

Becquerel 効果に就て

高 木 幹 雄

Becquerel 効果に関しては既に數回本誌に 原報¹⁾として或は紹介²⁾として載せられて居るから私は主としてそれ以後に發表された研究の概要を紹介しようと思ふが多小重複する所があると思ふから豫め御斷りしておく。

Chr. Winther³⁾ は Becquerel 効果を次の二種類に大別した。

第一種は表面効果 (Oberflächeneffekt) で電池の電極成は電極の極く近邊が感光部分である場合で

第二種は容積効果 (Volumeffekt) で電池の電解質が感光部分である場合でこの時は電極に光を當てる必要はない。

併しながらこの二つの効果が同時に現はれる場合も勿論ある。⁴⁾容積効果の紹介は次の機会に譲つて此處では主として表面効果につき紹介しようと思ふ。

I. Becquerel 電極

純粹の金屬はその鹽類溶液中に浸された時には感光性を持たないと云ふ事は多くの實驗者が一致して認めて居る所である。 $\text{Cu}/\text{CuSO}_4\text{aq}$ に光を當ても何ら電位變化は起らない。即ち

金屬 $\rightleftharpoons$ 金屬イオン

なる平衡は光の影響を受けない。この事はその金屬溶液が著しく感光性である場合にも成立つ。⁵⁾即ち硫酸銅溶液は白金を極とした場合には著しい感光性を示すが銅を極とした場合には何ら効果を示さないものである。

普通 Becquerel-電極として用ひられる物は表面効果の場合には二成分 (binär)

(170)

Becquerel 効果に就て (高木幹雄)

の heteropolar の化合物で酸化物、硫化物、ハロゲン化物であり次の如きものがよく知られてゐる。

金の或る化合物, AgCl , AgBr , AgJ , Ag_2S , CuO , Cu_2O , CuCl , CuBr , CuJ , CuS , SnO , SnS , ZnO .

此等は金属電極の上に化学的に或は電解的に作られる。但し ZnO は Zn を燃して出来た Zn を白金片の上に沈着させて作られてゐる。

此等の物質は次の如く Becquerel 効果に重大な関係があると思はれる性質を持つてゐる。

- 1) Becquerel-電極として用ひられる時は表面は不規則な粉末状をなすか或は不完全な薄片から出来てゐる。従て表面が非常に大で液に溶解してゐる物質を吸着する力が大きい。
- 2) AgCl , AgBr , AgJ , Ag_2S , CuO , Cu_2O , CuCl , CuJ , SnS , ZnO は光電子を出す性質を持つ。
- 3) AgCl , AgBr , AgJ , Ag_2S , Cu_2O , CuJ は光により電気伝導度を増す。

II. Chr. Winther の物理説³⁾

Becquerel 効果の機構に関しては既に本誌に紹介せられた如く光電効果に立脚する物理説と純然たる光化学反応に立脚する化学説とがあるが、I に記載されてゐる様な極物質に於てはその光化学的感度が互に大變異つてゐるのに Becquerel 効果は一般に同一程度のものである事と CuO や ZnO に於てはそれに電流が通つてゐる時に光を當てると化学變化を受けるが單に光を當てただけでは化学變化を受けないと云ふ事等から Winther は Becquerel 効果は化学變化によるものではなく物理的のものでイオン化 (Ionisierung) と吸着の推移 (Adsorptionsverschiebung) によるものであると考へた。そして Becquerel 電極に於て屢々見られる所の化学變化は副現象と見做すべきであるとした。

是くの如く Becquerel 効果の化学説が確かなものでないやうに思はれると

Goldmann の光電説を回顧する事が必要である。話の順序として Goldmann の考へ方を簡単に述べよう。Goldmann と Brodsky は Becquerel 効果は光を当てた金属面から電子が遊離すると云ふ所謂 Hallwachs 効果と同様なものであると豫想して次の如き研究方針を採つた。上記の如く電子の遊離によるものならば光を当てた時の影響の大きさは暗電極(暗中に置かれた電極)と液との間の電位差即ち暗電位によつて異なる筈である。そこで電極に外から電動力を、従て電流 i (分極電流) を供給して暗電位を任意の或る一定値 V にして光を当てた。この時生じた新しい電位 $V + \Delta V$ を元の電位 V に戻すのに $i + \Delta i$ なる電流を要したとしよう。この Δi を光電流 (Photostrom) と呼ぶ。此 Δi は光に曝されてゐる電極の積電速度 (Aufladungsgeschwindigkeit) を表はしてゐる。Goldmann 等は $\Delta i - V$ 曲線 (Lichtelektrische Charakteristik 光電特性曲線) [第一圖] 及びこの曲線と V 軸との交點によつて與へられる電位、即ち $\Delta i = 0$ なる如き電位 (Lichtelektrisches Potential 光電電位) を以て効果を定量的に測定した。

