

無機化学II

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,
小さなカチオンと小さなアニオンの塩,
は溶けにくい)

第2族元素(広義にはアルカリ土類金属とも呼ぶ)

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)

狭義のアルカリ土類金属
 (通常, アルカリ土類といふとこの部分を指す)

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, 堅い. 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

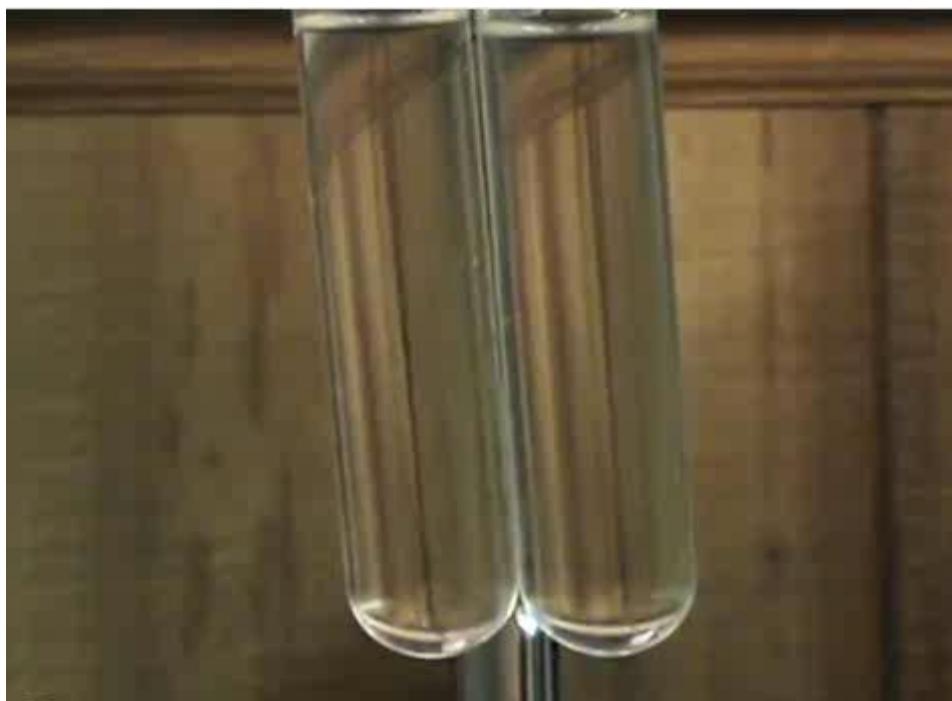
バリウム：水とそこそこ勢いよく反応する

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)



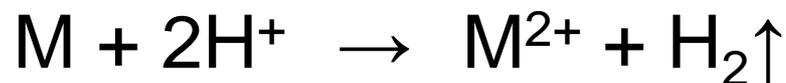
(Mg) http://www.youtube.com/watch?v=P_KFGCS2JSo

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

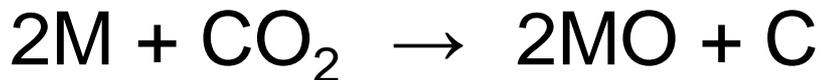
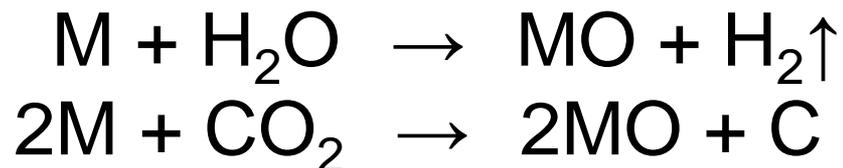
ストロンチウムの様子は省略(単純にBaとCaの間ぐらい)

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.

