

ビスマスの酸化被膜の色の調整について

奈良県立奈良高等学校化学部

2年 出口嘉伸 石井貴人 丸谷咲葵

高岸万記 廉明德

1年 上田優人 竹中結希

吉井柊人 吉中誠也

要約

ビスマスは、熱することで酸化させると酸化ビスマスとなり、様々な色に変化する金属結晶である。その色の違いは、酸化被膜の厚さによるものであると知られている。まず、再結晶したビスマスの表面に付着した酸化被膜に塩酸をかけることで酸化被膜が取れ、色が消えることを確認した。しかし、放置していると薄く色がついたので、濃度の異なる塩酸に浸すことで色に違いが現れるかを検証した。また、強力な酸化剤である過マンガン酸カリウム水溶液に浸すことで色がつくかどうかを観察した。その結果、塩酸の濃度の違いによってビスマスの色が暗くなることと、過マンガン酸カリウム水溶液に浸すことで金色がつくことが確認できた。

ABSTRACT

When bismuth is oxidized by heating, it becomes bismuth oxide, a metallic crystal that changes into various colors. The difference in colors is known to be due to the thickness of the oxide film. First, we applied hydrochloric acid to the oxide film on the surface of the recrystallized bismuth to remove the oxide film and confirm that the color disappears. However, when we left that bismuth, it took on light colors. Then, we tested whether soaking the bismuth crystal in different concentrations of hydrochloric acid would make a difference in the color. We also observed whether it would colorize when immersed in potassium permanganate solution, a strong oxidizing agent. As a result, we found that different concentrations of hydrochloric acid made it darker and bismuth changes into a gold color by immersing it in potassium permanganate solution.

キーワード:酸化ビスマス、酸化被膜、塩酸、酸化剤、過マンガン酸カリウム

Key words: Bismuth oxide, oxide film, hydrochloric acid, oxidizing agent, potassium permanganate

1. 緒言

複雑で幾何学的な形のビスマスの結晶に興味を惹かれ、今年の文化祭で、ビスマスの結晶を作り、販売した。ビスマスの再結晶は、チップ状のビスマスをステンレスカップに入れてガスバーナーを用いて加熱し、融解させる。ビスマスが液状になれば、表面に現れる酸化被膜をフォーク等で取り除き、冷える段階でビス

マスが再結晶するのを待ち、ペンチ等を使って取り出すという方法をとった⁽¹⁾。これを用いて作製したビスマス結晶を図1に示す。図から、ビスマスの結晶に色がついていることを確認することができる。



図1：再結晶によるビスマスの結晶

また、ビスマスの結晶の表面は、色がさまざまに変化することが知られている。その色は、ビスマスが空気中の酸素によって酸化されて生じた酸化被膜によって生じ、酸化被膜の厚さが薄いほうから順に、金、茶、紫、青、黄、桃色、緑である⁽²⁾。そして、この表面の色は、塩酸をかけることによって銀色になると報告されていた⁽¹⁾ため、このことについて検証した。これを発端に、ビスマスが色づく仕組みについて詳しく研究したいと考えたため、酸化還元反応を用いた酸化被膜の形成実験を行った。

2. 目的

本研究では、ビスマスの色をコントロールすることを目的とし、その色の原因と考えられる酸化被膜を形成する方法を模索した。

3. 実験1

1) 目的

熊本大学の文献⁽¹⁾を参考に、実際に酸化被膜の付着したビスマスの結晶に塩酸をかけると酸化被膜が取れることを確認する。

2) 仮説

酸化被膜の付着したビスマスの結晶を塩酸に浸すと、酸化被膜が取れ、酸化被膜の色が消える。

3) 器具・薬品

50 mL ビーカー、高濃度塩酸(6.0 mol/L)、低濃度塩酸(0.10 mol/L)

4) 試料

酸化被膜の付着したビスマスの結晶

5) 操作

1. ビーカーに高濃度塩酸を適量入れた。
2. 再結晶によって手に入れた酸化ビスマスをこれに浸した。
3. 銀色になった後に、ビスマスを塩酸から取り出し、純水で洗浄後、空気中に放置した。
4. 低濃度塩酸を用いて同様の実験を行った。

6) 結果

酸化ビスマスを、高濃度塩酸および低濃度塩酸に浸すと、酸化被膜が取れ、本来のビスマスの色である銀色が表れた(図2b)。空気中に放置したとき、高濃度塩酸を用いた場合、ビスマスの表面は、銀色のままだったが、低濃度塩酸を用いた場合、表面に薄く色がついた。

