ラジオトレーサー法による $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{HgS}$ からの焼出し水銀の研究

中村誠佑, 竹井国雄, 水野憲一

宮崎大学工学部工業化学科

宮崎市西丸山町118番地

1969年7月14日 受理

$\text{HgI}_2 \cdot 2\text{HgS}$ (黄色)を日光に照射するとただちに黒色に変色し、暗所におくか、熱するとまたもとの黄色に戻る現象の機構については、竹井により報告されている。黒化したものが黄色に戻る機構として、焼出された Hg の熱による蒸発、および焼出された Hg が I , S と反応して HgI_2 , HgS をつくるためとしていた。しかし、 Hg の蒸発については確認していなかった。そこで、 ^{203}Hg , ^{131}I で標識した、 $\text{Hg}^*\text{I}_2 \cdot 2\text{Hg}^*\text{S}$, $\text{HgI}_2^* \cdot 2\text{HgS}$ をつくり、変色時の Hg , I 原子の挙動をしらべた。その結果、黒化すると Hg が焼出され、 I は I_2 ガスとなって結晶外へ逃げるが、黒化したものを熱すると、焼出し Hg はただちに蒸発して、結晶はただちに黄色に戻るということがわかった。室温、暗所でゆっくり黒色のものを黄色に戻すときは、 Hg は結晶表面に残るものと考えられる。

1. 緒 言

$\text{HgI}_2 \cdot 2\text{HgS}$ 黄色単結晶を日光に照射すると、ただちに黒化し、黒化したものを暗所におくか、熱する時、黄色にもどる現象の機構については、竹井により研究されすでに報告されているが、それによれば、 $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{HgS}$ (黄色)は $510\text{ m}\mu$ 以上の大きなエネルギー吸収して、結晶中のヨウ素イオン、イオウイオンに属する電子は励起状態(導電帯)にまで昇り、結晶表面の不規則点に捕獲される。一方、結晶中に生じた中性ヨウ素、イオウ原子(正孔)は熱運動により隣接陰イオン原子と位置を交換しながら結晶表面にたどりつく。もし、結晶が乾いておれば、 $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$, $\text{I} + \text{I} = \text{I}_2$ の反応によりガスとなって外界へ逃げる。もし、水分があれば、 SO_4^{--} イオン、 SO_3^{--} イオン、 I^- イオンができる。また、一方トラップに捕えられた電子は、 Hg^{++} イオンを吸いつけて中性 Hg 原子となし、中性 Hg 原子は集積して表面にコロイド状 Hg , すなわち焼出し Hg をつくる。これが黒化の原因である。黒色になったものを暗所におくか、熱するとき黄色にもどるのは、表面で Hg と I , S が反応して、 HgI_2 , HgS をつくるほかに Hg が蒸発するのではないかと考えた。しかし、さきに行なったラジオトレーサー法の実験²⁾では、黄色→黒色反応の実験を行なったが、実験時間が短く、カウント数の変色による変化も少なく、実験回数も少なく、また確実に ^{203}Hg の蒸発を認めたわけではなかった。したがって ^{203}Hg , ^{131}I で標識化した

$\text{HgI}_2 \cdot 2\text{HgS}$ (黄色)を日光で黒化させ、黄色→黒色→黄色→黒色……の変色実験をくり返していけば、変色によるカウント数の変化も大きくあらわれ、ひいては、これまでに解明された変色機構をさらに明確化できると考えてのご実験を始めた。

2. 実験方法と結果

^{203}Hg または ^{131}I で標識した HgI_2 のメタノール濃厚溶液に H_2S ガスを作用させて、 $\text{Hg}^*\text{I}_2 \cdot 2\text{Hg}^*\text{S}$ または $\text{HgI}_2^* \cdot 2\text{HgS}$ (いずれも黄色沈澱)を得た。口紙でこしたのち、口紙表面に黄色物質が付着したまま、口紙を一定の大きさに切りとり、ガラス板にはりつけて、そのカウント数 Y を測定した。つぎに、このガラス板を直射日光に30分間照射して試料を黒化させ、そのカウント数 B を測定した。つぎに黒化したものを2~3日間、暗所に放置し、室温で黄色に戻し、ふたたびそのカウント数 Y を測定した。この操作を何回もくり返した。これらの結果を、Table 1 に示す。この表より、黒化すればカウント数が増加することがわかる。このことは、 ^{203}Hg が結晶中より表面へ日光を受けて移動してきたためとみなされる。

