

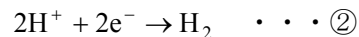
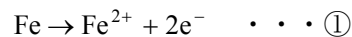
### 13. 遷移元素とその化合物

#### 173. 鉄の反応

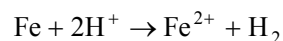
(1)

(a)

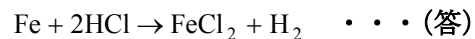
イオン化傾向が  $\text{Fe} > \text{H}$  であることから



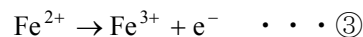
①+②より,



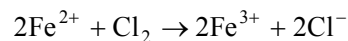
$\text{H}^+$  の出所は  $\text{HCl}$  だから, 両辺に  $2\text{Cl}^-$  を加えて整理すると,



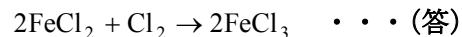
(b)



③×2+④より,



$\text{Fe}^{2+}$  の出所は  $\text{FeCl}_2$  だから, 両辺に  $4\text{Cl}^-$  を加えて整理すると,



#### 補足 1

##### 酸化還元反応か否かの見分け方

主な無機化学反応には,

酸化還元反応・中和反応・弱酸(弱塩基)遊離反応・揮発性酸遊離反応・沈殿反応がある。

中和・弱酸(弱塩基)遊離・揮発性酸遊離・沈殿生成は,

陽イオンと陰イオンの組み合わせが変わるだけの反応だから,

酸化還元反応ではない。

また,

単体が化合物になったり, 化合物が単体になったりする反応は,

単体の原子の酸化数が 0 であるのに対し,

化合物中のその原子の酸化数は 0 でないことから,

酸化還元反応である。

## 補足 2

## 鉄イオンの検出

検出試薬 (陰イオン)	Fe <sup>2+</sup> (淡緑色溶液)	Fe <sup>3+</sup> (黄褐色溶液)
OH <sup>-</sup>	緑白色沈殿 Fe(OH) <sub>2</sub> ↓	赤褐色沈殿 Fe(OH) <sub>3</sub> ↓
[Fe <sup>II</sup> (CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> (黄色溶液)	青白色沈殿	濃青色沈殿 KFe <sup>III</sup> [Fe <sup>II</sup> (CN) <sub>6</sub> ] ↓
[Fe <sup>III</sup> (CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> (橙色溶液)	濃青色沈殿 KFe <sup>II</sup> [Fe <sup>III</sup> (CN) <sub>6</sub> ] ↓	褐色溶液
SCN <sup>-</sup>	変化なし	血赤色溶液 [Fe(SCN) <sub>n</sub> ] <sup>3-n</sup> (n=1~6)

## 補足 3

黒さび (組成式 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

黒さびは不動態の酸化皮膜並の緻密な構造をもつので、鉄表面に黒さびができると、その内部が保護される。

## 黒さびのつくり方

## 方法 1

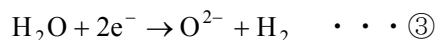
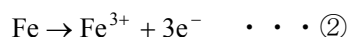
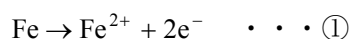
鉄をガスバーナーで赤熱する。

## 反応のしくみ

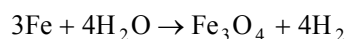
ガスの完全燃焼により、高温の水蒸気が生成する。

↓

鉄と高温の水蒸気が酸化還元反応し、黒さびが生成する。



①+②×2+③×4 より、



## 注意

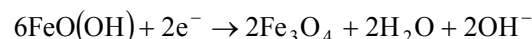
鉄と黒さびの収縮率が異なるので、ゆっくり冷まさないと、黒さびが脱落する。

## 方法 2.

炭火で赤熱した鉄を水の中に入れ、急に冷やす (焼きを入れる)。

## 方法 3.

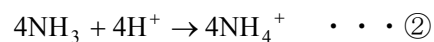
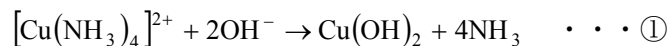
FeO(OH) (赤さび・オキシ水酸化鉄) を還元する。



