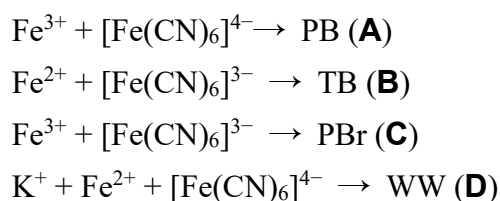


### 問題 3. 青写真、プルシアンブルー、および関連化合物

顔料の発展において、プルシアンブルー (PB, ベルリンブルーとしても知られている) は重要な位置を占めている。プルシアンブルーは着色力が強く、塗料やインク、布地、その他の市販品に広く利用されている。この顔料にはシアニド基が含まれているのにもかかわらず無毒であり、塗料産業において 1970 年代まで重要であった。

この青い物質は、一般的にはフェロシアン化鉄  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  であると考えられている。 $\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{CN}^-$  により形成される化合物群は、たとえばターンブルブルー (TB)、プルシアングリーン (PG) またはベルリングリーン (BG)、プルシアンブラウン (PBr)、ウィリアムホワイト (WW) など多種多様である。プルシアンブルーを合成する典型的な方法は  $\text{Fe}^{3+}$  とフェロシアン化カリウム (ヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) の反応である。したがって、プルシアンブルー形成にはしばしば  $\text{K}^+$  が含まれ、生成する青い物質 ( $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) は微小粒子かつ容易に分散するので、「可溶性」プルシアンブルーと呼ばれている。 $\text{K}^+$  が含まれなければ、生成物は沈澱しやすいため、「不溶性」プルシアンブルーと呼ばれる。

以下に示したように、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-CN}^-$  錯体群のうちのいくつかは、それぞれ異なる物質を試薬として用いることで合成できる。



**3-1 A, B, C** には  $\text{K}^+$  が含まれておらず、**D** では  $\text{Fe}^{2+}$  と  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  の化学量論比 1:1 となるように  $\text{K}^+$  が含まれている。**A ~ D** の化学式を書け。なお、水分子は省略してもよい。

プルシアンブルーの構造は興味深い。一見単純であるが、実際はとても多様である。結

晶構造は立方晶系に属しており、水分子や金属イオンのホストとなり得る規則的な三次元空隙を持っている。図 3.1 に  $\text{K}[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]$  の構造を示す。

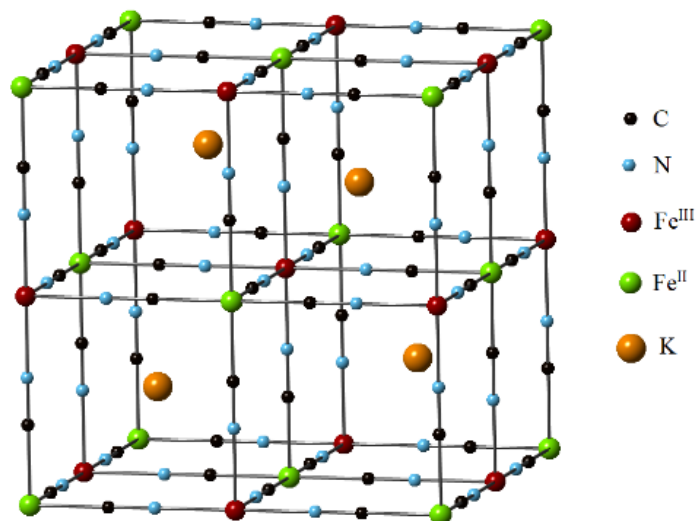


図 3.1 プルシアンブルー( $\text{K}[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]$ )の単位格子

**Fe(III): 赤 Fe(II): 緑 K: オレンジ C: 黒 N: 青**

図 3.1 では交互に並んだ高スピンの  $\text{Fe}^{\text{III}}$  と低スピンの  $\text{Fe}^{\text{II}}$  がシアニド配位子によって架橋され ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}\equiv\text{N-Fe}^{\text{III}}$ )、網目構造を形成している。また、立方体空隙のうちの半分が  $\text{K}^+$  で占められており、骨格構造のもつ負電荷を釣り合わせている。プルシアンブルーの青色はシアニド配位子架橋を介した  $\text{Fe}^{\text{III}}$  と  $\text{Fe}^{\text{II}}$  間の電荷移動に由来する。間隙に  $\text{K}^+$  が存在していない場合は、結晶構造での鉄イオンの酸化数は全て+3 となり、その状態に対応する化合物はプルシアンブラウン (PBr C) と呼ばれる。

**3-2** 八面体の配位子場における高スピン状態の  $\text{Fe}^{\text{III}}$  と低スピン状態の  $\text{Fe}^{\text{II}}$  の電子配置を描け。また、 $\text{Fe}^{\text{III}}$  と  $\text{Fe}^{\text{II}}$  のどちらがより大きな結晶場分裂エネルギー (結晶場分裂パラメーター)  $\Delta_0$  を持つかを示せ。

**3-3** **A** と全く同じ化学式を持つプルシアンブルーは図 3.1 に示されたものと類似する立方構造をとるが、その結晶構造には欠陥が生じる。単位格子内の原子の数 (その酸化数も明

記せよ)と原子団(シアン化物イオン)の数を決定せよ、そのどの原子および原子団の位置に何個の欠陥が生じているのかを、例に従って示せ。

(例 格子点  $M^I$  4個  $M^{II}$  2個  $CN^-$  6個 欠陥  $[M^I]$  2個  $[M^{II}]$  2個  $[CN^-]$  0個)

