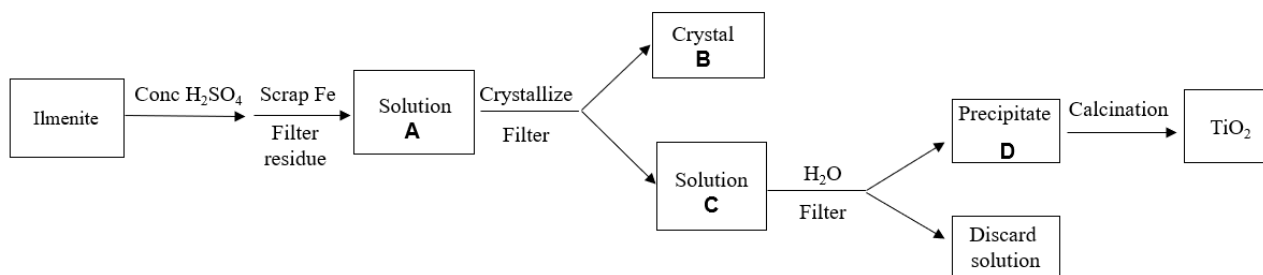


問題 6. チタンは素晴らしい

銀白色の遷移金属であるチタンは、ギリシャ神話に登場する天と地の子供たちであり、地球上の隠された火の中で暮らすように命じられた神々ティターン（英語名：タイタン）にちなんで名づけられた。チタンはその耐腐食性と機械特性、さらには比較的密度が低いという性質のために、ハイテク社会において主に航空産業や船舶用機器などに幅広く使われている。チタンは自然界に豊富に存在するが、地殻に分散していて取り出すのが難しいため、かつてはレアメタルとみなされていた。

中国の四川省の都市であり、幹にとっても美しい赤い花をつけるキワタという木にちなんで名づけられた攀枝花市には、非常に多くのチタン、バナジウム及び鉄鉱石の鉱床があるため、「中国のバナジウムとチタンの首都」として知られている。

二酸化チタン (TiO_2) は重要な白い顔料で、塗料やプラスチック、製紙、印刷用インク、化学繊維、ゴム、化粧品ほか様々な産業に用いられている。「硫酸法」と呼ばれる、チタン鉄鉱 (FeTiO_3) を含む鉄鉱石から二酸化チタンを製造する工業的に重要な過程を図 6.1 に示す。



Ilmenite：チタン鉄鉱 conc H_2SO_4 ：濃硫酸 Scrap Fe：鉄くず

Filter residue：不溶物を濾過で除く Solution：水溶液 Crystallize：結晶化 Filter：濾過

Crystal：結晶 Precipitate：沈殿 Discard solution：濾液を捨てる

Calcination：焼成（訳注：高温で加熱すること）

図 6.1 硫酸法による TiO_2 の製造の流れ

6-1-1 溶液 A に含まれる主なイオンを書け。

6-1-2 B の化学式を書け。

6-1-3 沈殿 D を生じる化学反応式を書け。

チタン鉄鉱から二酸化チタンを製造する別の方法には「塩化物法」があり、これは 900~1000 °C において適切な量の炭素の存在下で塩素によりチタン鉄鉱を選択的に塩素化するものである。

6-2 化学反応式を書け。

チタンホワイト（訳注：二酸化チタンのこと）は、次の方法で製造することもできる。金紅石（訳注：二酸化チタンの結晶、ルチル）またはチタンが豊富に含まれる原料を砕き、乾燥させ、炭素の粉と混ぜる。次に混合物を塩素化炉の中で Cl_2 と反応させて四塩化チタンを得る（反応 1）。その後、炉の中で気相において酸素によって酸化し、二酸化チタンを得る（反応 2）。

6-3-1 反応 1 及び 2 の化学反応式を書け。

6-3-2 なぜ反応 1 で炭素が必要なのかを、下の表に示された 298 K における熱力学データを用いた計算によって説明せよ。

	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
TiO_2	-944.0	50.6
TiCl_4	-804.2	252.3
CO	-110.5	197.7
O_2	0	205.2
Cl_2	0	223.1
C(黒鉛)	0	5.7

ナノサイズの TiO_2 は、抗菌性、セルフクリーニング効果、老化防止効果などを示し、化粧品、機能繊維、プラスチック、インク、コーティング剤、塗料、ファインセラミックスなどの分野で利用することができる。チタン顔料中の TiO_2 含有量は、以下の方法で決定することができる。0.2022 g の試料を秤量し、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と H_2SO_4 の溶液に溶解させる。加熱により試料を完全に溶解させた後、水と HCl 溶液を加えて試料溶液を希釈し、 CO_2 雰囲気下で金属 Al 板を用いて還元する。反応終了後（Al 板が完全に溶解した後）（訳注：この時点で、 Ti^{4+} の還元は十分に進行したと考えるよい）、直ちに $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 標準溶液 ($0.08770 \text{ mol L}^{-1}$) を用いて、 KSCN を指示薬として試料溶液を滴定する。28.30 mL の $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$

標準液が終点までに消費された。

6-4-1 Al による Ti(IV)の還元のイオン反応式を書け。

6-4-2 試料中の TiO₂含有量を計算せよ。

ペロブスカイトはもともと CaTiO₃ 鉱物を指したが、後に類似の結晶構造を持つ化合物全体を表すようになった。典型的なペロブスカイト化合物の化学式は ABX₃ で表され、A、B は陽イオン、X は非金属元素を示す。X と大きい方の陽イオン A は立方最密充填構造を形成し、小さい方の陽イオン B は陰イオン X だけで形成される八面体の中心を占める。

6-5-1 BaTiO₃ はペロブスカイト構造を持ち、高い誘電率と圧電特性を持つ代表的な強誘電体である。BaTiO₃の調製方法の1つに、以下の手順がある。(1) 同じ物質量の BaCl₂と TiCl₄を（溶かした水溶液から）シュウ酸を沈殿剤として共沈させ、(2) 沈殿物を回収し、洗浄、乾燥、熱分解して BaTiO₃を得る。以上の過程の主な化学反応式を書け。

6-5-2 近年、有機・無機ハイブリッド成分を用いた新しいペロブスカイト構造太陽電池材料が注目を集めている。これらの化合物は、広い分光感度特性とかなり高い光電変換効率を特徴としている。このグループの代表的な化合物は CH₃NH₃PbI₃ である。次のうち、Pbの酸化状態と Pb 原子がペロブスカイト構造において占める位置を示す記述として正しいものを、次の中から全て選べ。

- (a) 鉛の酸化状態は+3 である。
- (b) 鉛の酸化状態は+2 である。
- (c) 鉛原子は I を頂点とする八面体の中心に位置する。
- (d) 鉛原子は I を頂点とする立方八面体（訳注：立方体の各辺の中点を結んでできる準正多面体）の中心に位置する。