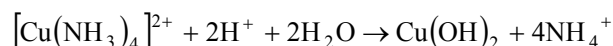
補足の補足：赤さび生成の化学反応式：4Fe + 3O<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O → 4FeO(OH)

## 174. 銅とその化合物

(4)



①+②より,



補足

合金

名称	主な成分	特徴
ジュラルミン (アルミニウムの合金)	Al, Cu, Mg, Mn	軽くて強靱 用途：航空機・自動車材料など
ハンダ (スズと鉛の合金)	昔：Sn, Pb 今：Sn, Ag, Cu	融点が低い
ニクロム (ニッケルとクロムの合金)	Ni, Cr	抵抗が大きい
ステンレス鋼 (鉄の合金)	Fe, Cr	耐食性が強く、さびない 用途：流し台, 食器 (Ni も少し含む) など
黄銅 (しんちゅう・ブラス) (銅と亜鉛の合金)	Cu, Zn	延性・展性に富む。 用途：楽器・鋳物など
青銅 (ブロンズ) (銅とスズの合金)	Cu, Sn	広義には黄銅以外の銅の合金を指す。 用途：銅像
白銅 (銅とニッケルの合金)	Cu, Ni	ニッケルを 15~20%含む白色の銅合金 硬くて, 加工性・耐食性に富む。 用途：台所器具, 硬貨
アマルガム (水銀と他の金属との合金)	Hg と他の金属	やわらかい 用途：歯科用の充填剤など

## ステンレス鋼補足

通常のステンレス鋼は Cr を 13%含む。

Cr を 18%, Ni を 8%含むステンレス鋼は, 18-8 ステンレス鋼と呼ばれ,

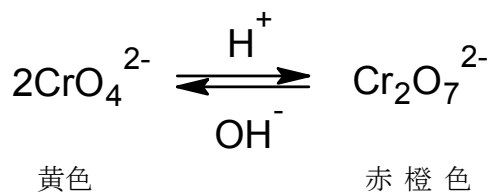
強度が高く高温にも強いため, 電子レンジなどの家電製品に利用されている。

ちなみに, クロムの名は, ギリシャ語で色を示す語「クロマ」にちなみ,

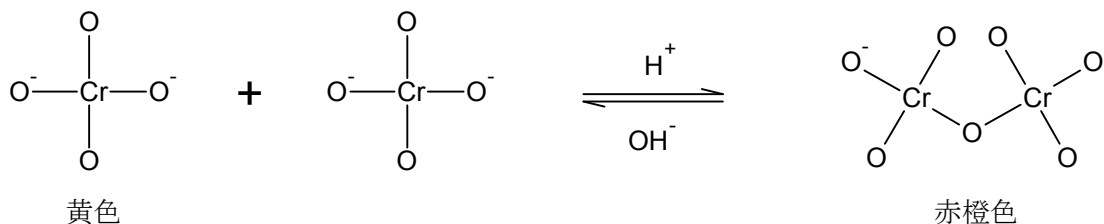
これは, クロムが酸化状態によって紫, 赤, 黄, 緑などに色が変わることによる。

ルビーの赤色やエメラルドの緑色はクロムによる色である。

## 176. 遷移元素の推定



解説

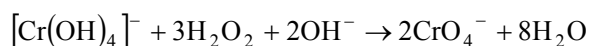
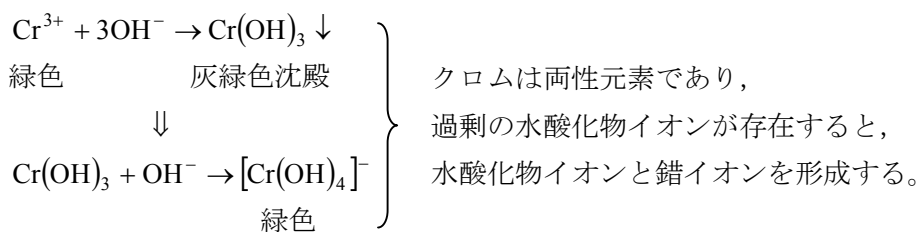