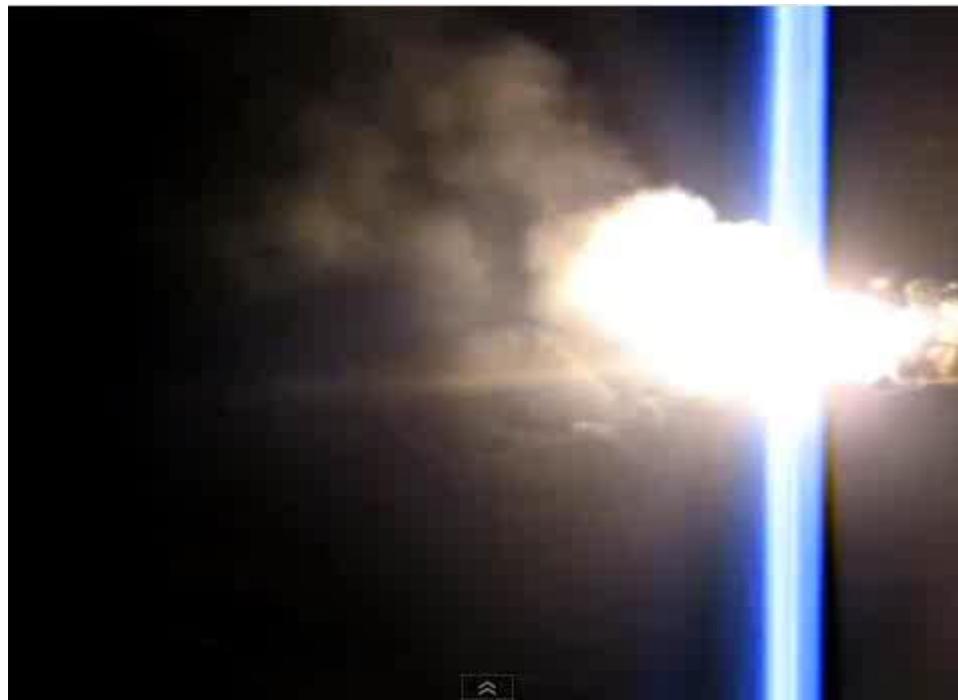


非常にイオン化しやすいため, 水や二酸化炭素にも電子を押し付け, 自分が酸化される(=燃える).



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，用途も少ない．ベリルに不純物が入り着色したものにアクアマリン，エメラルド等がある．

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，

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 ．

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原料．

カルシウム: 土壌中に膨大に存在. 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.

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(cf. 炎色反応)