つぎに Table 1 の Y の値が経過日数 t とともに減少しているが、室温でくり返し黄色→黒色→黄色→黒色……の変化をさせれば、毎回少しずつ ^{203}Hg が結晶表面から蒸発しているだろうから、 $\log Y$ を縦軸に、経過日数 t を横軸にとり、 $\log Y \sim t$ の直線の傾きを、未感光のまま暗室に長期間保存した黄色試料のカウン

Table 1 Change of cpm in the reaction

Day	Yellow Y(cpm)	Black B(cpm)	Standard deviation	B-Y
0	8850	8850	±30	0
7	7800	7870	28	+70
8	7670	7730	28	+60
13	7060	7170	27	+110
18	6630	6740	26	+110
20	6460	6590	"	+130
22	6280	6320	25	+40
23	6200	6280	"	+80
28	5730	5770	24	+40
30	5590	5610	"	+20
32	5420	5480	23	+60
39	4760	4810	22	+50

ト数～経過日数の直線の傾き(自然崩壊の傾き)と比較すれば, 前者の傾きのほうが大きくなるはずである。これらの結果を Fig. 1 に示す。最小自乗法により計算すると, 感光したものの傾きは -0.00658 , 未感光のそれは -0.00663 で, 誤差は $\pm 5.4 \times 10^{-5}$ であるため, 感光したほうがわずかに傾きは小さいことになり, 解釈が困難である。

Fig. 1 Change of cpm in $\text{Hg}^*\text{I}_2 \cdot 2\text{Hg}^*\text{S}$.

そこで, ^{203}Hg が蒸発するかどうかをみるため, 黒色→黄色の反応を高温で行なった。すなわち, 黒色した $\text{Hg}^*\text{I}_2 \cdot 2\text{Hg}^*\text{S}$ (その放射能は約18,000 cpm) を金属皿に入れ, セロハン紙をはりつけたガラス板でふたをして, 温浴上で加熱して黄色に戻した。このセロハン紙にはあらかじめ少量のワセリンをぬっておいた。黄色に戻したのち, セロハン紙のカウント数の有無をしらべた結果を Table 2 に示す。ブランクテストではセロハン紙には放射能を生じなかったので, 黒化した試料を加熱すれば Hg が蒸発することがわかった。

Table 2 Cpm of Hg^* vaporized when $\text{Hg}^*\text{I}_2 \cdot 2\text{Hg}^*\text{S}$ (Black) was heated

Number	Vaporized Hg^* $N(\text{cpm})$	Natural count $N_0(\text{cpm})$	$N-N_0$	Standard deviation
1	58	28	30	±2.9
2	32	27	5	±2.4

つぎに, $\text{HgI}_2^* \cdot 2\text{HgS}$ (黄色) につき, 30 分間直射日光で照射して黒化し, 黒化したものを室温で2~3日間暗所に放置して黄色に戻し, この操作を何回もくり返して, 黄色のときのカウント数 Y , 黒色のときのカウント数 B を測定した結果を Table 3 に示す。 $B-Y$ は正になったり負を示したりして, しかも標準偏差内の値を示す場合が多かった。Table 3 からは, 黄色→黒色の変化で I_2 ガスが外界へ逃げ出して, 黒色のほうが黄色より放射能が減るとは断定しにくい。そこで, ^{203}Hg の場合と同様に, $\log Y$ を縦軸に経過日数 t を横軸にとり, $\log Y \sim t$ の直線の傾きを最小自乗法により求めると, -0.03704 を得た。未感光のまま暗室に保存した $\text{HgI}_2^* \cdot 2\text{HgS}$ (黄色) の $\log Y \sim t$ 直線の傾きは, -0.03628 で誤差は 10^{-4} の位にあるので, 誤差以上に前者のほうの傾きが大きい。このことは変色反応をくり返すうちに試料からわずかずつ毎回 $^{131}\text{I}_2$ ガスが逃げていることを示す。これらの関係を Fig. 2 に示す。