溶液の液性が酸性のとき  $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

溶液の液性が塩基性のとき  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

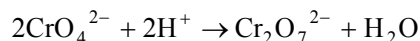
また、過酸化水素  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  の酸化力の強さを比較すると、 $\text{CrO}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O}_2 < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  である。

このことを利用して  $\text{Cr}^{3+}$  から  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  をつくることができる。



$\text{H}_2\text{O}_2$  の方が  $\text{CrO}_4^{2-}$  より酸化力が強いので、逆反応（左向き）は起こらない。

↓  $\text{H}_2\text{O}_2$  除去



$\text{H}_2\text{O}_2$  を除去しないと、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  が、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を酸化し、 $\text{Cr}^{3+}$  になってしまう。

## 177. 銅の製造

(2)

粗銅（陽極）の減少量  $200 - 120 = 80 \text{ g}$  のうち、  
 $4.00 \text{ g}$  の  $\text{Ag}$  は電気分解（酸化）反応を受けず、陽極泥となるから、  
 銅とニッケル合わせて  $76.0 \text{ g}$  が電気分解（酸化）反応を受けたことになる。  
 電気分解を受けた銅とニッケルの質量をそれぞれ  $x \text{ g}$ 、 $y \text{ g}$  とすると、

$$x + y = 76.0 \quad \dots \textcircled{1}$$

また、

粗銅（陽極）の銅の反応： $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$  より、  
 $1 \text{ mol}$  の銅が酸化されるのに必要な電子は  $2 \text{ mol}$  である。  
 換言すれば、 $64 \text{ g}$  の銅が酸化されるのに必要な電気量は、 $2 \times 96500 \text{ C}$  である。

$$\text{よって、} x \text{ g の銅が酸化されるのに消費された電気量は、} \frac{x}{64} \times 2 \times 96500 \text{ C} \quad \dots \textcircled{2}$$

同様に、粗銅（陽極）のニッケルの反応： $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$  より、

$$y \text{ g のニッケルが酸化されるのに消費された電気量は、} \frac{y}{59} \times 2 \times 96500 \text{ C} \quad \dots \textcircled{3}$$

陽極の反応で消費された電気量は、 $9.65 \times 400 \times 60 \text{ C}$  だから、

②、③より

$$\frac{x}{64} \times 2 \times 96500 + \frac{y}{59} \times 2 \times 96500 = 9.65 \times 400 \times 60$$

$$\therefore \frac{x}{64} \times 10 + \frac{y}{59} \times 10 = 12$$

$$\therefore 590x + 640y = 12 \times 64 \times 59 \quad \dots \textcircled{4}$$

①  $\times 640 -$  ④ より、

$$50x = 76.0 \times 640 - 12 \times 64 \times 59 = 64(760 - 12 \times 59) = 64 \times 52$$

$$\therefore x = \frac{64 \times 52}{50}$$

よって、

$$\frac{64 \times 52}{50} \times 100\% = \frac{64 \times 52}{50 \times 80} \times 100\% = 83.2\% \approx 83\% \quad \dots \text{(答)}$$

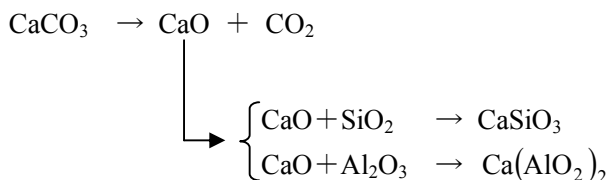
**178. 鉄の製造**

(1)

(a)

地殻中の元素の存在率は、 $O > Si > Al > Fe > Ca$ よって、鉄鉱石に不純物として含まれる主な元素は  $O \cdot Si \cdot Al$ 

