

# P 軌道元素中の電子の動きと元素の電気陰性度に就いて

第8報 4P, 5P, 6P軌道元素

浅田 幸作

## Traveling and Electronegativity of the Electrons Belonging to the Elements of P-Orbits

Eighth Report 4p, 5p, 6p-Orbit's Elements

Kosaku ASADA

On the previous reports I relate the Kinds of the chemical Compounds organized by the Elements of 2p, 3p Orbits, the Characters of these compounds and the Fields of Use, etc.

I relate continuously on the Kinds of the Chemical Compounds of 4p, 5p, 6p-Orbits, Characters and on the Fields of Uses in this Report.

### 1. 4 p-軌道元素

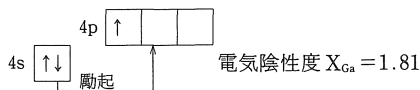
p 軌道元素は電気陰性度が比較的大きく陰性的で僅かに  $s^2p^1$ ,  $s^2p^2$  軌道電子を持つ元素のみが少し陽性的に働く点陰性から陽性と幅広く変化する事は 2 p, 3 p 元素にも認められるが只 2 p 軌道は d 軌道が接近していないが 3 p 軌道では 3 d 軌道が接近して存在する関係で電気陰性度に異常な変化が生じている。

4 p 軌道元素もこの影響は可成り強く表われている様である。

是等の点に就いても述べる事にする。

#### Ga(31)元素に就いて

その電子配置は



基底状態で 1 価励起されて 2, 3 価が考えられ実在する化合物は 1, 2 価のものが少しはあるが大部分は安定な 3 価の化合物<sup>1)</sup>に集中している。

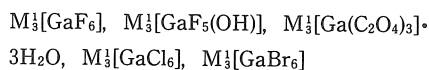
- 1 価  $Ga_2O$ ,  $Ga_2S$ ,  $Ga_2Se$
- 2 〃  $GaCl_2$ ,  $GaBr_2$ ,  $GaI_2$ ,  $GaS$ ,  $GaSe$ ,  $GaTe$
- 3 〃  $GaF_3$ ,  $GaCl_3$ ,  $GaBr_3$ ,  $GaI_3$ ,  $Ga(NO_3)_3$ ,  
 $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $Ga_2S_3$ ,  $Ga(OH)_3$   
 $Ga(OH)_3$ ,  $Ga_2Te_3$ ,  $Ga_2Se_3$ ,  $Ga(ClO_4)_3 \cdot xH_2O$

Ga 元素は 2 p の B 3 p の Al 同様に  $s^2p^1$  電子配置は電子を追出し s 即ちアルカリ属に入り安定になろうとする陽性的な金属元素の性質があり電気陰性度の大きい陰

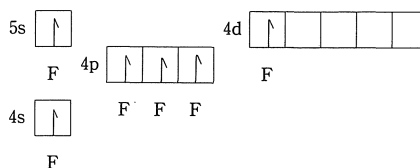
性元素とは陽性的元素として結合し塩を生成し易い。

又 4 p 軌道は 4 d 軌道が接近して存在しているため配位子の入り得る軌道があり陰性の強い元素と結合して醋イオン<sup>2)</sup>を形成する事が可能となる。

例えば



その結合様式は、例えば  $Ga^{+3}$  の  $M_3[GaF_6]$  に就いては



4s4p<sup>3</sup>5s4d混成 6 配位

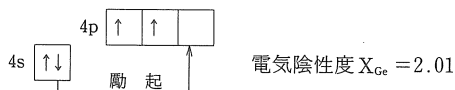
Ga は  $Ga(OH)_3$  の形が Al 元素と同様にあるが一方  $GaO_3^{-3}$  の酸の形も作るがその力は極めて弱く分解して水酸化物となる傾向は Al よりも強く陽性的であることを示している。

有機 Ga 化合物も Al 同様に  $CH_3Ga$ ,  $C_2H_5Ga$ ,  $C_6H_5Ga$  等アルキル基に対する陰性基として結合するが化合物は空气中で分解し易く水中でも分解してアルキル基が供与体として働くが Al のもの程激しくはない様である。

