

2.6 周期表

Fig. 2.13 および教科書の冒頭の元素の周期表は、化学に最も役に立つ道具です。豊富な情報を含んでいると共に、化学について色々な考えの整理に用いられます。よって周期表の主要な性質や術語を理解せねばなりません。元素の化学的、物理的性質とその相互関係を調べるために、この教科書ではしばしば周期表を利用します。

Fig. 2.13 元素の周期表。原子番号の大きくなる順に元素は列挙されています。重要な点は：(1) 金属は青、メタロイド(類金属元素)は緑、非金属は黄色で示されています。(2) 周期は元素の横の列、族は縦の列で構成されています。(3) 族は A(典型元素)と B(遷移元素)で標識された 1 から 8 の数で示されます—合衆国で現在一般的に用いられるシステム—。新しい国際方式は族を 1 から 18 まで数えます。周期は 1 から 7 まで数えます。(4) いくつかの族は慣用名を持ちます：1A 族＝アルカリ金属；2A 族＝アルカリ土類金属；7A 族＝ハロゲン；8A 族＝貴ガス。

周期表の特色

同じ様な化学的、物理的性質を持っている元素を**族(group)**と呼ばれる周期表の縦の欄に配置します。合衆国で普通用いられる表は族に 1 から 8 の番号を、各番号に文字 A 又は B を付けます。このシステムを用いて、A 族を**典型元素(main group element)**に、B 族を**遷移金属元素(transition element)**と表します。表の横の列を**周期(period)**と呼びます、そして H と He のみを含む周期に対して 1 で始まる番号をつけます。例えば、ナトリウム、Na は 1A 族にあり、第 3 周期の最初の元素です。水銀、Hg は 2B 族、第 6 周期にあります。

周期表は元素の性質によっていくつかの領域に分けられ、**金属(metal)**(Fig. 2.13、裏表紙の青領域)、**メタロイド(metalloid)**(半金属、類金属)(緑)、**非金属(nonmetal)**(黄)に分類されます。元素は周期の左から右へいくと金属性が次第に減り、半金属領域ではそれらの性質は金属と非金属の中間です。いくつかの一般的な元素が 78,79 頁の Fig. 2.14 に示されています。

Fig. 2.14 いくつかの一般的な元素。1A 族：リチウム(Li), ナトリウム(Na), カリウム(K)。 3A 族：アルミニウム(Al), インジウム(In)。 4A 族：ケイ素(Si), 炭素(C), 鉛(Pb), スズ(Sn), ケイ素(Si)。 5A 族：リン(P), 窒素(N₂)。 6A 族：硫黄(S), セレン(Se)。 7A 族：臭素(Br₂), ヨウ素(I₂)。 8A 族：ネオン(Ne)。 1B 族：銅(Cu), 銀(Ag), 金(Au)。 2B 族：亜鉛(Zn), 水銀(Hg)。 8B 族：白金(Pt)。第 4 周期遷移金属：チタン(Ti), バナジウム(V), クロム(Cr), マンガン(Mn), 鉄(Fe), コバルト(Co), ニッケル(Ni), 銅(Cu)。

色々な金属の性質については日常生活で良く知られています。金属は固体で(78 頁の水銀を除いて)、電気を通し、延性があり(線材に延伸できる)、鍛えられ(薄板として巻き付ける)、合金を形成します(一つの金属に別の金属を溶解)。鉄、Fe とアルミニウム、Al はその延性や可鍛性や、他の金属よりも低コストなので、自動車部品に用いられます。銅、Cu は大抵の金属よりも電気を良く通すので、電線に用いられます。クロム、Cr は金属光沢で良く見せたり、空気の酸素との反応から防げるので、自動車部品の鍍金に利用されます。

非金属は色々な性質を持っています。あるものは固体；臭素は液体；空気の窒素、酸素のように、いくつかは室温で気体です。炭素の一形態、グラファイトを例外に、非金属は電気を通しません、これが金属と異なる主要素の一つです。全非金属は Fig. 2.13 の Al と Si、Ge と As、Sb と Te、Po と At の間を通るジズザグ線の右側に位置します。この線のすぐ隣の元素は大部分典型的な金属的な性質と非金属に特徴的な性質を持っています。これらの元素(B, Si, Ge, As, Sb, Te)はメタロイド(半金属、類金属)と呼ばれます。これらの元素のいくつかは電気の半導体であり過去数十年にわたる電気革命の基礎になっています。

