

無機化学1

第7回：第2族元素とその化合物

本日のポイント:

- 第2族は第1族より硬い金属
- +2価になりやすい
- 周期表で下の元素ほど
 - +2価になりやすい傾向が強い
- 溶解度とイオンのサイズとの比較
(大きなカチオンと大きなアニオンの塩や
小さなカチオンと小さなアニオンの塩は溶けにくい)

族周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族周期	
1	1 H 水素 1.008																		2 He ヘリウム 4.003	1
2	3 Li リチウム 6.941	4 Be ベリリウム 9.012												5 B ホウ素 10.81	6 C 炭素 12.01	7 N 窒素 14.01	8 O 酸素 16	9 F フッ素 19	10 Ne ネオン 20.18	2
3	11 Na ナトリウム 22.99	12 Mg マグネシウム 24.31												13 Al アルミニウム 26.98	14 Si ケイ素 28.09	15 P リン 30.97	16 S 硫黄 32.07	17 Cl 塩素 35.45	18 Ar アルゴン 39.95	3
4	19 K カリウム 39.1	20 Ca カルシウム 40.08	21 Sc スカンジウム 44.96	22 Ti チタン 47.88	23 V バナジウム 50.94	24 Cr クロム 52	25 Mn マンガン 54.94	26 Fe 鉄 55.85	27 Co コバルト 58.93	28 Ni ニッケル 58.69	29 Cu 銅 63.55	30 Zn 亜鉛 65.39	31 Ga ガリウム 69.72	32 Ge ゲルマニウム 72.61	33 As ヒ素 74.92	34 Se セレン 78.96	35 Br 臭素 79.9	36 Kr クリプトン 83.8	4	
5	37 Rb ルビジウム 85.47	38 Sr ストロンチウム 87.62	39 Y イットリウム 88.91	40 Zr ジルコニウム 91.22	41 Nb ニオブ 92.91	42 Mo モリブデン 95.94	43 Tc テクネチウム (99)	44 Ru ルアニウム 101.1	45 Rh ロジウム 102.9	46 Pd パラジウム 106.4	47 Ag 銀 107.9	48 Cd カドミウム 112.4	49 In インジウム 114.8	50 Sn スズ 118.7	51 Sb アンチモン 121.8	52 Te テルル 127.6	53 I ヨウ素 126.9	54 Xe キセノン 131.3	5	
6	55 Cs セシウム 132.9	56 Ba バリウム 137.3	* 57-71 ランタノイド	72 Hf ハフニウム 178.5	73 Ta タンタル 180.9	74 W タングステン 183.8	75 Re レニウム 186.2	76 Os オスマニウム 190.2	77 Ir イリジウム 192.2	78 Pt 白金 195.1	79 Au 金 197	80 Hg 水銀 200.6	81 Tl タリウム 204.4	82 Pb 鉛 207.2	83 Bi ビスマス 209	84 Po ポロニウム (210)	85 At アスタチン (210)	86 Rn ラドン (222)	6	
7	87 Fr フランシウム (223)	88 Ra ラジウム (226)	** 89-103 アクチノイド																	

表のみかた (例)

原子記号: H
原子番号: 1
元素名: 水素
原子量: 1.008

■ 金属元素
■ 非金属元素
■ 赤 標準状態で気体
■ 青 標準状態で液体
■ 紫 標準状態で固体

現在のIUPACの定義:

アルカリ土類金属(アルカリ土類元素) = 2族元素

昔の定義(今でもこちらの意味で使う人もいるかも):

アルカリ土類金属 = BeとMgを除く2族元素

第2族元素の特徴

- 外殻の電子配置は全てs軌道に電子2個
- +2価になりやすい
- 第1族元素(アルカリ金属)よりはイオン化しにくい
(中性金属がやや安定. マグネシウム合金など)
→ 核電荷が増えて, 束縛が強いから
- 第1族より結合が強く, 硬い. 融点も高い.
(結合に使うs電子が2倍, 引っ張る核電荷も増大)
- 第1族でLiの性質だけやや違ったが, それ以上に第2族の中でBeの性質は大きく異なる.

第2族元素の水との反応性:

第1族と同じく, 周期表の下に行くほど反応性が高い.
(最外殻軌道が核から遠くなり, 引力が弱くなるため)

ベリリウム: 水とはほぼ反応しない.

マグネシウム: 水とはあまり反応しない. 熱水とは反応.