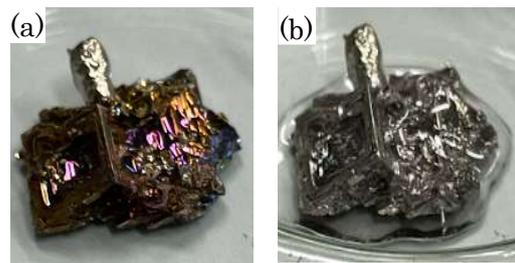


図2：(a)塩酸に浸す前のビスマス結晶、(b)塩酸に浸した直後のビスマス結晶

7) 考察

酸化ビスマスを塩酸に浸すと、濃度に関係なく、酸化被膜が取れ、酸化ビスマスの色が消えることが確認できた。このことから、文献の内容が正しいと検証された。

また、低濃度塩酸を用いたときに生じた色は、酸化被膜によるものだと考えられる。このことから、塩酸の濃度を選択することによって、色を調節できるのではないかと考えた。

4. 実験 2

1) 目的

塩酸の濃度を変えることで、ビスマスの表面の色が変化するかどうかを確かめる。

2) 仮説

実験 1 の結果から、塩酸の濃度の変化によって表面に表れる色が変わるのではないのかと考えた。この考えを確かめるために、様々な濃度の塩酸を用意し、実験 1 と同様の実験を行って、色の変化を観察した。

3) 器具・薬品

シャーレ、スポイト、塩酸(6.0 mol/L, 0.10 mol/L, 0.25 mol/L)

4) 試料

酸化被膜の付いたビスマスの結晶

5) 操作

シャーレに酸化ビスマスをひとかけら置き、塩酸をかけた。表面が銀色になった後、ビスマスを取り出し、純水で洗浄した。そして、空气中で 60 分放置した。塩酸の濃度を変えてこの操作を行った。

6) 結果

結果は次の表 1 のようになった。

高濃度の塩酸では実験 1 と同様に、ビスマスの酸化被膜がほとんど取れた。

また、低濃度の塩酸では、再結晶して得られた酸化ビスマスには見られない淡紅色や緑色などの酸化被膜が見られた。高濃度の塩酸では、酸化ビスマスの色が一瞬のうちにほとんど取れ、逆に低濃度の塩酸では、長い時間をかけて色が消えていき、最終的には酸化ビスマスの酸化被膜の色が少し残った。

表 1 : 酸化被膜の様子

塩酸の濃度 (mol/L)	塩酸から取り出した直後の酸化被膜	放置した後の酸化被膜
6.0	銀色	ほとんどつかなかった
1.0	銀色	一部薄く金色になった
0.25	銀色	全体的に黒くなった
0.10	銀色だが、少し色が残った	全体的に黒くなり、薄く色がついた

7) 考察

濃度が高ければ高いほど酸化被膜が取れる傾向にあることから、塩酸の濃度が酸化被膜の取れ具合に影響を及ぼしていることがわかる。また、低濃度の塩酸で処理したビスマスは、空気に晒すことで色がついたので、酸化被膜の付き具合に対しても影響していると考えられる。

5. 実験 3

1) 目的

再結晶以外にビスマスの酸化被膜を作るため、酸化還元反応を利用しようと考え、これを検証した。

2) 仮説

強力な酸化剤である過マンガン酸カリウム水溶液や、二クロム酸カリウム水溶液を用いると酸化還元反応によって、酸化被膜が形成される。

3) 器具・薬品

シャーレ、ビーカー

4) 試料

酸化被膜の付着したビスマス、過マンガン酸カリウム水溶液(0.100 mol/L)、二クロム酸カリウム水溶液(約 0.10 mol/L)

5) 操作

シャーレに酸化被膜の付着したビスマスの結晶を置き、塩酸で酸化被膜をとる。純水で洗浄した後、それぞれを過マンガン酸カリウム水溶液と二クロム酸カリウム水溶液に浸け、10分間放置し、様子を見た。

6) 結果

塩酸で銀色にしたビスマスを過マンガン酸カリウム水溶液に浸すと表面が酸化されて酸化被膜ができ、金色に変化した(図3b)が、二クロム酸カリウム水溶液に浸した場合は変化がみられなかった(図4b)。