又 Ga の金属元素との化合物に就いては文献が極めて少ないがこの元素は生産量が比較的少ないためであろうか。

## Ge(32)元素に就いて

その電子配置は



基底状態で1, 2価励起されて3, 4価が考えられ実在する化合物<sup>1)</sup>は2価のものが少しあり大部分安定な4価のものが知られている。

2価  $GeO$ ,  $Ge(OH)_2$ ,  $GeX_2$ ,  $GeS$ ,  $Ge(NH)$

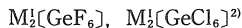
4価  $GeO_2$ ,  $Ge(OH)_4$ ,  $GeX_4$ ,  $GeS_2$ ,  $Ge_3N_4$ ,

$Ge(NH)_2$ ,  $H_2GeO_3$ ,  $H_3Ge_5O_{11}$ ,  $Na_2GeO_3$ ,

$Na_2Ge_2O_5$ ,  $Na_3Ge_4O_9$ ,  $Na_3Ge_5O_{11}$ ,  $Mg_2GeO_4$

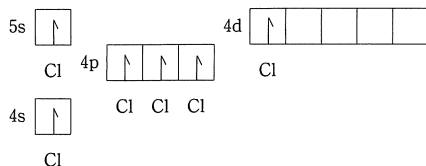
Ge元素はC族元素中のSiに次ぐ陽性的元素で酸素酸は弱酸で2価のものは不安定で酸化されて4価のものに変って行くがその塩は極めて安定に存在している。

醋イオンを作る場合は陽性元素としてハロゲン元素と結合する性質もSiと同様に持っている。例えば<sup>2)</sup>



比結合様式はSi元素の場合同様にd軌道に配位子を収容可能なので安定に生成される。

$Ge^{4+}$ の  $M_2[GeCl_6]$ の結合様式は

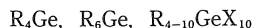


4s4p<sup>3</sup>5s4d混成 6配位

又、金属との化合物は結合比率は一定しない。

例えば,  $KGe$ ,  $KGe_4$ ,  $NaGe$ ,  $Na_4Ge_{10}$ ,  $CaGe$ ,  $CaGe_2$  是等は一般に作られる金属間化合物が固体の形で作られている様に考えられ陽性的な金属の性質を強く持っている。

又、此元素は有機金属化合物も作られ例えば<sup>1)</sup>



R: アルキル又はアリアル

X: ハロゲン

是等の化合物ではGeは陰性元素としての性質を持っている事から相手元素の電気陰性度大小によって陰陽両性に働き得る元素である。此特性が半導体<sup>3)</sup>としての性質に継がるもので同族のSiと共に電気陰性度が金属と非金属の中間領域にあり且つ元素の精製も経済的に可能な範囲にある事が極めて有用な元素と期待されているが、只資源としてはSi元素程に豊富ではない。

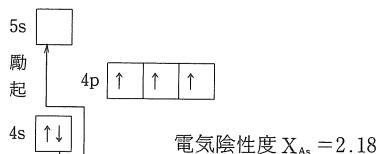
殆んどSiに随伴して珪酸塩中に存在しているが極めて微量である。

現在では主に石炭中に含まれているものを燃焼した時

の煙灰から回収して精製している。半導体として利用される形は元素体でn型を作るには不純物としてはSiの場合同様P, As, Sb等のV族の元素を入れP型ではB, Al, Ga, InなどのIII族元素を入れて利用されている様である。然しGeの半導体は初期には大容量の整流に利用されていたが最近ではSi半導体が許容温度が高いためSi整流素子に置換える情勢になっている。

## As(33)元素に就いて

その電子配置は



基底状態で1, 2, 3価励起されて4, 5価が考えられ実在する化合物<sup>1)</sup>は2, 3, 5価があり3, 5価のものが安定である。

2価  $AsI_2$ ,  $As_2S_4$

3価  $As_2O_3$ ,  $AsX_3$ ,  $As_2S_3$ ,  $M^IAsO_2$ ,  $M_3^IAsO_3$

5価  $As_2O_5$ ,  $AsX_5$ ,  $M_3^VAsO_4 \cdot 0.5H_2O$ ,  $AsF_5M^I F$ ,  $AsF_5 \cdot 2MF$ ,  $M_4^VAs_2O_7$ ,  $As_2S_5$

As元素は電気陰性度の小さい金属元素とは陰性的に結合するがその結合比は一定せず固体の形を取る様である。

有機As化合物もアルキル基と結合したAsは陰性側に働く, 例えば<sup>1)</sup> $R_3As$ ,  $R_2AsX$ ,  $R_3AsX_2$ ,  $R_4AsX$

