

プルシアンブルー—その化学と教材としての意義—

元石川県立輪島高等学校教諭 日吉 芳朗

1. はじめに

18世紀の初頭に、いくぶん特異なきっかけで発見されたプルシアンブルー(紺青)について、その発見の経緯とその後のシアン化学への展開、古典的研究、現代的研究、化学教材としての意義と一展開例について記す。

2. プルシアンブルーの発見からシアンの化学へ

プルシアンブルーの発見について現在入手できる著書や論文をみると多くの食い違いが認められるが、筆者は以下のように推定している。

1704年、ベルリン在住の染料業者のディースバッハが、鉄塩とミョウバンを加えたコチニールの煮出し汁から赤色染料を沈殿させるため、いつものようにアルカリを加えようとした。ところがたまたま手元になかったので、同室で研究していたヂッペルから借りたアルカリを用いたところ青色染料が沈殿してきた。ヂッペルは、そのアルカリがかつて動物油を精製するのに用いた回収品であり、しかもその油が動物の血液からつくられていたことを思い出し、その青色染料ができたのは血液に原因があると考えた。そして、乾燥した牛の血液を炭酸カリウムと焼いて水で浸出し、得られた溶液に硫酸鉄(II)とミョウバン溶液を加えて沈殿させ、煮沸後、塩酸を加えて得る方法を見出した。その染料は1710年、Miscell. Berolinensia誌上に無毒な染料として発表され販売されたが、その発見者と製法は秘密にされた。その後、1724年にイギリスのウッドワードがその製法をドイツから入手し、ラテン語でPhil. Trans.誌上で公にした。

プルシアンブルーの生成原因を現代の知識にもとづいて考えると以下ようになる。まず動物質中に含まれている有機窒素化合物がアルカリにより分解されてシアン化物イオン CN^- を生ずる。次に硫酸鉄(II)より生じた鉄(II)イオン Fe^{2+} とシアン化物イオンとからフェロシアン化物イオン $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ができる。一方、鉄(II)イオンの一部が空気酸化されて鉄(III)イオン Fe^{3+} を生ずるため両者が反応し

てプルシアンブルー $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ を生成する。

プルシアンブルーの発見のきっかけを与えたのは動物油であるが、より正確には動物油の一部をなすヂッペルの動物油と考えられる。動物の骨、肉、血液、鹿角などを乾留すると黒色で流動性のある不快臭をもつ液体の動物油が得られる。これを蒸留したときの低沸点部分で無色、透明、悪臭のある液体がヂッペルの動物油で、シアン化物イオンを含んでいるが、これは数週間放置しておくとも検出されなくなることから、神経病の諸症に薬剤として内服または外用されていた。

プルシアンブルーがシアンの化学の源流とされるのは、この物質から以下に記すような一連の研究が行われたからである。まず1751年、マケはプルシアンブルーを水酸化カリウムや炭酸カリウムで処理して黄血塩をつくった。これは現在の黄血塩からプルシアンブルーがつくられるのと逆である。そして1782年、シェーレは黄血塩を酸で分解してシアン化水素を得たことで、プルシアンブルーの色の原因となる物質を取り出したと考えた。翌年、このカリウム塩のシアン化カリウムを石墨と炭酸カリウムと塩化アンモニウムから合成したが、これをもって無機物質から有機物質の最初の人工合成とする見解もある。またシアン化水素中に酸素が含まれていないことを示したのはベルトレであり、その猛毒性を確認したのはフォン・イトナーである。1815年、ゲイ・リュサックはシアン化水銀(II)を加熱してシアンを得て、彼はこれを最初の基の単離と認識した。そしてヴォークランはこのシアンをアルカリで処理してシアン酸をつくった。このシアン酸の研究がヴェーラーとリービッヒによる異性体の発見や、ヴェーラーの尿素合成へと発展するのである。1824年、彼らはシアン酸の銀塩と雷酸の銀塩がいずれも AgOCN という同じ組成をもつことを示

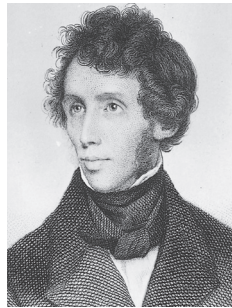


図1 ヴェーラー

した。当時、同じ組成をもてば同じ物質であると考えられていた。また、1828年、ヴェーラーはシアン酸アンモニウムを得るべく反応溶液を加熱したところ尿素を得た。尿素は哺乳動物の代謝産物と認識されており、生命力がないと合成不可能であると考えられていた。