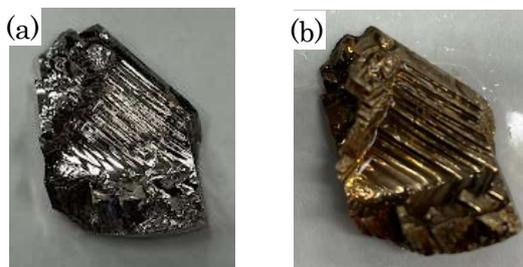


図3：(a)塩酸で処理した直後のビスマス結晶、(b)過マンガン酸カリウム水溶液に浸したビスマス結晶

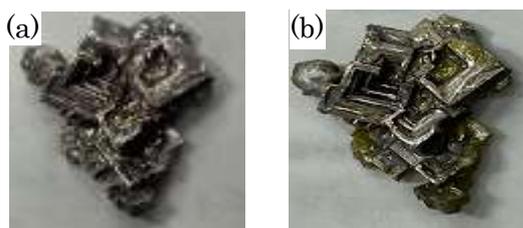


図4：(a)塩酸で処理した直後のビスマス結晶、(b)二クロム酸カリウム水溶液に浸したビスマス結晶

7) 考察

実験より、過マンガン酸カリウム水溶液によって、金色の酸化被膜が生じたことから、酸化還元反応を利用してもビスマスを酸化させることができると考えられる。

ただし、酸化被膜の厚さが、色の順番と関係がある^②ことを踏まえると、できた

酸化被膜の色が金色であることから、過マンガン酸カリウム水溶液の酸化力には限界があって、ビスマスを酸化するには酸化力が弱いと考えられる。二クロム酸カリウム水溶液に浸したときに色の変化が見られなかったことについても同様のことが言える。また、できた酸化被膜は色の特徴から二酸化マンガンによる色ではないかという仮説があがった。

6 実験4

1) 目的

実験3でビスマス表面にできた酸化被膜は、二酸化マンガンであるという仮説を否定し、表面の金色は酸化被膜によるものであることを確かめる。

2) 仮説

酸性にした過マンガン酸カリウム水溶液では二酸化マンガンはできないということがわかっている。そのことから、硫酸酸性にした過マンガン酸カリウム水溶液を用いた場合も、実験3と同様の反応が起こり、金色の酸化被膜が現れる。

3) 器具・薬品

シャーレ、ビーカー

4) 試料

酸化被膜の付着したビスマス結晶、過マンガン酸カリウム水溶液(0.010mol/L)、硫酸(2.0 mol/L)

5) 操作

シャーレに酸化被膜の付着したビスマスの結晶を置き、塩酸で酸化被膜をとった後、純水で洗浄し、硫酸を数滴加えて酸性にした過マンガン酸カリウム溶液に入れ、10分間放置し、様子を見た。

6) 結果

硫酸酸性にした過マンガン酸カリウム水溶液を酸化ビスマスにかけると、実験3と同様に金色の酸化被膜がついた(図5)。

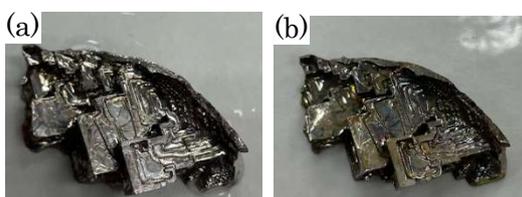


図5：(a)塩酸で処理したビスマス結晶、(b)過マンガン酸カリウム水溶液に浸した後のビスマス結晶

7) 考察

この実験によって、ビスマスの表面に現れた金色は、二酸化マンガンではなく、ビスマスの酸化被膜であると考えられる。前述したように、過マンガン酸カリウム水溶液によって、ビスマスの酸化被膜を形成することが可能であるということが分かった。

7. まとめと今後の課題

実験結果より、塩酸によって酸化被膜を取ることができ、また、塩酸の濃度によって、酸化被膜の取れ具合に差があることがわかった。そして、過マンガン酸カリウム水溶液によって、ビスマスを再結晶以外の方法で、酸化させることができた。今後の課題としては、二クロム酸カリウム水溶液では酸化被膜ができない理由を明らかにすること、ほかの薬品を使って酸化させることができるか検証すること、金色以外の酸化被膜を形成するための条件を模索することが挙げられる。

8. 参考文献

(1)熊本大学 工学部 (2019/10/25)

『魅惑のビスマス～結晶づくり～ | おもしろ科学実験室 (工学のふしぎな世界)』

https://www.mirai-kougaku.jp/laboratory/pages/191018_02.php

(2)『ビスマス人工結晶 酸化被膜の色』
(2014/11/01)
<http://kousekim.seesaa.net/article/409184579.html>