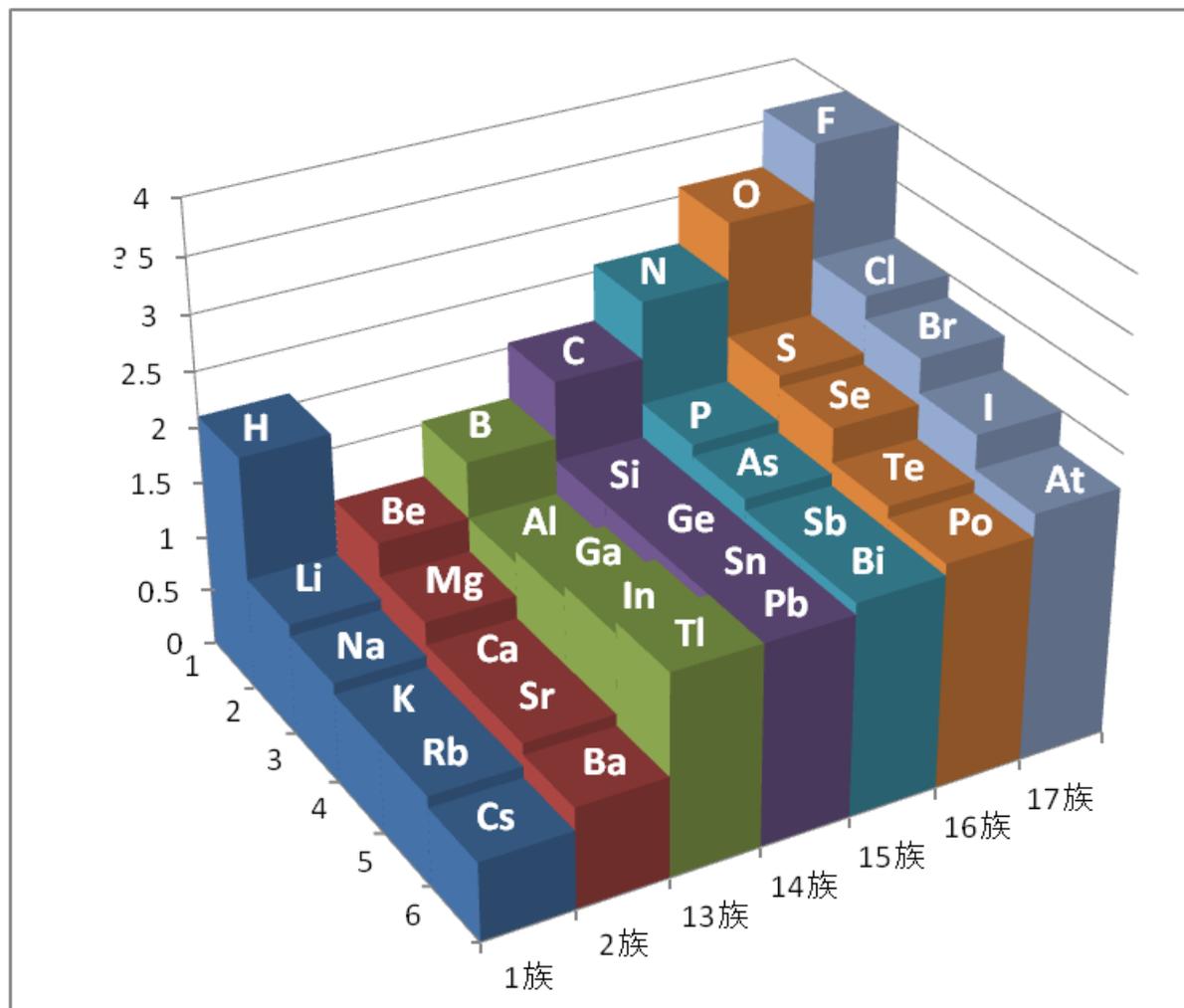
バリウム: BaSO_4 や BaCO_3 といった溶解度の低い塩がとれる.
原子番号の大きな原子としては比較的多く産出し, 溶解
度が低い BaSO_4 は害が無いいためレントゲンの造影剤に
使われる. 機能性セラミックの材料としても良く使用.

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.

