

ホウ砂球反応を用いた混色ガラスの作製

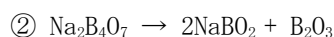
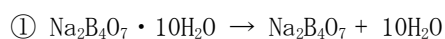
宮城県仙台第三高等学校

12 班

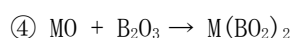
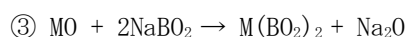
ガラスに遷移金属を溶かすと特有の色が見られる反応がホウ砂球反応として知られている。1 種類の遷移金属での色は確認されていたが 2 種類の遷移金属を混ぜた際の色は確認されていなかった。そこで、2 種類の遷移金属を混合し、多種多様な色ガラスを作製することを目的とした。クロム、銅、銀、金、白金を含んだ遷移金属塩を混合し、混色ガラスを作製した。クロム、銅、金、白金の組み合わせではそれぞれの発色の偏りや中間色が見られたが、クロム、銀の組み合わせでは元の色とは異なる黄色が見られた。今回の研究では新たな方法で黄色ガラスの作製に成功した。

1 背景・目的

一般に、色ガラスは原料であるホウ砂に着色材として金属酸化物や金属塩を加え加熱し作製する。学校でもできる色ガラスを作る実験としてホウ砂球反応（溶球試験）というものがある。ホウ砂球反応とは定性分析における金属の予備試験の一つである¹⁾。ホウ砂を加熱脱水したのち加熱し、融解してできるホウ砂球に金属酸化物を少量加え、呈色を見る。化学反応式¹⁾は下記のようになる。



二価の金属酸化物の場合：











③、④式のうち右辺のメタホウ酸塩が着色する場合に、その特有の色から金属の定性分析が行われる¹⁾。遷移金属によってそれぞれ特有の色が見られ、先行研究²⁾では4周期の遷移金属の呈色が確認されている(表1)。

表1では暖色系から寒色系、さまざまな色が見られるが、我々は金属を混ぜることで混色を作製することはできないのかと考えた。1種類の遷移金属を用いたガラスの発色は明らかになっていたが、2種類以上の遷移金属を用いたガラスの発色は明らかにされていなかった。遷移金属を2種類以上用いてガラスを作製すると混色を見られると仮説を立て、今回の研究では2種類の遷移金属を用いることで様々な色のガラスを作製することを目的とした。

しかし、従来のホウ砂球反応を用いた色ガラス作りにはいくつかの問題がある。ガスバーナーの外炎(酸化炎)は約1600℃であるのに対し、内炎(還元炎)は約500℃であるため、温度差が生じ条件が変わってしまうということ、白金線を何度も使うと先端に金属塩が残り、色が混ざるといった2つの問題点があった。そこでホウ砂と金属塩を白金線ではなくスライドガラスの上に置き、ガスバーナーではなく電気炉で加熱することで条件を統一し実験を行えると考えた。この方法をスライドガラス法と命名した。

表1 チタンから銅までのホウ砂球の呈色

4	5	6	7	8	9	10	11 (黄)
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
							

2 実験1「スライドガラス法でのガラスの作製」

スライドガラス法でも従来のホウ砂球の反応の実験同様に色を見ることができののかを目的に1種類の金属塩を用いた色ガラスを作製した。

〈使用した金属塩〉

- (1) 硫酸クロム(III)十五水和物 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
- (2) 塩化銅(II)二水和物 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- (3) 硝酸銀(I) AgNO_3
- (4) 塩化金(III)酸四水和物 $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- (5) 塩化白金(IV)酸六水和物 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(1), (2), (3)の金属塩では0.010 mol/L, 0.050 mol/L, 0.10 mol/Lの水溶液を作製し, (4), (5)の金属塩では0.0010 mol/L, 0.0025 mol/L, 0.010 mol/Lの水溶液を作製し, 実験に用いた。