Table 3 Change of cpm in the reaction $\text{HgI}_2^* \cdot 2\text{HgS}(\text{Yellow}) \xrightleftharpoons[\text{dark}]{\text{light}} \text{HgI}_2^* \cdot 2\text{HgS}(\text{Black})$

Day	Yellow Y(cpm)	Black B(cpm)	Standard Deviation	B-Y
0	4440	4400	±21	-40
2	3760	3690	19	-70
5	2870	2890	17	+20
7	2668	—	—	—
8	2420	2410	16	-10
9	2060	2050	14	-10
10	1870	—	—	—
11	1730	1710	13	-20
12	1540	1540	13	0
16	1120	1130	11	+10
18	930	970	10	+40
19	895	890	10	-5
23	630	620	8	-10
25	530	520	7	-10
26	490	490	7	0

Fig. 2 Change of cpm in $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{HgS}$.

3. 考 察

^{203}Hg をトレーサーとした試料で, $\log Y \sim t$ の直線の傾きが, 感光をくり返した試料に対する傾きのほうが, 未感光に対するそれよりも小さくあらわれたのは, 日光照射によりコロイド状 Hg が結晶表面に焼出されて, カウント数を増加させるが, 室温で暗室で2~3日後黄色に脱色するときに, 蒸発により失われる Hg 量は少なく, むしろ $\text{Hg}^* + \text{I}_2 = \text{Hg}^*\text{I}_2$, $\text{Hg}^* + \text{S} = \text{Hg}^*\text{S}$ の反応が表面で行なわれて, 不完全に脱色し(完全にもとの黄色には戻らず, 少し黒ずんだ黄色に戻るにすぎない), 結局, ^{203}Hg は表面に大部分は残るものと考えなくてはならない。 HgI_2 , HgS の存在については, 竹井¹⁾により化学分析ですでに確認されている。

竹井²⁾が以前行なったラジोटレーサー法の実験結果によると, $\text{Hg}^*\text{I}_2 \cdot 2\text{Hg}^*\text{S}$ (黄色) を水銀灯または日光で15分間照射すると, 黄色物質は黒化してカウント数が減少し, それ以上, 30分, 60分, 90分間照射しても, もはやカウント数に変化はなく一定であった。著者はこの最初の15分間でのカウント数の減少は焼出された Hg^* の熱による蒸発のための損失と考えた。しかし, この実験結果は同一試料を繰返し黄色→黒色→黄色→黒色……と変色させたものでなく, 未感光の黄色試料を初めて日光に露出したときのカウント数の変化をみたのであって, 露光後15分間でのカウント数の減少は, Hg^* の蒸発によるものと考えられる。すなわち, Hg^{++} イオンのイオン半径は S^{--} イオン, I^- イオンにくらべて小さく, 露光後結晶中を表面に拡散してくるイオンの速度は Hg^{++} イオンが他のイオンより速いであろう。したがって, 黒化した結晶表面に最初に到達するイオンは I^- イオンでなく Hg^{++} イオン

と考えてよい。これらの Hg^{++} イオンは表面で反応する S^{--} イオンや I^- イオンがないときには, 集合してコロイド状 Hg にまで中和されるが, 光のため試料表面が15分の間に温められていると蒸発する Hg もかなりあるものと考えられる。以前の実験で, 15分以上光を照射しても, もはやそれ以上カウント数の減少をみなかったのは, 黒色のため, 光が結晶内部に透過せず(あるいは透過する光量は少なく), 表面に到達する Hg はほとんどなく, このころには表面の Hg は遅れて達した S や I の原子と反応して, HgS , HgI_2 をつくり, 表面に固定化されるためであろう。結晶表面の温度上昇があったかどうかは測定していないが, 実験は8月, 直射日光(水銀灯のときは光源より約20cm距離)のもとで行なったので, 温度上昇はありうることである。