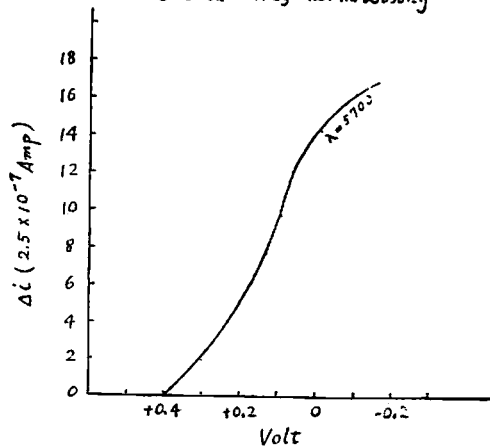
この光電説に對して曾て Dijk は次の如く反對した。若し光電説が正しいものとする、電子が光により電極表面から飛び出すのを防ぐのに丁度充分なる電位差 V_{max} は Hallwachs 効果に於けるが如く

$$eV_{max} = h\nu - P$$

なる方程式に従はねばならぬ。ここに P は電子が表面から出るに要する仕事である。これによれば V_{max} は波長によつて大いに異つ

第一圖

Photoelektrische Charakteristik
CuO in KNO_3 -norm. Lösung



(172)

Becquerel 効果に就て (高木幹雄)

た値を取るべきである。しかるに $830\mu\mu$ と $445\mu\mu$ の波(この差は約 1.3 Volt に相当する)に對して一定の値を取つた。そこで Dijk は光電説は誤であつて化學説を採るべきであると唱へた。

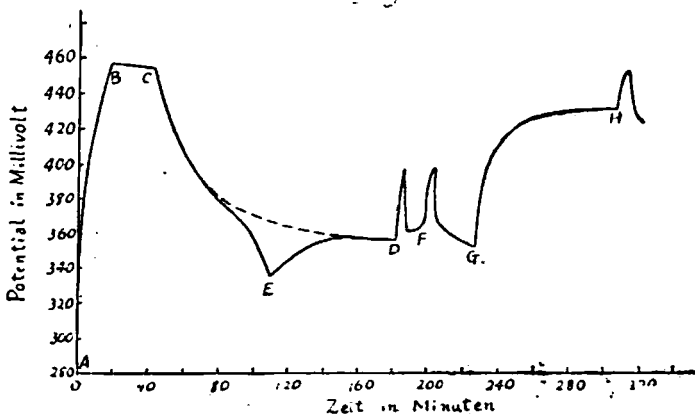
併しながら Winther によれば Becquerel 効果は光に曝されてゐる極とその極に吸着されてゐるイオン或は瓦斯との相互作用によつて起るものである。そして外部から與へてゐる所の分極電流は此等のイオン或は瓦斯を逐拂ふか或はその作用を無くする働きをする。そして V_{max} に於ては電極の作用力を無くするに丁度充分な分極電流が流れるものであり此の時には光電作用は何ら効果を示し得ず従て V_{max} は波長に無關係でなければならぬ。かく考ふれば光電説に對する Dijk の反對論は力強きものでない事になる。併しこの Winther の考へに對し Lifschitz¹¹⁾ は賛成して居ない。