カルシウム: 水と穏やかに反応する

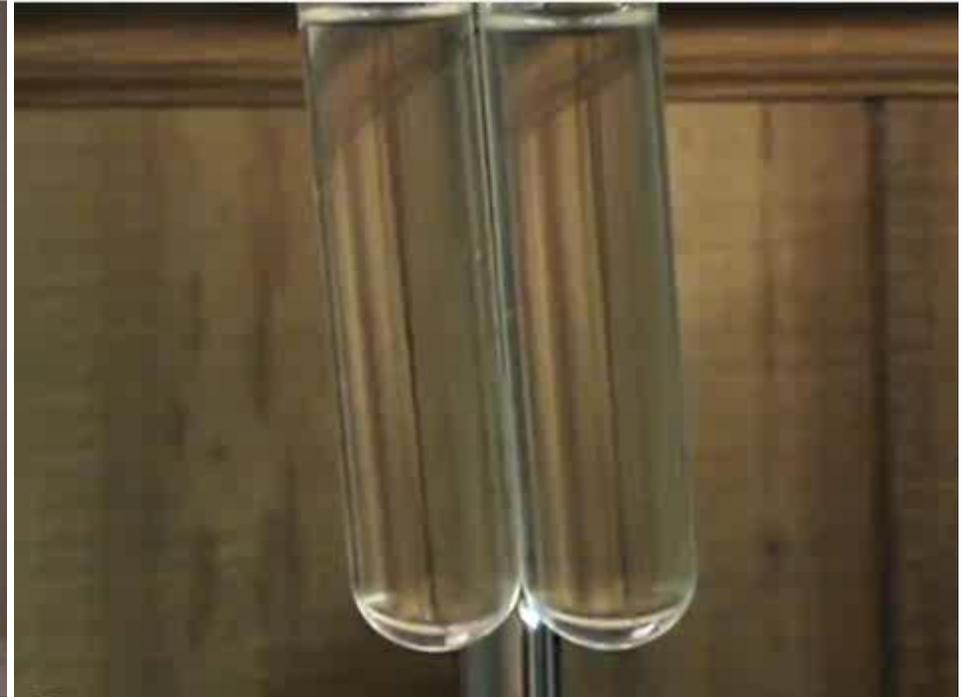
バリウム: 水とそこそこ勢いよく反応する

ラジウム: 水とかなり激しく反応する(らしい)

マグネシウム



バリウム(左), カルシウム(右)

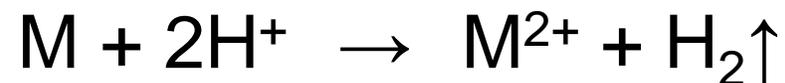


(Mg) http://www.youtube.com/watch?v=P_KFGCS2JSo

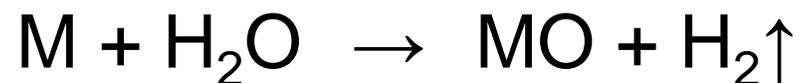
(Ca and Ba) http://www.youtube.com/watch?v=vjw3FGFIO_o

ストロンチウムの様子は省略(単純にBaとCaの間ぐらい)

