

マンガン化合物水溶液を試料とした ホウ砂球反応における呈色とその傾向

福山 勝也¹⁾, 藤原 章司²⁾, 岩間 世界³⁾

1. 緒言

ホウ砂球反応とは溶球反応，すなわち金属類の定性分析法の一つであり，溶球としてホウ砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) を用いるものをいい⁽¹⁾，炎色反応とともに古くから金属元素の定性分析に利用されている。一般に，ホウ砂球反応は以下の要領で行われる。まず白金線やニクロム線，ステンレス線などの金属線の先端を曲げて小輪をつくり，バーナーの炎中で熱して赤熱させたその小輪部分にホウ砂を付着させ，再びバーナーの炎中で加熱すると，ホウ砂が結晶水を失いながら膨れ上がり，さらに加熱を続けると



の反応が起こり，小輪部分にメタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) と無水ホウ酸 (B_2O_3) とからなるガラス様の溶球，ホウ砂球が得られる (写真1)。ここで生じたホウ砂球に3d遷移金属塩を付着させてバーナーの炎中で加熱融解させると，ホウ砂球は試料金属に特有の色を呈する (写真2)，というものである⁽¹⁴⁾。試料金属により特有の色を呈することから，試料中に含まれる金属元素の種類を判別することができることになる。このホウ

砂球反応は比較的簡便に行うことができること，また，金属元素の違いによりさまざまな色を呈するガラス球が得られるという楽しさもあることから，文科系の学生を対象とした一般教養の化学実験のテーマとして採用する大学もあり⁽⁵⁾，明治学院大学においても2005年度から学生実験のテーマとして取り入れている。

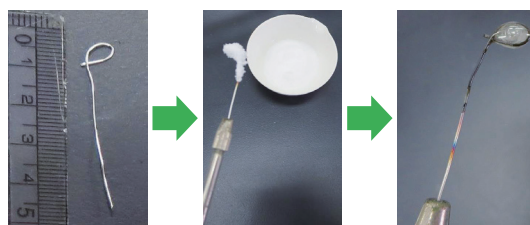


写真1 ホウ砂がホウ砂球に変化する様子



写真2 試料金属の違いにより異なる呈色の様子
(Mn: 赤紫色, Co: 深青色, Cu: 淡青色)

ここで，マンガン (Mn) に対するホウ砂球反応については，表1にあるとおり，バーナーの外炎 (酸化炎) 中で加熱融解した場合は紫～赤紫色を呈するとされているが⁽¹⁾，実際，学生実験においてはかなりの頻度でこれとは異なる緑系の色を呈する結果となることがある (写真3)。そこで本論文では，マンガンのホウ砂球反応において文献とは異なる色を呈することになる要因を明

1) 明治学院大学教養教育センター

2) 明治学院大学法学部

3) 熊本学園大学商学部

らかにすることを目的として、呈色の傾向の「軸出し」をするために、ホウ砂球の調製条件をさまざまに変えて行った実験の結果について報告することとする。

表1 各種金属とホウ砂球の呈色⁽¹⁾

金属	酸化炎 (外炎)		還元炎 (内炎)	
	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	無	無
Fe	黄赤	黄無	緑	緑
Co	青	青	青	青
Ni	紫	赤褐	無～灰	無～灰
Cu	緑	青緑～淡青	無	赤

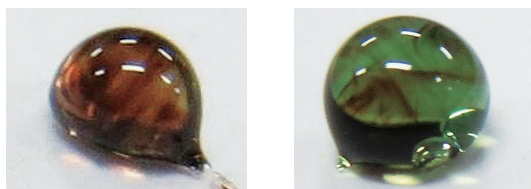


写真3 赤紫色を呈するマンガンホウ砂球(左)と、緑色を呈するマンガンホウ砂球(右)

2. マンガンホウ砂球の調製

2-1 金属線とマンガン試料

金属線には、実際に学生実験で使用している太さ 0.5 mm のステンレス線 (株ニラコ製) を用いた。また、マンガン試料は、マンガンの価数 (酸化数) が + II 価である硝酸マンガン六水和物 ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (和光純薬工業(株)製) (融点 26°C) を加温することにより融解させたものを「原液」とし、この「原液」と、これを 2 倍、5 倍、10 倍にそれぞれ水で希釈したものを試料溶液として用いた。