III. 酸化銅電極に對する Becquerel 効果

1) 酸素電極としての酸化銅電極。

酸化銅が酸素電極或は水素電極として作用する事は既に知られてゐるがそれに關

第 二 圖



—(紹介)—

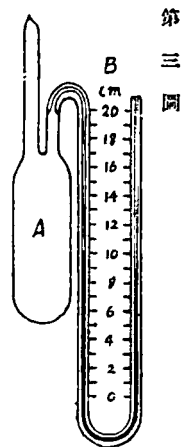
して Winther⁹⁾ の行つた實驗を紹介しよう。Winther は酸化銅電極を 0.001 norm. KCl 溶液に浸しそれに酸素、窒素、(不純)、空氣を順次に通じてその電位に對する影響を調べてみて第二圖の如き結果を得た。電極が圖に於ける A なる暗電位を取つた時に酸素を通じると電位は昇つて B に達した。B で酸素を通じのを止めると電位は次第に下つて C に達した。C に於て窒素(約 1.7% の酸素を含む)を通じると電位は D まで下つた。途中の E は實驗中あやまつて現はれた現象で本來は點線の如くなるべきものである。D 及び F に於て光を當てゝみた、之は今の場合には重要な事ではない。G に於て空氣を通ずると電位は昇つて H に達した。H に於て又光を當てゝみて居る。B と D, B と H との電位の差は酸化銅が酸素電極として作用すると考へて計算した値と相當よく一致する。それで酸化銅電極は酸素電極であると考へねばならぬが、CuBr(銅上), CuS(銅上), Ag₂S(銀上) も同様な舉動をする、恐らく他の Becquerel 電極に就ても同様であらうと Winther は云つてゐる。

2) 酸化銅電極は酸素を消費する。

Winther は第三圖の如き装置によつて酸化銅電極が絶えず酸素を消費してゐる事を示した。即ち A に 0.1 norm の鹽化加里溶液と多數の細い銅線を焼いて作つた酸化銅を入れて置く、そして時間と共に B の水銀柱の頭が如何に動くかを見るのである。勿論他方に之と同様にしてたゞ酸化銅が入れてない装置を作りそれと比較して酸化銅以外のものによる影響を消去してゐる。その結果は第四圖に示されてゐる。かくの如く銅が酸化されると云ふ事は F. H. Constable¹⁰⁾ の得た結果とよく一致する。

Constable は銅が空氣中で酸化されて極く薄い酸化物の皮膜を作る事を證明し得たのである。

3) 間隔効果 (Abstandseffekt)



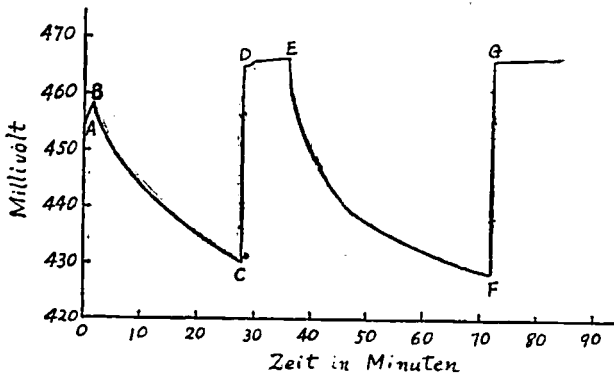
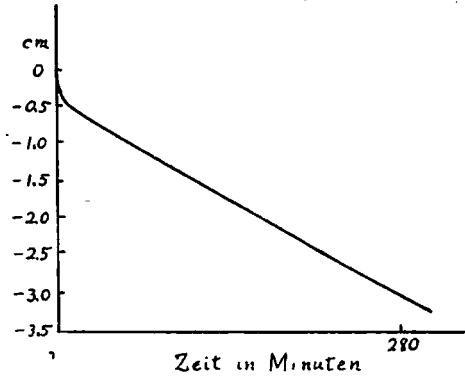
(174)

Becquerel 効果に就て (高木幹雄)

之は上記の 2) に関連した現象である。酸化銅電極の暗電位は電槽中の電極の位置によつて異なるものであつて電極が電槽の硝子壁に非常に近く置かれた時は電槽の中央に置かれた時よりも低い。この現象を詳しく研究する爲に Winther は電極と硝子壁との間隔を測微計で測り得るやうな装置を作つた。そして液としては 0.1norm の鹽化加里溶液を用ひた。

間隔を色々變へる爲に起る電位差の變化は第五圖の如くなる。間隔を 2mm. にして一夜放置すれば A にて示される電位を取り次に 0.03mm. にすると電位は一時 B

第 四 圖



第 五 圖

迄昇りそれから次第に下つて C に達する、その時再び 0.2mm. に擴げると電位は上り D に達し、その値は略々一定を保ち E に達する、E に於て再び 0.3mm. に短縮すると電位は F まで下つた。F に於て三度 0.2mm. に擴げて G なる電位を得た。この現象は 1) 2)) によつて容易に説明し得る。即ち電極が一夜放置された爲

