

## 問題 2. 神秘の丹薬に含まれる元素

中国語では  $\text{As}_4\text{S}_4$  を雄黄、 $\text{As}_2\text{S}_3$  を雌黄、 $\text{As}_2\text{O}_3$  を砒霜と呼ぶ。これらの鉱物と硫黄 ( $\text{S}_8$ ) は合わせて「四黄」と呼ばれ、古代中国における錬金術（煉丹術）で丹薬の材料とされた。

(訳注：日本では、 $\text{As}_2\text{S}_3$  のことを雄黄と呼び、 $\text{As}_4\text{S}_4$  を鶏冠石と呼んでいるが、この問題では中国における名称を尊重して以降も訳す。)

**2-1**  $\text{As}_4\text{S}_4$  は 2 つの異性体を持つ ( $\text{As}_4$  は  $\text{P}_4$  に類似した構造を持つ)。雄黄の異性体の一つでは、分子に含まれる 4 つの As 原子は化学的に同じ環境下にある。もう一方の異性体では、3 つの異なる化学的な環境下にある。これら 2 つの異性体の構造を図に描け。ただし、S-S 結合は存在しない。

**2-2** 雌黄は雄黄の共生鉱物であり、鉱物の世界ではこれらの鉱物を「オシドリ」と呼んでいる。KOH とともに加熱すると、弱酸性の雌黄が KOH と反応して二種の塩を生じる。一方、雄黄は（強塩基の触媒作用によって）不均化して雌黄とヒ素になり、雌黄はさらに KOH と反応する。しかし、KOH の代わりに炭酸水素アンモニウム溶液を用いると、雌黄と雄黄を区別することができる。2 種の鉱物を区別できる原理を、化学反応式を用いて説明せよ。ただし、塩の加水分解は無視すること。

砒霜は強い毒性を持つ物質である。1821 年、フランスの皇帝であったナポレオンがセントヘレナにて死去した。公式には胃がんが死因であると報告されているが、この 2 世紀にわたって科学者と歴史家は何度もこの結論に疑問を呈している。1961 年、ナポレオンの髪の毛のサンプルを分析したところ、基準値の 100 倍を超える量のヒ素が検出され、長期間にわたって、ナポレオンが飲んでいたワインに取り巻き達がヒ素を盛っていたのではないかという憶測を呼んだ。

**2-3-1** 1832 年、イギリス人化学者 James Marsh はヒ素を検出する手法を開発した。Marsh の試験法は以下のステップからなる。(a) 塩酸と亜鉛粒を試料に加える。 $\text{As}_2\text{O}_3$  が含まれる場合、有毒気体（四角錐型の極性分子）が発生する（反応 1）。(b) その有毒気体を試験管の内部で加熱すると、光沢のある黒色物質が試験管の壁面に析出する（反応 2）。析出した物質は次亜塩素酸ナトリウム溶液で洗浄することで、溶解させることができる（反応 3）。この手法のヒ素検出感度は  $7 \mu\text{g}$  であった。反応 1, 2, 3 の反応式を書け。

**2-3-2** Gutzeit のヒ素試験法を用いると、反応操作を単純化し感度を向上させることができる。この方法では、反応 1 で生じる気体を直接、硝酸銀溶液と反応させて黒色沈殿を生じさせる（感度は  $5 \mu\text{g}$ ）。気体と硝酸銀の反応式を書け。

**2-3-3** 実際に、1960 年代に中性子放射化法という技術を用いて、ナポレオンの髪に含まれるヒ素が検出された。 $^{75}\text{As}$  が高エネルギーの中性子を吸収して  $^{76}\text{As}$  となり、この同位体特有の  $\gamma$  線を放出する。 $\gamma$  線の強度から試料に含まれるヒ素の量が明らかになる。この手法の感度は最大  $5 \text{ ng}$  である。この核反応の反応式を書け。

**2-3-4** こうして、ナポレオンは暗殺されたのだという主張が立証されたかと思われた。しかし、1990 年代に、ナポレオンが住んでいた豪華な緑色の部屋の壁紙にシェーレグリーン ( $\text{CuHAsO}_4$ ) が含まれていたことを科学者たちが発見した。ナポレオンは人に暗殺されたのではなく、高温多湿なセントヘレナの気候によって壁紙にカビが生え、シェーレグリーンから揮発性化合物が生成して死に至ったと考えられた。この揮発性化合物として考えられる物質を示せ。

**2-3-5** 実際、緑の鉱物顔料のほとんどは銅を含む亜ヒ酸塩である。シェーレグリーンのほかには、パリグリーン ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ ) がある。パリグリーンに含まれる、メタ亜ヒ酸イオン  $\text{AsO}_2^-$  は環状の三量体構造をとる。一方、 $\text{LiAsO}_3$  に含まれるメタヒ酸イオン  $\text{AsO}_3^-$  は  $\text{AsO}_4$  の四面体が交互に繰り返される長いジグザグ鎖構造である。2 種の陰イオン (メタ亜ヒ酸イオンとメタヒ酸イオン) の多量体の構造を描け。

**2-3-6** 白色顔料としては、 $\text{ZnO}$  の方が  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$  より耐久性の面で優れている。これは大気中の硫化物と接触すると、前者 ( $\text{ZnO}$ ) は白色の  $\text{ZnS}$  に変質する一方で、後者は黒色の  $\text{PbS}$  に変質するためである。同様に、シェーレグリーンとパリグリーンは、硫化物の存在下で黒ずみやすい。これらの顔料が黒ずむとき、共通して生じていると考えられる物質を示せ。

**2-3-7**  $\text{As}_2\text{O}_3$  は亜ヒ酸の無水物である。亜ヒ酸は塩基性溶液中で  $[\text{AsO}(\text{OH})_2]^-$ ,  $[\text{AsO}_2(\text{OH})]^{2-}$ ,  $[\text{AsO}_3]^{3-}$  として存在する。そのため、 $\text{H}_3\text{AsO}_3$  は \_\_\_\_\_ 塩基酸である。空欄に適切な漢数字を入れよ。

**2-3-8** 5.00 g の  $\text{As}_2\text{O}_3$  ( $M_r = 197.84$ ) と 6.00 g の  $\text{NaOH}$  を 20  $\text{cm}^3$  の脱酸素水に溶解させ、1.44 g の硫黄 ( $M_r = 32.06$ ) を加えて、還流装置内で 2 時間 100 °C まで加熱する。硫黄が完全に反応したら、反応溶液を 4 °C 以下まで冷却する。真空引きによって乾燥させたあと、得られた結晶をろ過して再び脱酸素水に溶解させる。エタノールを加えて再結晶を行い(生成物の 13.3%を失う)、ろ過・乾燥を行うと 13.66 g の結晶 (1 種類の物質のみを含む) が得られる。結晶の化学式は \_\_\_\_\_ である。空欄に適切な化学式を入れよ。