

## 水銀沃化物のワイゲルト効果に就いて

吉 田 武 子

ワイゲルト効果<sup>(1)</sup>に關しては、Weigert が 1919 年初めて此の現象<sup>(2)</sup>を發表して以來ワイゲルト及其共同研究者に依つて盛んに研究されて居る。我國に於ては曩に堀場教授及今堂理學士<sup>(1)(3)</sup>によつて銀—ゼラチン水銀—ゼラチン系及數多の色素に就いて研究された。併し今迄の研究に於ては直線偏光の作用に對する機構に就いては未だ確定的な實驗及理論が擧げられて居らぬ。Weigert は最初には此効果は系内光電効果とも云ふべき機構を考へて居るし又 Zocher は分子の形に關するものであつて球形分子の配列する結果起るものと考え此の理論的考察もして居るが明かではない。最近 Weigert<sup>(4)</sup> は或色素の場合には光化學的及び物理的の兩方面から其の機構を考へねばならぬと云つて居る。

昨年堀場研究室に於て沃化第二水銀及沃化第一水銀のゼラチン系に於てワイゲルト効果ある事を栗津理學士に依りて發見せられたので著者は引き續いて更に之等のダイクロイズムの變化と吸收率の變化との關係を觀察した。

## 實 驗

沃化第二水銀及沃化第一水銀のゼラチン膜に直線偏光を作用せしめてある程度の効果(ダイクロイズム)を與へたる後次の三様の方法に於て効果の變化を見た。

(1) 同一方向の偏光を續いて作用せしめる事、(2) 散光を作用せしむる事、(3) 最

(1) 物理化學進歩 2, 2, 49

(2) 同 上

(3) " 3, 3, 91

(4) Zeit. phys. Chem. 3, 377 (1927)

(134)

水銀化合物のワイゲルト効果に就いて (吉田武子)

初の偏光の方向に對して直角に偏光を作用せしむること。此の如くにして生じたるダイクロイズムの時間的變化を測定すると同時に試料の吸収率の變化をも測定した。

## 材料及方法

1. 感光性沃化第二水銀の製法、沃化加里 0.01 N の 0.4% ゼラチン溶液を硝酸第二水銀 (0.01N) の等量に徐々に加へると黄色感光性の沃化第二水銀を得。(此際得らるゝ膠狀沃化第二水銀もゼラチンの量によつては黄色なりとも感光性なきものを得。又少しピンク色なるは感光性强し<sup>(1)</sup>) 斯様にして得たる材料に同量の 4% ゼラチンを加へてキュベット内にて凝固せしめた。キュベットは測定用の偏光計によく適合する硝子圓筒を選び約 1mm の厚さに切斷して各一端に上等の平面眼鏡を附けた。

2. 沃化第一水銀の製法 沃化加里 0.01N ゼラチン 0.5% 溶液と硝酸第一水銀 (0.01N) とを等量に混合し、4% ゼラチンにてキュベットの中に凝固せしめる。

藥品は何れもカールバウム製を用ひた。

## 測定方法

1. ダイクロイズム測定の際には半影式 Landolt の偏光計を用ひ色硝子濾光器を用ひたる赤及び水銀燈の橙緑の三色に就いて測定した。

2. 吸収率測定の際には König-Martens の分光光度計を用ひ赤色より青色に至る (510—380 $\mu\mu$ ) の範圍に於て測定した。

3. 刺激の光源としては炭素弧極の光を用ひた。これに種々の可逆的單色光の濾光器を用ひたが効果著しからず。因つて此報告に於ては炭素弧光を單に硫酸銅飽和溶液を通したる光にて刺激したる結果に就いて述べる。

(1) Friend ; Nature 1922, 109, 341.