周期表の歴史的発展

周期表の元素の配置は、今日では原子の構造に基づいて理解されますが、元々、表は元素の性質についての非常に多くの観察から発展しました。

周期表の歴史的発展は、化学が進んだ発展の道筋を示しています：実験的な観察が元素の性質の経験的な相関を引き出し、更に実験結果の予測に導きます。一度予測が試されると、理論は発展して行きます。

1869 年 2 月 17 日夜、ロシアのサンクトペテルブルグ大学の 35 才の一般化学の教授、Dimitri Ivanovitch Mendeleev (1834-1907)は、すぐ後に有名となる化学の教科書の一章を書いていました。彼は各元素の性質を別々のカードに書き留めていました。原稿を書く前に、考えをまとめようとしてカードを組み替えてい

ると、元素をその原子質量の増える順に並べると、ある種の性質が何度か繰り返されることに気がつきました！すなわち、“周期性”が元素の性質に現れ(Fig. 2.15)、それを表にまとめてみました(Fig. 2.16)。彼は元素をその原子質量の増える順に水平の列に並べて表にしました。列に既にそれに似た性質を持った元素の来る度に新しい列を始めました。すると縦列(コラム)は似た性質の元素が並びました。

Fig. 2.15 オウムガイの殻の半分。生き物が殻を組み立てるに従い、殻の模様はある循環を繰り返しています、周期性の例証。

Fig. 2.16 ドミトリ・メンデレーフの 1872 年の周期表。棒線が書かれた空欄はメンデレーフが当時は未知でしたが、存在すると予想した元素で、その場所を表に残しました。欄の上部の記号(例えば R^2O や RH)は 19 世紀のスタイルの分子式の書き方です。

メンデレーフの表の最も重要な特徴は—彼の天才性と勇敢さの印—同様な性質の周期的再現を基本として、規則的な配列を保つために、敢えて表に空欄を残したことです；彼は、これらの空欄はまだ未発見の元素によって満たされると考えました。例えば、原子質量の順に銅(Cu)、亜鉛(Zn)、砒素(As)がありました。もし砒素を亜鉛のすぐ次に置くと、砒素は分類上アルミニウム(Al)に入ります。しかし、砒素はアルミニウムではなく、リン(P)やアンチモン(Sb)の化合物に似た化合物を形成します。メンデレーフは、そこでまだ 2 種の未発見の元素があり、それらの原子質量は亜鉛と砒素の間にあると考えました。砒素はリンの下を占めました。二つの不明の元素はすぐに発見されました：1875 年にガリウム(Ga)そして 1886 年にゲルマニウム(Ge)です。後年、メンデレーフの周期表の空欄は、予測された元素が発見されるに従い満たされて行きました。

メンデレーフはその当時、未知の元素の存在の予測だけでなく、不正確な原子質量も分かったと考えました。その時代の化学的方法では、不正確さは考えられます。原子質量がそれぞれ 128 と 127 のテルル(Te)とヨウ素(I)の元素では、原子質量の順序が逆でも、化学的類似性から Te を硫黄(6A 族)、I を塩素(7A 族)と同じ族に置きました。彼は Te の原子質量が不正確と推定しました。時間が経って彼の間違いが分かりました、テルルの原子質量は実際、少しだけヨウ素よりも大きいことが明らかになりました。

Te と I の順序の問題は原子質量が必ずしも周期性を支配する性質ではないことを示します—もう一つの近い関係の性質が支配します。この性質は 1913 年、H.G.J. Moseley(1887-1915)、ラザフォードと研究していた若い英国の科学者によって見出されました。モーゼレイは陰極管で電子を使って様々な金属に衝撃を与え、金属によって発する X 線を観察していました。大変重要なことには、ある特有な元素の発する X 線の波長はその元素の原子番号に正確に関係していることを認めました。実験から、モーゼレイは他の原子の性質も同様に原子番号に関係し、メンデレーフが信じたような原子質量とはそうでないかもしれないと考えました。実際、元素を原子番号の順に並べると、メンデレーフの表の欠陥が校正出来ました。すなわち、**化学的周期性の法則**とは、元素の性質が原子番号の周期的関数であると言い換えねばなりません。

