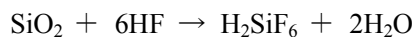
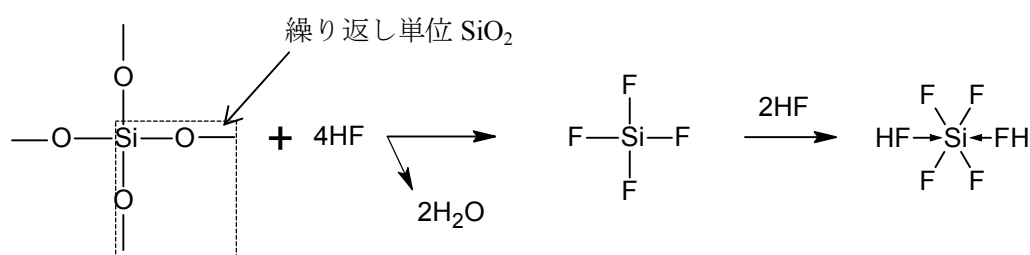
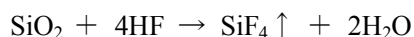


11. 元素の周期律と周期表

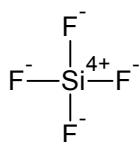
155. 各族の性質

(2)

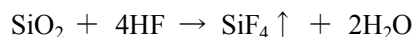
ガラス SiO_2 の反応とフッ化水素 HF の反応フッ化水素酸 (HF の水溶液) との反応：強酸のヘキサフルオロケイ酸 H_2SiF_6 が生成する。気体の HF との反応：四フッ化ケイ素 SiF_4 (気体) が生成する。

SiF_4 の $\text{Si}-\text{F}$ は共有結合であるが、 F と Si の電気陰性度の差が 1.9 と非常に大きく、イオン性化合物の原子間の電気陰性度の差は、 NaCl では 2.1, NaI では 1.6 だから、この差はイオン性化合物に匹敵する。

よって、 SiF_4 は、極めてイオン結合性の強い共有結合であると言え、次のように電荷が片寄っている。



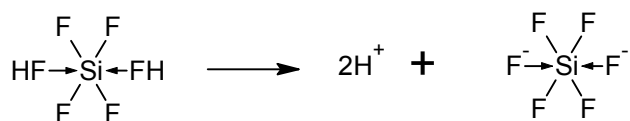
HF (気体) と SiO_2 の反応では、気体の SiF_4 が生成し、反応終了となる。



フッ化水素酸 (水溶液) と SiO_2 の反応では、

Si は実質 Si^{4+} になっているとみなせるので、

2 分子の HF のそれぞれの F の非共有電子対が Si と配位結合し、 H_2SiF_6 が生成する。



H と F の電気陰性度の差も極めて大きいので、 H_2SiF_6 は強酸である。

物質の色

ことわり「水に不溶」は、「水にほとんど溶けない」という意味です。

水溶液中のイオンの色 (すべて遷移元素)

Cr^{3+} : 緑色

CrO_4^{2-} : 黄色

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: 赤橙色

MnO_4^{2-} : 赤紫色

Fe^{2+} : 淡緑色

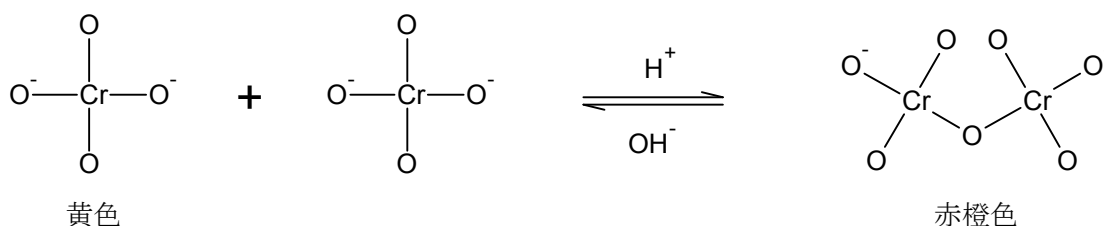
Fe^{3+} : 黄褐色

Ni^{2+} : 緑色

Cu^{2+} : 青色

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: 深青色

補足



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 H_2O_2 , 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。

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

$\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$

緑色 灰緑色沈殿

↓

$\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$

緑色

↓

$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$

H_2O_2 の方が CrO_4^{2-} より酸化力が強いので、逆反応 (左向きの反応) は起こらない。

↓ H_2O_2 除去

$2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

H_2O_2 を除去しないと、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ が H_2O_2 を酸化し、 Cr^{3+} になってしまう。

ハロゲンの単体の色

- F_2 : 淡黄色 (気体)
 Cl_2 : 黄緑色 (気体)
 Br_2 : 赤褐色 (液体)
 I_2 : 黒紫色 (固体)