に液に溶解してゐる酸素は一部消費され且彌散による補給は狭い所を通らねばならぬから充分でなく電極と硝子との間の液は元の濃度の酸素を保持する事が出来ぬ。次に間隔を 0.03mm. 迄短縮するとその際に液は攪拌され外から酸素を澤山含んだ液が来るために電位は一時昇るがこの薄い液層中の酸素は消費されてずつと減じ電位も下る (圖の C)。間隔を再び擴げると新しい液が電極の所へ来るそしてこの時の電位 (圖の D) はもとの電位 A より高いのは當然である。E に於て再び間隔を短縮しても電位は少しも昇らず直ちに降下が始まる事もよく理解し得る。F, G は夫々 C, D と同様である。

Dijk は白金片上に銅の層を電解的に附けてそれを空氣中で眞黒になる迄熱して完全に CuO になるまで酸化したと報告してゐるが事實上この酸化は完全でない。何となればかくして作った電極も上述の間隔効果を示すからである。銅を空氣中で熱して完全に酸化する事は非常に困難である事がわかる。かくして作った酸化銅の中には必ず銅の核が残留してゐると Winther は云つてゐる。併し Winther は酸化第一銅の共存については何も述べて居らない。

4) Becquerel 効果の原因

酸化銅電極に對する Becquerel 効果の原因として Winther⁹⁾ は次の如く説明してゐる。上述の觀察と結論から Becquerel 効果の成立の完全なる説明が得られる。即ち銅板は或る壓力の酸素を有する酸素電極であり、しかもその壓力は酸化銅に於ける酸素の壓力よりも小である。暗中に於ては銅が絶えず酸素を消費しその酸素は彌散によつて補給され遂に或る常定の状態に達する、そして酸化銅は絶縁體であるのでそのまゝでは何も起らないが光を當てると酸化銅は導體になりその結果此處に一つの酸素の濃淡電池が出来る。しかも銅と酸化銅は短絡してゐるから銅の電位は昇り酸化銅の電位は降下する。この銅の電位が上昇する事がこの場合の Becquerel 効果である。

併し Winther のこの考へに對し Lifshitz¹¹⁾ は賛成出来ないと云つてゐる。酸化銅

(176)

Becquerel 効果に就て (高木幹雄)

電極のアルカリ溶液に於ける Becquerel 効果に對する我々の考へに就ては本誌第四卷第一輯を参照せられたい。

IV. Becquerel 効果の測定尺度と測定方法

何を以て第一種及び第二種の Becquerel 効果の大きさを測定すべきかと云ふ事は重大な問題である。表面効果のみならず容積効果にも共通に用ひ得る所の尺度及び方法を得る事が望ましい。今までは次の二つの方法が用ひられた。

- 1) 光電流を以て効果の大きさを表はす。この方法に従ふと Becquerel 効果は Hallwachs 効果に於けるが如く光電特性曲線と光電電位とによつて定量的に記述される。この方法は Goldmann, Brodsky, Dijk 等により用ひられた。
- 2) 光を當てた時に生じる電位變化を開路(offene Kette)に於て測定しそれを以て効果の大きさを表はす方法であつて時間-電位曲線を取り必要な場合にはその最大の電位變化を効果の大きさとする。この方法は T. Svensson¹²⁾ や I. C. Ghosh¹³⁾ 等により用ひられた。

併し之等の方法には缺點がある。第一の方法は容積効果の測定に用ひられる場合に特によくその缺點を示すものでこの場合特性曲線の位置は電池の構造、内抵抗、外抵抗等によつて異つて來るものである。尙重大な事は Goldmann と Brodsky の採つた方法は Becquerel 効果が Hallwachs 効果の一種であり、從て電子の遊離による時のみ意味があるものと思はれる。所が光を當てた時に起る變化は電極の層或はそれに直接着いてゐる所の吸着層の變化であるかも知れないからこの方法は適切なものではない。G. Trümpler¹⁴⁾ は暗電位及び光電位は常に Volta-Effekt によつて與へられると云ふ事を指示した。それで測定される効果は如何なる場合にも暗電位と光電位に於て與へられる所の二つの Volta 電位の差から成立つてゐる。光が當つた時の初期過程が荷電(Aufladung)である場合に於てもその電氣化學的な後続過程の結果が、從て電極の電位の變化或は電動力の變化が Becquerel 効果の適當な尺度となる。扱て光化學的過程は第一段に於ては分子内の電子がその位置を變ずるか