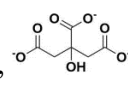
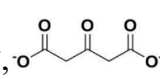
$Fe^{II}-Fe^{III}-CN^-$  錯体群は光感受性が強く、露光により変質して青写真(サイアノタイプ)が作られる。青写真作成の典型的な手順を以下に示す:

- (1) 20%クエン酸鉄(III)アンモニウム溶液(**E**)と 10%ヘキサシアニド鉄(III)カリウム溶液(**F**)を調製する。
- (2) 等量の **E** と **F** を混合し、暗黄緑色の混合物(プルシアンブラウン)を得る。
- (3) プルシアンブラウンを紙または布、磁器などのキャリアに塗布し、均一な薄い層を形成させたらそれを暗所で風乾する。
- (4) プリントしたいネガフィルムをキャリアの表面に置き、きつく固定する。
- (5) (4)でネガフィルムを固定したキャリアを一定時間、日光または適切な光源に晒す。

※キャリア: 写真を印刷する対象

※ネガフィルム: 被写体の明暗・色が反転した画像がつけられている写真フィルムであり、プリントすることを前提としている。

露光中(特に紫外線照射中)に、プルシアンブラウンに含まれる  $Fe^{III}$  が一部還元されることにより、プルシアンブルー(**PB**)が形成されキャリアに沈着する。露光されなかった部分のプルシアンブラウンは反応に関与せず、水に溶かして洗い流すことができる。このようにして沈着物による特徴的な青写真を得ることができる。露光時間が長すぎるとプルシアンブルーはさらに還元され、空隙が  $K^+$  によって埋められているウィリアムホワイト(**WW**)へと変化してしまう。

3-4 青写真の処理においてクエン酸( $C_6H_5O_7^{3-}$ , )は還元剤として働く。クエン酸が二酸化炭素を放出してアセトンジカルボン酸( $C_5H_4O_5^{2-}$ , )へと変化し、図 3.1 に

示したような PB 構造をもたらす。プルシアンブルーの形成と、ウィリアムホワイトへの変質の化学反応式をそれぞれ書け。ただし、水は無視してよい。

多くの遷移金属 M1、M2 (マンガンやコバルト、ニッケル、鉄など)の陽イオンがシアニド化物イオンに架橋されて結合することで、PB 類似の立方体多孔質網目構造が形成される。このような化合物はプルシアンブルー類縁体 (PBA) と呼ばれる。通常、遷移金属 M1 と M2 の価数は +2 と+3 である。PBA の組成や構造は合成法や出発物質を変化させることで調節できる。シアニド配位子を介して起こる M1-M2 間の電子移動やアルカリ金属イオンによる立方体内の空隙充填によって、PBA はイオンの吸着や貯蔵、酸化還元、触媒作用などの性質を示す。

**3-5-1** 暗赤色の Co-PBA 沈澱は、フェリシアニ化カリウム (ヘキサシアニド鉄(III)酸カリウム  $K_3[Fe(CN)_6]$ ) 水溶液と塩化コバルト(II)  $CoCl_2$  を混合することで得られる。図 3.1 で示された化合物の類縁体である生成物(**G**)の化学式を書け。

**3-5-2** 磁気測定により、錯体 **G** は低温 (15 K) ではごく弱い常磁性を持っているが、赤色光照射下では磁性が顕著に強まることが分かった。次の記述 (a)~(h) のうち、**G** の磁性現象に関して正しいものを全て選べ。

- (a) 調製された **G** に含まれるコバルトと鉄の価数はそれぞれ +2、+3 である。
- (b) 調製された **G** に含まれるコバルトと鉄の価数はそれぞれ +3、+2 である。
- (c) 光照射下では電子移動による  $Fe^{II}-C\equiv N-Co^{III}$  から  $Fe^{III}-C\equiv N-Co^{II}$  への変化が起こる。
- (d) 光照射下では電子移動による  $Fe^{III}-C\equiv N-Co^{II}$  から  $Fe^{II}-C\equiv N-Co^{III}$  への変化が起こる。
- (e) 光照射下では金属陽イオンの  $t_{2g}$  から  $e_g$  への電子遷移が起こる。
- (f) 15 K の条件と光照射条件の両方において、コバルトイオンと鉄イオンは共に低スピン状態である。
- (g) 15 K の条件と光照射条件の両方において、コバルトイオンと鉄イオンは共に高スピン

状態である。

(h) 調製された **G** においてはコバルトイオンと鉄イオンは共に低スピン状態であるが、光照射下では共に高スピン状態である。

過去 10 年の間に、プルシアンブルーとその類縁体には新たな広い用途が見つかってきた。これらの物質は電子を効率的に移動させ、構造中にイオンを吸蔵する能力をもつため、イオン電池の電極として理想的な物質である。PB や PBA の空隙内の  $K^+$  は  $Na^+$  によって置換することができる。よって PBA は金属ナトリウムが負極として利用されるナトリウムイオン電池の正極材料として利用することができる。PBA 構造中の欠陥が少ないほど、蓄電性能が高くなることが研究により示されている。

**3-6-1** 理想的な電極材料を探索する過程で、 $Na_4Fe(CN)_6$  と  $CoCl_2$  水溶液を適当な条件下で混合すると、沈澱物が得られた。この空隙(欠陥)のない生成物 (**H**) の化学式を書け。

**3-6-2** 正極材料を **H** とし、負極に金属ナトリウムを用いたナトリウムイオン電池の充電・放電における可逆的な化学反応式を書け。