ハロゲン化物の沈殿の色

- $AgCl$: 白色沈殿
 $AgBr$: 淡黄色沈殿
 AgI : 黄色沈殿
 $PbCl_2$: 白色沈殿 (温水に溶ける)
 Hg_2Cl_2 : 白色沈殿
 Hg^{2+} ($Hg^+ - Hg^+$) と $2Cl^-$ がイオン結合し、沈殿する。
補足 : AgF (黄色固体) は水によく溶ける。

硫酸塩の色

- $CaSO_4$: 白色沈殿
 $BaSO_4$: 白色沈殿
 $SrSO_4$: 白色沈殿
 $PbSO_4$: 白色沈殿
- } アルカリ土類

炭酸塩の色

アルカリ金属以外の炭酸塩は水に不溶, もしくは難溶である。

酸化物の色 (すべて水に不溶)

- MnO_2 : 黒色
 FeO : 黒色
 Fe_3O_4 : 黒色
 Fe_2O_3 : 赤褐色
 CuO : 黒色
 Cu_2O : 赤色
 ZnO : 白色
 Ag_2O : 褐色

水酸化物の色

- 一般に沈殿物は白色
 $Cr(OH)_3$: 灰緑色沈殿
 $[Cr(OH)_4]^-$: 緑色溶液
 $Fe(OH)_2$: 緑白色沈殿
 $Fe(OH)_3$: 赤褐色沈殿
 $Cu(OH)_2$: 青白色沈殿

クロム酸塩の色

BaCrO_4 : 黄色沈殿

PbCrO_4 : 黄色沈殿

Ag_2CrO_4 : 暗赤色 (あずき色) 沈殿

硫化物の色

一般に沈殿物は黒色

ZnS : 白色 (中・塩基性)

MnS : 薄桃色 (中・塩基性)

SnS : 暗褐色 (SnS_2 は黄色だが, H_2S の還元力のため生成しにくい)

CdS : 黄色

157. 周期表と元素の性質

 H_2S による沈殿とイオン化傾向

K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	Cu	Hg	Ag
沈 殿 し な い					中 性 ・ 塩 基 性 で 沈 殿			液 性 に 関 係 な く 沈 殿				

中性・塩基性条件下で沈殿する陽イオンは他に Mn^{2+} , Co^{2+} がある。

液性に関係なく沈殿する陽イオンは他に Cd^{2+} がある。

硫化物の沈殿の色

ほとんどが黒色沈殿になる。

黒色以外の沈殿になるもの

ZnS : 白色

MnS : 薄桃色

SnS : 暗褐色

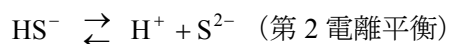
CdS : 黄色

中性・塩基性溶液でないと沈殿しない理由

$Zn^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons ZnS$ (固体) の溶解度積 $K_{sp} = [Zn^{2+}][S^{2-}]$ が比較的大きいので,

ZnS の沈殿を生成しやすくするには $[S^{2-}]$ を大きくしなければならない。

H_2S は次の電離平衡状態にある。



そこで溶液を中性または塩基性にするにより, つまり $[H^+]$ を小さくすることにより, 上の電離平衡を右に片寄せ, $[S^{2-}]$ を大きくする。

158. 元素の性質

常温常圧下の物質の状態

1. 常温常圧で液体の単体 (入試頻出)

金属 : Hg

非金属 : Br₂

2. 非金属元素の単体・化合物の状態

金属結晶・イオン結晶・共有結合の結晶は結合力が強いため、Hg を除き固体であるが、分子結晶は結合力が弱いため多くは気体である。

非金属元素の単体・化合物のうち気体でない主な物質を以下に示す。

固体

単体 : C, Si, P, S の同素体, I₂

化合物 : SiC, SiO₂, P₄O₁₀, SO₃, H₃PO₄

P₄O₁₀ 固体の主な用途は乾燥剤

SO₃ は固体であるが、SO₂ は気体である。

液体

単体 : Br₂ (金属の単体では Hg が液体)

化合物 : H₂O, H₂O₂, H₂SO₄, HNO₃, CCl₄

注意 : ハロゲンの単体は、F₂ と Cl₂ は気体、Br₂ は液体、I₂ は固体であるが、ハロゲン化水素 (HF, HCl, HBr, HI) はすべて気体である。

地殻中の元素を質量比の大きい順に 10 番目まで並べると

O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H

おっ (O) しゃられ (Si, Al) て (Fe) 貸 (Ca) そう (Na) か (K) マッチ (Mg, Ti) の火 (H)

これらの元素は主に岩石中の化合物として存在し、

とくに、O と Si は岩石の主成分であるケイ酸塩として大量に存在する。