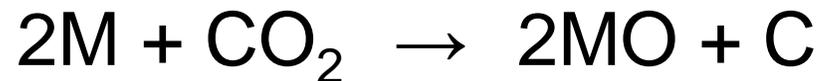
水と反応するという事は、
水素よりもかなりイオンになりやすいという事。



非常にイオン化しやすいため、水や二酸化炭素にも
電子を押し付け、自分が酸化される(=燃える)。

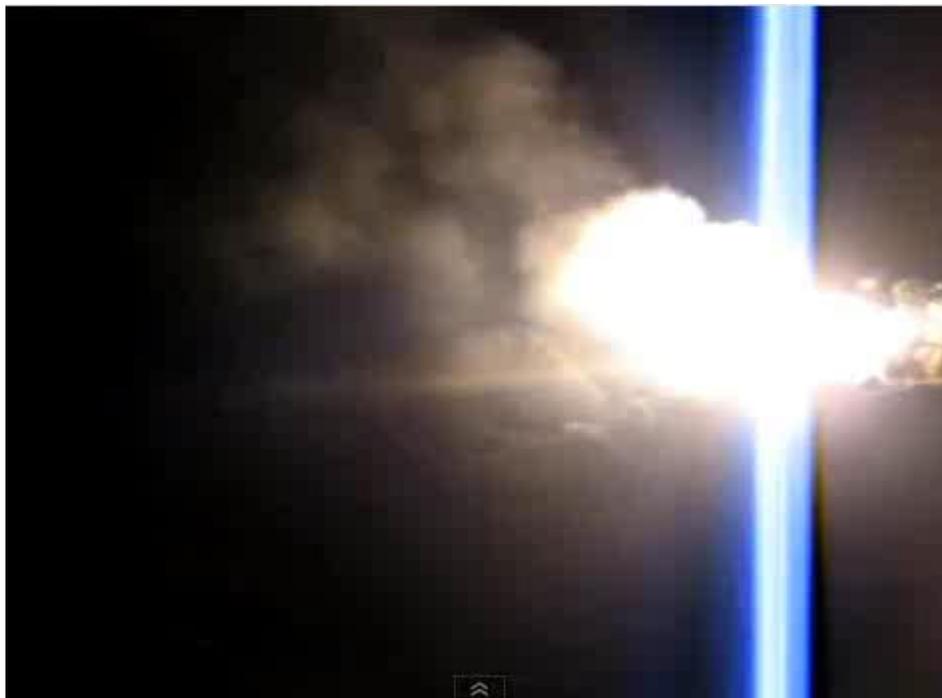


※低温では水酸化物M(OH)₂が生じる



よって、第2族元素の消火でも水や二酸化炭素は不可

燃焼中のMgに水をかける



二酸化炭素中での
Mgの燃焼



(左) <http://www.youtube.com/watch?v=xeKoRkC3UI0>

(右) <http://www.youtube.com/watch?v=wqErrNvns4o>

各元素の特徴と生産

第2族元素：第1族と同じく，単体は全て金属

ベリリウム：ベリルと呼ばれる鉱物から抽出．埋蔵量は少ないが，用途もそんなに多くない．ベリルが不純物で呈色するとアクアマリン，エメラルド等になる．

Be^{2+} をマグネシウム還元して Be^0 を得る．強毒性．

科学・工学関係では，そこそこ重要な用途がある．

BeCu合金（焼入れで硬化．高圧実験セル）

X線用窓材（強度のわりに電子が少なくX線が透過）

マグネシウム：海水中に大量にある．海水から塩を分離，残り（にがり）の大部分が MgSO_4 と MgCl_2 ．このためほぼ無尽蔵にある．

Naと同じく，熔融塩電解で Mg^0 を得る．

軽量金属であるマグネシウム合金の母材として重要．

カルシウム: 土壤中に膨大に存在. 石灰岩(CaCO_3)など.

セメント($n\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)の主成分. 骨や歯の主成分で, 神経細胞間での重要な伝達物質. 塩化カルシウムの熔融塩電解で単離可能. 単体で使うことはまずないが, 合金として添加することはある.

ストロンチウム: 塩化物の熔融塩電解で単離可能.

昔はブラウン管のガラスに使用されていたが, ブラウン管自体がほぼ消滅. セラミック類に添加される事もあり.

他の1族, 2族同様, 花火にも多用される(cf. 炎色反応)

バリウム: BaSO_4 や BaCO_3 といった溶解度の低い塩がとれる.

原子番号の大きな原子としては比較的多く産出する.

溶解度が低い BaSO_4 は害が無いいためレントゲンの造影剤に使用.

機能性セラミックの材料としても良く使われる重要な元素.

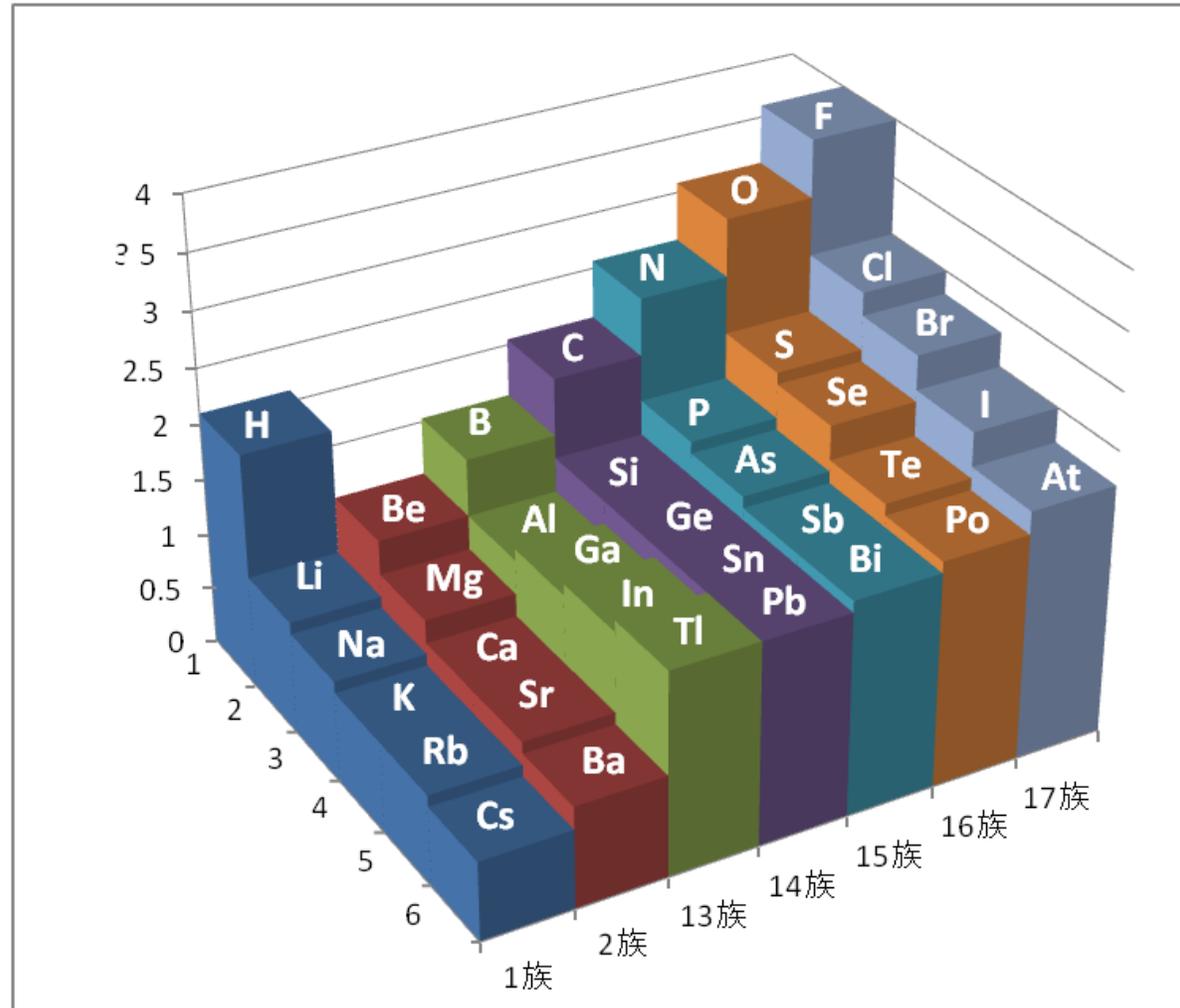
ラジウム: 初めて単利された放射性元素(cf. キュリー夫妻).