Ostwald ; Zeit. phys. Chem. 1912, 79, 253

### 実験結果

各圖に於て A 圖は縦軸にダイクロイズムの變化を偏光計の讀みの度数にて表はし横軸には時間をとる。B 圖は縦軸に比較吸光係數をとり横軸には時間をとる。A と B 圖に於て時間は同じ Scale にして共通なり。即ち同一時間に對してダイクロイズムと吸光係數の關係が見える。C 圖は試料が或時間光の影響を受けたる時、比較吸光係數が吸収したる光の或る波長、即ち色との關係を示す。C 圖中(1)、(2)……の番號は B 圖に於ける番號と同じき測定番號を示して居る。B と C 圖に於て比較的吸光係數の目盛は共通にとれり(時に例外もあり)。

比較吸光係數は  $\text{Log Tan } \alpha_1 - \text{Log Tan } \alpha_2$  を表はし一つの實驗に於て試料の層の厚さに關係して居る。

$\alpha_1$  は分光光度計の右視野に吸収物體を經たる光線を導き、左視野は吸収體と同じ厚さの、光の影響を受けざる試料を入れたるキューベットを通して來る時兩視野を同一光度にならしむる爲に、廻轉者たる接眼=コルの廻轉度数なり。

$\alpha_2$  は同じく左視野に吸収體を經たる光線を導きたる時の接眼=コルの廻轉度数なり。

各圖 A, B に於ける最初の測定値は、最初に任意の時間、偏光にて刺戟したる時、即ち或る効果を與へたる時のもので第二の點よりは各刺戟の方法を變へたる時の値を示す。

#### 1. 沃化第二水銀に就いて

試料は光の作用によりて常に其の色が黄色より次第に赤橙色に變る。

第一圖 直線偏光を連續して作用せしむる場合

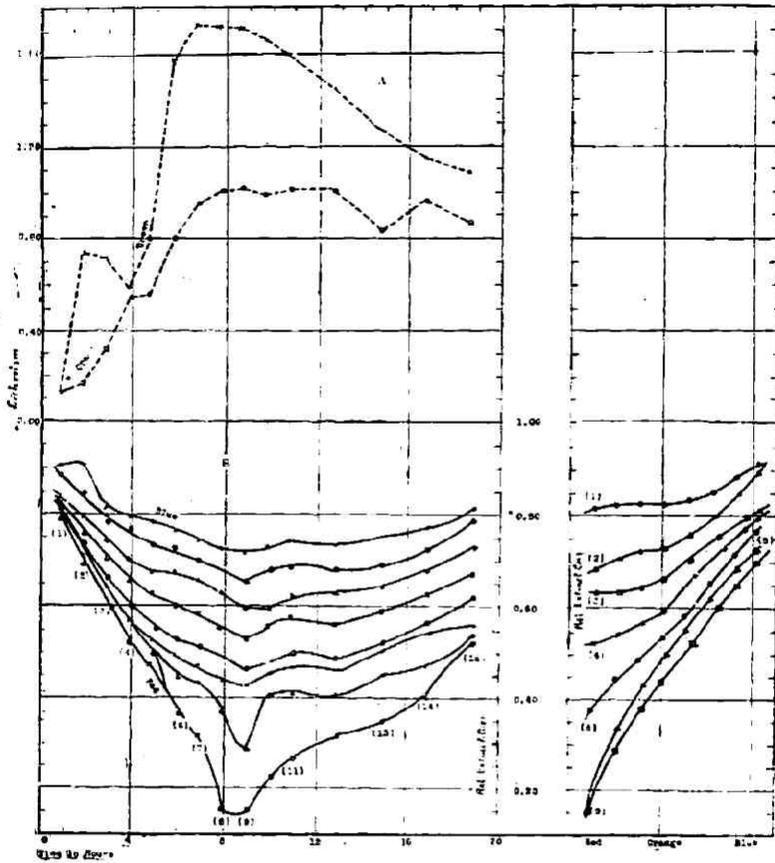
A 圖；効果は時間と共に漸次増大し、或極大點に達して、漸次減少の傾向を示す。

B 圖；吸収曲線は、時間と共に次第に擴がる。即、赤—橙—青部にて殆同じ位吸収の度を減じ行き、青色部よりは赤色部の吸収減少の度は大なり。此の事は C 圖にて明に見る事を得る。

(136)

水銀化合物のワイゲルト効果に就いて (吉田武子)

(第一圖)