或は分子から遊離するにある。併しながら Lifschitz によれば總ての光化學反應に於て初期のイオン化を假定する必要もなく又第一種及び第二種の Becquerel 効果の説明に光電的電子遊離を初期反應とする必要も無いやうに思はれる。併し多くの Becquerel 効果に於て初期反應が Winther³⁾が第一種の効果に於て假定した如く光電的イオン化にありと云ふ事を否定するものではない。兎に角第一種及び第二種の効果の尺度として單に光による電位の變化を、即ち電池

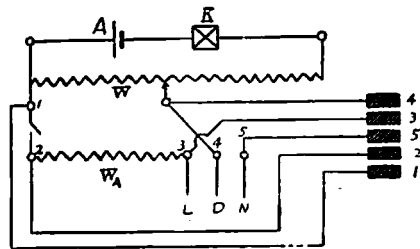
問題の電極/問題の電解質/分極せざる電極

の電動力の變化を考ふればよい。

理論上では上記の如き電池の開路に於ける電動力の變化を測れば Becquerel 効果の最も簡単な且つ缺點の無い定量的測定を得るわけであるが實際上この方法は總ての容積効果に於て實行し得ず。又表面効果に對しても不確であり且つ何時も可能であるとは限らない。何となればこの方法による時は暗電位の再現が不完全であり、測定せられた暗電位は可なり廣い範圍に於て種々の値を取り、いつも眞の暗電位（即ち電極が暗中にて何らの攪亂もなく充分長い時間の後を取る電位）と同一でない。それで開路に於ける測定は一般に單に効果の方向と大さの程度を示すために用ひ得るにすぎない。

Lifschitz¹¹⁾等によれば之よりも遙かに満足すべき結果は分極を受けてゐる電極從て閉路 (Geschlossene Kette) に於ける測定によつて得られる。この方法は既に Goldmann や Brodsky が用ひた方法と要點に於ては一致してゐる。第六圖は Lifschitz 等が用ひた装

第六圖



置の略圖である。A 蓄電池、K は轉道器、W は 650 Ohm の抵抗、W_A は 2000 Ohm から 2Megohm までの固定抵抗、L, D, N は夫々光電極、暗電極、標準電極

(178)

Bequerel 効果に就て (高木幹雄)

である。

1 と 4 から分極電圧 E_p を (但し此場合は 1 と 2 を閉いておく)

3 と 4 から極電位差を, 若し 1 と 2 を閉いた時には電動力を

3 と 5 から光電極の電位を

4 と 5 から暗電極の電位を

2 と 3 から W_A による電圧の降下, 従て全回路の電流を, 従て又必要な場合には光電流を

測定し得る。

電池:

問題の電極/電解質/分極せざる電極

例へば

 $\text{CuO}/\text{電解質}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2aq}/\text{Pb}$

或は電池:

白金/問題の電解質/ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2aq}/\text{Pb}$ の如き電池の内抵抗を W_i , 外抵抗を W_o , W_a による電圧の降下を E_a , 極電位差を K , 分極電圧を E_p とすれば

$$E_p = E_a + K \dots\dots\dots(1)$$

この時流れる電流を I , 測定すべき電池の電動力を E とすれば

$$I = \frac{E_p}{W_a + W_i} - \frac{E}{W_a + W_i} = \frac{E_a - E}{W_a + W_i} \dots\dots\dots(2)$$

然るに $I = \frac{E_a}{W_a}$ であるから (2) より

$$E = -\frac{E_a(W_a + W_i)}{W_a} + E_p = E_p - E_a \left(1 + \frac{W_i}{W_a}\right) \dots\dots\dots(3)$$

こゝで E_p 及び E_a は直接に測定し得る。又 $\frac{W_i}{W_a}$ は次の如くして求められる。 E_{i1} と E_{i2} を二つの異つた分極電圧とし K_1 , K_2 をそれに従ふ極電位差とすると

— (紹介) —

明に

$$\frac{E_{pj} - E_{pi}}{K_j - K_i} = \frac{W_a + W_i}{W_i} = 1 + \frac{W_a}{W_i}$$

之から直ちに $\frac{W_a}{W_i}$ がわかり従て (3) から電池の電動力 E がわかる。かくして光の中に於ける E と暗中に於ける E を計算してその差をとれば効果の大きさがわかる。この差を π と名付けよう。 W_a が大であるほど π の値は確になる。併し W_a に色々の値を取らして實驗しても π の値は餘り變らない事は下記の表が示す通りである。次にこの方法による測定のを掲げよう〔第一表〕。此の例は第二種の効果に關するものであるがこの方法は第一種の効果にも用ひ得る。

