭化第一銅は次の様な反應をなして溶解する。



(7)に於ての平衡恒数を K_{Cl} , (7')に於ての平衡恒数を K_{Br} とすると

$$K_{\text{Cl}} = \frac{(\text{Cu})_i (\text{Cl}')^3}{(\text{CuCl}_3'')}$$

$$K_{\text{Br}} = \frac{(\text{Cu})_i (\text{Br}')^2}{(\text{CuBr}_2')}$$

今(4)を代入して近似的に計算に便宜な様に整理すると

$$K_{\text{Cl}} = 1.2 \times 10^{-6} \frac{[(\text{KCl})\alpha_{\text{KCl}} - 2(\text{Cu})]^2}{(\text{Cu})} \dots\dots\dots (8)$$

$$K_{\text{Br}} = 4.15 \times 10^{-8} \frac{[\text{KBr} \alpha_{\text{KBr}} - (\text{Cu})]}{(\text{Cu})} \dots\dots\dots (8')$$

茲に (Cu) を以て CuCl_3'' 或は CuBr_2' の代りに記したのは溶解してゐる鹽化第一銅の全部が CuCl_3'' 或は CuBr_2' として存在するものと假定したことによる。 α_{KCl} , α_{KBr} は該濃度に於ての電離度である。

G. Bodländer は鹽化加里が 2 モル溶液のとき 1 立中の銅は 0.384 と實驗し、臭化加里 0.1 モル溶液のとき 1 立中の銅は 0.0058 と實驗した。今

$$\alpha_{\text{KCl}} = 0.7$$

$$\alpha_{\text{KBr}} = 0.8$$

を使用すると

$$K_{\text{Cl}} = 1.3 \times 10^{-6} \dots\dots\dots (8)$$

$$K_{\text{Br}} = 5.3 \times 10^{-7} \dots\dots\dots (8')$$

この恒数を Cl' 又は Br' を有する總ての溶液に擴張して逆に錯鹽と

(石井新次郎) 鹽化第一銅及び臭化第一銅の光化學反應に関する研究 (79)

して入り込んだ銅(従つて鹽化第一銅又は臭化第一銅)の計算に資せんとする。

この様な推理のもとに鹽化第一銅に於ける鹽化第二銅溶液の感光臨界濃度及び臭化第一銅に於ける臭化第二銅溶液の感光臨界濃度から R_{Cl} , Γ_{Br} を近似的に計算すれば次の様である。

第七表 $CuCl$ の場合

	温度	感光臨 界濃度 (M)	α	$CuCl_2'' = x$	(Cl')	(Cu'')	(Cu')	$R_{Cl} = (Cu'')(Cl')^2$
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	30°C	0.43	0.52	0.07	0.32	0.16	3.8×10^{-6}	1.6×10^{-2}

$$\text{但し } (Cl') = 2M\alpha - 2x, (Cu'') = M\alpha \quad Cu' = \frac{1.2 \times 10^{-6}}{(Cl')}$$

第八表 $ClBr$ の場合

	温度	感光臨 界濃度 (M)	α	$CuBr_2' = x$	(Br')	(Cu'')	(Cu')	$R_{Br} = (Cu'')(Br')^2$
$CuBr_2$	32°C	0.01	0.80	無視	1.6×10^{-2}	0.80×10^{-2}	2.6×10^{-6}	2.0×10^{-6}

$$\text{但し } (Br') = 2M\alpha \quad (Cu'') = M\alpha \quad (Cu') = \frac{4.15 \times 10^{-8}}{(Br')}$$

第七表から鹽化第一銅に於ける特定の強さを持つ日光直射の効果は $(Cu'')(Cl')^2 = 2.25 \times 10^{-8}$ から 1.6×10^{-2} まで高めることを知り、第八表からは、臭化第一銅について $(Cu'')(Br')^2 = 3.5 \times 10^{-13}$ から 2.0×10^{-6} まで高めることを知るのである。今夫々に就ての比を求めると、

$$\frac{1.6 \times 10^{-2}}{2.25 \times 10^{-8}} = 7.1 \times 10^5 \dots\dots\dots (9)$$

$$\frac{2.0 \times 10^{-6}}{3.5 \times 10^{-13}} = 5.7 \times 10^6 \dots\dots\dots (9)'$$