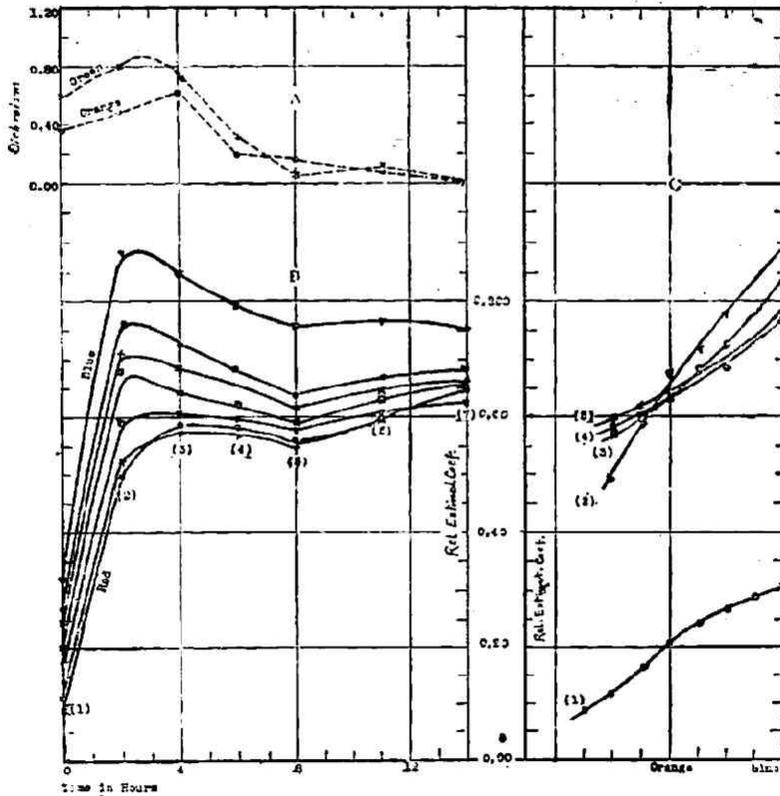
C 圖；赤色部の吸収率減少の度合は青色部より大である。即ち曲線と曲線との距りは赤色部が大である。而して(6)から(7)へ移る際を、注意すると其吸収の差は最大であつて、即ち(7)曲線は縦軸に對して以前よりは小なる角をはむ様になる。つまり最初水平に近かりしものが立つて來る譯である。(7)曲線に於て赤色部の吸収が最小であつて以下(8)(9)は殆ど同じ位にて其次より(10)–(15)を示す曲線は次第に又吸収を増がせるため既に記したる曲線と重疊し、吸収状態に大差が

無い。(圖にては混雑を避くるため(10)以下の曲線を省く。他圖に於ても省けるものがある。)

今、A、B、Cを同時に眺める時はC圖にて曲線の傾きが最大に變る時A圖に於て効果は最大値を示すものゝ様である。

第二圖 効果を與へたる後、散光を作用せしむる場合。

第 二 圖



A 圖；効果は一度増大して次第に減少し遂に零となる。

(138)

水銀沃化物のワイゲルト効果に就いて (吉田武子)

B 圖 ; (2) (3) の間に於て青の吸収線と赤の吸収線との擴がりは最大なるを見る。

(4) 以下は大體吸収の状態は平行になる。

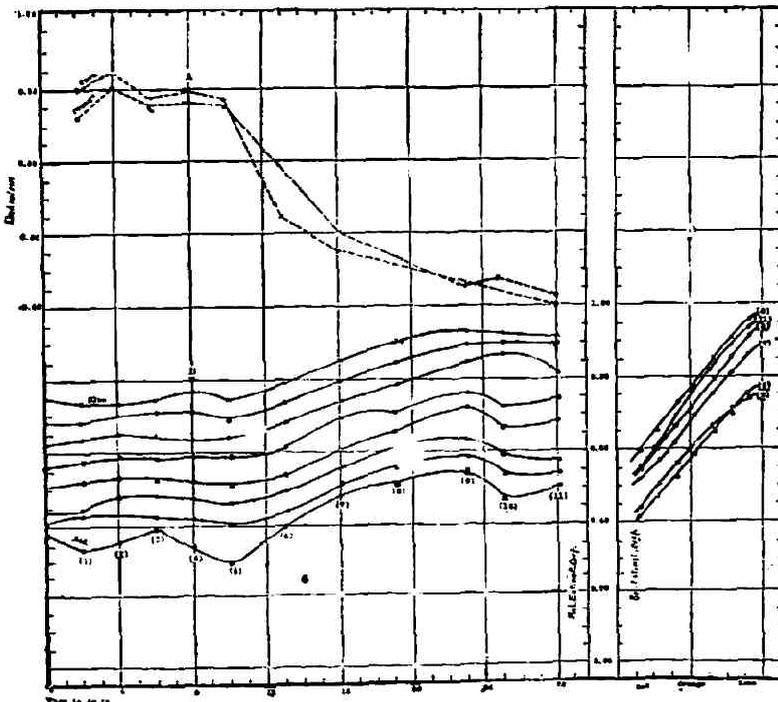
C 圖 ; (1) より (2) へ急激なる變化を見, (4) (5) (6) (7) と同様なる曲線の傾きを示す。(重る曲線を省く)。