第2族元素の化合物

1. ハロゲン化物

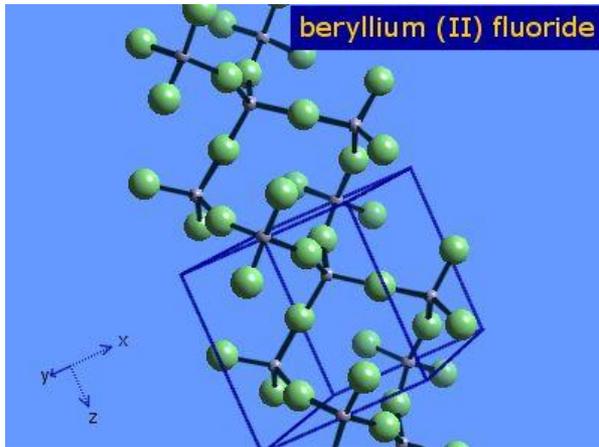
第2族元素の電気陰性度



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

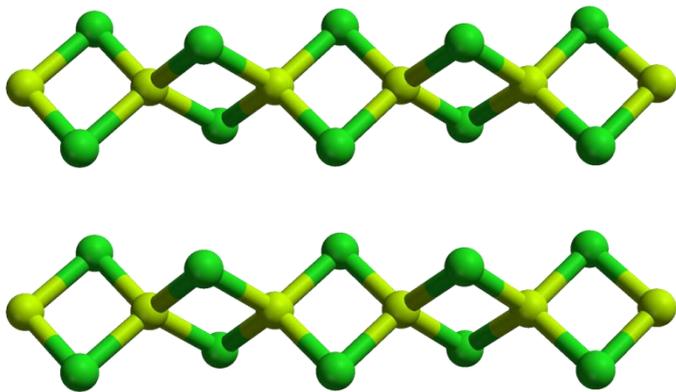
ベリリウムのハロゲン化物

BeX_2 : 固体中では, ポリマー的な構造を取る



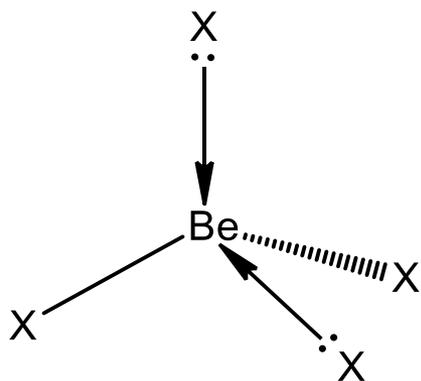
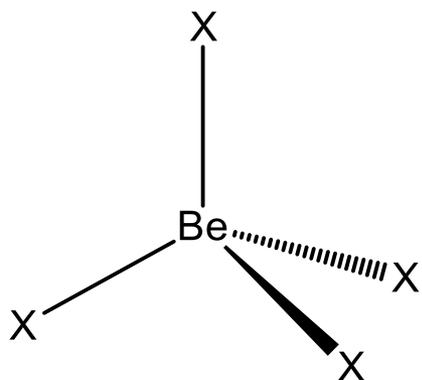
BeF_2 : SiO_2 と同じ, BeF_4 の四面体ユニットが並んだ3次元構造.
水と反応し $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ に分解.

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



BeX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$):
 BeF_4 の四面体が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、とくに古い教科書に書かれがちである。

しかし実はこれは間違い。

(30-40年前までの説. 現在では違う事がわかっている)

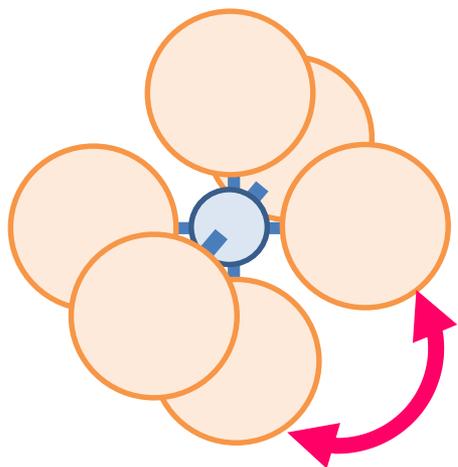
量子化学計算が行われてみると、実際にはd軌道の寄与はほとんどゼロである事が判明した。

(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。

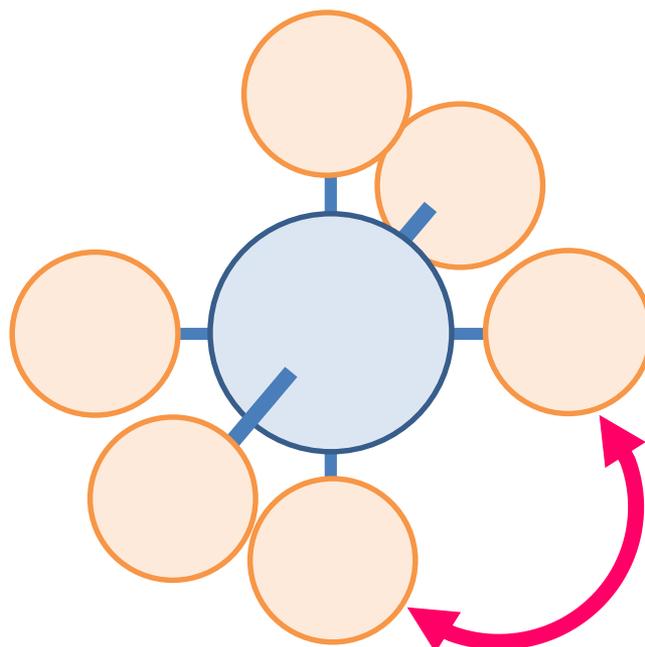
(周期表の下の方ほど、軌道は外に、原子は大きく)

