HgI₂·2Hg³⁵S の日光による黒色化過程での ³⁵S の挙動†

竹井国雄, 萩原 仁

宮崎大学工学部工業化学科

宮崎市西丸山町

1975年6月9日 受理

1. 緒 言

HgI₂·2HgS 黄色結晶が日光に照射されると、ただちに黒色になり、黒化したものを暗所に置くと、熱すると、黄色にもどる現象の機構については竹井¹⁾により報告されている。それによると、結晶中のヨウ素イオン、イオウイオンに属する電子が², 510mμ以上の大きな光エネルギーを受けると励起状態に昇り、電子は結晶中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、イオウ原子は結晶表面まで拡散して、I₂ガス、SO₂ガスとなって結晶外に逃げる。一方、トラップされた電子は結晶中の Hg⁺⁺ イオンを還元して Hg となし、Hg は結晶表面まで拡散してコロイド状 Hg を作り黒色を呈する原因となる。黒色になったものを熱するか、暗所に置くと黄色にもどるのは、表面で Hg と S, I が反応して、HgS, HgI₂ を作るほかに、Hg が蒸発するためである。以上の機構のうち、光照射による I₂ ガスと SO₂ ガスの発生、および Hg コロイドの析出は化学分析により1956年¹⁾に、また、²⁰³Hg, ¹³¹I で標識化した ²⁰³HgI₂·2²⁰³HgS, Hg¹³¹I₂·2HgS (いずれも黄色結晶) を日光で黒化したときの¹³¹I₂ ガスの発生の確認、および黒化したものの褪色過程における²⁰³Hg の蒸発の確認は1969年²⁾に筆者により報告された。しかし、SO₂ ガスの発生はラジオトレーサー法的には確認の実験を行なっていたなかった。今回の実験の目的の1つは、³⁵S で標識化した HgI₂·2Hg³⁵S の黄色結晶を作り、この結晶が日光により黒化するときの結晶中での ³⁵S イオンの挙動を観察することにある。

また、HgI₂·2HgS 黄色結晶は反磁性であるのに、日光で黒化すると常磁性になることもすでに1956年¹⁾に報告したが、常磁性になる原因としては F 中心ができていた。現在、われわれは ESR を使って常磁性の原因を追求中であるが、常磁性を示すようになるには、結晶中の S⁻イオンと I⁻イオンの電子のい

ずれがより大きく影響しているかをみることも機構解明の一手段と考えて、S⁻イオンと I⁻イオンのいずれが日光により敏感であるか、いずれがより速くガスとなって結晶外に逃げるかを決定する必要が生じた。それには、上述のごとく、³⁵S で標識化した黄色結晶を作り、これを日光にさらしたときの試料の放射能の変化を調べればよい。

2. 実験方法と結果

まず、精製した Na₂S 17 g を蒸留水100ml に溶かした溶液 50ml と、0.2 g のイオウをベンゼン 50ml に溶かした溶液とを混合してよく振りまぜて Na₂S_x 溶液を作った。日本アイソトープ協会より購入したベンゼン中に溶かした ³⁵S 1 mCi の溶液に蒸留水 10ml を加え、その 1 ml をさきにつけておいた Na₂S_x 溶液の 1 ml に加え、この溶液にエタノール50mlを加えてよく振りまぜた。これを A 溶液と名づける。つぎに、HgI₂ のエタノール濃厚溶液を作って、これを B 溶液と名づける。B 溶液に A 溶液を徐々に滴下してかきまぜると、HgI₂·2Hg³⁵S の黄色沈殿を生じた。沈殿した粒子の大きさは電子顕微鏡による以前の観察³⁾で 2~10 μ 程度であったので、今回の粒子もこの程度の比較的小粒子であることは確実である。この沈殿をろ紙でこし、ろ紙の半乾きのとき、ろ紙を広げて、はさみで1辺5 cm の正方形を切りとった。この HgI₂·2Hg³⁵S の沈殿の付着した正方形のろ紙を、1辺5.5 cm の正方形のガラス板に糊ではりつけたのち、デシケーター中に保存した。以上の操作はすべて暗室で行なった。ろ紙に付着した粉末層の厚さは 90~200 μ 程度であった。

† Behaviour of ³⁵S in HgI₂·2Hg³⁵S Darkened in Sunlight. Kunio TAKEI, Hitoshi HAGIWARA: Department of Engineering Chemistry, Faculty of Engineering, Miyazaki University, Nishimaruyama-cho, Miyazaki-shi.