A, B, C. を通覽して (1) (2) の間に於て効果は最大なりしなるべく見える。

第三圖 最初, 効果を與へし偏光とは直角の方向の偏光作用。

A 圖 ; 効果は一時, 極僅なる ( $0.1^\circ$ ) の増大を示すが次第に減少し遂に零に達し次第に負の値を取る。正負何れにしても緑の効果は橙色より早く變化し其測定値は絶對値に於て最大値を示す。

(第 三 圖)



水銀化合物のワイルド効果に就いて (吉田武子)

(139)

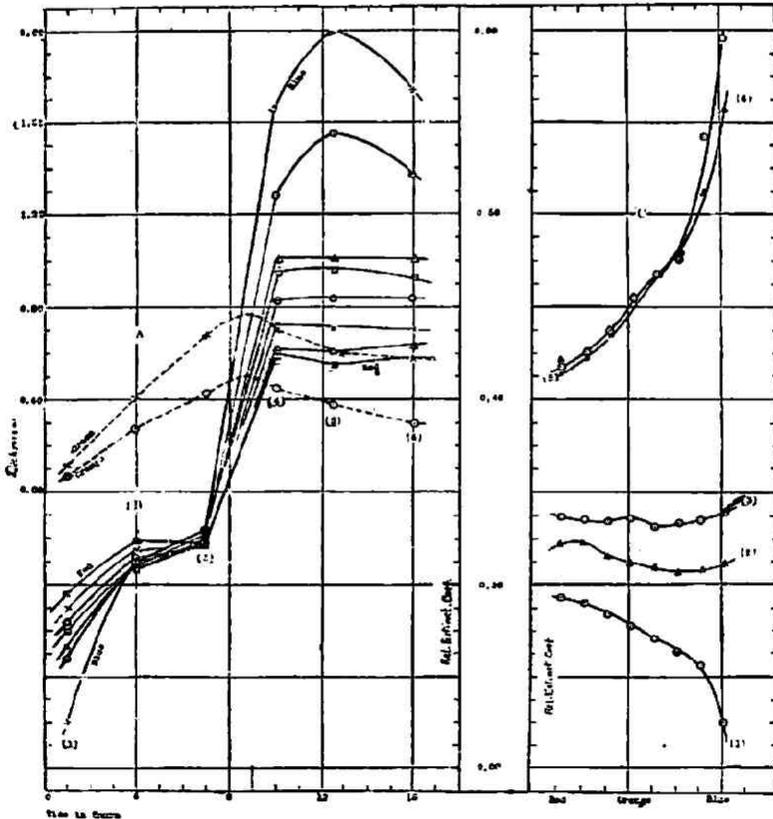
B 圖 ; に吸収率の變化は殆、 平行に進み C 圖 ; 各曲線が全體として同じ程ずれて居るだけであつて傾斜の度に著し變化を認めぬ。

以上の實驗の結果を纏めれば、

1. 効果は常に綠色は、 橙色より大にして、 綠色の最大の値は橙色最大値よりは先きに表はれる。

2. C 圖より見る如く、 比較吸光係數—波長を示す曲線が、 時間的に (1) (2)...

(第 四 圖)



(140)

水銀化合物のワイゲルト効果に就いて (吉田武子)