(80) (石井新次郎) 鹽化第一銅及び臭化第一銅の光化學反應に関する研究

(9)は(9)より遙かに大である。臭化第一銅が鹽化第一銅よりも感光の速かなのは、こゝに原因すると思はれる。

次に Cu^{++} を持たずに Cl^- 又は Br^- のみを有する溶液の感光臨界濃度に於ける状況を第九表第十表に數量化して示さう。但しこの種の臨界濃度では目測の上で感光せずと決定したのであるから $(\text{Cu}^{++})(\text{Cl}^-)^2$ 又は $(\text{Cu}^{++})(\text{Br}^-)^2$ は夫々 2.25×10^{-8} , 3.5×10^{-13} を使用すべきものとして計算した。

第九表 CuCl に就て

	温度	感光臨 界濃度 (M)	α	$x = \text{CuCl}_2''$	(Cl^-)	(Cu^{++})	(Cu^+)	$(\text{Cu}^{++})(\text{Cl}^-)^2$
HCl	32	3.1	0.58	0.52	0.76	3.9×10^{-8}	1.6×10^{-6}	2.25×10^{-8}
NH_4Cl	30	5.5	0.40	0.68	0.84	3.2×10^{-8}	1.4×10^{-6}	2.25×10^{-8}

$$\text{但し } (\text{Cl}^-) = M\alpha - 2x \quad (\text{Cu}^{++}) = \frac{2.25 \times 10^{-8}}{(\text{Cl}^-)^2}$$

$$(\text{Cu}^+) = \frac{1.2 \times 10^{-6}}{(\text{Cl}^-)}$$

第十表 CuBr に就て

	温度	感光臨 界濃度 (M)	α	$x = \text{CuBr}_2'$	(Br^-)	(Cu^{++})	(Cu^+)	$(\text{Cu}^{++})(\text{Br}^-)^2$
NaBr	32°C	0.3	0.80	0.017	0.22	7.1×10^{-12}	1.9×10^{-7}	3.5×10^{-13}
HBr	27°C	0.09	0.93	無視	0.083	5.1×10^{-12}	5.0×10^{-7}	3.5×10^{-13}

IV 光による銅膠質生成について

ゼラチン 1% 内外の水溶液を 60—80°C に保ちながら鹽化第一銅又は臭化第一銅の結晶を投入して攪拌すると黄色を呈する $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の懸濁液を得られる。今薄い硫酸(例へば $\frac{1}{200}\text{N}$) 又は醋酸溶液を入れた試験管を日光の直射に置き乍ら上記黄色懸濁液を定量用濾紙による濾

過液を徐々に滴下すると反射光線では赤色、透過光では青紫色の膠質を得られる。保存期限は種々の條件に支配され少きは3日、永きは14日更に3ヶ月を経た今日尙安定な膠質を得た。沈降した銅は黒色である。

摘 要

(1) 鹽化第一銅及び臭化第一銅は硫酸、ベンゼン、エーテル、醋酸等の媒間内では感光作用なく、種々の純度のアルコール媒間内に於いての實驗により感光に必要な水量は臭化第一銅に於て鹽化第一銅に於てよりも大なるを認めた。

(2) 鹽化第一銅、臭化第一銅の感光には液體としての水を必要とすることを種々の濕度内に於ての感光試験によつて確めた。

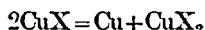
(3) 鹽化第一銅の感光によつて生じた銅以外のものを洗滌し、銅のみを結晶表面に残し五酸化磷の乾燥器内に置くときは着色に變化なく、重量に變化がない。

(4) 水素氣相内の感光試験によれば、亞硫酸瓦斯は感光を促進し、鹽化水素、鹽素等はその微量の存在でも感光を大に阻害する。

(5) 水素雰圍氣内で感光した結晶は水分の喪失により速かにもとの白色結晶に戻る。即ち感光變化は濕度100のところで可逆的である。

(6) (Cl) 或は (Br) を含まない稀薄酸溶液内に於ての鹽化第一銅及び臭化第一銅結晶は純水内に於てのそれよりも直射日光に對し感光速かである。そして感光着色を認め得るに至るまでの時間は鹽化第一銅については3—6秒で、臭化第一銅については1—3秒である。

(7) 感光臨界濃度の試験により感光反應の終局は次式であらはれる。



(82) (石井新次郎) 鹽化第一銅及び臭化第一銅の光化學反應に関する研究

質量作用の定律によつて近似的に、夫々の鹽類についての感光臨界濃度に於ての状況を數量化した。

(8) 鹽化第一銅の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液内に於ての感光状況を記述した。

(9) 銅膠質を光で得る方法を記述した。

10月6日

大阪工業試験所外人膠質化學研究室