化学と周期表

周期表の縦の列、族は化学的、物理的に似た性質の元素が並び、いくつかの族は知っていると役に立つ特徴的な名前を持っています。

左端の列の元素、**1A 族**は**アルカリ金属**として知られています(金属ではない水素を除きます)。アルカリはアラビア語で；古代のアラビアの化学者が、al-qali と呼ぶ植物の灰の水溶液がぬるっと感じたり、皮膚をヒリヒリさせるのを見つけたことに由来します。この灰はアルカリ性(塩基性)溶液になる 1A 族元素の化合物を含んでいます。元素そのものは非常に反応性が高く、水と反応して水素とアルカリ性溶液を作ります(Fig. 2.17)。その反応性のため、これらの金属は自然では化合物として存在し、決して元の状態では見られません。ナトリウム(Na)の化合物、塩化ナトリウムは人間や動物の基本的な食物として歴史的に重要な役割を果たしています。カリウム(K)化合物は植物の重要な栄養素です。更に類似した反応性として、これら全ての金属性元素は酸素と反応し、一般式 A_2O の化合物になります、ここで、A はアルカリ金属を表します： Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O 。水素も同じ一般式の化合物：水、 H_2O を形成します。この式の類似性はメンデレーフが周期表を作成するとき、大事なことでした。

Fig. 2.17 水をカリウムの上に落とすと、反応で水素が生成し、それは空気中で燃えます。

左から 2 番目の族、**2A 族**は自然では化合物の形でのみ存在する金属元素で構成されています。ベリリウ

ム(Be)以外、この族の元素は水と反応し、アルカリ性溶液になり、そして酸化物(CaO のような)もアルカリ性溶液になります；**アルカリ土類金属**として知られています。マグネシウム(Mg)とカルシウム(Ca)は地殻で 6 番目と 5 番目に豊富にある元素です。カルシウムは特に良く知られ、歯や骨の重要な元素で、巨大な石灰岩堆積物に含まれます。炭酸カルシウム(CaCO_3)は石灰岩、サンゴ、貝殻、大理石、チョークなどの主成分です(Fig. 2.18)。ラジウム(Ra)は最も重いアルカリ土類金属で、放射性で、癌の放射線治療に利用されます。アルカリ土類金属を酸素と反応させると、一般式は EO の化合物になります、E はアルカリ土類金属を表します；例えばベリリウムは BeO 、マグネシウムは MgO になります。

Fig. 2.18 炭酸カルシウムの色々な形態。方解石のきれいな結晶、貝殻、石灰岩

2A 族に続いて、表の中心の第 4、第 5、第 6 周期を占めるのが、いわゆる**遷移金属**のシリーズです。これらは全て金属です。鉄(Fe)のように、あるものは天然に豊富にあり、工業的にも重要です。他の銀(Ag)、金(Au)、白金(Pt)などは豊富にはなく、また反応性もありません；天然では純粋な元素として見出され、その美しさと耐久性から求められます。表の最下段 2 列はランタニド(ランタン、La に続く元素の系列)とアクチニド(アクチニウム、Ac に続く元素の系列)が占めます。これらは豊富にはなく、工業的にも重要ではありません。ある種のランタニド化合物はカラーテレビのブラウン管に、ウランウムは原子力発電の燃料に、アメリシウムは煙探知機に用いられます。

右に向かって次の列は **3A 族**、これには特別な名前はありません。メタロイド(半金属、類金属のホウ素(B)と 4 種の金属を含みます。アルミニウム(Al)は地殻に最も豊富にある金属で、質量で 8.3% 存在します。豊富さで Al を越すのは、非金属の酸素(O; 45.5%)と半金属(Si; 25.7%)だけです。これら 3 種の元素は、粘土や普通の鉱物の中に化合物として見出されます。ホウ素は鉱物の硼砂に含まれ、California, Death Valley で採掘されています。19 世紀後半、その鉱物は 20 頭のラバに引かれた馬車で谷から運び出され、それで有名な洗剤の名前が生まれました(20 mule team BORAX)(Fig. 2.19)。ガリウム、インジウム、タリウムはあまり重要ではないので、それ程なじみがありません。これら全ての元素は酸素と Al_2O_3 のような一般式 X_2O_3 の化合物を形成します。