今ではほとんど用途が無い(過去には夜光塗料に).

第2族元素の化合物

1. ハロゲン化物

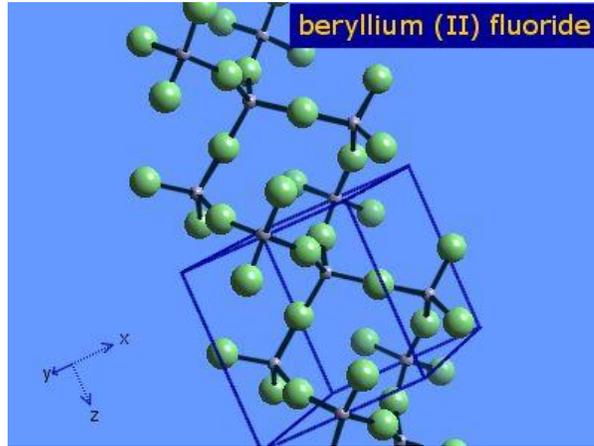
第2族元素の電気陰性度



ベリリウムだけかなり高い. このためベリリウムとハロゲンの化合物(電気陰性度の差が相対的に少ない)は共有結合

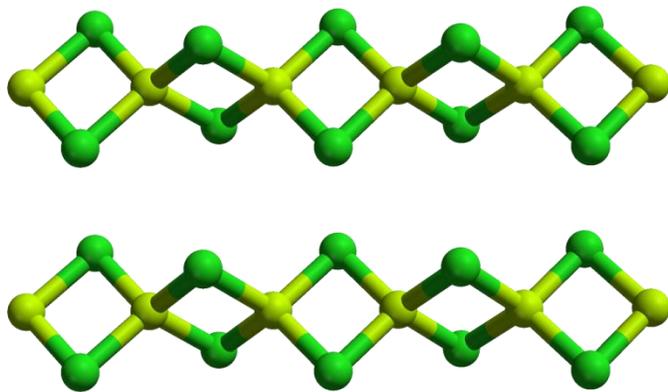
ベリリウムのハロゲン化物

BeX_2 : 固体中では, ポリマー的な構造を取る



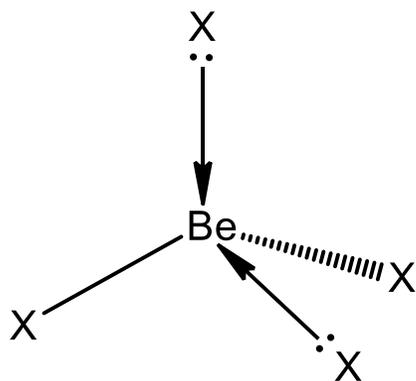
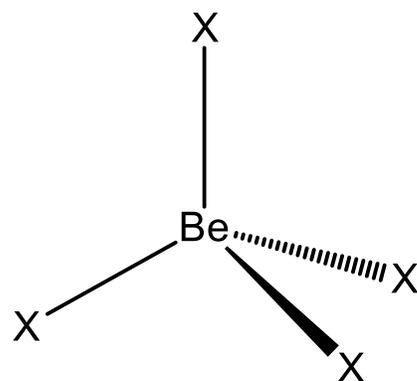
BeF_2 : SiO_2 と同じ, BeF_4 の4面体ユニットが並んだ3次元構造.
水と反応し(Be-F結合が切れて)イオンとして溶解.

<http://www.webelements.com/>



BeX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$):
 BeX_4 の4面体が1次元に並んだ鎖状構造. 水に不溶.

BeX₂の基本構造



形式的には, 2つの共有結合と
2つの配位結合, と見なせる.
(実際には4本は等価)

Beは1つの2s軌道と3つの2p軌道
を持つので, 最外殻に8つの電子
を受け入れる事が出来る(sp³軌道
が4つ).

元々2電子を持ち, 2本の結合を作
ると電子は4つ. あと4つ=2つの
電子対を配位結合で受け入れる.

