

## 4 遷移金属元素 性質と資源

遷移元素の特徴 最外殻より内側の電子の軌道(通常 d 軌道)が途中まで埋まった電子配置をもつ元素

表 元素の電子配置(最外殻のみ)

H 1s1																	He 1s2
Li 2s1	Be 2s2											B 2p1	C 2p2	N 2p3	O 2p4	F 2p5	Ne 2p6
Na 3s1	Mg 3s2											Al 3p1	Si 3p2	P 3p3	S 3p4	Cl 3p5	Ar 3p6
K 4s1	Ca 4s2	Sc d1s2	Ti d2s2	V d3s2	Cr d5s1	Mn d5s2	Fe d6s2	Co d7s2	Ni d8s2	Cu d10s1	Zn d10s2	Ga 4p1	Ge 4p2	As 4p3	Se 4p4	Br 4p5	Kr 4p6
Rb 5s1	Sr 5s2	Y d1s2	Zr d2s2	Nb d4s1	Mo d5s1	Tc d5s2	Ru d7s1	Rh d8s1	Pd d10s0	Ag d10s1	Cd d10s2	In 5p1	Sn 5p2	Sb 5p3	Te 5p4	I 5p5	Xe 5p6
Cs 6s1	Ba 6s2		Hf d2s2	Ta d3s2	W d4s2	Re d5s2	Os d6s2	Ir d7s2	Pt d9s1	Au d10s1	Hg d10s2	Tl 6p1	Pb 6p2	Bi 6p3	Po 6p4	At 6p5	Rn 6p6
Fr 7s1	Ra 7s2																

表 遷移元素の性質

E\*: 標準還元電位 a:  $M^+ + e^- \rightarrow M$     b:  $M^{2+} + 2e^- \rightarrow M$     c:  $M^{3+} + 3e^- \rightarrow M$   
 d:  $M^{4+} + 4e^- \rightarrow M$     e:  $M^{5+} + 5e^- \rightarrow M$     f:  $MO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow M + 2H_2O$   
 r 原子半径又はイオン半径(pm)    d: 比重    p: 生産量(万トン, 年間, 世界)

族	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
mp.	1814	1933	2163	2130	1517	1808	1768	1728	1337	692
r(atom)	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137
E*	-2.08c	-1.63b	-1.19b	-0.91b	-1.05b	-0.44b	-0.28b	-0.24b	+0.34b	-0.76b
r(ion)	75	86	79	80	83	78	75	69	73	74
d	3.1	4.5	6.1	7.2	7.2	7.8	8.9	8.9	8.9	7.1
p		20	5	400	1016	46000	2.6	69	812	635
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
mp.	1795	2125	2741	2883	2445	2583	2239	1827	1235	594
r(atom)	182	160	147	140	135	134	134	137	144	152
E*	-2.37c	-1.53d	-1.1c	-0.2c	+0.40b	+0.46b	+0.8b	+0.99b	+0.80a	-0.40b
r(ion)	90	72	72	69	65(4+)	68(3+)	67(3+)	86	115	95
d		6.5	8.6	10.2	11.5	12.3	12.4	12	10.5	8.6
p			1	8					0.8	2
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
mp.	1194	2500	3269	3683	3453	3318	2683	2045	1337	234
r(atom)	187	159	147	141	137	138	136	139	144	155
E*	-2.37c	-1.70d	-1.12e	-0.12f	+0.30c	+0.69f	+1.16c	+1.2b	+1.5c	0.85b
r(ion)	103	71	64	60(+6)	63(+4)	63(+4)	68	80	85	102
d.	13.5	13.1	16.4	19.2	21.3	22.4	22.4	21.4	19.3	13.5

## 補足説明

遷移金属とは、周期表のくびれた部分、いわゆる d-ブロックと f-ブロックの元素を指す。12 族(亜鉛等)は通常は遷移元素に入れないが遷移元素として扱っている本もある。原子の電子配置を組み立てるときは、エネルギーの低い方つまり内殻から電子を詰めていくので、3d 軌道が全部詰まってから、4s 軌道に電子を入れるのが普通の考え方であろうが、遷移元素はそうはなっていないのが特徴である。遷移元素の電子配置は表に示すとおりであり、例えば第4周期(遷移元素の中では最も原子番号の小さい一群)では、 $3d^4 4s^2$ (又は  $3d^5 4s^1$ )となっていて 3d 軌道が全部埋まっていなのに、4s 軌道に電子が入っている。次の列の Y から始まる一群は  $4d^5 5s^m$ 、最後の一群は  $5d^6 6s^m$  となっている。表で見るように内側の d 軌道が全部埋まる前に外側の s 軌道に電子が入っている。これが遷移元素の特徴であり、たとえば最初の 1 群では最外殻の電子配置はほとんどの元素は  $4s^2$  となっていて、違いは内側の 3d 軌道の電子数にある。よつてもし元素の性質が最外殻の電子配置で決まるとすれば、これらの元素の性質は似ていることになる。なお、陽イオンになった場合は多くは最外殻の s 軌道の電子数は 0 となる。イオンの価数は +2 が最も多いが、その他もある。酸化数として考えるときは最大 7 までである。