1832年、ヴェーラーとリービッヒは共同で、「安息香酸の基についての研究」を発表した。それは苦扁桃の種子から得られる配糖体のアミグダリンを分解して得られる苦扁桃油(ベンズアルデヒド)とシアン化水素に注目したもので、彼らはこの研究でベンゾイル基と名づけた原子団を見出して基の理論を展開したが、この研究は有機化学構造研究の先駆をなすものとして高く評価された。さらに共同で行った「尿酸の本性に関する研究」も、尿素とともに尿に含まれる尿酸に目を向けたことに始まる。そしてニシキヘビの尿石から得られる尿酸をもとにした研究は、古典有機化学の模範とされた。

一方、1822年、レオポルト・グメーリンが黄血塩を塩素で酸化して赤血塩を得たが、この化合物の合成は錯体化学の研究史上画期的な研究の一つといわれている。そしてこの赤血塩と鉄(II)イオンから得られるターンプルブルーとプルシアンブルーの同一性の問題は、40年前までは未確定のままであった。

3. プルシアンブルーの古典的研究

18世紀後半から20世紀の初頭にかけて、プルシアンブルーの製法、物理・化学的性質、その組成と構造などが詳しく研究された。

その製法のいくつかをみると、まず含窒素有機化合物やシアン化物イオンを含む物質と鉄あるいは鉄塩との反応である。これはまさに発見時の方法で、前述のように動物質をアルカリと焼くとシアン化物イオンが生じる。硫酸鉄(II)と塩酸で処理する操作は現行の定性分析におけるシアン化物イオンの検出そのものである。そして窒素の検出にもこの反応を用いるが、炭酸カリウムのかわりに金属ナトリウムを用いたと考えればよい。また鉄(III)イオンと黄血塩からの生成はすでに18世紀の中頃に知られていた。さらに鉄(II)イオンと黄血塩から得られる白色沈殿を、過酸化水素水で酸化したり、鉄(III)イオンと赤血塩を反応させて得られる褐色物質を過酸化水素水で還元してもよく、ベルリンググリーンを還元し

ても得ることができる。

物理・化学的性質としては、プルシアンブルーは酸性や中性の状態では安定であるが、アルカリ性状態ではすみやかに分解される。ところでこのプルシアンブルーには水に不溶性のものと可溶性のものがある。黄血塩に過剰の鉄(III)イオンを作用させると、不溶性プルシアンブルーが沈殿する。逆に、鉄(III)イオンに過剰の黄血塩を作用させると可溶性プルシアンブルーが得られる。しかし、これは通常の意味で溶解しているのではなく、コロイドの状態になって分散している。このコロイドについては、1847年、すでにセルミにより詳しく研究されていた。またプルシアンブルーの色調はそれが生成するときの条件により微妙に異なるといわれている。赤色や緑色をおびた青色、藍色、紫色があり、とくに1845年に見出されたウィリアムソンヴァイオレットは紫色あるいは青紫色を呈し、ブルーとはいえない。また通常、アルカリイオンはカリウムイオンであるが、イオン種によっても異なる。そしてその粒子の大きさはきわめて小さく、平均直径は約 $0.05\mu\text{m}$ であり、大きな結晶を得ることは困難とされている。

プルシアンブルーの組成についてはすでに1806年、ブルーストがシアンと鉄から成り、現在の表現をすれば鉄(II)イオンと鉄(III)イオンを同量含んでいることを示していたといわれる。しかしその化学量論的な組成についてはその後もさまざまな提案があったものの、一応の決定をみたのは20世紀に入ってからである。それは、不溶性プルシアンブルーは $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ を、可溶性プルシアンブルーは $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の組成式をもつとされた。ところで先に述べたターンプルブルーであるが、グメーリンが赤血塩を発見したときはこれをプルシアンブルーと同じものと考えていた。一方、黄血塩や赤血塩の構造は、1893年にヴェルナーにより八面体的であることが示唆されたものの、それらを原料としてつくられるプルシアンブルーの立体構造は不明のままであった。

18世紀から19世紀にかけてプルシアンブルーが精力的に研究された原因の一つは、顔料としての有用性にあったと思われる。歴史が示すところでは青色や紫色の顔料や染料は、赤色や黄色のそれに比べてたいへん少なく、プルシアンブルーが発見される