このため、Beの化合物では結合数は4が多い。

これに対し、CaやMgなど周期表の下の元素は空の3d軌道(5つ)も結合に使えるためより配位数の多い6配位の化合物を多く作る……と、かなり古い教科書に書かれがちだった。

しかし実はこれは間違い。

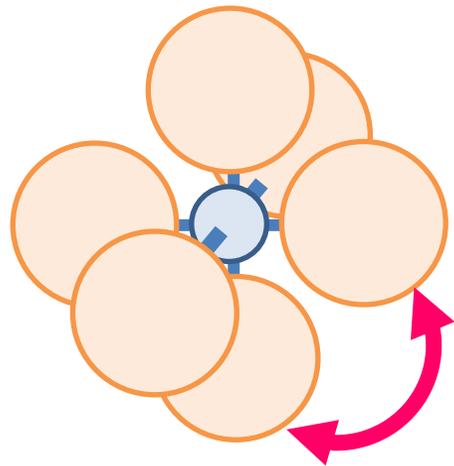
(数十年前までの説. 現在では違う事がわかっている)

量子化学計算が行われてみると、実際にはd軌道の寄与はほとんどゼロである事が(かなり昔に)判明している。

(ClF_3 , SF_6 , I_3^- などでも実はd軌道の関与は無視出来る)

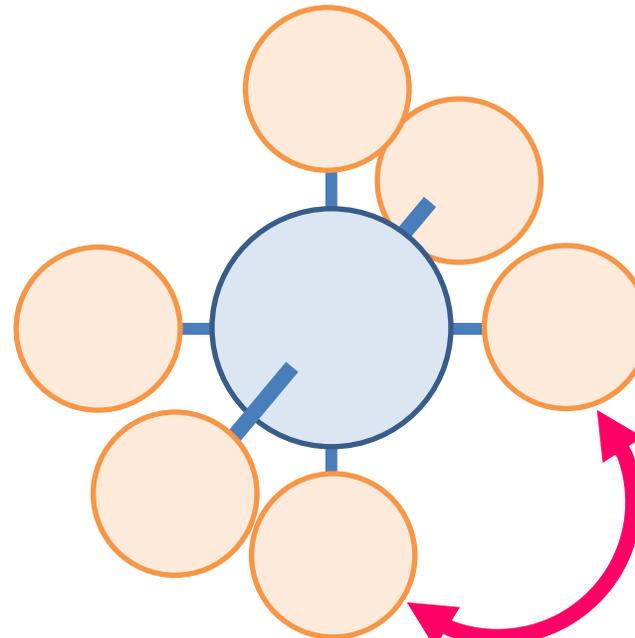
第二周期の元素(Li, Be, B, C, N, O, F)でオクテット則(最外殻の電子は8個まで)を超える結合本数がほとんど無いのは、「原子が小さいから」という理由が大きい。(周期表の下の方ほど、軌道は外に広がり、原子は大きくなる)

中心原子が小さい



立体反発:大
(不安定)

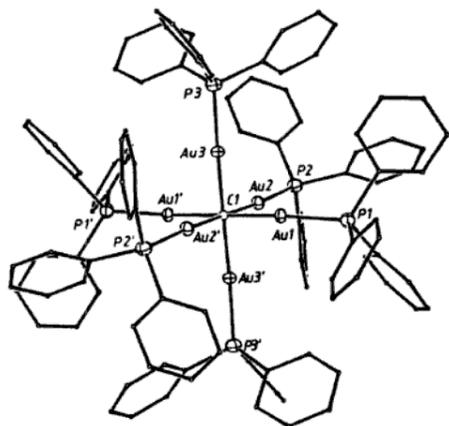
中心原子が大きい



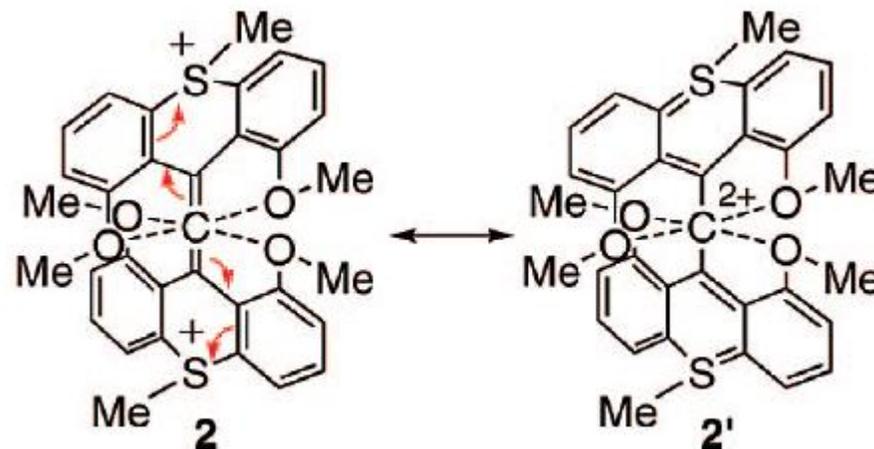
立体反発:小
(安定)

*さらに、大きいと分極しやすい効果なども効く

実際に、炭素や窒素などの第二周期の元素で結合が5本や6本ある化合物がいろいろと合成されている(広島大学の山本先生など).