中心原子が小さい



立体反発: 大
(不安定)

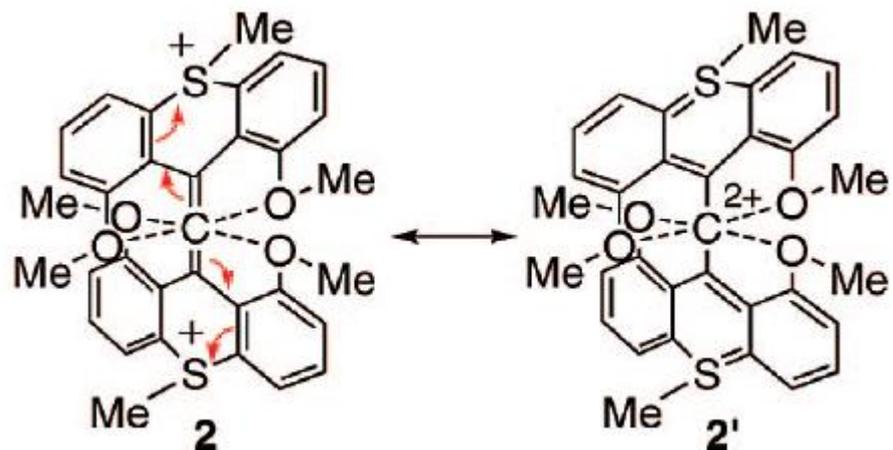
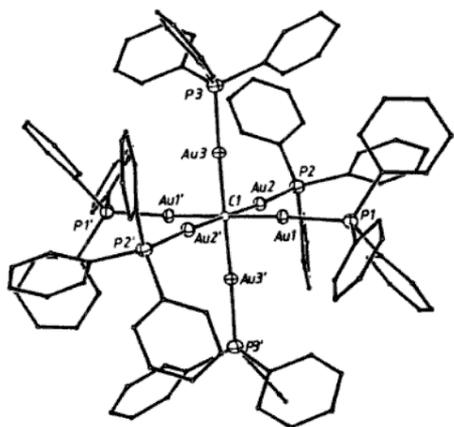
中心原子が大きい



立体反発: 小
(安定)

*さらに、大きいと分極しやすい効果が効く

実際に、結合が5本や6本ある炭素や窒素を含む化合物が合成されている(広島大学の山本先生など).

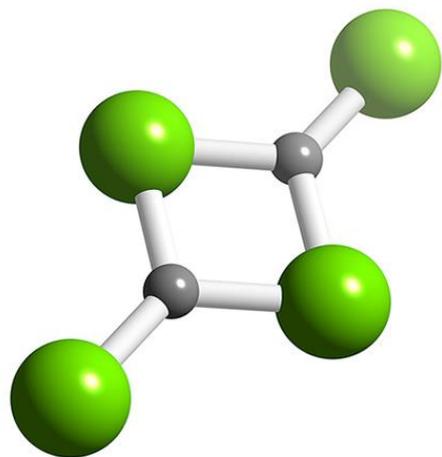


Angew. Chem. Int. Ed., **27**, 1544-1546 (1988)

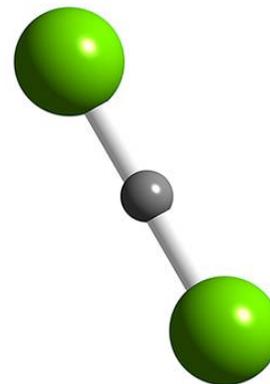
J. Am. Chem. Soc., **130**, 6894-6895 (2008)

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)
sp²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:

全てイオン性($M^{2+}X^{-}_2$)

フッ化物以外は水にそれなりに良く溶ける.