……と變ずる時、曲線の傾斜が急變する曲線間に相當する刺激の間に於て効果は最大である。

3. 散光及直角の方向に偏光を作用せしめた時、一時効果は増す事あれども、同方向に永く偏光を作用せしめた時も同様に効果方減少し、散光にては零迄、直角偏光にては負効果を示す。併し、効果を減少する速さは各、相等しからず、散光の場合が最早い。

## 2. 沃化第一水銀に就いて

試料は光の投射によりて黄色より黄緑、暗黄、暗帯赤黒色に變る。

第四圖、直線偏光を連続して作用せしむる場合。

A 圖；効果は次第に増加し、遂に稍減少の傾向を示す。

B 圖；吸収度は最初、赤色の方が青色より大なれども (2) (3) にて次第に反對の傾向を示し (4) に至つて完全に反轉し、後は青色部は少し減少するが他の色の部は殆平行になる。

C 圖；(1) より (2) (3) は水平に近き (4) (5) に於て傾斜は急に變化し、(1) とは全く反對の傾きを示して居る。

(3) と (4) との間にて効果は最大値を示すを見る。

第五圖 効果を與へて後、散光を作用せしむる場合。

A 圖；効果は直ちに減少し初め零に達す。

B 圖；第五圖の場合と全く同様なる傾向を示し、(5) と (6) との間にて反轉を示し、青色部の吸収が大となる。

C 圖；(5) 曲線と (6) 曲線との間にて、急激なる傾斜の變化を生じ居る事は明かである。

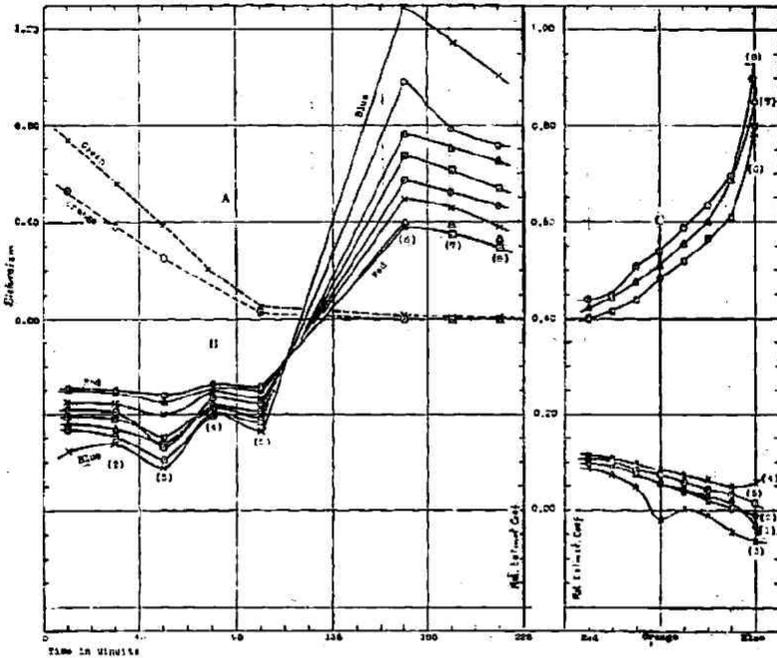
A 圖と結合して考へて見ると、此 (5) と (6) との反轉部の間にて、効果は零に達して居る。

第六圖 最初効果を與へし偏光とは直角の方向の偏光作用。

水銀化合物のワイゲルト効果に就いて (吉田武子)

(141)

(第五圖)



第四圖にて明かなる如く最初の刺激の程度が、比較吸光係数の反轉部の前後より、出發する何れかによつて、その吸収状態が異なるべき事が豫想される如く、實驗の結果も次の三様に現はれた。

