

第8章 水素

酸化数：-1、0、1

8.2. 水素化物：3種類

(1) 塩型：1～2族 (H^- 、水素化物イオン)

(2) 分子性：13～17族：

遷移金属とはヒドリド錯体

(1) 塩型

LiH , ... : CaH_2 , ... : LiAlH_4 , NaBH_4 , ...

還元剤： H^- ： $E_0 = -2.25 \text{ V}$

水と反応：(例) $\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{H}_2$

(2) 分子性

B_2H_6 : SiH_4 , ... : NH_3 , PH_3 , ... : H_2S , ... : HF , ...

無色の気体、猛毒 (水は例外)

ジボラン (図 8.1, 8.2))

合成法： $\text{LiAlH}_4 + \text{BCl}_3 \rightarrow \text{LiCl} + \text{AlCl}_3 + \text{B}_2\text{H}_6$ (完成させよ)

水と反応。三中心二電子結合 (電子不足)

ホスフィンまで還元性、空気と反応 (反応式)

シラン、ゲルマン、ホスフィン, ... : 半導体、表面蒸着 (気相エピタキシャル成長)
(事故の話)

酸性・塩基性：周期表と関係

第9章 s-ブロック元素

酸化物

酸化状態： O^{2-} ：酸化物 (oxide) イオン

O_2^{2-} ：過酸化物 (peroxide) イオン

O_2^- ：超酸化物 (superoxide) イオン

第10章 p-ブロック元素

10.1. 単体

10.1.3. 多原子分子

ホウ素：金属状、 B_{12} (図 10.1)、 B_{50} , B_{105}

リン (図 10.2)

黄リン (白リン) (P_4)：発火性、猛毒

赤リン

黒リン

10.1.4. 巨大分子

炭素

黒鉛： sp^2 混成。平面、層状、導電性、潤滑性

ダイヤモンド： sp^3 混成。固い。

黒鉛から高温高圧で

炭化水素+水素から低温低圧で→薄膜 (説明) 他の同素体と水素が反応

フラーレン: sp^2 混成

球状: C_{60} C_{70}

円筒状: カーボンナノチューブ

(余談) sp 混成の単体は? 宇宙空間にある ($C_2 \sim C_{10}$)

ケイ素

ダイヤモンド型構造: 半導体材料: 高純度 (帯融解法、Zone Melting) (説明)

10.2. 酸化物

概観: 典型元素: (左下) **イオン性**-高分子-**分子性** (右上)

遷移元素: (低原子価) **イオン性**-高分子-**分子性** (高原子価)

塩基性

酸性

10.2.1. 13 族

酸化アルミニウム (アルミナ)

α - Al_2O_3 (コランダム): O^{2-} が六方最密充填: 八面体孔の $2/3$ が Al^{3+}

硬く安定→ファインセラミクス

宝石 (ルビー、サファイア) の主成分

γ - Al_2O_3 : 欠陥スピネル構造: O^{2-} が立方最密充填、隙間に Al^{3+}

10.2.2. 14 族

ケイ素酸化物: 巨大分子。地殻を構成

sp^3 混成: SiO_4^{4-} が基本

ポリケイ酸塩 (p. 189): 0 で架橋 (2 個の Si で共有) (図 10.10)

1 個: $SiO_{3.5}^{3-} \times 2 = Si_2O_7^{6-}$

2 個: $SiO_3^{2-} \times n = (SiO_3)_n^{2n-}$

3 個: $SiO_{2.5}^- \times 2n = (Si_2O_5)_n^{2n-}$ 平面を覆う

4 個: $SiO_2 \times n = (SiO_2)_n$ 二酸化ケイ素 (シリカ, 石英, 水晶): 空間を満たす

アルミノケイ酸塩

Si の一部が Al で置換。

+電荷が不足: $(SiO_2)_4 \rightarrow KAl Si_3O_8$ 長石

$Si_2O_5^{2-} \rightarrow AlSiO_5^{3-}$ 雲母 (層状構造)