全面積均一の厚さではないが、できるだけ均一の厚さになるようにした。

また、比較のため、 ^{131}I で標識した日本アイソトープ協会より購入の Na^{131}I を $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ に作用させて $\text{Hg}^{131}\text{I}_2$ を作り、 $\text{Hg}^{131}\text{I}_2$ のエタノール溶液に Na_2S 水溶液を滴下して $\text{Hg}^{131}\text{I}_2 \cdot 2\text{HgS}$ (黄色沈殿) を作った。この沈殿もろ紙でこしたのち、ろ紙を切りとり、ガラス板にはりつけてデシケーター中に保存した。以上2種類の放射能をもつそれぞれのガラス板は、ろ紙の糊が十分乾燥し、試料がガラス基板に固定されてから放射能の測定に移った。

まず、 $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{Hg}^{35}\text{S}$ (黄色) の試料ガラス板の放射能を GM 管で測定した。つぎに、ガラス板に日光を10分間照射させて黒化した試料の放射能を測った。つぎに、ふたたび20分間、日光を照射(合計して30分間照射)して放射能を測った。このようにして、照射時間と放射能の変化を記録した結果の一例を Table 1 に示す。Table 1 によると、照射時間の増加とともに cpm は減少している。いま、時刻 0 における結晶中の

Table 1 Change of cpm of $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{Hg}^{35}\text{S}$ (yellow) exposed to sunlight

Irradiation time t (min)	cpm (n)	Standard deviation	$-\log n/n_0$
0	1260	± 16	0
10	1191	± 16	0.025
30	998	± 14	0.101
60	843	± 13	0.175
120	820	± 13	0.186
180	776	± 13	0.210

Fig. 1 Change of cpm of $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{Hg}^{35}\text{S}$ (yellow) exposed to sunlight.

^{35}S の濃度を n_0 、時刻 t におけるそれを n とする。 d 時間に dn 個だけ ^{35}S がなくなっていくとすると、その減少速度はそのとき存在する n に比例するととして、 $-dn/dt = kn$ の式より(ただし、 k は減少速度定数) $\log n/n_0$ を計算し、これと t との関係を図示すると Fig. 1 の結果を得た。これによると、少なくとも日光に最初60分間照射するまでは、測定点はよく直線にのり、初期反応は一次反応とみてよい。減少速度定数として $6.9 \times 10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ を得た。Fig. 1 には他の2例として、 $k = 1.2 \times 10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $3.2 \times 10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ を得た。この2例は、最初の例が $n_0 = 1260$ cpm と小さな値であったため、もっと高濃度に ^{35}S を含むように沈殿させた試料に対するもので、1例は n_0 が7020、他の1例は10854のcpmを示すようにしたものである。いずれも、試料の厚さは前回と同程度の厚さであった。これら3例の k の値はいずれも $10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ の大きさである点で一致している。

つぎに、 $\text{Hg}^{131}\text{I}_2 \cdot 2\text{HgS}$ (黄色) の試料ガラス板を $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{Hg}^{35}\text{S}$ (黄色) 試料ガラス板の横に並べておき、 $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{Hg}^{35}\text{S}$ について行なった日光による照射実験と同時に、 $\text{Hg}^{131}\text{I}_2 \cdot 2\text{HgS}$ (黄色) についても同じ強度の日光で照射したときの、照射時間とGM管によるcpmの変化の1例を Fig. 2 に示す。Fig. 2 によると I_2 ガスの系外への脱出は照射時間100分程度では認め得るほどの量に達していないことがわかる。このことは他の2例についても同様な実験を行ない、同様な結果に達した。

Fig. 2 Change of cpm of $\text{Hg}^{131}\text{I}_2 \cdot 2\text{HgS}$ (yellow) exposed to sunlight.