(i) 圖、最初の刺激程度が反轉部に達せざる時。

A 圖：効果は直ちに減少し始め、零に達し遂に負効果を示す。

B 圖：最初、吸収の状態は赤色部が、青色部より吸収度大、(即ち第五圖反轉部の前半と同じ)なれども不完全ながら、反轉の傾向を示しつつあるを見る。

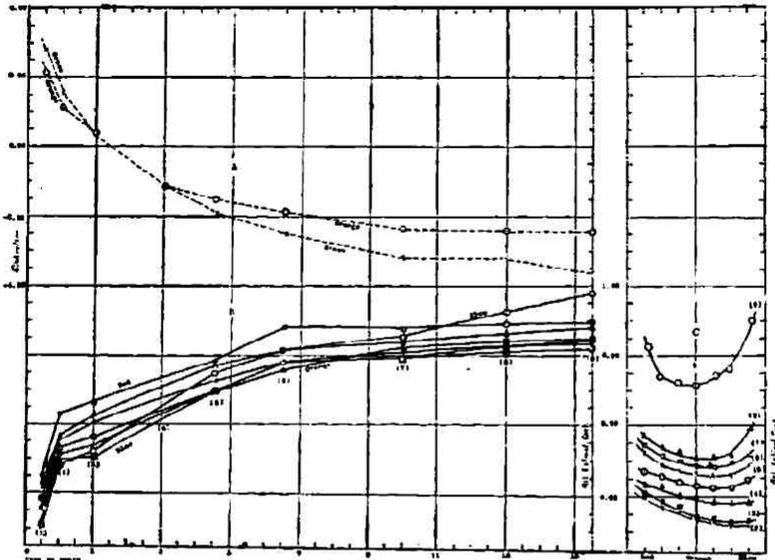
C 圖：(2) (3)……次第に青色部の吸収が増して彎曲の度が増して來て居る。

(ii) 圖；最初の刺激程度が反轉部に達したる後。

(142)

水銀沃化物のマイゲルト効果に就いて (吉田武子)

(第六圖の一)



A 圖；効果は直ちに減少し始め、全く (i) 圖と同様なり、此場合には負効果の絶対値が明かに減少の傾向を示し(0.50° 減少)て居る。之れは同方向の偏光を、長く作用せしむる時、効果の絶対値が減少する一例を示すものである。

B 圖；最初より青色部の吸収は赤色部より大にして其の儘進行する (之れは第五圖の反轉部の後、示せると同様の吸収状態を示す)

C 圖；(7) 曲線と (9) 曲線との間にて著しき傾斜を認め得る。此二つの曲線の間にて相當する時間の間に B 圖にて (7) から (9) の間 (8) にて効果は最大値を示し効果は減少し始めて居る事を見る。

(iii) 圖；(ii) 圖の後に來はるべきもの。

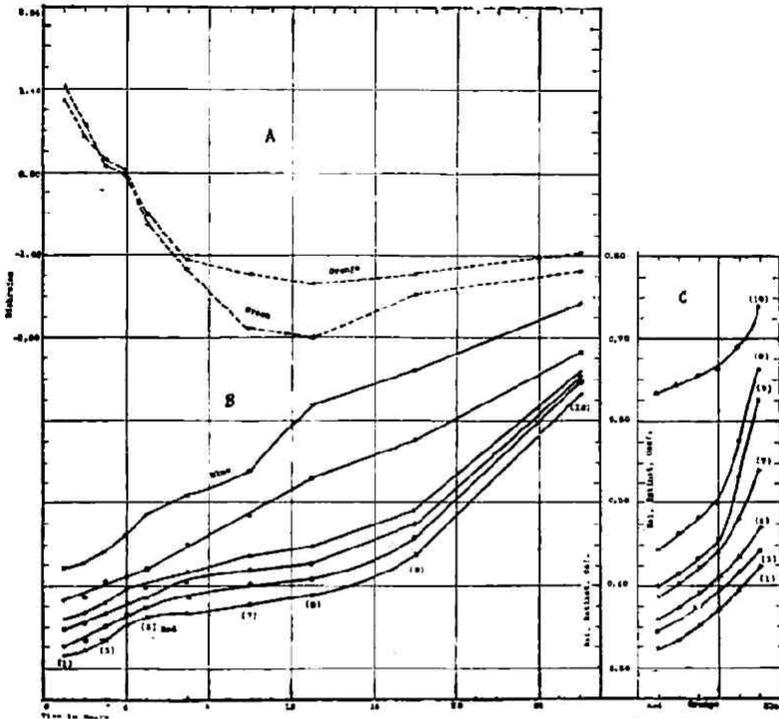
A 圖；負効果より始つて正効果に移る。

B 圖；青色部の吸収が、赤色部の吸収より大なる事は、明かに反轉部の後半より初まりたるものなりと知らる。

水銀化合物のワイゲルト効果に就いて (吉田武子)