(2)

不純物の  $SiO_2$  と  $Al_2O_3$  は  $CaO$  と反応し、 $CaSiO_3$  と  $Ca(AlO_2)_2$  となる。これをスラグという。

スラグは銑鉄より密度が小さいので、銑鉄の上に浮かぶ。

したがって、銑鉄は酸素から遮断され、酸化を免れる。

**補足****鉄の製造**溶鉱炉上部から石灰石→鉄鉱石（主成分  $Fe_2O_3$ ）→コークス→石灰石・・・と入れられ、石灰石・鉄鉱石・コークスから成る層が数層できている。

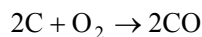
（現在では、焼き固めペレット状にしたものが炉内に入れられる）

ちなみに、溶鉱炉の高さは 100m 以上のものが主である。

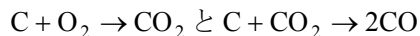
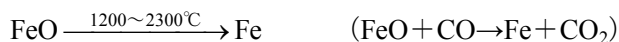
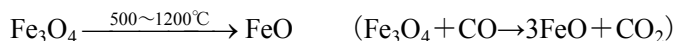
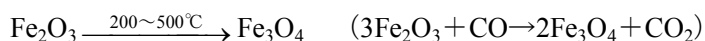
また、下部から炉内に  $1600^\circ C$  の熱風が送られる。**酸化鉄の還元**

酸化鉄の還元はコークスと一酸化炭素によって行われ、

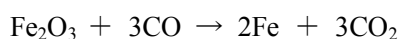
コークスによる還元を直接還元、一酸化炭素による還元を間接還元という。

**CO の生成**

または、

**鉄鉱石の銑鉄への還元**下ほど高温なので、落ちていくにしたがい、次第に  $Fe$  へと還元されていく。

全体の反応式



Fe は炉底にたまる。この鉄を銑鉄という。

銑鉄は炭素分を多量（約 4%）含んでおり、硬いがもろい。

また、炭素による融点降下のため、融点が低い。

#### 銑鉄から鋼へ

銑鉄とスラグを別々に取り出し、銑鉄は転炉に移される。

転炉の銑鉄に転炉の上から高压の O<sub>2</sub> を吹き込んで、

余分な C や不純物の S や P などを酸化させ除く。

こうして不純物の含量が 2% 以下になったものを鋼という。

鋼は不純物が少ないので鉄の金属としての性質（展性・延性）が銑鉄より顕著である。

#### 補足

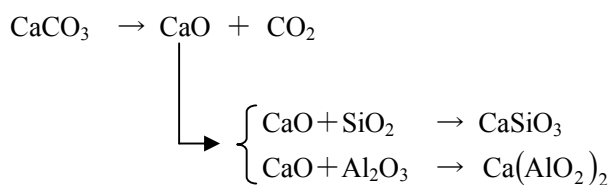
鋼の中に含まれる炭素の量によって、硬鋼と軟鋼などに分けられる。

#### スラグの役割

鉄鉱石の主成分は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、

主な不純物は SiO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> である。

不純物と石灰石を熱分解して生じた CaO を反応させると、スラグという物質になる。



不純物の SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は CaO と反応し CaSiO<sub>3</sub>, Ca(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> になり、これをスラグという。

スラグは銑鉄より密度が小さいので、銑鉄の上に浮かぶ。

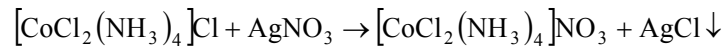
そのおかげで、銑鉄は酸素から遮断され、酸化を免れる。

**179. 錯イオンの構造**

0.010mol の  $\text{CoCl}_3 \cdot n\text{NH}_3$  と過剰の硝酸銀との反応で、

$n = 4$  のとき塩化銀  $\text{AgNO}_3$  の沈殿が  $\frac{1.435}{143.5} = 0.010 \text{ mol}$  生じたことから、