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
(タンパク質のOが Mg^{2+} に配位して結合)

CaF_2 : 蛍石(Fluorite). 純粋なものは無色だが,
不純物で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.
フッ化水素酸等の毒性の高さは, 体内にある
 Ca^{2+} (シグナル伝達, 筋収縮に不可欠)が
 CaF_2 となるため(低カルシウム血症).

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

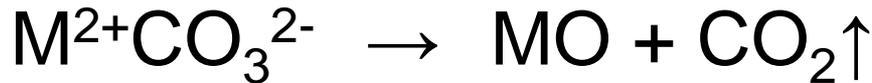


Baの場合は過酸化物($\text{Ba}^{2+}\text{O}_2^{2-}$)を生成

(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



(M^{2+} が大きいほど行きにくい)

参考までに、各種イオンの体積(\AA^3)

Li^+ :2.0, Na^+ :3.9, K^+ :9.9, Rb^+ :13.9, Cs^+ :18.8

Be^{2+} :0.4, Mg^{2+} :2.0, Ca^{2+} :5.0, Sr^{2+} :8.6, Ba^{2+} :12.2

O^{2-} :43, O_2^{2-} :52, CO_3^{2-} :61, SO_4^{2-} :91, OH^- :32

水酸化物： $M(OH)_2$

水への溶けやすさ

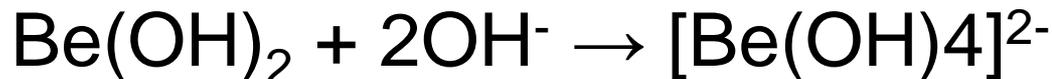
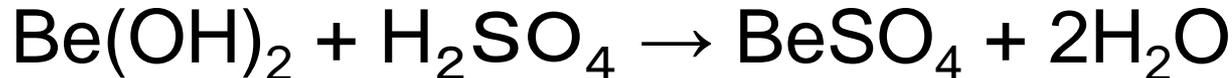


大きなイオンほどOH⁻を出して溶けやすい

(大きなイオンの水酸化物ほど塩基性が強い)

$Be(OH)_2$ は、酸にも塩基にも溶ける

*両性. Alと似ている(対角線の関係)



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+} に毒性があるのにレントゲン用造影剤に使える

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)

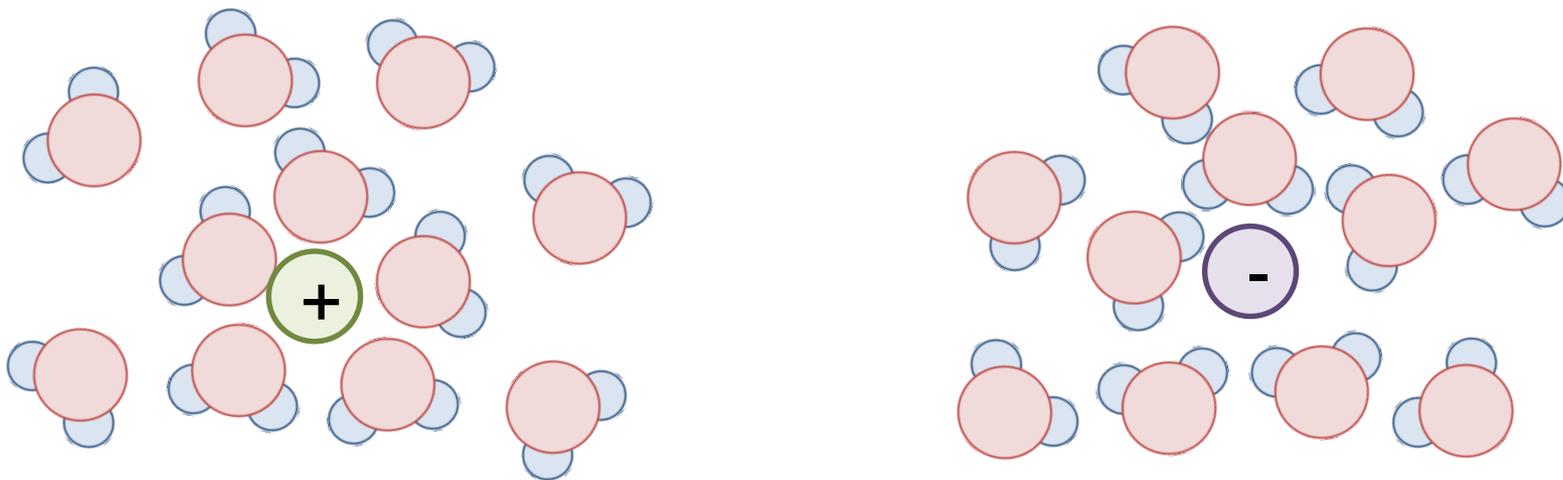
*イオンサイズの差が非常に大きい場合には, ここにさらに同種イオン間の反発が加わる.

