

2. ホウ砂球反応と炎色反応

[目的] 金属原子からの発光，あるいは遷移金属化合物の色により，金属元素の種類が特定できることを知る．

[解説]

1. 原子による発光

夜に光るネオンサインや花火などの発光源は，原子である．放電や燃焼によってエネルギーの高い状態の原子が生じ，それがよりエネルギーの低い状態へ変わるときに，余分なエネルギーが光として放出される．ここでいう原子のエネルギーとは，原子中の電子状態のエネルギーである．アルカリ金属やアルカリ土類金属などの塩類をバーナーの炎の中に入れて強く熱すると，炎は各金属特有の色を示す．

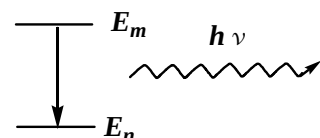


図1．光の放出にともなうエネルギー状態の変化

表1．炎色反応の色

元素	Li	Rb	Sr	Ca	Na	Tl	Ba, Mo	Cu	Ga	In	Cs	K
炎色	深赤	紅紫	深紅	橙赤	黄	黄緑	緑黄	青緑	青	藍	青紫	淡紫
青色コバルトガラスを通しての色	赤紫	赤紫	紫	橙緑	無色	青緑	青緑	淡青	紫青	紫	紫	赤紫

2. 酸化炎と還元炎

実験室においてガスを燃やすバーナーの原型は，1850 年ごろ R. W. E. Bunsen（ブンゼン）によって考案された．Bunsen は炎色反応によって成分を分析する方法を研究し，1860 年ごろセシウム **Cs** とルビウム **Rb** の元素を発見した．燃焼炎は酸化炎（外炎）と還元炎（内炎）に分かれる．酸化炎は十分に酸素が供給されているが，還元炎では酸素が不足している．

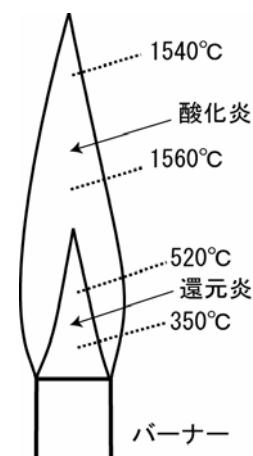


図2．酸化炎と還元炎（炎中の温度は概略値）

3. 溶球反応

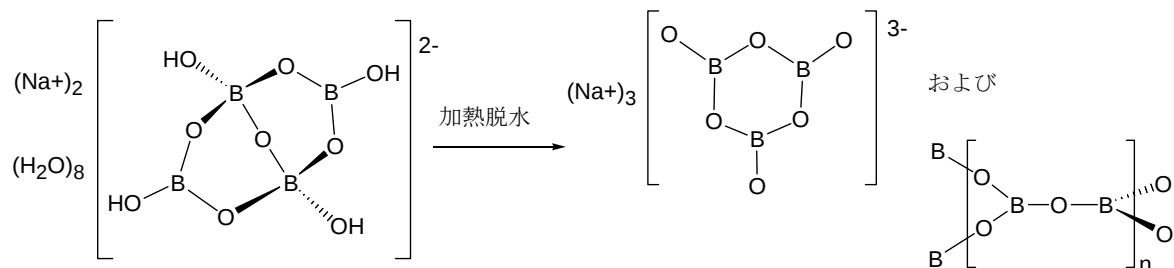
白金線の先端に小さな輪をつくり，そこにホウ砂（シャ） $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ またはリン酸塩 $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を付け，バーナーの炎で加熱すると水分を失い，それぞれホウ砂球，リン塩球を生成する．これらの溶球に金属化合物の少量を付着させ，再びバーナーの炎の中で加熱溶解させると，溶球は各金属特有の色に着色する．その色は酸化炎と還元炎で異なる場合が多い．

ホウ砂を加熱すると，分解生成したメタホウ酸ナトリウム NaBO_2 と無水ホウ酸

表2．ホウ砂球の色

金属	酸化炎		還元炎	
	熱い時	冷えた時	熱い時	冷えた時
Cr	暗黄～赤	緑	緑	緑
Mn	紫	赤紫	灰	灰
Fe	黄	褐	緑	緑
Co	青	青	青	青
Ni	紫	黄褐	灰	灰
Cu	緑	青	灰	赤

B_2O_3 とからなる溶球（ホウ砂球）が得られる．これに金属塩、例えば $CuCl_2$ をつけ酸化炎中で熔融すると、ホウ砂球内に分散して局部的に $Cu(BO_2)_2$ のような化合物が生成する．還元炎中では、金属イオンは低酸化状態に、場合によっては原子状態にまで還元される．



4. 遷移金属イオン

中性原子あるいは陽イオンの電子構造が、不完全な d 殻または f 殻をもつ金属元素を遷移金属という．原子番号 21 番の Sc から 29 番の Cu までは 3d 遷移金属と呼ぶが、これらのイオンはその特殊なエネルギー準位のために多彩な色を呈する．そして、その色はイオンの酸化状態および周りの配位環境などによって変化する．

表 3. 3 d 遷移金属イオンの酸化状態 （下線を付けたものが最安定状態）

クロム	マンガン	鉄	コバルト	ニッケル	銅
Cr^{2+} <u>Cr^{3+}</u> Cr^{6+}	<u>Mn^{2+}</u> Mn^{3+} Mn^{4+} Mn^{6+} Mn^{7+}	Fe^{2+} <u>Fe^{3+}</u>	<u>Co^{2+}</u> Co^{3+}	<u>Ni^{2+}</u> Ni^{3+}	Cu^{+} <u>Cu^{2+}</u>

[実験]

1. ホウ砂球反応

ステンレス線の先端を曲げた小環を赤熱してただちにホウ砂の粉末に突き入れ、ホウ砂を付着させる．これを炎中で加熱すると透明な小球ができる（球が小さければさらにホウ砂をつけて熱する）．これに金属塩 [$Cr(NO_3)_3$, $MnCl_2$, $Co(NO_3)_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$ など] をつけ、酸化炎または還元炎中で熔融する．炎の中で真っ赤になるまで加熱したホウ砂球を蒸発皿の中に落とし、放冷に伴う色の変化を観察する．（実際に見える色は濃度などの関係で、表 2 とは異なる可能性がある．）

2. 炎色反応

空気量を調節してバーナーの酸化炎をなるべく無色にし、ニクロム線を塩酸で洗った後、炎中に入れる．炎が着色しないことを確かめてから試料 [$LiCl$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl$, $BaCl_2$, $CuCl_2$, $CsNO_3$, KCl など] を付着させ、再び酸化炎中に入れると試料によって表 1 のような炎色を与える．なお、**K** の炎色（淡紫）は色が薄く、混在する **Na** の炎色（黄）に邪魔される場合が多いので、青色コバルトガラスを通して観察するとよい．**Na** の炎色（黄）はコバルトガラスで吸収され、**K** の炎色（淡紫）はコバルトガラスを通したとき赤紫色に見える．

[課題]

1. 花火に硝酸ストロンチウムと炭酸バリウムが含まれていた場合、それぞれどのような色が出るか．
2. 同じ金属でも、酸化炎と還元炎とで、ホウ砂球の色が違うものができる理由を説明しなさい．