Fig. 2.19 ホウ素は鉱物の硼砂に含まれ、(20 mule team BORAX)と呼ばれる主要な洗剤です。その名前は、その鉱物が 19 世紀後半に California, Death Valley で採掘され、その鉱物は 20 頭のラバに引かれた馬車で谷から運び出されました。

4A 族は 2 種の非金属、炭素(C)とケイ素(Si)；半金属、ゲルマニウム(Ge)；2 種の金属、スズ(Sn)と鉛(Pb)を含みます。非金属から金属への変化のため、他の族よりもこの族の元素の性質の変化は大きくなります；しかし一般式 XO_2 の酸化化合物を全てが形成します。炭素は生物を構成する多種類の化学物質の主成分です。地上では石灰岩のような炭酸塩に(Fig. 2.18)、そして石炭、石油、天然ガス—化石燃料に見出されます。ケイ素は石英(水晶)やアメジスト(紫水晶)のような美しい宝石など多くの鉱物の主成分になっています(Fig. 2.20)。スズと鉛は鉱石から容易に製錬されるので、何世紀も前から知られていました。スズは銅との合金、青銅として、家庭用品や武器として何世紀も使われました。その毒性にもかかわらず、鉛は水道管や絵の具に用いられました。実際、ローマ帝国の衰亡の原因として、水の供給に用いた鉛管による鉛毒に、ローマ人が苦しんだことによるとする説があります。事実、"plumbing" 水道工事という言葉は鉛のラテン語 "plumbum" から来ており、そのラテン語が鉛の記号 Pb の起源となっています。

Fig. 2.20 石英は純粋な二酸化珪素です。痕跡の鉄が固体を紫色にします、この鉱物をアメジストといいます。

5A 族の最初の元素、窒素は大気のおよそ 4 分の 3 を占め、それが地表の殆ど全ての窒素です。この元素は生命に必須で、大気中の窒素の固定法(元素から化合物を作る)が少なくとも一世紀の間、探求されてきました。自然は植物中でこれを容易に行いますが、実験室で窒素を他の元素と反応させるには厳しい方法(例えば、高温)を用いねばなりません。リンも骨や歯の重要な成分で生命に必要不可欠です。この元素は暗闇で光り、それで光り輝くを意味するギリシャ語の名前が付けられています。ビスマスは、放射性で無い元素の中で最も重い元素です；ビスマスより原子番号の大きな元素は α -, β -, 又は γ -線を発します。4A 族のように、この族の最上位の元素は非金属で、最下位は金属のビスマスです。しかし、全ての元素が一般式 E_2O_3 または E_2S_3 の酸素や硫黄を含む化合物を生成します。例えば、黄色に光輝く鉱物の石黄(As_2S_3)や古代社会の婦人の化粧

品に使われた黒い輝安鉱(Sb_2S_3)があります。

6A 族は酸素からで、酸素は大気の約 20%を占め、大抵の他の元素と容易に反応します。地球上の生命へのエネルギーの大部分が、酸素と他の物質との反応により供給されています。硫黄は古代から brimstone(硫黄)や燃える石とか呼ばれて、元素の形で知られていました。硫黄、セレン、テルルはまとめてカルコゲンと呼ばれます(銅に対するギリシャ語、khalkos に由来)、銅鉱石がそれらを含んでいるからです。それらの化合物は悪臭を放ち、有毒です；けれども、硫黄とセレンは食物に欠かせない成分です。ポロニウムは 1898 年、Marie と Pierre Curie によって何トンものウランを含む鉱石から分離し、単離され、キュリー婦人の母国ポーランドにちなんで命名されました。これらの元素の酸素化合物の一般式は EO_3 と EO_2 です。