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  と  $\text{AgCl}$  の反応式は、



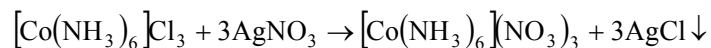
と表せるから、

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  は、錯イオン  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$  と  $\text{Cl}^-$  の塩である。

また、 $n = 3$  のとき塩化銀の沈殿が生じなかったことから、

$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  は錯体  $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$  である。

よって、 $n = 6$  のときは、





## 錯体と錯イオン

### 1. 錯体

#### 錯体とは

金属または金属類似原子（あるいは非金属原子）あるいはそれらのイオンを中心にして、他の原子・イオン・原子団・基・分子などが立体的に一定の位置を占め、すなわち配位し、ひとつの原子集団となった構造物を錯体という。配位化合物の一つ。

わかりやすく言えば、

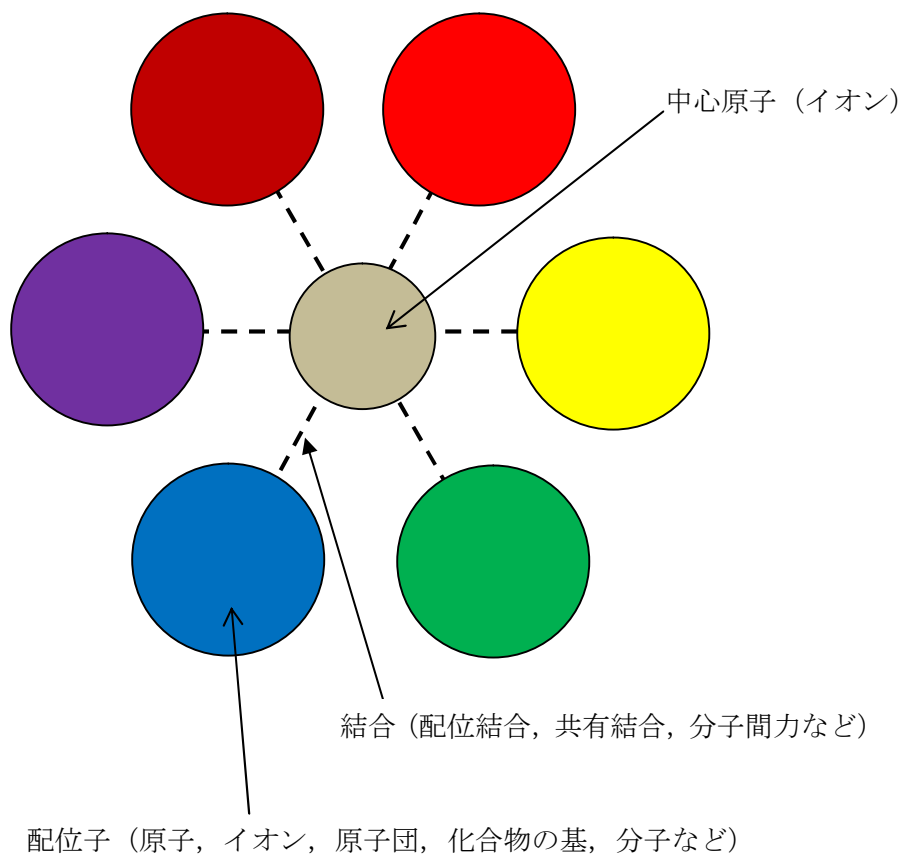
金属または金属類似原子（あるいは非金属原子）あるいはそれらのイオンのまわりを、他の原子・イオン・原子団・基・分子などが取り囲んでできた構造物を錯体という。

錯：乱れて入り組む，まじる

#### 身近な錯体

血色素のヘモグロビン（脊椎動物）やヘモシアニン（甲殻類（節足動物）および腹足類・頭足類（軟体動物））はそれぞれ鉄イオン，銅イオンを中心金属イオンとした錯体で、それぞれの色は赤色，青色であり，これが血色素の色である。