以前の青色顔料といえばウルトラマリン(群青)が唯一のもので、当時は金に匹敵する価格で取引されたといわれる。そのためそれに代わる青色顔料が動物の血液から得られることで人々が注目したのも当然である。化学的には19世紀の中頃からすでに分析化学に利用されたし、青写真にも用いられた。現在、プルシアンブルーの最大の需要は新聞の黒インキで、カーボンブラックにプルシアンブルーを混入することで読みやすい黒としている。またカーボン紙もプルシアンブルーである。広い意味では現在プルシアンブルーはフタロシアニンブルーにとってかわられているが、この顔料の発見者の名前が同じディースバッハというのも不思議な偶然である。

4. プルシアンブルーの現代的研究

古典的とか現代的とかの区別はもちろんはっきりしたものではないが、プルシアンブルー研究の一つのキーポイントとなったのが1936年、ケギンらにより行われた可溶性プルシアンブルーのX線構造解析と考えられる。そこで明らかになったことは、プルシアンブルーは鉄(II)イオンと鉄(III)イオンが塩化ナトリウム型に配列した重合構造だということと、カリウムイオンと水分子は一つおきの小立方体の中心にあるということである。このときシアン化物イオンは鉄イオン同士を結ぶ直線上にあるとしているものの、いずれの鉄イオンが炭素原子や窒素原子と結合しているのかは不明であった。一方、不溶性プルシアンブルーの構造は明らかにされなかった。

当時、プルシアンブルーの問題点の一つとして、鉄(III)イオンがフェロシアン化物イオンに結合しているのか、鉄(II)イオンがフェリシアン化物イオンに結合しているのか、あるいはもはや鉄(II)イオンや鉄(III)イオンとして識別されなくなっているのか議論されていた。これに対して1954年、数種類の金属フェロシアン化物とフェリシアン化物の赤外線吸収スペクトルが測定され、プルシアンブルーのスペクトルと比較されたところ、フェリシアン化物の存在が認められなかったことから、フェロシアン化物と推定された。このことはまた鉄(II)イオンがシアン化物イオンの炭素原子と結合していることを示唆している。またその青色の原因であるが、1962年、配位子場理論にもとづいて議論され、鉄(II)イオンの1個の電子が鉄(III)イオンへ移る電荷移動吸

収であることが示された。なおここで注意すべきことは、プルシアンブルーは一つの元素を異なった酸化状態を含む混合原子価化合物だということである。この場合、鉄(II)イオンと鉄(III)イオンの化学的環境が似ており、比較的小さなエネルギー障壁を超えれば Fe^{2+} と Fe^{3+} から Fe^{3+} と Fe^{2+} の転換が可能であるが、 Fe^{2+} と Fe^{3+} は明確に区別されるのが特徴である。

1963年、プルシアンブルーとターンプルブルーのメスバウアースペクトルが測定された。プルシアンブルーとターンプルブルーは不溶性、可溶性いずれも基本的には同じスペクトルを示し、フェロシアン化物イオンと鉄(III)イオンの特性が認められた。そして曲線下の面積の割合は不溶性プルシアンブルーでは3:4で、 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ の式に一致する。また可溶性プルシアンブルーでは1:1であり、同様に $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ と一致する。このことから赤血塩溶液と鉄(II)塩溶液を混合すると、同時に



が起こると考えられる。これより一時いわれた



のような振動原子価説や両陰イオンの共鳴説は明確に否定された。またこのことは鉄(II)イオンはシアン化物イオンの炭素原子と共有結合的に結合しており、鉄(III)イオンは窒素原子とイオン結合的に結合していることを示唆している。これはX線光電子分光法の研究からも支持された。

さて再びその構造に戻ることにする。近年になりようやく不溶性プルシアンブルーのX線構造解析が行われた。均一の結晶を得ることがいかに困難であったかが推測されるが、このときでも0.1mm程度の結晶が得られたに過ぎなかった。ふりかえってみるに可溶性プルシアンブルーの組成式では鉄(III)イオンと鉄(II)イオンの比は1:1になっており、これはX線構造解析の結果と一致する。ところが不溶性プルシアンブルーではその比は4:3であり、鉄(III)イオンの方が多く、この構造モデルをそのままあてはめることはできない。これに対する一つのモデルとして図2のような構造が提唱された。これはこの格子の中央の鉄(II)イオンが一つ欠落するものである。そうすると鉄イオンの比は4:3となる。そして鉄(II)イオンに配位していたシアン化物イオンを除き、その部分へ6個の水分子をおき、これを鉄(III)イオンに配位させ、なおかつこの水分子に8~