Asの酸素酸には3価と5価があり3価は酸化されて5価になり又5価は酸素を放って3価に還元される性質を持っているので $As_2O_5$ は酸化剤に $As_2O_3$ は還元剤として働くのは $O=As(OH)_3$ の=Oが極めて反応性が強い事を表わしている。

Asは酸素と結合し酸化物を作り陽性的な性質に働く一方有機基や金属元素に対しては陰性側として結合する中性元素である事は窒素族元素としての特性を備えている。

又Asの醋化合物は余り文献がないが窒素族の元素の持つ電気陰性度と酸化物を比較して見ると

	N	P	As	Sb	Bi
電気陰性度	3.04	2.19	2.18	2.05	2.02
3価の酸化物	$N_2O_3$	$P_2O_3$	$As_2O_3$	$Sb_2O_3$	$Bi_2O_3$
5価の酸化物	$N_2O_5$	$P_2O_5$	$As_2O_5$	$Sb_2O_5$	$Bi_2O_5$
5価のイオン	強酸性	酸性	弱酸性	両性	弱塩基性

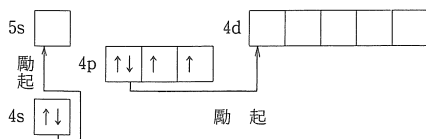
電気陰性度はN, P, Asまでは大きく陰性が強く電子対受容体とはなり得ないため酸イオンの形成は困難と考えられる。

As 化合物は強い毒性を持っており、種々の内臓障害を起す危険があるがそれが逆に薬理効果に活用される事になり梅毒の駆梅毒剤として利用されている。

その薬理作用は有機 As 化合物中の As が体内で酸化され  $-As=0$  の形が毒酵素の繁殖を阻止すると言われているが副作用の毒性が強いため現在ではペニシリンなどに置き換えられつつある。

### Se(34)元素に就いて

その電子配置は



電気陰性度  $X_{Se} = 2.40$

基底状態で 1, 2 価励起されて 3, 4, 5, 6 価が考えられるが安定な化合物<sup>1)</sup>は, 2, 4, 6 価である。

1 価  $Se_2X_2$

2 価  $SeX_2$ ,  $Se(CN)_2$ ,  $M^ISe(CN)$ ,  $RSeO$ ,

$RSeX_3$ ,  $R_2SeO_2$  R: アルキル

4 価  $SeX_4$ ,  $SeO_2$ ,  $H_2SeO_3$ ,  $M_2^ISeO_3$ ,  $SeOX_2$

6 価  $SeX_6$ ,  $SeO_2X_2$ ,  $SeO_3$ ,  $H_2SeO_4$ ,  $M^ISeO_4$

Se 元素は酸素族に属し S 元素に似て酸素酸は 4 価の  $SeO_2$  と 6 価の  $SeO_3$  がよく知られ安定でその塩類は多くの金属で作られ有機 Se 化合物まで発展している。

Se の電気陰性度は 2.40 と可成り大きく電子を引張る力が強い方で Ahland<sup>1)</sup>等の提唱する元素間の親和力と電離度の関係をハードとソフトの二つに分け、親和力の強い型をハード、電離度の大きい型をソフトと称しているが、この考え方を引用すれば Se は S と共に陽性的に考えればソフト型に傾いているので電気陰性度の大きいハード型元素とは安定な結合が困難と考えられ、従って醋塩の形ではなく複塩<sup>1)</sup>の形を作ると考えられる。

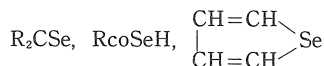
即ち,  $Se^{+4}$  の  $M_2^ISeCl_6$ ,  $M_2^ISeBr_6$  は  $M_2^I[SeCl_6]$ ,  $M_2^I[SeBr_6]$  ではなく  $M_2^ICl_2 \cdot SeCl_4$ ,  $M_2^IBr_2 \cdot SeBr_4$  である。

Se の金属化合物は S 元素同様アルカリ及びアルカリ土属とは  $M_2^ISe$  又は  $M_2^ISe_n$  とポリセレン化物を作るが他の金属又は非金属との場合はその結合比率は一定しない様である。