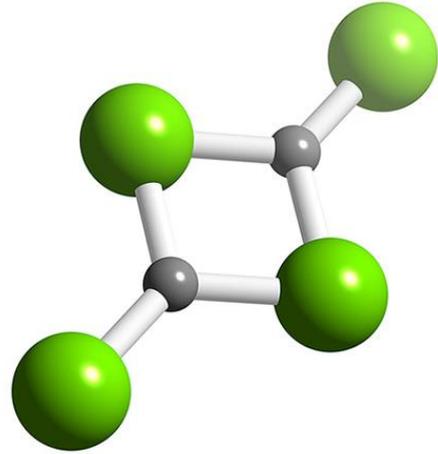
Angew. Chem. Int. Ed., **27**, 1544-1546 (1988)



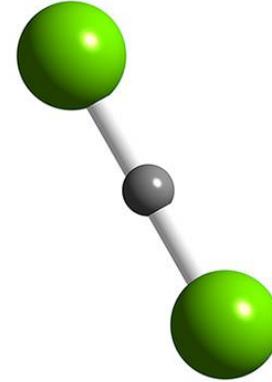
J. Am. Chem. Soc., **130**, 6894-6895 (2008)

こういった結合本数の多いものに関しては、いずれまた別に説明します.

BeX_2 : 高温でガス化すると, 2量体や単量体に



Be_2Cl_4 (中程度の温度)
 sp^2 混成軌道
平面状, 結合角 120°



BeCl_2 (高温)
 sp 混成軌道
直線状, 結合角 180°

Mg, Ca, Sr, Baのハロゲン化物:

イオン性($M^{2+}X^{-}_2$). フッ化物以外は水にそこそこ溶ける.

いくつかの重要な化合物

$MgCl_2$: 海水からとれるMgの原料. 豆腐の固化によく使われる.

※タンパク質のOが Mg^{2+} に配位しての結合や, 負電荷を Mg^{2+} が打ち消すことでタンパク質同士が接近して凝集する事に由来する.

CaF_2 : 蛍石(Fluorite). 純粋なものは無色だが, 不純物により蛍光を発するものもある(蛍光: Fluorescenceの語源).

世界で初めて単体フッ素(F_2)を単離した際の容器に使用.

(フッ化済みの物質なので, 反応性の高い F_2 と反応しない)

Ca^{2+} 等と強く結合するので, 大量のフッ酸に暴露されると血中の Ca^{2+} が減少, 死に至る.

(Ca^{2+} は神経伝達や筋肉の駆動に不可欠).

第2族元素の化合物

2. 酸化物および関連する化合物

第2族元素の酸化物

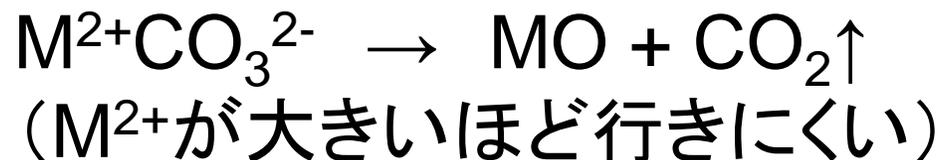
酸素中で燃焼する事で得られる



Baの場合は過酸化物 ($\text{Ba}^{2+}\text{O}_2^{2-}$) を生成

(大きなカチオンは大きなアニオンを安定化)

第1族よりもイオンが小さいため、過酸化物などの大きなアニオンはそれほど安定ではない。炭酸塩の熱分解でも生成



参考までに、各種イオンの体積 (\AA^3)

$\text{Li}^+ : 2.0$, $\text{Na}^+ : 3.9$, $\text{K}^+ : 9.9$, $\text{Rb}^+ : 13.9$, $\text{Cs}^+ : 18.8$, $\text{Be}^{2+} : 0.4$, $\text{Mg}^{2+} : 2.0$, $\text{Ca}^{2+} : 5.0$,
 $\text{Sr}^{2+} : 8.6$, $\text{Ba}^{2+} : 12.2$, $\text{O}^{2-} : 43$, $\text{O}_2^{2-} : 52$, $\text{CO}_3^{2-} : 61$, $\text{SO}_4^{2-} : 91$, $\text{OH}^- : 32$

水酸化物: $M(OH)_2$

水への溶けやすさ

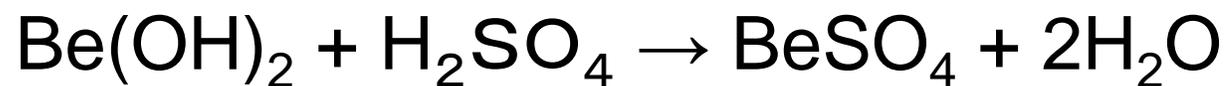


大きなイオンほど, 小さなイオンである OH^- との塩が溶けやすい

$Be(OH)_2$ は, 酸にも塩基にも溶ける(両性. Alと似ている)

※第二周期の元素が周期表の右下の元素と似ていることを,

「対角線の関係」などと言う.