3. 考察および結論

試料中の RI の濃度、および照射日光の強度が異なったにもかかわらず、Fig. 1 より ^{35}S の減少速度定数が $10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ 程度であり、Fig. 2 より ^{131}I の減少速度は ^{35}S のそれに比較してたいへん小さいことがわかった。日光に照射された試料の表面状態はひび割れ、しわなど機械的変化は見受けられなかった。光を吸収した結晶内部の $^{35}\text{S}^{--}$ イオンは酸化されて $^{35}\text{S} + 2e^-$ とな

り, この ^{35}S は一般にあらゆる方向に拡散する可能性がある。しかし, 同時に遊離した電子は Hg^{++} イオンを還元して Hg となし, Hg は表面まで焼出されることが顕微鏡的にわかっている。中性 ^{35}S の位置から表面までの結晶場はかなり不規則に光のため乱されていると考えてよい。このような状態では ^{35}S は乱されていない結晶内部へ拡散するより, また水平方向へ拡散するより, 表面へ, すなわち上方へ拡散する確率のほうが大きい。焼出された Hg のため粉末は黒色に変わる。しかも, その黒色への変化速度は数秒である。それ以上, 日光にさらしても黒色の程度は一定である。最初, 黄色試料は $510\text{m}\mu$ より短波長の光を吸収して, そのため黒化するが, 表面が黒色になると, $510\text{m}\mu$ より長い波長の光も吸収するようになる。もし, 表面に析出したコロイド状 Hg 層が照射時間とともに厚くなり, そのため ^{35}S の cpm が照射時間とともに減少したとの疑が生じる。しかし, 表面が黒化した粉末に入射する光は表面層近くの粒子に吸収されて内部まで進入できないであろう。従って, ある程度のコロイド状 Hg の厚さになったのちは, 光化学反応はおこらず熱反応のみおこっているとみなしてよい。どの程度の Hg 層の厚さになったとき光化学反応がそれ以上おこらないかは, コロイド状 Hg の表面での並び方, 粒径, 集合状態にもよるし, 水銀の光の吸収係数にも依存するので簡単にいえないが, 直射日光に60分の間照射して, なおかつ光化学反応が続行し Hg 層の厚さが増大し続けるとは考えられない。それはみかけの黒化は数秒で完結するからであり, 一方, ^{35}S の cpm の減少は照射後60分も続いているからである。従って, コロイド状 Hg 層の生成は確かに ^{35}S の cpm の減少の一因ではあるが, これが主因ではなく, 熱反応により ^{35}S が内部より表面へと拡散するに従い, 未反応の $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{HgS}$ 層およびコロイド状 Hg 層による β 線の自己吸収層の厚さの合計が時間とともに減少し表面に達した ^{35}S は O_2 と速やかに反応して $^{35}\text{SO}_2$ となって速やかに系から離脱するのが主原因であると考えてよい。一方, ^{131}I の cpm の変化が照射時間とともにあまりないのは, γ 線の透過力が大きいため, 少々 ^{131}I が表面まで拡散しても cpm に大きな変化が認められないが, ^{131}I は最後には系外に逃げるから, 最後には cpm の減少をきたすはずである。減少がないのは拡散が遅いためであろう。1969年に行なった ^{131}I についての同様な実験で²⁾ 黒化試料の cpm のほうが黄色の cpm より増加した場合を認めた (B-Y が正の場合) が, これは以上の考察によって解釈できる。