Se の有機化合物も多く作られており S の有機化合物同様共有結合的であるが陰性側元素として結合している様である。例えば<sup>1)</sup>

$RHSe$ ,  $R_2Se$ ,  $R_3SeX$ ,  $RSeX$ ,  $R_2SeX_2$ ,

$R_2SeX_3$ ,  $RSeO$ ,  $R_2SeO_2$ ,  $R_2SeO_2H$ ,  $RSeO_3H$ ,



この場合 Se は -2, +2, +4, +6 価の種々の形を取り得る。

Se は半導体<sup>3)</sup>として Te, Ge, Si などと同様に P 型, n 型を接合して整流作用を行う特性を持っているものであるが、これ等の元素が金属即ち電気半導体 (電子が表面で自由に動きを得る性質を持ち、電気陰性度は小さく電子を他へ押出す性質を持つ元素) と絶縁物即ち電子を固定し動き難い性質を持ち、電気陰性度が大きく電子を引張る性質の元素との中間元素に相当するのでこの範囲に入る元素の中で精練し易く且つ固体状態でその物理化学的性質が安定で種々の化学変化を受け難い元素である事で、現在この条件に適合している元素は Ge, Si, Se などでのその利用分野も極めて広がっている。

Se 元素は以外にも物理的特性を利用している。

1. 照度と共に電気抵抗が変化する。

この性質を利用して光電池の製造又は映画フィルムの音の再生、電送写真に使われている。

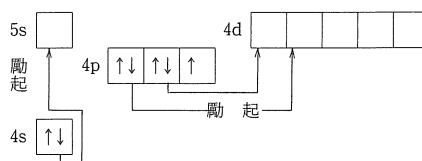
2. 赤外線偏光性を利用した偏光子が作られる。

3. Se は古くから窯業顔料及び脱色剤として利用されている。例えばガラスには鉄による緑色は微量の Se で脱色される。

又 Se の赤色は陶磁器にもガラスにも広く利用されている。

### Br(35)元素に就いて

その電子配置は



電気陰性度  $X_{Br} = 2.96$

基底状態で 1 価励起されて 2, 3, 4, 5, 6, 7 価が考えられ実在する化合物<sup>1)</sup>は -1, 1, 3, 4, 5, 7 のものが知られている。

- 1 価  $HBr$ ,  $M^IBr$ ,  $IBr$ ,  $M^IBr_2$ ,  $CBr_4$ ,  $S_2Br_2$ ,  $GeBr_4$ ,  $SiBr_4$ ,  $M_2^IGeBr_6$ ,  $Se_2Br_2$ ,  $TeBr_2$ ,  $BBr_3$ ,  $PBr_3$ ,  $AsBr_3$ ,  $BrCN$ ,  $BrN_3$ ,  $ScNBr_3$ ,  $SeBr_4$ ,  $TeBr_2$ ,  $TeBr_4$ ,  $M_2^ITeBr_6$

1 価  $Br_2O$ ,  $BrCl$ ,  $BrF$ ,  $M^IBrCl_2$ ,  $M^IBrO$

3 価  $BrF_3$ ,  $HBrO_2$ ,  $BrNO$

4 価  $BrO_2$

5 価  $BrF_5$ ,  $Br_2O_5$ ,  $HBrO_3$ ,  $M^IBrO_3$ ,  $M^{II}(BrO_3)_2$ ,  $M^{III}(BrO_3)_3$

7 価  $Br_2O_7$

BrはCl同様酸素酸塩が多く特に5価が多く1価の塩もあり、1価のものは酸素を引寄せせる性質があるため還元剤として作用し5価のものは逆に酸素を放し易いため酸化剤としての性質はClの場合と共通している。

又BrはCl同様ハロゲン属の特性である1価の陰性元素として多くの金属と臭化物を作り、安定な塩を作る点はBrが電気陰性度大きく従って金属の陽性とはイオン結合の安定な塩となり易い。

然し、電気陰性度の大きい金属、例えばAl, Ga, Ge, Se, Te, Sn等との化合物は不安定で分解する傾向がある。

Brの有機化合物もCl同様多くの有機基と化合物を作っている。

例えば<sup>1)</sup>、臭化アルキル又はアリアル金属では  
 $(\text{CH}_3)_3\text{Brpb}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Brpb}$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{BrPb}$ ,  
 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{BrPb}$ ,  $\text{Ar}_3\text{BrPb}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BrSn}$

