

スポットライト

～第4回「高校生・高専学生ポスター発表」優秀賞～

酸化還元反応による無機顔料の色の変化

京都府立洛北高等学校サイエンス科3年(2021年3月卒業)

増田 琳(現在:奈良女子大学理学部;学生)

神田七穂(現在:京都大学工学部;学生)

私たちはかねてから昔の絵画について関心があり、年を追うごとに絵画の色が元々の色を失う「退色」と呼ばれる現象について興味を持っていました。もし退色という現象をコントロールできるようになれば、画家がその当時に表現していた、本来の色の作品を鑑賞できるようになるのではないかと考えていました。そのこともあり、高校2年生の課題研究の授業では色の退色のメカニズムに迫るような研究ができればいいなと考えていました。

課題研究ではプルシアンブルーについて研究することを決め、この顔料の退色について先行研究を調べました。すると先行研究自体の数がとても少なく、先行研究を見つけることがとても大変でした。苦労して見つけた先行研究は英語論文で、内容理解に加えて英文読解も必要となり、研究の初期段階で次々と立ちはだかる壁に、くじけそうになったことを覚えていきます。

J. Kirby and D. Saunders(2004)によると、化学式では $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ と表現されるプルシアンブルーは、プルシアンブルー中の Fe^{2+} が一部酸化されると、ベルリンググリーンに変化するとされています。またベルリンググリーン中の Fe^{2+} がさらに酸化されると、プルシアンイエローに変化するとあります。

このことから私たちは、プルシアンブルー内の鉄(II)イオンの一部を意図的に酸化させられれば、青から緑そして黄色にまたは緑から青色に自由に変化させることができるはずだという仮説を立て、研究を行いました。

研究は、ベルリンググリーンの合成に適切な酸化剤と還元剤の検討から始まりました。まず自分たちで塩化鉄(III)とヘキサシアニド鉄(III)カリウムを混ぜ得られた粘土状のプルシアンブルー0.1gを5mLの純水に懸濁した溶液に表1の試薬を組み合わせでベルリンググリーンの合成を目指しました。条件①では作ったプルシアンブルーを懸濁させた溶液5mLに対して2mLの酸化剤を入れるとすぐ色が黄色に変化してしまいました。そのため、2mLの酸化剤投入直後に4mLの還元剤をすばやく入れることで、ベルリンググリーンと考えられる緑色の沈殿物を取り出すことに成功しました。ですが色は鮮明ではなく適切に合成されていないと考えられたため、

表1 ベルリンググリーン合成に使用した酸化剤・還元剤。

No.	酸化剤	還元剤
①	0.1 mol/L さらし粉溶液	0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液
②	16 mol/L 硝酸	0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液
③	16 mol/L 硝酸	1.0 mol/L シュウ酸

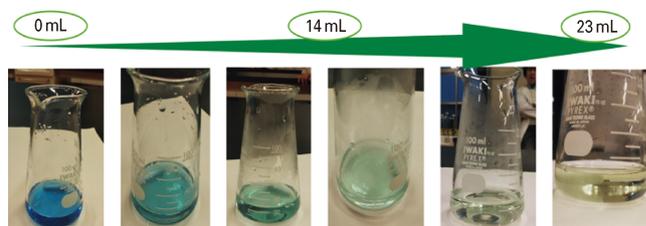


図1 0.001 mol/L 過マンガン酸カリウムの滴下量(0~23 mL)による色の変化(室温)。ビーカー内の懸濁液の色は左から青、青緑、緑、薄緑、薄黄緑、黄色になっている。

酸化剤を16 mol/L 硝酸2 mLに変更して、条件②、条件③の実験を行いました。条件③では、ベルリンググリーンと考えられる鮮明な緑色の沈殿物を確認できました。ですが、沈殿物は数週間後には青色に変化していました。これは、鉄イオンが還元されプルシアンブルーに戻ったことによるものであり、加える還元剤の量は繊細な調節が必要なものと考えられました。

次に、加える酸化剤のみの調節によるベルリンググリーンの合成を目指しました。

実験ではビュレットを用いて0.001 mol/L 過マンガン酸カリウム水溶液を、100 mLの純水に懸濁したプルシアンブルー(0.8593 g)に滴下するという方法を取りました。0.001 mol/L 過マンガン酸カリウム水溶液を0から23 mLの間で滴下した場合、プルシアンブルーからベルリンググリーンそしてプルシアンイエローへと色の変遷が確認できた(図1)。

これらの結果から、プルシアンブルーに酸化剤を加えることで、ベルリンググリーンを合成することができるが、その状態を維持することは難しいことがわかりました。また、過マンガン酸カリウムを用いた実験では緑色といっても肉眼でも数種類の緑色が確認できたことから、ベルリンググリーンと呼ばれる状態がプルシアンブルーとプルシアンイエローの色の重ね合わせによって生じる可能性もあると考察しました。

今回、高校生・高専学生ポスター発表を通じて沢山の研究者の皆様に、自分たちの研究に対して真摯な御意見をいただくことができました。自分の行った研究に対して新たな一面を発見したり、また違った考察をしたりする機会をいただけたことは、大変貴重だったと考えています。御意見をくださった皆様に感謝申し上げます。

文 献

- (1) J. Kirby and D. Saunders: National Gallery Tech. Bull., 25 (2004), 73-99.
(2020年12月23日受理) [doi:10.2320/materia.60.441]
(連絡先: 〒606-0851 京都市左京区下鴨梅ノ木町59)