光合成色素のクロロフィルはマグネシウムイオンを中心金属イオンとした緑色の錯体



### 中心原子（イオン）と配位子との結合

配位結合，共有結合，分子間力などいろいろある。

### 配位数

中心原子（イオン）に配位する配位子（原子・イオン・原子団・基・分子など）の数を配位数といい，配位数は，中心原子（イオン）の電荷とその半径によって決まる。

### 錯体の分類

錯体を化合物で分類すると

錯塩，錯酸，錯塩基，錯分子，錯重合体

錯体を中心原子（イオン）の数で分類すると

核が1つの錯体を単核錯体，2つ以上の錯体を多核錯体よぶ。

（中心原子（イオン）を核ともいうことから，こう呼ばれる）

## 2. 錯イオン

### 錯イオンとは

イオンの性質をもつ錯体を錯イオンという。

錯イオンの性質は、中心原子（イオン）や配位子の性質とは全く異なる。

### 配位数と中心金属イオンの価数の関係

中心金属イオンの価数が大きいほど配位子を引きつける力が強くなるため、

配位数が大きくなる傾向があり、一般に、配位数は、中心金属イオンの価数の 2 倍である。

中心金属イオン	$\text{Ag}^+$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{3+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$
配位数	2	4	4	6	6	6	6	6または4	6	6
外観		直線	正方形	正四面体					正八面体	

### 配位子と錯イオン

配位子	入試に出る錯イオン
$\text{NH}_3$ （濃アンモニア水、つまり $[\text{NH}_3]$ が大きいとき）	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ただし、濃アンモニア水に、 $\text{AgBr}$ は溶けにくく、 $\text{AgI}$ は溶けない。 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ （深青色） $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ （淡紫色）
$\text{OH}^-$ （強塩基性水溶液、つまり $[\text{OH}^-]$ が大のとき）	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$
$\text{CN}^-$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ （黄色） $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ （橙色）
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$
$\text{SCN}^-$	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ $n = 1 \sim 6$ （血赤色）

**180. 銅の化合物****(1)**

知識問題である。

硫酸銅 (II) の結晶の組成式  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  は頻出

**(2)**

1mol の  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  に含まれる  $\text{H}_2\text{O}$  は 5mol である。

換言すれば、249.6g の  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  に含まれる  $\text{H}_2\text{O}$  は  $18 \times 5 = 90\text{g}$  である。

よって、100mg の  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  に含まれる  $\text{H}_2\text{O}$  は

$$100\text{mg} \times \frac{90}{249.6} \approx 36.0\text{mg} \text{ である。}$$

一方、グラフより、270°Cまで加熱したときの質量の減少は 36.0mg である。

よって、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  に含まれる  $\text{H}_2\text{O}$  がすべて失われたことになる。

ゆえに、 $\text{CuSO}_4$

**(3)**

100mg の  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の  $\text{H}_2\text{O}$  の係数が 1 つ小さくなる時減少する質量は、 $36\text{mg} \div 5 = 7.2\text{mg}$  である。

150°Cまで加熱したとき減少した質量は  $100 - 71.2 = 28.8\text{mg}$  だから、

係数は 4 小さくなったことになる。

よって、 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

**(4)**

50°Cから 90°C付近までに  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  あたり 4 分子の  $\text{H}_2\text{O}$  が失われる。

Cu の配位数は 4 だから、失われた  $\text{H}_2\text{O}$  は  $\text{Cu}^{2+}$  と配位結合している  $\text{H}_2\text{O}$  であり、200°C以上の高温にしないと失わない  $\text{H}_2\text{O}$  は配位していないものであると考えられる。

ならば、 $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Cu}^{2+}$  との配位結合は比較的弱いために失われやすく、

配位していない  $\text{H}_2\text{O}$  は硫酸イオンや配位している  $\text{H}_2\text{O}$  との間で複数の水素結合をつくるため結合力の総和が大きくなり、失われにくいと考えられる。