さて, ^{35}S の減少速度を左右する因子としては, ^{35}S イオンの日光による酸化速度, S 原子の結晶中の熱拡散速度および Hg の拡散との競合, 結晶表面における S と O_2 との反応速度, および SO_2 ガスの結晶表面からの脱着速度があげられる。同様なことは ^{131}I についてもいえる。これらのうちどれが律速段階かは不明である。遊離の I^- イオンの酸化されるときエネルギーはやく 76kcal/mole の吸熱反応⁴⁾ であり, できた I からの I_2 の生成熱は 36kcal/mole の発熱反応⁵⁾, I_2 の昇華熱は 10kcal/mole の吸熱⁵⁾ であるので, 全過程で合計 50kcal/mole の吸熱となり, 結晶中の拡散に要する熱エネルギーの補給が困難であろう。一方, S では S^{--} イオンの酸化エネルギーは $80 \sim 70\text{kcal/mole}$ の発熱^{6), 7)}, $\text{S} + \text{O}_2$ 反応は 70kcal/mole の発熱⁸⁾ であるので, SO_2 ガスの脱着のための吸熱を考慮しても, なお S 原子の拡散に要するエネルギーの補給は I 原子の場合に比し容易であろうという予測がつく。遊離のイオンの場合と結晶中のイオンの場合とでは容易に比較できぬが, 大小関係の予測はつく。また, S のほうが I より原子半径が小さいことも考慮してよい。

一般に, CuS , ZnS , CdS , HgS (赤色), PbS などイオウ化合物には光に敏感な化合物が多く, また AgBr , HgI_2 , Hg_2Cl_2 などハロゲン化物にも光に敏感なものがある。 S^{--} イオンと I^- イオンを同時に持つ $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{HgS}$ の結晶では, 両イオンともに日光で酸化されることは確実である。一般に, 光化学酸化還元反応は瞬時に起こるとされているので, われわれの結晶の場合, S^{--} イオンと I^- イオンのいずれがより光に敏感であるかは容易に断定できない。しかし, 光で酸化されてできた S 原子と I 原子とが結晶中を拡散する速度は上述の考察からして前者のほうが速いであろう。今回の実験結果で ^{35}S の減少速度のほうが ^{131}I のそれよりかなり速かったことは, I_2 の生成速度または I_2 の昇華速度がたいへん遅く, I の拡散速度は S のそれより速いためとは考えられない。 ^{35}S の減少速度の律速段階はどの段階かは不明であるが, ^{35}S の拡散が ^{131}I の拡散より速いから ^{35}S の減少のほうが速いと考えてよい。

黒化した結晶が常磁性になるには, S^{--} イオンまたは I^- イオンが日光で酸化してできた電子が関係していると考えられるが, 黒化が進むほど, 常磁性の程度も大きくなることが筆者⁹⁾ により明確にされている。一方, 黒化とともに ^{35}S は速やかに系外へ逃げるのが今回の実験でわかった。そこで, I^- イオンより S^{--} イオンの酸化で生じた電子のほうがより大きく常磁性の原因に影響しているものと考えられる。

文 献

- 1) 竹井国雄: 日化, **77**, 965 (1956)
 - 2) 竹井国雄: *Radioisotopes*, **18**, 423 (1969)
 - 3) 竹井国雄: 宫崎大工研報, **8**, 2 (1960)
 - 4) 日本化学会編: 化学便覧, p.907, 日本化学会, 東京 (1962)
 - 5) J.D. Lee, 浜口博訳: 基礎無機化学, p.155, 東京化学同人, 東京 (1968)
 - 6) Frederick Seitz: The Modern Theory of Solids, p.81, McGraw-Hill Book Comp., INC and Kōgakusha Comp., Inc, Tokyo (1940)
 - 7) 日本化学会編: 化学便覧, p.906, 日本化学会, 東京 (1962)
 - 8) 日本化学会編: 化学便覧, p.724, 日本化学会, 東京 (1962)
 - 9) 竹井国雄: 日本化学会第32春季年会 (1975年 4 月) にて $\text{HgX}_2 \cdot 2\text{HgS}$ の ESR と題して講演 発表
-