2-2 調製条件

ステンレス線の先端を曲げて作った直径 5 mm ほどの小輪にホウ砂 (和光純薬工業(株)製) を付着

させ、バーナーの酸化炎中でホウ砂球に変化させる。この後、ホウ砂球を各試料溶液中に浸漬することにより金属試料を付着させることになるが、試料溶液の濃度の違いのほか、試料溶液への浸漬時間の違いによる影響も考えられることから、試料溶液への浸漬時間について 5 秒と 30 秒の 2 条件を設定した。また、酸化炎中での加熱時間 (酸化炎曝露時間) については 30 秒と 120 秒の 2 条件を設定してそれぞれ調製を行った。

3. 結果および考察

各濃度の試料溶液における浸漬時間ならびに酸化炎曝露時間の違いによるホウ砂球の呈色の結果を表 2 に示す。これらの結果から、以下のような傾向を読み取ることができる。すなわち、①試料溶液の濃度が薄いほど、②酸化炎曝露時間が長いほど、緑色を呈する傾向がある。一方、③試料溶液への浸漬時間の違いによる明確な相関関係は認められない、ということである。緒言で述べたとおり、学生実験においてかなりの頻度で緑色を呈する結果が得られているが、明治学院大学の学生実験では 10 倍希釈したものを試料溶液として用いており、今回の一連の条件確認により、学生実験において緑色を呈した要因の一つとして、学生が必要以上に長時間酸化炎中で加熱していることにより引き起こされた可能性が示唆される結果が得られたものと解釈している。

では、試料溶液の濃度が薄いほど、また、酸化炎曝露時間が長いほど、なぜ緑色を呈する傾向があるのだろうか。一般に、金属元素の呈色においてはその金属元素の価数 (酸化数) の違いにより呈する色が異なることがよく知られている。マンガンは 7 個の価電子を有し、+ II 価～+ VII 価までの酸化数の化合物が一般的であり、+ II 価のマン

表2 硝酸マンガン水溶液の濃度、浸漬時間、酸化炎曝露時間の違いとそれぞれの呈色の結果

濃度	浸漬時間	酸化炎曝露時間	
		30秒	120秒
原液	5秒	赤紫色	赤紫色
	30秒	赤紫色	赤紫色
2倍希釈	5秒	赤紫色	緑色
	30秒	赤紫色	赤紫と緑色の混色
5倍希釈	5秒	赤紫色	緑色
	30秒	赤紫色	緑色
10倍希釈	5秒	赤紫色	緑色
	30秒	赤紫色	緑色

ガン化合物の水溶液は薄いピンク色、+III価はピンク色、+V価は淡青色、+VI価は濃緑色、+VII価は赤紫色を呈する、といった具合である⁽¹⁾。酸化炎中での長時間の加熱により、マンガンの価数が変化したために呈色が変わった可能性も考えられることから、比較のため、価数が最大の+VII価である過マンガン酸カリウム (KMnO₄) (和光純薬工業(株)製) の水溶液を試料溶液に用いて、同様に調製を行うこととした。なお、過マンガン酸カリウム水溶液の濃度は、硝酸マンガンの原液を10倍希釈したものとの比較のため、0.4Mとした。

過マンガン酸カリウム水溶液で調製したホウ砂球の呈色の結果を表3に示す。表3から明らかのように、+VII価であっても酸化炎曝露時間が長いと、やはり緑色を呈しやすい傾向があることが確認できる。マンガンの価数が異なる試料、しかも最大の価数である+VII価の試料を用いた場合も同様の呈色傾向を示したことから、この緑色の呈色の現象は試料として用いるマンガンの価数には依存しない可能性があることが明らかとなった。