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、

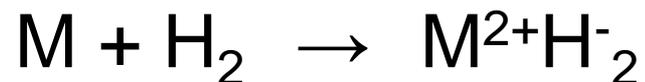
大きいアニオン(Sr^{2+} , Ba^{2+})との塩が溶けにくい

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



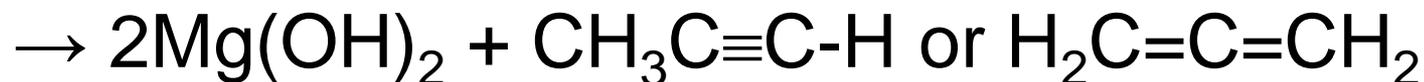
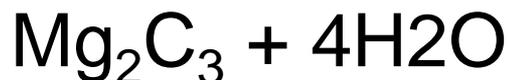
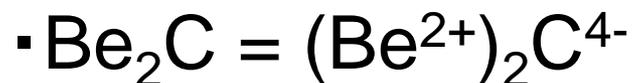
出来上がる水素化物は第1族より反応性が低く，例えば溶媒の乾燥に良く用いられるCaH₂は水とは反応するが，アルコールとは反応しない。

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

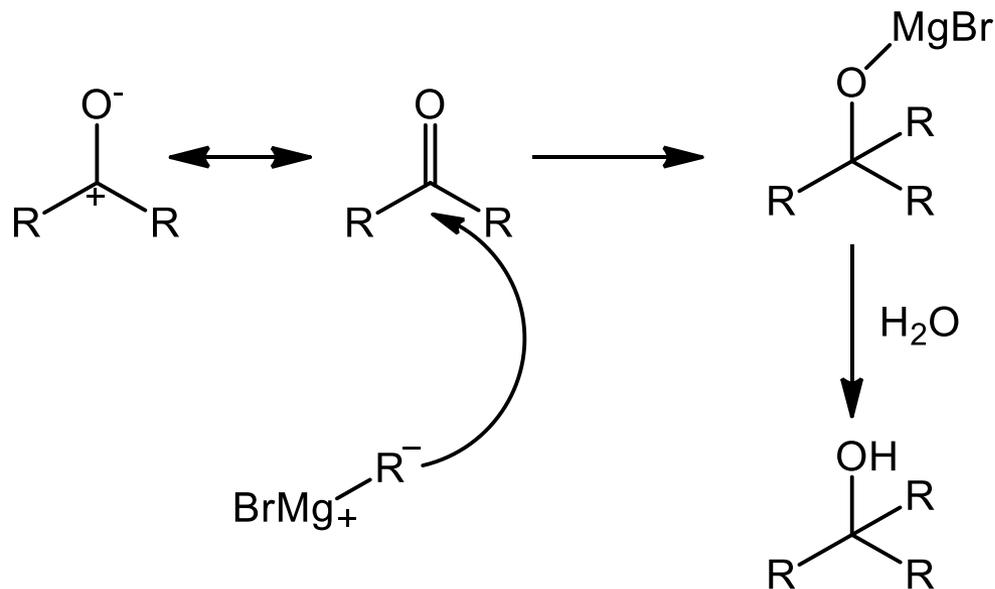
5. グリニャール試薬

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

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,
小さなカチオンと小さなアニオンの塩,
は溶けにくい)