周期表をずっと右へ行くと、全て非金属からなる二つの族があります。各族の中では元素は良く似ていますが、他族の元素とは全く違ってしています。**7A 族**元素-フッ素、塩素、臭素、ヨウ素-はアルカリ金属と激しく反応して塩を生成します：例えば食塩 NaCl 。この族の名前、ハロゲンは塩を意味するギリシャ語 hal と同じく、作るという意味の genes に由来します。ハロゲンは多くの他の金属と反応して塩を作り、又大抵の非金属とも反応します。ハロゲンは全ての元素の中で最も反応性のあるものに属します(Fig. 2.21)。

Fig. 2.21 ナトリウムは全てのアルカリ金属と同じようにハロゲンと激しく反応します。(a) 黄色の塩素(Cl_2)が入ったフラスコ。(b) 一片のナトリウムをそのフラスコに入れる、ナトリウムは塩素と反応して食塩(塩化ナトリウム、 NaCl)になります。反応によって光と熱が発せられます。

反対に、**8 族**元素-ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドンは最も反応性の低い元素で、全て気体であり、地上にはそれ程存在しません。このため、これらは 19 世紀の終わりまで発見されませんでした。ヘリウムは水素に次いで宇宙に最も豊富にある元素です。この元素は太陽光のスペクトルの分析によって 1868 年、太陽中に発見されました。地球上では 1895 年になって見つけられました。(元素の名前は太陽に対するギリシャ語 helios に由来する。)1962 年にキセノンの化合物がはじめて合成されるまで、これらの元素はどれも化学的に結合するとは思われませんでした。反応性のないこと示す用語として、この族に貴(希)ガスの名前が与えられました。この族の原子は非常に軽く、ヘリウムは気球のような空気より軽い船に用いられ；ネオンとアルゴンは広告標識に用いられています。ラドンは放射性で、地下から建物にしみ込んで室内汚染の問題を起こすことがあります。

練習問題 2.6 周期表

化学的周期性

同族元素は似た—しかし同一ではない—性質を持っています。同族元素のある種の性質は規則的なパターンで段階的に変化します。例えば 1A 族元素 Li から Cs までの融点($^{\circ}\text{C}$)は 179, 98, 64, 39, 28 です。リチウムは水とゆっくりと、ナトリウムは早く、カリウムはもっと早く反応します(Fig. 2.17)。1A 族の最下位の元素では、湿気を含んだ空気に触れるだけで、激しい反応が起こり、爆発さえします。暖かい日には液体であるセシウムを除いて、1A 族の元素は全て柔らかく、銀白で、金属性固体です(Fig. 2.14 のナトリウム参照)。

性質のあるものは程度は異なりますが、規則的なパターンはありません。例えば、Li から Cs への固体の密度(g/cm^3)はそれぞれ 0.53, 0.97, 0.86, 1.53, 1.87 です。リチウム、ナトリウム、カリウムは $1.00\text{g}/\text{cm}^3$ (室温での水の近似的な密度)より小さい密度を示します、従って水に浮かんで激しく反応します。

ある種の性質は同族のどの元素でも似ています。例えば、同族の元素は、一般に他の元素と反応して同じ様な化合物を与えます。これが周期表を使って出来る、最も有用で強力な推論です。例えばアルカリ金属では、ハロゲンと反応して式 MX の化合物を与えます、すなわち、金属(M)の 1 原子がハロゲン(X)の 1 原子と結合します(Fig. 2.21)。食卓塩 NaCl およびイオン化した塩の化合物 KI は、正しく 2 つの例です。周期表に基づく、この 1 つの事実は、セシウムやルビジウムの化合物についても、可能性のある式を示すものです。すなわち、その族で他に比べてあまり分かっていない元素に関してもそのような予測が可能になります。そこで自信を持ってセシウムやルビジウムの塩化物と臭化物がそれぞれ式 CsCl , CsBr , RbCl , RbBr に違いないと言えます。

周期表の同族の元素はなぜ同じ様な性質を持っているのでしょうか？金属と非金属はなぜ性質が違うのでしょうか？答えは同族の元素は全て同じ様な電子構造を持っているからです。(これは典型元素と希ガスについては特に正しい) 実際、物質の化学的な見方はまず化学反応の過程で原子にある電子に何が起こるのかに関係します。化学的周期性の問題については 8 章で原子の電子的構造を紹介する時にもう一度ふれます。