〈実験方法〉

図1のようにスライドガラス上の3箇所金属塩水溶液を2 ml ピペットで4滴滴下する。次に3箇所それぞれ四ホウ酸ナトリウム十水和物(ホウ砂)を0.15 g 添加し, スライドガラスを蒸発皿の上に置き, 予め300 °Cまで加熱しておいた電気炉(図2)に入れる。電気炉の設定温度は800 °Cとした。ホウ砂の融点である741 °Cまで上昇後, 1分経過したら加熱をやめる。このときの温度は約770 °Cである。200 °C以下まで冷めたらスライドガラスを電気炉から取り出し, スライドガラスを白紙の上に置き, 撮影し記録した。

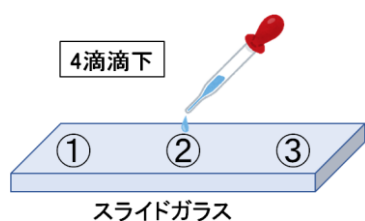


図1 実験模式図



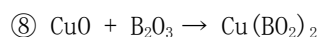
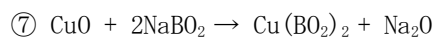
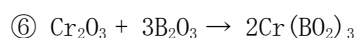
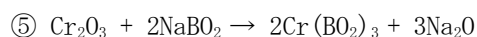
図2 型番:F0100

〈結果・考察〉

表2 濃度別の色ガラス

mol/L	Cr	Cu	Ag	mol/L	Pt	Au
0.010	Greenish-grey	Blue	Grey	0.0010	Grey	Purple
0.050	Light green	Light blue	Light grey	0.0025	Light brown	Red
0.10	Dark green	Dark blue	Dark grey	0.010	Dark brown	Orange

結果は表2の通りである。クロムでは緑色, 銅では青色, 銀では無色, 白金では灰色, 金では赤色が見られた。クロムと銅は先行研究²⁾において把握されていた色と同様の色を確認することができた。先行研究¹⁾では銀は黄色の呈色が見られるとの記載があったが, 今回の実験では見ることができなかった。クロム, 銅は電気炉内で十分に酸化され, 下記のような反応をされると考えられる。



メタホウ酸クロム, メタホウ酸銅が生成し, 呈色を見ることができたと考えられる。一方, 銀, 白金, 金は酸化し上記のような反応が起こるのではなく, 加熱することで還元されコロイド状に分散しガラスに特有の色を与えたと考えられる。しかし今回の電気炉を用いた実験では銀に還元に必要な十分な熱量を与えることができないため, 黄色の呈色が見られなかったのだと考えた。

また, 濃度を大きくするにつれ呈色は濃くなった。「GIMP 2」というソフトウェアを用いてクロム, 銅, 銀においては0.10 mol/L, 白金, 金においては0.010 mol/Lの金属塩水溶液を用いて作製した色ガラスの明度を測定したところ, 明度は小さいほうから順に白金, 金, クロム, 銅, 銀となった。明度が小さいほど色が濃いとされるこのことから, 同じ濃度においての色

さは白金，金，クロム，銅，銀と考えられる。

3 実験2「2種類の金属塩水溶液を用いた混色ガラスの作製」

〈実験方法〉

実験2では，実験1の結果をもとに，2種類の金属塩水溶液を混ぜ合わせた水溶液を用いて色ガラスを作製し，発色を調べることを目的とした。実験1で用いた金属塩水溶液の中から2種類を選び，それらを混ぜ合わせてガラスを作製した。実験方法は，実験1と同様に，スライドガラスの3箇所を，2種類の金属塩水溶液を2滴ずつ滴下する。これ以降の手順は実験1と同様である。

〈結果・考察〉

表3 2種類の金属塩水溶液を用いた色ガラス

Ag 0.01 Au 0.0025	Cu 0.10 Au 0.001	Cr 0.05 Au 0.0025
Au 0.0025 Pt 0.01	Cr 0.05 Cu 0.05	Cu 0.10 Ag 0.01
Cr 0.10 Ag 0.01	Cr 0.05 Ag 0.01	

(mol/L)