## 遷移元素の性質

遷移元素はほとんどが銀白色の固体であり、ぱっと見はあまり変わらない。銅や金のように違う色のものもあるが。融点は 6 族付近が最も高く、原子半径は同一周期なら原子番号が大きいほどおおむね小さくなる。イオン半径は 3、4 族は大きい、後はあまり変わらない(ただし、イオンの価数による)。最も遷移元素の性質で元素によって異なっているのが、標準還元電位であろう。標準還元電位は無機化学 I で勉強したが、簡単に言えば酸化されやすさのことである。3 族の元素はイオンになる反応の標準還元電位が  $-2V$  以下であり、非常に酸化されやすいことを示している。Ti や Cr のように本来は空気中で酸化されやすいはずであるが、不動態(表面に酸化物の膜を形成すること)となることで、実際には酸化されにくくなっている元素も多い。貴金属のように標準還元電位の高いものは空気中で酸化されにくい。金がさびずにいつまでもピカピカしていて、反応しにくいのもそのためである。

## 遷移元素の用途 (例を示す)

構造材料 鉄 又は 鉄との合金	Fe + (Mn, V など) 強度をあげるため Fe + Cr + Ni ステンレス。それぞれ 18%、8%の合金が有名である。さびず、また熱伝導性が低いという特徴がある。ステンレスがさびにくいのは表面に不動態化膜ができるからである。
Ti などの合金	航空機材料など軽くて強いが高価
その他	Cu + Zn(真鍮) WC(切削工具)
反応の利用	それ自身が反応する場合 鉄(使い捨てカイロ) 銀(銀塩写真) 触媒としての利用 鉄(アンモニア合成) Pt-Re(石油改質)、Pt, Pd, Rh 自動車用 $V_2O_5$ (硫酸合成) $Cr_2O_3$ (エチルベンゼン合成)など
電気・電子材料	電線(銅) 接点(金、白金) 電熱線(ニクロム線)、フィラメント(タングステン) 超伝導線(Nb) コンデンサ(タンタル酸化物や $BaTiO_3$ ) 乾電池( $MnO_2$ ) Ni 水素電池(Ni 及び水素吸蔵合金)
その他	$TiO_2$ 顔料や半導体・光触媒

## 遷移元素の精錬

多くの金属は酸化物や硫化物の形で地球上に存在するので、単体を得るためには還元しなければならない。上述のように遷移元素は非常に酸化されやすい(単体にするのが難しい)ものもあれば、むしろ単体が安定なものまで、様々であるがそれぞれに応じた還元法を選択する必要がある。安い還元剤で還元できるならそれに越したことはないが、還元されにくいものは強力で高価な還元剤を用いる必要がある。

貴金属類 かつては金などはそのまま自然に存在するのを採取していた。現在は貴金属類の採取分別プロセスは非常に複雑である。溶媒抽出法(ランタニドの章でお話する)などによって分別する。リサイクルもかなり確立している。

銅 酸化銅(II)は高温にすると単体の方が熱力学的に安定となり、自然に還元されるので、還元剤を用いる必要がない。

鉄、ニッケル、亜鉛など 炭素(コークス)を用いて還元する。例えば鉄の場合は鉄鉱石とコークスを溶鉱炉(高炉)に入れて加熱し、鉄を還元する。鉄は溶けて流れ落ちるので高炉の下部から回収する。高炉から得られた鉄は炭素分が多く(4%程度)含まれるので、転炉に入れて空気や酸素を吹き込むことで、炭素分を酸化させ、気体として取り除き、鋼鉄(炭素分 0.3-2%)を得る。

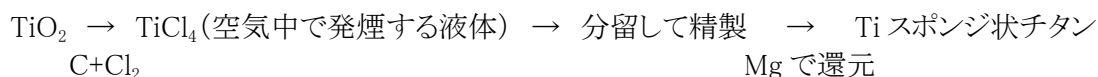
高炉は大きなものでは高さ 100mを超え、容積は 5000 m<sup>3</sup>程度である。日本はかつて世界一の鉄鋼産出国であったが、現在は中国について 2 位となっており、年間一億トンほど生産している。世界一の製鉄メーカーは欧州に本拠地を置くアルセロール・ミタルで、新日鉄住金が 2 位となっている。

モリブデン、タングステンなど 純粋な金属を得るには水素を用いて還元するが鉄合金のままではよい場合はコークスなどを用いる。テルミット法(アルミニウムによる還元)も行われる。

いくつか特殊な工程を経る金属もある。

クロム 最大の用途は鉄との合金製造であるため、鉄合金が得られればよい場合は FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を電気アーク炉で還元すればよいが、純粋なクロム金属が欲しい場合は、上記鉄とクロム(III)の酸化物を炭酸ナトリウムと酸素存在下で加熱し、6 価クロムを含むクロム酸ナトリウム Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>とし、これはアルカリ性でも溶解するために、鉄から分離することが可能である。これを硫酸で処理してニクロム酸ナトリウム Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>にし、炭素で還元して酸化クロム(III)としてから、アルミニウムで還元する。

チタン 通常の方法では還元が困難 原料は二酸化チタン(ルチル・チタン鉄鋼など)



以上をまとめると以下のような表になる。つまり鉄など汎用的な金属の多くは価格の安いコークスを還元剤に使用できるが、標準還元電位が低い金属ではマグネシウム等の高価な還元剤を用いる必要がある。

金属	標準還元電位(最初のページの表の値)	還元剤(金属単体を得る場合)
チタン	-1.63V	マグネシウム
クロム	-0.91V	アルミニウム
モリブデン、タングステン*	-0.2~-0.12V	水素またはアルミニウム
鉄、ニッケル、亜鉛など	-0.7~-0.2V	コークス
銅	+0.34V	原理的には不要
貴金属	+0.8V 以上	単体でも産する

\*これらはコークスで還元すると炭素との合金が生成してしまうために純粋な金属を得るにはコークスは不可と考えられる。