(143)

(第六圖の二)



C 圖；著しき變化は認められぬが、(3)と(5)との間にて傾斜の變化を見る、此の際には傾斜が横に水平へ、近づく傾向を示すのである。

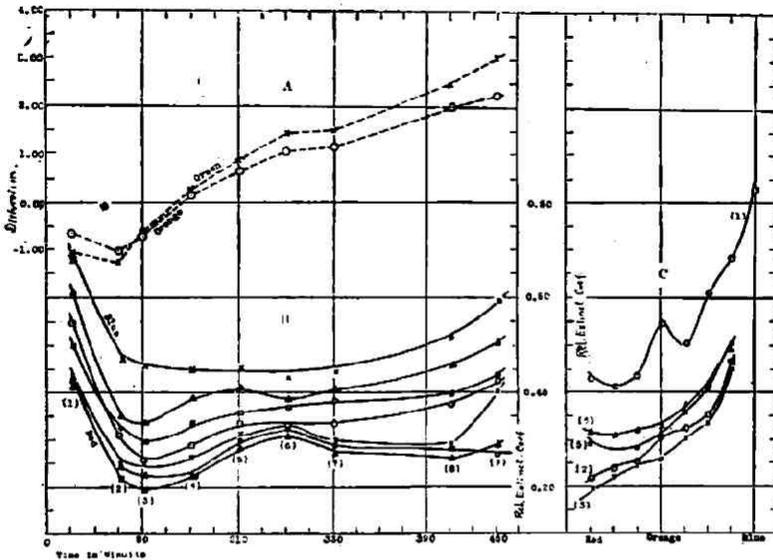
以上の沃化第一水銀に就いての結果を經ると、

1. 圖より明かなる如くダイクロイズムの度数は沃化第二水銀の場合に比して大い。而して感光度も速く、綠の効果は橙の効果の絶対値よりも大である。
2. 効果が最大又は零に達したる時に吸収の度合は青色部と赤色とに於て著しく差を生ずる。
3. 偏光速績、散光、直角に偏光を作用せしめる時、効果の値は、速度に遅速

(14)

水銀沃化物のワイゲルト効果に就いて (吉田武子)

(第六圖の三)



はあれども、次第に減少する。

### 実験結果の考察

以上の実験より、之等の物質が偏光によるダイクロイズムの變化は何によるかを論ずる前に、先づ系内にて如何なる變化を豫想し得べきかを考へて見る。

沃化第二水銀の同素體としてよく知られたるは、黄色及赤色沃化水銀である。常溫に於ては赤色が安定であつて、轉移點は確定して居らぬが、大體  $127^{\circ}$  以上にて赤色のものは黄色に變化する。然るに今、常溫に於て、黄色なる沃化第二水銀ゼラチン、エマルジョンは偏光の作用によつて、徐々に赤色に變化し同時にダイクロイズムを現はす。

(1) Zeit. phys. Chem. 76 435, 1911

Smits は當時 Allotrope に關する説を立て沃化第二銀に就いては  $\alpha$  (黄色),  $\beta$  (赤色) の二成分系として説明を與へた。此説に反對もあつたが Damiens は實驗によつて之を是認して居る。つまり、二種同素體が常に共存して居るのであつて、溫度に依つてその二種の存する割合が異ふ爲に黄色ともなり赤色ともなると云ふのである。

Lüppo Camer は殆ど、吾人の實驗に用ひたると同じ狀況なる沃化第二水銀ゼラチン、エマルジョンを以つて顯微鏡的研究をしたのであつて、顯微鏡寫眞を取つて居る。而して一つの試料中に於て粒の大なるものは赤色にして、粒小なるは黄色なる事を示して居る。斯る事實を知れば、今、實驗に用ひたる試料には  $\alpha$ ,  $\beta$  の混じたるものと考へてよろしかるべく、實際に於て此エマルジョンは少しピンク色なる時、感光性著しきを見れば、吾人の得たる試料は Smits の所謂、内部平衡に到達して居ない不安定のものであつて  $\alpha$  (黄色) 中に  $\beta$  (赤色) の結晶の種子を混じたるものと見られる。而して沃化第二水銀は水分の存在に於て分解を起すとは考へられぬ。斯様に考へ來れば沃化第二水銀の光による變化としては、 $\alpha$  (黄色, 斜方晶系)  $\rightarrow$   $\beta$  (赤色正方晶系) なる反應が光接觸反應として進行する如く思はれる。