結果は表3の通りである。クロム，銅，白金，金の組み合わせで作製した色ガラスでは，2種類の金属のうち，実験1でより色の濃い方の色が現れることがわかった。しかし塩化銅水溶液 0.10 mol/L と塩化金酸水溶液 0.0025 mol/L を組み合わせて作製した色ガラスでは，銅の青色と，金の赤色の中間色である紫色を見ることができた。このことから，水溶液の濃度を調節することで，2種類の色ガラスの中間色を作製できることを把握した。

クロムと銀の組み合わせで作製した2つの色ガラスでは，硫酸クロム水溶液 0.10 mol/L と硝

酸銀水溶液 0.010 mol/L の組み合わせのときは黒色が見られ，硫酸クロム水溶液 0.050 mol/L と硝酸銀水溶液 0.010 mol/L の組み合わせのときは黄色が見られた。これらの色は実験1で確認されたクロムと銀の色ガラスのどちらの色とも異なっている。

クロムイオンには2価，3価，6価のものがあるがこのどれの呈色でもないことから，今回見られた黄色は銀コロイドの呈色だと考えられる。

4 実験3「クロムと銀の混合による色の変化」





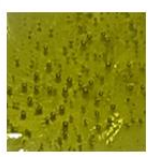
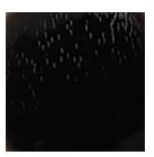



実験2より，クロムと銀と用いたガラスでは特異的な発色が見られることがわかった。そこで実験2で使用した濃度以外の組み合わせでどのような色の変化を見ることができるのかを調べることを目的に実験を行った。

〈実験方法〉

硫酸クロム水溶液 0.010 mol/L，0.050 mol/L，0.10 mol/L と，硝酸銀水溶液 0.010 mol/L，0.050 mol/L，0.10 mol/L をそれぞれ組み合わせ色ガラスを作製した。実験は実験2と同様の方法で行った。

〈結果・考察〉

表4 クロムと銀の濃度別の組み合わせ

mol/L	0.010	0.050	0.10
0.010			
0.050			
0.10			

結果は表4の通りである。硫酸クロム水溶液の濃度を大きくしていくと黄色から黒色へ変化した。クロムの濃度を大きくしていくと黄色に濃い緑色が混ざるため黒色が見られるのだと考えられる。硝酸銀水溶液の濃度を変化させても、色の変化は見られなかった。また、硫酸クロム水溶液 0.050 mol/L と硝酸銀水溶液 0.010 mol/L の組み合わせでは黄色が見られることから、銀コロイドの呈色はクロムの呈色よりも濃いということが考えられる。

5 結論

従来の白金線とガスバーナーを用いたホウ砂球反応の実験同様、スライドガラスと電気炉を用いたスライドガラス法でも色ガラスの作製が可能であることを把握した。また、2種類の金属塩水溶液の濃度を調節することで、中間色の色ガラスの作製が可能である。銀においては、電気炉では還元に必要な熱量が与えられなかったがクロムと組み合わせることで特異的な反応が起こりコロイドが生成され呈色が見られると考えた。

6 今後の展望

- ・硝酸銀に硫酸クロムを添加するとなぜ黄色の呈色が見られるのかの原理解明
- ・今回用いた5種類の金属塩以外の金属塩を用いた混色ガラスの作製
- ・ガラスの工芸品への応用

7 参考文献

- 1) 「化学大辞典」 化学大辞典編集委員会
南條安昭 (1963)
- 2) 「ホウ砂球反応を用いたガラスの着色」
宮城県仙台第三高等学校 高坂友莉 土井うたの
小田島菜緒 (2017)
- 3) 「銀ナノ粒子の性質」
(<https://www.sigmadrich.com/japan.html>)
- 4) 「ガラス工芸広場」

(<http://www.glass-kougeihiroba.jp/index.html>)

- 5) 「ホウ砂球反応と炎色反応」

(<http://www.sci.keio.ac.jp/etduprojec/practice/chemistry/detail.php?eid=0000>)

- 6) 「ガラスの着色技術」

(https://www.jstage.jst.go.jp/article/sfj1970/32/8/32_8_432/_pdf/-char/ja)

- 7) 「色ガラス作り」 池井晴美, 他3人

(<http://www.nagano-c.ed.jp/seiho/risuka/2006/2006-08.pdf>)