臭化アルキル又はフェニールでは

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Br}$ ,  $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ ,  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHBr}$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ,  
 $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}$ ,  
 $\text{C}_7\text{H}_7\text{BrS}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{BrMg}$

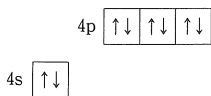
これ等は何れも有機化合物合成に重要な試薬である。

Br元素はCl同様d軌道の金属元素の配位子として、結合し錯イオンを作る<sup>2)</sup>。

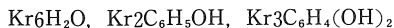
その理由は一般にハロゲンはハードな陰性元素であり一方d軌道の金属はハードな陽性元素であるため、その結合は安定な錯イオンの形に配位される事になると考えられる。

### Kr(36)元素に就いて

その電子配置は



基底状態で0価励起は受けないので電子は昇位せず原子価は常に0で化合物は殆んど知られていないが、只、附加化合物のみ存在している。例えば、



以上で4p軌道元素を終る。

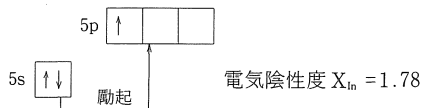
## 2. 5p, 6p軌道元素

p軌道元素も本節で5p及び6pと大体終る事になるが此軌道になると原子量も大きくなり活性も弱く反応力が弱いので化学的な変化も少なく利用方も特殊な用途を除いては少なくなる傾向である。

然し、なかには重要な用途を持っている元素もあるので、それ等に就いて概略を説明する。

5pのIn(49)から  
In(49)元素に就いて

その電子配置は



基底状態で1価励起されて2, 3価が考えられるが実在する化合物<sup>1)</sup>は1, 2, 3価のものが知られている。

1価  $\text{InCl}$ ,  $\text{InBr}$ ,  $\text{InI}$ ,  $\text{In}_2\text{O}$ ,  $\text{In}_2\text{S}$ ,  $\text{In}^2\text{Se}$ ,  $\text{In}_2\text{Te}$

2価  $\text{InF}_2$ ,  $\text{InCl}_2$ ,  $\text{InBr}_2$ ,  $\text{InI}_2$ ,  $\text{InS}$ ,  $\text{InSe}$ ,

$\text{InTe}$ ,  $\text{InO}$

3価  $\text{InF}_3$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{InBr}_3$ ,  $\text{InI}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{InSe}_3$ ,

$\text{In}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{In}(\text{OH})_3$ ,  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,

$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

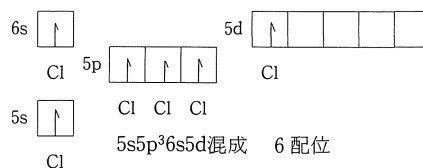
In元素は5s<sup>2</sup>, 5p<sup>1</sup>の電子配置でB, Al, Gaと共に硼素族の元素であるがAlよりもGa, In, Tlの方が電気陰性度は大きくなるのはd軌道が接近して存在しているため電子を入れ得る軌道を共存し、従って電子を引張る傾向が強くなったためとは考えられるが、元来5p<sup>1</sup>電子は追い出されてs軌道に安定化しようとする傾向が強いので電気陰性度の大きい陰性的元素及び基と安定な塩を作り易い。

Inは資源的に分布が少なく且つ金属としては軟か過ぎる点で用途は限られているが、他の重金属と合金の形を作り易く、その融点を下げて柔らかい合金として歯科用などに利用される特性がある。

又Inは陽性的であるため他の陰性元素と結合して錯イオン<sup>2)</sup>を作り易い。

例えば、 $\text{M}_3[\text{InX}_6]$ ,  $\text{M}_3[\text{InX}_5(\text{OH})]\text{X}$ ; ハロゲン

その結合様式は $\text{In}^{+3}$ の $\text{M}_3[\text{InX}_6]$ は



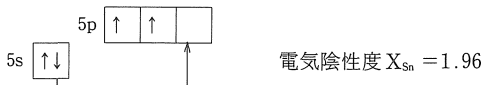
然しIn元素は前述の様にd軌道が接近しておるため電気陰性度が可成り大きく有機基と陰性側に結合して有機化合物<sup>1)</sup>を作り得る性質がある。例えば、



