

薬品によるビスマスの色の変化について

2年9組	氏名	上田	優人
2年7組	氏名	竹中	結希
2年6組	氏名	吉井	柊人
1年7組	氏名	野本	翼希
1年6組	氏名	吉村	歩華
指導教諭	氏名	古谷	昌広
指導教諭	氏名	金田	義亮

1 要約

ビスマスは、加熱して、融解させ、冷却する際に、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。そこで、ビスマスを薬品で酸化させることによって、酸化被膜の形成を促進できないかと考えた。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、色がビスマス本来の銀白色に変化したことを確認した。今回の研究では、塩酸、酸化剤を用いて実験を行った。結果、塩酸と反応させると、白色や黒色に変化していた。酸化剤の多くでは、金色に変化していた。過酸化水素水での反応を観察した結果、ビスマスはさまざまな色に変化していた。

ABSTRACT (英文要約)

A bismuth is heated, melted and cooled to room temperature so that an oxide film made of bismuth oxide is formed on its surface, which appears various colors known as structural color. It is known that the difference in color is caused by thickness of the oxide film. Therefore, we tried to promote forming the oxide film by treating with chemicals. To begin with, the oxide film stuck on the surface of a recrystallized bismuth crystal was dissolved by adding a hydrochloric acid solution so that the crystal appears its original metallic color. In such a way, a pure bismuth was obtained. In this research, we exposed this bismuth to several chemicals in order to confirm the color changing of the bismuth. Using a hydrochloric acid solution, the crystal showed white or black color. Some kinds of oxidants turned the bismuth color into gold. When treated with a hydrogen peroxide water as an oxidant, various colors are appeared on the bismuth.

キーワード

ビスマス、構造色、酸化剤、酸化被膜

Key word

Bismuth, Structural color, Oxidant, Oxide film

2 緒言

ビスマスの結晶はさまざまな色を呈する(図1)。

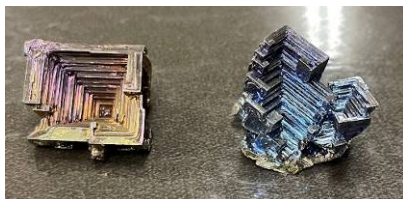


図1 ビスマスの結晶

このビスマスの結晶は、ステンレスカップにビスマスチップを入れて加熱し、融解させ、火を止め、フォークで酸化被膜を取り、ペンチで結晶を取り出すことで作成した(図2)。



図2 取り出したビスマスの結晶

また、ビスマスの色は酸化被膜の厚さによって変化し、その酸化被膜は塩酸などの酸で溶かされることが知られている(図3)。



図3 (左)塩酸で酸化被膜を溶かす前のビスマス (右)塩酸で酸化被膜を溶かした後のビスマス

ビスマスの酸化被膜が薄いときは金色や紫色を呈することが知られている。

私たちは、その色の美しさに魅了され、ビスマスの色の変化に深く興味を持ち、その色を制御できないかと考えた。

3 目的

ビスマスの色を薬品によって変化させること。

4 研究内容

(1) 仮説

酸化剤などの薬品によって、ビスマスを酸化すれば、表面の色を様々に変えることができると考えた。

(2) 研究内容

□ 実験 1 塩酸に漬け込む

〔目的〕

塩酸で酸化被膜を溶かしてビスマスの色を変えること。









〔方法〕

濃度の異なる塩酸を 50mL 用意し、6.0mol/L の塩酸で酸化被膜を取ったものと、取らなかったものに分けて 3 日間漬け込んだ。このとき使用した塩酸の濃度は 0.01, 0.05, 0.10, 0.20mol/L である。

〔結果〕

酸化被膜を取ったビスマスの方が全体的に濃い色を呈したものの、使用した塩酸の濃度が低い方が濃い色を呈した(表 1)。また、固体の X 線回折を行った結果、0.01mol/L の塩酸につけた場合では、主に Bi のピークが見られ、0.05mol/L の場合においても、Bi 由来のピークが支配的であり、また、0.20mol/L の場合では、一部 Bi のピークと一致する点がみられるが、ピークのうち殆どが BiOCl のピークと一致していた。

表 1 実験 1 結果

濃度 mol/L	0.01	0.05	0.10	0.20
酸化被膜なし				
色	紺	白	白	白
酸化被膜あり				
色	黒	紺	白	白

〔考察〕

低濃度の塩酸で黒くなったのは、その他の酸でも同様に黒く変化していたことからビスマスが酸と反応したことが原因だと考えた。

0.20mol/L の塩酸で白色に変化したことについては、ビスマスが塩酸と反応し、塩化ビスマスになったのち、加水分解し、塩化酸化ビスマスに変化したと考えた。X 線回折の結果により、白い固体が BiOCl であることから、ビスマスが塩酸と反応し、BiOCl ができているという仮説が正しいのではないかと考えられる。