沃化第一水銀に就いては室温にては黄色のものが安定である。Varet は  $245^\circ$  邊に轉位點を有する赤色 modification を與へて居る (普通綠色の同素體を考へて居るのは非常に細かな水銀粒の存在によるものである)。吾人の得たるゼラチン-沃化加里に硝酸第一水銀を加へて生ずる黄色膠狀の沃化第一水銀は安定なる modification である。

A. Artus は水分の存在に於て日光を作用せしめると暗綠色から黒く變る。此黒變物の定量から酸化水銀を生じたと言ふて居る。従つて一方には沃化水素の存在を

(1) Zeit. phys. Chem. 84, 250, 102 (1913) (4) Koll. Zeit. 13, 151, 1929.

(2) Compt. rend. 177, 816, (1923)

(5) Nature, 109, 341, (1922)

(3) Ann. Chim. Phys. [7] 8, 86 (1896)

(146)

## 水銀沃化物のワイゲルト効果に就いて (吉田武子)

豫想して居る。

今、吾人の實驗に於て光による刺激の際には Artus の述べたる如き分解と同様な反應に於て膠狀水銀を生ずるのでは無からうか。或は又沃化第一水銀よりも還元度の高き水銀の沃化物を生ずるのでは無からうか。

沃化第一水銀は沃化第二水銀の場合とは異り、比較吸光係数の時間に關する曲線 (B) に於て反轉部を生ずる事、即ち、其の部の前後に於て、多量に吸収する光の色が異つて居る事は、その前後に於て異りたる光化學反應が起つて居るものと推察される。併し、何れの變化が何時起つて居るかは別に研究して判明する事と思ふ。

此の様には沃化第一水銀と第二水銀との場合を考へて見ると全く一樣には纏められない様であるが、兎に角、光の刺激により、或る光化學變化が起つて居る事は言はれると思ふ。此の如き光化學變化に伴つて吾々は「ワイゲルト」効果を發見し、其効果の變化を測定したのである。勿論、此の場合光化學變化に伴はない純物理的の色順應によるワイゲルト効果が同時に起つて居つたかも知れないが現在の實驗の程度では此問題の解結は出來ない。之は此後の研究に譲る。

元來ダイクロイズムは偏光が試料を通過して出る時電氣ベクトルと磁氣ベクトルとの各方向に於て吸収を受ける差がある爲に生ずる現象であるから、 $e$  と  $m$  との方向に於て如何様に變化が起つたかが問題である。

今、光化學反應のみに此實驗に於けるダイクロイズムの變化を説明する爲に偏光は  $e$  と  $m$  との二方向に於て光化學反應の速度が異ると云ふ假定を設けなければならぬ様である。

此實驗に於ては光度強き適當なる單色光を得られなかつたので唯、硫酸銅溶液を通過せしめたる場合の結果を挙げたのみである。上述の諸論議は、強力なる單色光を得た後、其の刺激による實驗を繰り返して、然る後に決定し様と思ふ。

(1) J. Prakt. Chem. [7] 8, 63.

總 括

(1) 沃化第一水銀及沃化第二水銀のゼラチン系に就いて直線偏光にて刺激した際ワイゲルト効果を與へる事を發見した。

(2) 同試料に或る程度のワイゲルト効果を與へたる後, i 同一方向の偏光を連続, ii 散光, iii 最初とは直角の方向に偏光を作用せしめてダイクロイズム吸光係數の時間的變化を測定した。

(3) 其等の實驗結果を考察し, 此場合にはワイゲルト効果が偏光に依つて生ずる光化學的變化の際に生ずるものであらふ事を推定した。

此の稿を終るにあたり, 終始, 御懇篤なる御指導を給はりました堀場教授に篤く御禮を申し上げます。

昭和五年九月

京都市大, 化學研究所, 堀場研究室にて。