ここで、+II価の試料で赤紫色を呈したホウ砂球、+II価の試料で緑色を呈したホウ砂球、+VII価の試料で赤紫色を呈したホウ砂球、+VII価の試料で緑色を呈したホウ砂球、計4種のホウ砂球に

表3 0.4M 過マンガン酸カリウム水溶液への浸漬時間、酸化炎曝露時間の違いとそれぞれの呈色の結果

浸漬時間	酸化炎曝露時間	
	30秒	120秒
5秒	赤紫色	緑色
30秒	赤紫色	赤紫と緑の混色

対する固体紫外可視吸収スペクトル測定の結果を図1に示す。図1から、呈する色が同様のものについては互いにピークトップ波長もほぼ一致するスペクトル形状を与えていることから、調製に用いる試料溶液のマンガンの価数が異なっても、呈する色(見た目の色)が同じであれば、得られるホウ砂球中でのマンガンの環境はほぼ同様の状況にあることが明らかとなった。

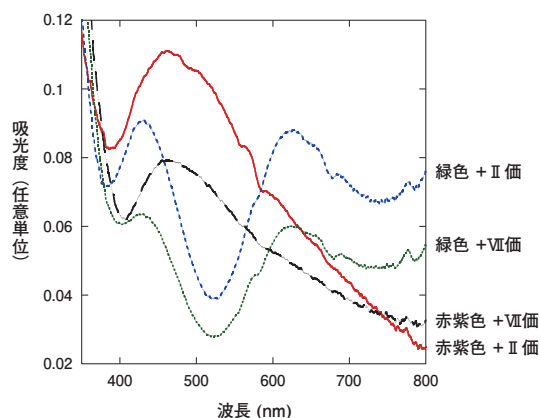


図1 +II価の試料で赤紫色・緑色を呈したホウ砂球と+VII価の試料で赤紫色・緑色を呈したホウ砂球から得られた固体紫外可視吸収スペクトル

当初我々は、+II価のマンガンが酸化炎に長時間曝されることにより価数(酸化数)が上昇し、その結果として呈色が変わったのではないかと考えたが、これ以上の酸化数をとることができない+VII価のマンガンにおいても同様の傾向を示したことから、この呈色異常の現象はマンガンの価数の上昇や変化によりもたらされているものではない

いことを示唆しているものと考えている。

4. 結言

マンガンのホウ砂球反応については、酸化炎中で加熱融解した場合は紫～赤紫色を呈するとされているが、試料溶液の濃度が薄いほど、また、酸化炎曝露時間が長いほど、緑色を呈する傾向があることが明らかとなった。また、+II価のマンガン試料と+VII価のマンガン試料を用いて調製したところ、マンガンの価数に関係なく同様の結果が得られたことから、調製に用いるマンガンの価数の違いは、得られるホウ砂球の呈色に与える影響はほとんどなく、さらに、今般の呈色異常の現象についても、マンガンの価数の違いや変化によりもたらされているものではないことが示唆される結果となった。しかしながら、この呈色の異常についてはいわば現象論にとどまっており、実験事実としては認められるものの化学的にはまだまだ不明解な状況である。この呈色の異常をより化学的に明らかにするために、今後、ターゲットとす

る金属元素の電子状態や隣接原子との距離などの知見を得ることができるX線吸収スペクトルなどの手法も取り入れながら、さらに検討を進めていくつもりである。また、本実験ではその試料調製の方法から定量的に議論することが現状困難となっているが、今後は各試料量に対する条件設定や調製の方法などについてもあわせて検討したいと考えている。

謝辞

固体紫外可視吸収スペクトルの測定にご協力いただいた、京都大学大学院人間・環境学研究科下野智史博士に謝意を表する。

参考文献

- (1) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭編『化学大辞典』東京化学同人, 1989年.
- (2) George J. Brush『Determinative Mineralogy and Blowpipe Analysis』John Wiley & Sons (1898) 92-93.
- (3) Charles A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**(4) (1921) 749-770.
- (4) 井上友治, 渡辺義一, 後藤章『原色化学実験プロセス図説』黎明書房, 1990年.
- (5) 慶應義塾大学日吉化学教室編『化学実験』2019年.