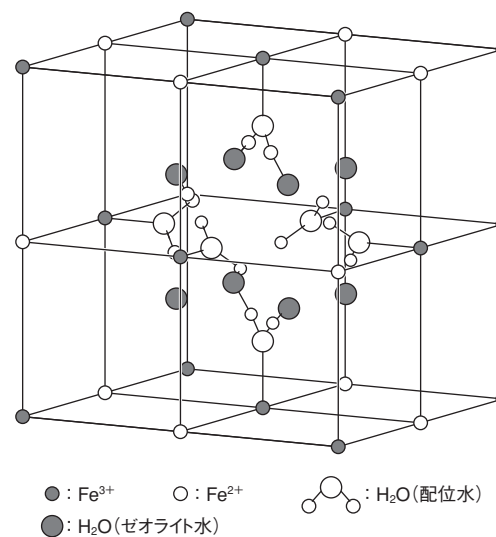


図2 不溶性プルシアンブルーの構造

10個の水分子を水素結合させると水分子は14~16個となる。そうすると現在正しいとされている組成式の中の結晶水である14~16個の水分子には、配位結合したものと、いわゆるゼオライト水と呼ばれる2種類があることになる。このことは通常の水を重水で置換し、中性子線構造解析を行うことで確認された。

以上に述べてきたように現代の研究の特徴の一つは、物理化学的手法による構造研究にあるといえる。逆にプルシアンブルーは機器分析の効力を試すテスト物質として適していたと言うこともできる。すぐれた顔料として実用面で人間社会に貢献したプルシアンブルーは、発見後300年になる現在、物理学や化学の研究に別の重要性を担った物質に生まれ変わっている。

5. 化学教材としてのプルシアンブルー

プルシアンブルーの発見から始まり現代の研究に至るまでの過程にみられる実験とその解説は、化学研究の歴史を反映しており、化学教材として優れた素材と思われる。過去において有名なファラデーの『ロウソクの科学』があるが、プルシアンブルーがこのロウソクになりえないかと考えるのである。その一試案の実験と解説の項目を以下に記す。

- 1) コチニールで布を染める。
- 2) 牛の血液からゼッペルの動物油をつくる。
- 3) 牛の血液からプルシアンブルーをつくる。

- 4) プルシアンブルーから黄血塩をつくる。
- 5) 黄血塩からシアン化水素をつくる。
- 6) シアン化カリウムを合成する。
- 7) 黄血塩から赤血塩をつくる。
- 8) シアン酸銀と雷酸銀をつくりその性質を比較する。
- 9) 尿素を合成し、人尿より得られたものと比較する。
- 10) 杏仁よりベンズアルデヒドを得て、その関連化合物を合成する。
- 11) いろいろな方法でプルシアンブルーをつくる。
- 12) プルシアンブルーの性質を調べる。
- 13) 青写真をつくる。
- 14) プルシアンブルーを分析化学に応用する。
- 15) プルシアンブルーの構造研究の解説。
- 16) プルシアンブルーの青色原因の説明。
- 17) プルシアンブルーとターンプルブルーの同一性の問題。
- 18) 錯体化学におけるシアン化物イオンの意義。
- 19) シアン化物イオンの生命の起源における役割。

6. おわりに

このようにみえてみるとプルシアンブルーが人間社会に果たしてきた重要性を垣間見る思いがするし、そこにはたくさんのドラマもあったはずである。青色絵の具としてヨーロッパではモネ、ゴッホ、セザンヌ、ピカソらもプルシアンブルーを愛したといわれ、日本では1763年、平賀源内が著書に記し、1800年代に入ってから世間への広がりをみせたという。葛飾北斎や安藤広重も用いており、彼らの絵はプルシアンブルーを抜きにして語るができない。

参考文献

- 1) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8 Aufl. EisenB (Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1932), pp.670-723.
- 2) A.Ludi, 'Berliner Blau', Chem.unserer Zeit, 22(1988):123-127.
- 3) 「プルシアンブルーの道①-⑥」『日本経済新聞』1990. 6. 2: 9:16:23:30.
- 4) 日吉芳朗「プルシアンブルーをきずなにした諸実験—化学史と化学教育—」『化学教育』23(1975), 491-495.
- 5) 日吉芳朗「プルシアンブルーと化学教育」『日本理化学協会研究紀要』10(1979), 68-69.
- 6) 日吉芳朗「プルシアンブルーの化学」『化学史研究』23(1996), 54-67.