さて, これに反し, 今回の実験結果は Table 1 でみるとおり, 未感光の $\text{Hg}^*\text{I}_2 \cdot 2\text{Hg}^*\text{S}$ (黄色, そのcpmは8850) を初めて日光で30分間照射して8850cpmを得, 黄色のときのカウント数とほとんど同一であった。この黒化試料を7日間暗室に放置後(そのカウント数は7800cpm), ふたたび日光で30分間照射すると7870cpmとなり, 黒化によりカウント数の増加を示している。それ以後も黒化のたびにカウント数は増加している。これらの理由として考えられるのは, 最初の未感光黄色試料を初めて黒化したときには, 焼出された Hg によりカウント数は一時的に増加しても, そのうち熱により蒸発する Hg の量は少なく, そのため, 黒化後のカウント数が8850cpmと未感光黄色試料のそれと変わらなかったであろう。この測定は11月に行なったため, 日光による試料表面の温度上昇度は少なく, したがって, 蒸発して失われる Hg の量も少なかったものと考えてよい。2回目以後の黒化のたびに, そのときの黄色のものよりカウント数が増加するのは, 焼出された Hg が表面に大部分とどまるためであろう。

4. ま と め

以上の実験よりつぎのことが確認された。

- 1) 黒化すると, Hg が結晶表面に焼出される。
- 2) 黒化するとき, I は I_2 ガスとなって外界に出ていく。
- 3) 黒化したものを室温で暗所に放置して2~3日かけてゆっくり脱色させて黄色に戻すときには, Hg はそれほど蒸発せず, むしろ, Hg は I や S と反応して, HgI_2 , HgS となって Hg が失われて

- いき、そのため黄色に戻る。しかし、 HgS (黒色)が生成されるので、完全に黄色には戻らない。
- 4) 黒化したものを高温で黄色に戻すときは、大部分の Hg は蒸発により失われ、そのため黄色に戻るのである。

和44年7月12日)にて発表した。

文 献

- 1) 竹井国雄: 日化, **77**, 965—68 (1956)
- 2) K. Takei: *Photographic Sensitivity*, **2**, 93—4 (1957)

本研究結果は第6回化学関連支部合同九州大会(昭

Abstract

Printed-out Mercury in $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{HgS}$ by Radio-tracer Technique

Seisuke NAKAMURA, Kunio TAKEI and Kenichi MIZUNO

Department of Engineering Chemistry, Faculty of Engineering,
Miyazaki University, Nishimaruyama-cho, Miyazaki City

It was previously reported by K. Takei that the color of $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{HgS}$ (yellow) turned black in sunlight and was restored when the darkened salts were kept in the dark or heated. The mechanisms of this reversible change in color were discussed by him and the discoloration was attributed to the evaporation of colloidal mercury printed-out by sunlight on the crystal surface and to the formation of HgI_2 and HgS on the crystal surface by the reaction between mercury and iodine or sulfur. The evaporation of mercury, however, was not experimentally ascertained by him.

In the present work, we have studied the behaviour of mercury or iodine in this reversible color change utilizing $\text{Hg}^\text{I}_2 \cdot 2\text{Hg}^*\text{S}$ or $\text{HgI}_2^* \cdot 2\text{HgS}$ labeled with ^{203}Hg or ^{131}I . Experimental results indicate the following mechanism. In sunlight, mercury is printed-out and I_2 gas is formed and given off into the atmosphere. When the darkened salts are heated, the colloidal mercury vaporizes rapidly and yellow is restored. Also when they are kept in the dark at room temperature, it remains on the crystal surface, and yellow is restored.*

(Received July 14, 1969)