硫酸塩: MSO_4

水への溶けやすさの順は逆になる



Ba^{2+} の硫酸塩はほとんど不溶. そのため Ba^{2+} に毒性があるのにX線用造影剤(レントゲン撮影の際のいわゆる「バリウム」)に使える

なぜ溶けやすさの順序にこのような差があるのか？
(いろいろな要因が関係するので、そう簡単ではない)

塩が水に溶けるかどうかは、

- ・溶ける前の結晶のエネルギー
- ・溶けた後のイオンのエネルギー

のどちらが低いかが効いてくる。

結晶のエネルギーがとても低ければ溶けないし、
溶液中でのエネルギーが低ければどんどん溶ける。

それぞれのエネルギーはどんな項が効いているのか？

結晶中のエネルギー

クーロン力による格子エネルギー
大雑把には,

カチオンの半径 r_c , アニオンの半径 r_a
カチオンの価数 n , アニオンの価数 m
に対し,

$$\text{格子エネルギー} \propto - \left(\frac{n \cdot m}{r_c + r_a} \right)$$

程度の寄与(非常に大雑把な話)

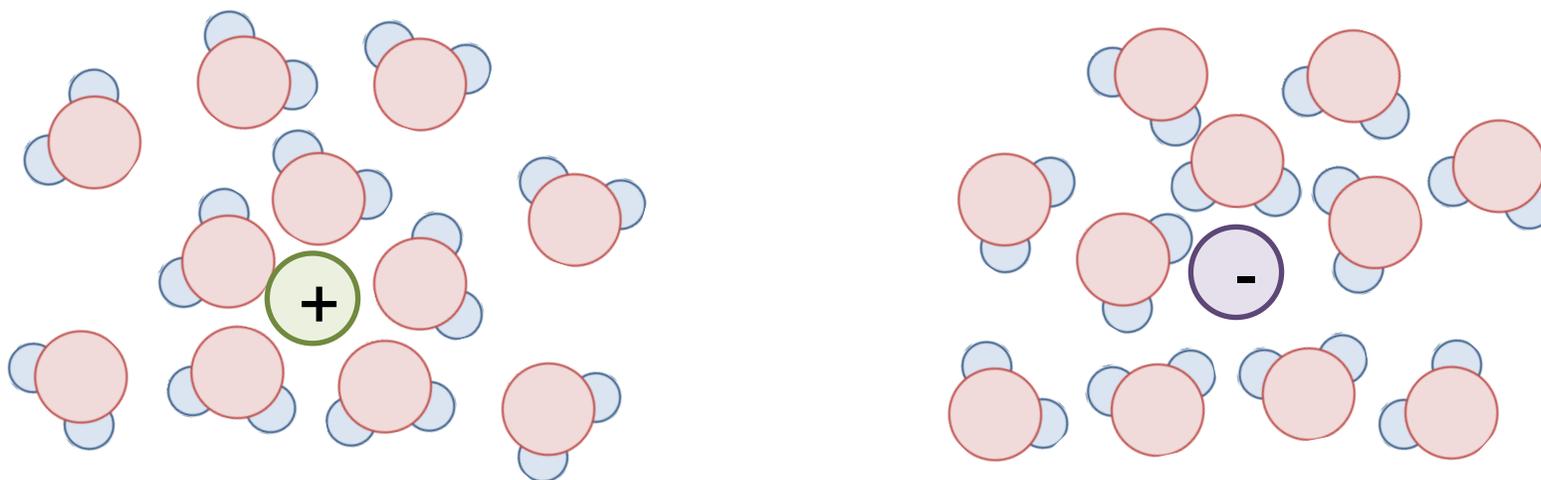
*イオンサイズの差が非常に大きい場合には, ここにさらに同種イオン間の反発が加わる.

水中のエネルギー

水和エネルギー（分極している水分子が、イオンの周囲に整列する事による安定化）

$$\text{水和エネルギー} \propto -\left(\frac{n}{r_c} + \frac{m}{r_a}\right)$$

程度の寄与（非常に大雑把な話）



小さくて電荷が大きいほど、水分子が近くにたくさん集まる

$$\text{格子エネルギー} \propto -\left(\frac{n \cdot m}{r_c + r_a}\right) \quad \text{水和エネルギー} \propto -\left(\frac{n}{r_c} + \frac{m}{r_a}\right)$$

小さなアニオン + 小さなカチオン

→ 格子エネルギーと水和エネルギーが同程度

→ 溶けた際の安定化が少ない (= 溶けにくい)

イオン半径の差が大きい場合 (例えば $r_a \gg r_c$)

$$\text{格子エネルギー} \sim -\left(\frac{n \cdot m}{r_a}\right) \quad \text{水和エネルギー} \sim -\left(\frac{n}{r_c}\right)$$

$r_a \gg r_c$ なのだから, 溶けた際の安定化が大きい

→ 溶けやすい傾向が生じる

大雑把な傾向としては

- ・小さいカチオン + 小さいアニオン
大きなカチオン + 大きなアニオン
(イオンサイズが近いケース)

→ 基本的に溶けにくい。
(サイズ差が小さいほど一段と溶けにくい)
特に価数の大きいイオンは溶けにくさが増す

- ・小さいカチオンと大きなアニオン
大きなカチオンと小さなアニオン
(イオンサイズの差が大きいケース)