第 一 表

電 解 質 溶 液 : 0.01 norm. CuSO_4

光 電 極 : 白金鍍金を施さざる白金線

分極せざる電極 : $\text{Pb}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ でその電位は 21.4°C で 1norm. 甘汞電極に對して -0.4357 であつた。此光電極の温度は 15°C

E_p	e_D	Δe_D	e_L	Δe_L	$e_L - e_D$	W_a	E_{ad}	E_{aL}	E_D	E_L	π
+700	+117	60	+77	52	-40	4.10^5	+147.3	+187.3	—	—	—
+500	+57	58	+25	52	-32	4.10^5	+7.3	+39.3	—	+446.9	—
+300	-1	58	-27	52	-26	4.10^5	-134.7	-108.7	+489.7	+446.9	-42.8
+100	-59	56	-79	51.5	-20	4.10^5	-276.7	-256.7	+489.7	+446.9	-42.8
-100	-115	56	-130.5	51.5	-15.5	4.10^5	-420.7	-405.2	+487.2	+446.3	-40.9
-300	-171	56	-182	51.5	-11	4.10^5	-564.7	-553.7	+484.6	+446.3	-38.3
-500	-227	56	-234	52	-7	4.10^5	-708.7	-701.7	—	—	-41.2
-500	-402	91.5	-276	81	+26	2.10^5	-533.7	-599.7	+483.8	+443.8	-40.0
-300	-310.9	91.5	-295	82	+15.5	2.10^5	-425.2	-440.7	+484.5	+444.6	-39.9
-100	-219	92	-213	81	+6	2.10^5	-316.7	-322.7	+485.2	+442.4	-42.8
+100	-127	92	-132	81	-5	2.10^5	-208.7	-203.7	+486.2	+442.4	-43.8
+300	-35	92	-51	81	-16	2.10^5	-100.7	-84.7	—	+442.4	—
+600	+58	92	+30	81	-28	2.10^5	+6.3	+34.3	—	—	—
+700	+150	92	+111	81	-39	2.10^5	+114.3	+153.3	—	—	—

(139)

Becquerel 効果に就て (高木幹雄)

此表に於て

 E_p : 外から與へられた分極電壓 e_D と e_L : 光を當てられるべき電極の暗中に於ける電位と光の中に於ける電位 Δe_D と Δe_L : 上記の電極が分極電壓の變化により増加した電位 $e_L - e_D$: 上記の電極の光による電位の上昇 E_{ad} と E_{aL} : 暗及び光の中に於ける抵抗 W_a の兩端に於ける電位差 E_D と E_L : 測定すべき電池の暗及び光の中に於ける電動力 π : その差として得られる Becquerel-E. M. K. (ベクレル電動力)

此表に於て電壓の單位は Millivolt, 抵抗の單位は Ohm, 電位は標準甘汞電極に對して取られた。 π は分極せざる(暗の中の)電極の種類に無關係であり又用ひられた分極電壓や電池の内抵抗や外抵抗に或範圍内に於て無關係である。

文 献

- 1) 堀場, 速水 本誌第四卷第一輯 五五頁
- 2) 速水 本誌第一卷第四輯 一三四頁
- 速水 本誌第三卷第一輯 五八頁
- 3) Chr. Winther, ZS. f. phys. Chem., 131, 205 (1928).
- 4) Grumbach, Compt. rend., 177, 395 (1923).
- 5) J. Lifschitz u. S. B. Hooghoudt, ZS. f. phys. Chem., 128, 87, (1927).
- 6) Dijk, ZS. f. phys. Chem., 127, 249, (1927).
- 7) Goldmann, u. Brodsky, Ann. d. Physik, 44, 849, (1914).
- 8) Dijk, Trans. Faraday Soci. [63] 21, 3, (1925).

Bequerel 効果に就て (高木幹雄)

(181)

Dijk, ZS. f. phys. Chem., 120, 282, (1926).

9) Chr. Winther. ZS. f. phys Chem., (A), 145, 81, (1929).

10) F. H. Constable, Nature, 123, 569, (1929).

11) J. Lifschitz u. S. B. Hooghoudt, ZS. f. phys. Chem., 146, 145, (1930).

12) T. Svensson, Ark. Kemi, Mineral., Geologie 7, Nr. 19. (1919).

13) I. C. Ghosh, ZS. f. phys. Chem., (B), 3, 419, (1929).

14) G. Trümpler ZS. f. phys. Chem., 90, 385, (1915).