10.2.3. 15 族

窒素酸化物 N: +1~+5

(1) N_2O : $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$

$N \equiv N^+ - O^-$ (直線) (電子構造)

笑気ガス (麻酔)

(2) NO : $KNO_2 + KI + 2H^+ \rightarrow NO + 2K^+ + H_2O + 1/2I_2$

$\cdot N=O$: 常磁性

NO^+ (酸化剤) になりやすい

液相では二量体。生体制御機能

(3) N_2O_3 : $NO + NO_2 = N_2O_3$ (低温)

不安定

(4) $2NO_2 = N_2O_4$: $2Pb(NO_3)_2 \rightarrow 4NO_2 + 2PbO + O_2$

褐色 . 無色

- $O=N^+-O^-$ 折れ線 (134°) ..
 NO_2^+ ($O=N^+=O$) は直線。 NO_2^- ($O=N-O^-$) は 115°
 $2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$
 $3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$ (Ostwald 法)
 (5) N_2O_5 : 無水硝酸
 固相 : $NO_2^+ NO_3^-$

10.2.4. 第16族

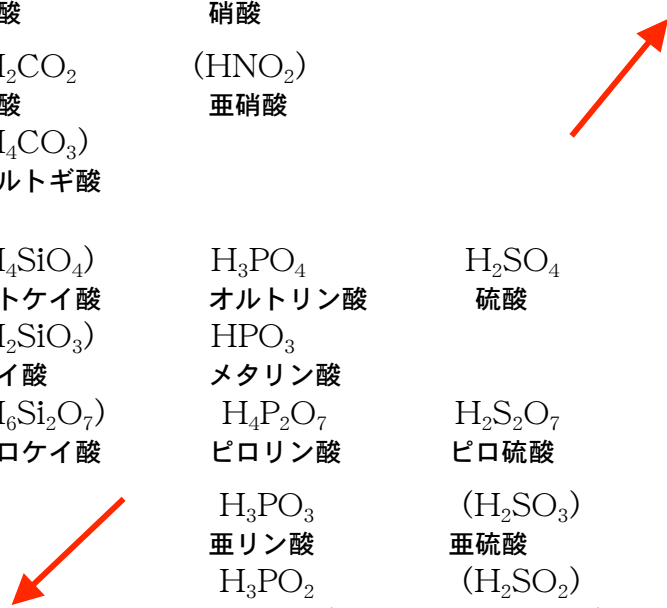
硫黄酸化物

- (1) SO_2 : $S + O_2 \rightarrow SO_2$
 bp. $-10.0^\circ C$ 、折れ線状 (構造)
 (2) SO_3 : $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$ 触媒 : V_2O_5 など
 bp. $-44.6^\circ C$ 、平面三角形 (構造)

10.3. オキソ酸

オキソ酸のまとめ : () は純粋な形では存在しない。

H_3BO_3 ホウ酸	(H_2CO_3) 炭酸 H_2CO_2 ギ酸 (H_4CO_3) オルトギ酸	HNO_3 硝酸 (HNO_2) 亜硝酸		
	(H_4SiO_4) オルトケイ酸 (H_2SiO_3) ケイ酸 $(H_6Si_2O_7)$ ピロケイ酸	H_3PO_4 オルトリン酸 HPO_3 メタリン酸 $H_4P_2O_7$ ピロリン酸	H_2SO_4 硫酸 $H_2S_2O_7$ ピロ硫酸	$HClO_4$ 過塩素酸
		H_3PO_3 亜リン酸 H_3PO_2 次亜リン酸	(H_2SO_3) 亜硫酸 (H_2SO_2) スルホキシル酸	$HClO_3$ 塩素酸 $HClO_2$ 亜塩素酸 $HClO$ 次亜塩素酸



強酸

弱酸