→ 溶けやすい
(サイズ差が大きいほど溶けやすい)

第2族は、第1族(+1)と比べると価数が大きい(+2)ので塩は全体的に溶けにくくなる。

さらに、

小さいアニオン(F^- , OH^-)は、
小さいカチオン(Be^{2+} , Mg^{2+})との塩が溶けにくい

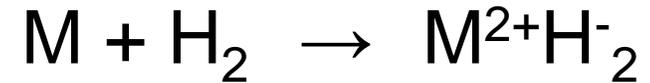
大きいアニオン(SO_4^{2-})は、
大きいアニオン(Sr^{2+} , Ba^{2+})との塩が溶けにくい

という事が言える(ただし、Beは共有結合性が強いので、塩というより分子に近くなって溶けにくい事も多い)。

第2族元素の化合物

3. 水素化物

第1族と同様, 第2族も水素との間に塩類似化合物を作る



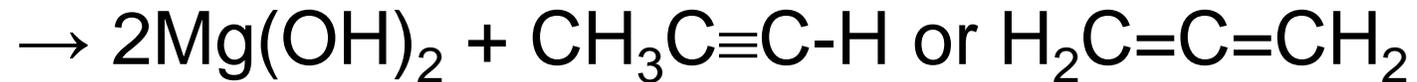
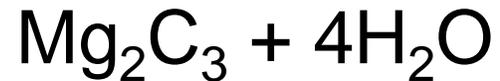
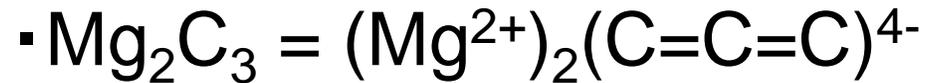
出来上がる水素化物は第1族より反応性が低く, 例えば溶媒の乾燥に良く用いられるCaH₂は水とは反応するが, アルコールとは反応しない.

このようにCaH₂はかなりマイルドな乾燥剤であり, 金属Naなどに比べれば危険性も低いいためよく利用される.

第2族元素の化合物

4. 炭化物

第2族元素の炭化物 = 金属カチオンと炭素負イオンの塩



炭化カルシウム(カルシウムカーバイド)は水をかけるとアセチレンを生じるので、ランプとして用いられた。

(アセチレンランプ, カーバイドランプなどと呼ばれる)

カーバイドランプ



<http://www.youtube.com/watch?v=UqXnBXmPQ3U>

第2族元素の化合物

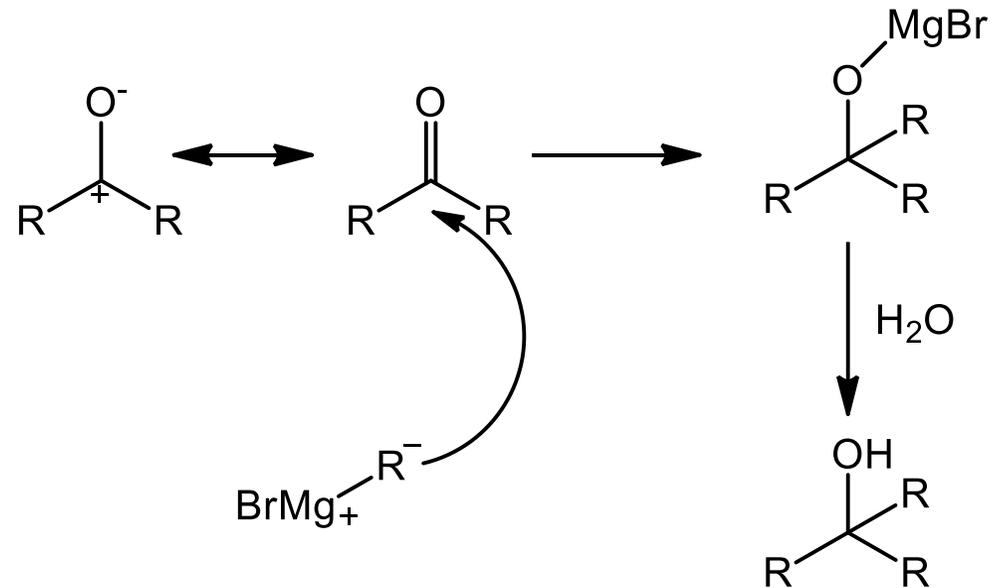
5. グリニャール試薬

有機合成に不可欠な試薬



炭素の負イオンが存在し，非常に反応性が高い．

・R⁻が， $\delta+$ な炭素等にもアタックする



アルキルリチウム試薬 (R-Li) とほぼ同様の使われ方
(グリニャールの方がマイルドで使いやすいが反応性は落ちる)

本日のポイント:

- 第2族は第1族より硬い金属
- +2価になりやすい
- 周期表で下の元素ほど
 - +2価になりやすい傾向が強い
- 溶解度とイオンのサイズとの比較
(大きなカチオンと大きなアニオンの塩や
小さなカチオンと小さなアニオンの塩は溶けにくい)