□ 実験 2 酸化剤

〔目的〕

酸化させることで被膜を成長させて色の変化を観察すること。

〔方法〕

酸化剤を 50mL 用意し、実験 1 と同様に、酸化被膜を溶かしたものと、溶かさなかったものに分けて、3 日間酸化剤に漬けた。使用した酸化剤は過マンガン酸カリウム溶液、過酸化水素水、二クロム酸カリウム溶液、高度さらし粉溶液である。

〔結果〕

過マンガン酸カリウム溶液、過酸化水素水、高度さらし粉溶液については、金色に変化していたが、二クロム酸カリウム溶液については変化が見られなかった(表 2)。

表 2

酸化剤	二クロム酸カリウム	過マンガン酸カリウム	高度さらし粉	過酸化水素水
写真				
色	変化なし	金色	金色	金色

〔考察〕

酸化剤で酸化被膜を形成することは可能ではあるものの、二クロム酸カリウムはこの 4 種類の中で相対的に標準電極電位が低く、ビスマスを酸化させるには弱いのではないかと考えられる。

□ 実験 3 過酸化水素水

〔目的〕

過酸化水素水によって、酸化膜を形成させること。

〔方法〕

試験管に過酸化水素水 5mL、塩酸で酸化被膜を溶かしたビスマスを入れて、放置した。また、一方の試験管には過酸化水素水 5mL、ビスマス、水酸化ナトリウム水溶液数滴を入れて、放置した。そして、ビスマスと過酸化水素水をビーカーに入れて、塩基性条件下で行った実験については、pH メーターを用いて、反応中の pH の推移を確認した。

〔結果〕

水酸化ナトリウム水溶液を入れなかった試験管では、約一時間気体が発生し、気体の発生が激しくなったのち、反応が停止した。このとき、ビスマスの色は、金色だった。また、水酸化ナトリウム水溶液を入れた試験管では、上記の反応が約 10 分間で終了した。ビスマスの色は黄緑色などいくつかの色を示した。pH につ

いては、反応初期は約 10 であり、その後、緩やかに上昇し、1 時間半後の pH は約 12 だった (表 3)。

表 3 実験 3 の結果

	NaOH なし	NaOH あり
反応時間	約 1 時間	約 10 分
反応後		

[考察]

水酸化ナトリウム水溶液を入れた試験管での反応がより早い時間で終わったことや、pH10 の炭酸緩衝液においても、同様に反応速度の上昇がみられたことから、塩基がこの反応を触媒しているのではないかと考えられる。

□実験 4 気体での反応の有無

[目的]

実験 3 では、塩基性にするによってビスマスの色が変わった。この変化をもたらす要因を調査しようとした。そこで、塩基性にした際に発生した気体によってビスマスが酸化されるかどうかを調べた。





[方法]

試験管を 4 本用意し、1 本目の試験管に、過酸化水素水 5mL と、酸化被膜を溶かしたビスマスを入れ、2 本目の試験管には、水 5mL とビスマスを入れた。また、3 本目の試験管に、過酸化水素水 5mL とビスマスと水酸化ナトリウム水溶液を数滴入れ、4 本目の試験管には、水 5mL とビスマスと水酸化ナトリウム水溶液を数滴入れた。そして、試験管 1 と試験管 2 をガラス管、ゴム栓、ゴム管を用いてでつなぎ、試験管 1 で発生した気体を試験管 2 に送った。同様の操作を試験管 3 と 4 についても行った。

[結果]

試験管 1,3 のビスマスは実験 4 と同様に、それぞれ、金色、黄緑色に変化していた。また、試験管 2,4 のビスマスの色は変化していなかった (表 4)。

表 4 実験 4 の結果

試験管 1	試験管 2	試験管 3	試験管 4
			

[考察]

実験 4 におけるビスマスの色の変化は発生した気体によるものではない。また、この反応は、溶存酸素の還元反応とビスマスの酸化反応が起こり、ビスマスの酸化が進むと考えられる。液性を塩基性にした方が、ビスマスの酸化が激しくなるのは、塩基性条件下で過酸化水素水の分解が促進され、より多量の酸素が発生するからだと推察される。

5 まとめと今後の課題

ビスマスを低濃度の塩酸に漬けると白色の固体や、黒色の固体ができた。X線回折の結果、白い固体は塩化酸化ビスマス、黒い固体は Bi 単体であることが分かった。また、ニクロム酸カリウム溶液や、過マンガン酸カリウム水溶液では、金色の酸化被膜が形成可能だということ、そして、過酸化水素水とビスマスを反応させると、中性では、金色に変化しており、塩基性条件下では、黄緑色をはじめとし、様々な色が見られた。

6 参考文献・サイト

- (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>
- (3)塩化ビスマス(III) Bismuth(III) Chloride - Wako
- (4)希塩酸中での銅の腐食 - 腐食の速さを支配する要因 - CORE

7 謝辞

X線結晶構造解析の実験は、京都大学大学院工学研究科材料化学専攻の田中勝久教授にご指導とご助言を賜りました。この場を借りてお礼申し上げます。