

可溶性・不溶性プルシアンブルーの酸化体・還元体に関する研究

山口 悟

茨城県立水戸第一高等学校

Study of Oxidant and Reductant of Solubility / Insolubility Prussian Blue

Satoru YAMAGUCHI

Mito Daiichi High School

Keywords: プルシアンブルー, プルシアンホワイト, プルシアンブラウン, 鉄錯体, 酸化還元
Prussian Blue, Prussian White, Prussian Brawn, Iron Complex, Redox

目 的

高校の教科書や資料集において、鉄(III)イオン“ Fe^{3+} ”とヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム“ $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ ”の組み合わせでできる代表的な鉄錯体として濃青色沈殿で知られる“プルシアンブルー”がある。プルシアンブルーを含め鉄錯体は高校化学の教科書や資料集, 大学入試でも取り扱われるほど重要であるが, それらの名称や化学式の記述が無いなど, 曖昧に扱われているのが現状である。

そこで本研究では, 文献調査と実験から, 高校で学習するが曖昧に取り扱われている鉄錯体の名称と化学式を調査し, それら鉄錯体の関係を明らかにすることを目的とした¹⁾。

方 法

$\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ を用い, 1.00×10^{-2} mol/Lの濃度の鉄(II)イオン“ Fe^{2+} ”, 鉄(III)イオン“ Fe^{3+} ”, ヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム“ $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ ”, ヘキサシアニド鉄(III)酸カリウム“ $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ ”水溶液を調製した。硫酸鉄(II・III)水溶液:ヘキサシアニド鉄(II・III)酸カリウム水溶液をそれぞれ体積比 (mL) で 1:5 “可溶性条件”と 5:1 “不溶性条件”に混合し鉄錯体を合成した。

還元剤には, それぞれの濃度が 0.355 mol/L の L(+)-アスコルビン酸と Na_2SO_3 混合水溶液, PW と PB の酸化剤にはそれぞれ, H_2O_2 水溶液と KMnO_4 水溶液を用いた。使用した水は, 蒸留水に超音波をかけてから窒素置換したものをを用いた。

結 果および考 察

“ Fe^{3+} ”と“ $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ ”との反応によってできる濃青色沈殿は, プルシアンブルー“PB”と呼ばれる。青色水溶液の可溶性 PB と濃青色沈殿の不溶性 PB があり, それぞれ

$\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ と $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ の化学式を持つことがわかった。さらに本研究から, 可溶性 PB でも濃度が高い場合には沈殿することがわかった。

“ Fe^{2+} ”と“ $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ ”との反応によってできる濃青色沈殿はターンプルブルー“TB”と呼ばれている。TB は中間体であり, すぐにプルシアンブルー“PB”に変化する。現在, TB と PB は同一の物質であるとされており, 可溶性と不溶性がある。

“ Fe^{2+} ”と“ $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ ”水溶液との反応によってできる青白色沈殿は, プルシアンホワイト“PW”という名称で扱われていることがわかった。酸素の無い条件ならば白色沈殿として生成し, 可溶性と不溶性の PW がある。可溶性と不溶性 PW の化学式はそれぞれ, $\text{K}_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ と $\text{K}_4\text{Fe}_4^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ であった。

“ Fe^{3+} ”と“ $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ ”との反応によってできる褐色透明溶液は, 複数の名称が存在していたが, 完全酸化体であるプルシアンブラウン“PBr”を名称として選択した。また, 化学式は $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_3$ であった。

さらに本研究から, 溶液の混合で合成される鉄錯体において, PB から PW への変化は可逆的に起こるが, PB から PBr への変化は可逆変化ではなく, PBr から PB への変化のみであることがわかった。

ま と め

高校化学で学習する鉄錯体は現在でも活発に研究がなされており, PB に関しては, 可溶性・不溶性ともに構造も明らかになっていた。さらに本研究から, 溶液の混合法から生成する PB と PW は可逆的に起こることが明らかになった。

参 考 文 献

- 1) 山口悟・村上寛樹・須藤駿. (2015). 『化学と教育』投稿中。