この様にIn元素は陽性にも陰性にも働き得る。

### Sn(50)元素に就いて

その電子配置は



基底状態で1, 2 価励起されて3, 4 価が考えられ実在する化合物<sup>1)</sup>は2, 4 価に集中している。

2 価 SnO, SnX<sub>2</sub>, Sn(OH)<sub>2</sub>, SnS

4 価 SnO<sub>2</sub>, Sn(OH)<sub>4</sub>, SnX<sub>4</sub>, SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, M<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Sn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

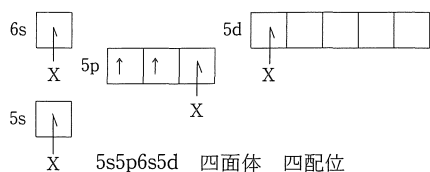
Sn は2 価, 4 価共に両性であるが, 4 価の酸化物は酸性が強く種々の錫酸塩を作る。

又 Sn は s<sup>2</sup>p<sup>2</sup> 軌道電子の炭素族の中で Si, Ge 同様陽性側元素として陰性元素に配位された醋イオン<sup>2)</sup>を形成する能力を持っている。

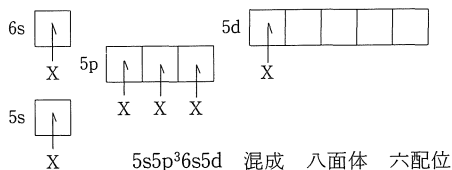
例えば, Sn<sup>+2</sup>の M<sup>1</sup>[SnX<sub>3</sub>], M<sub>2</sub>[SnX<sub>4</sub>], Sn<sup>+4</sup>の M<sub>2</sub>[SnX<sub>6</sub>]

その結合様式は, Sn<sup>+2</sup>の M<sub>2</sub>[SnX<sub>4</sub>]は

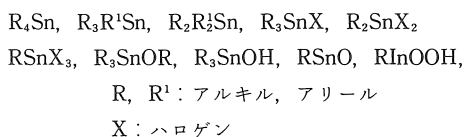
Sn<sup>+4</sup>の M<sub>2</sub>[SnX<sub>6</sub>]は



Sn<sup>+4</sup> の M<sub>2</sub>[SnX<sub>6</sub>] は



有機 Sn 化合物<sup>1)</sup>も多く知られ殆んどが4 価のものが作られる。例えば



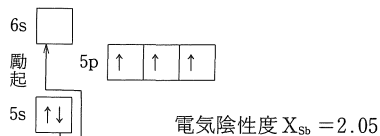
Sn は他の金属元素と結合する形は金属間結合の形で比率は一定せず, 固体の形態を取っている。

又 Sn は Ge, Si と共に炭素族の元素で半導体として利用される性質は持っている様に考えられるが同族の pb 元素と共に比抵抗が小さく半導体域を脱して不適応の元素となっている。

然し Sn は無毒の金属として且つ水素過電圧が高いために表面に水素膜を作り, 酸化を防ぐ性質があるのでメッキなどに利用される。

sb(51)元素に就いて

その電子配置は



基底状態で1, 2, 3 価励起されて4, 5 価が考えられ実在する化合物<sup>1)</sup>は3, 5 価のものが知られている。

3 価 sbH<sub>3</sub>, sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M<sup>1</sup>sbO<sub>2</sub>, sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, sbF<sub>3</sub>,

sbCl<sub>3</sub>, sbBr<sub>3</sub>, SBI<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

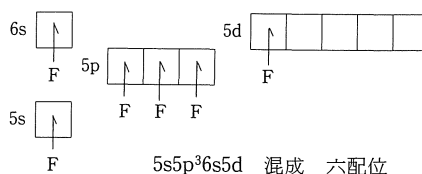
5 価 sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>nH<sub>2</sub>O, sbF<sub>5</sub>, sbCl<sub>5</sub>

sb は両性の元素であるがその酸化物は3 価では塩基性に, 5 価では酸性に傾いている様である。

又 sb は 錳素族の元素で N, P, As と同様電気陰性度が比較的大きく酸化酸は比較的稳定な酸を作るので, N, P, As 元素までは電子対受容体となり得ず醋体は作り難いが, sb, Bi に進むと, 電気陰性度が小さくなり電子対受容体になり得るので醋体<sup>2)</sup>の形成も可能の様である。

例えば M<sup>1</sup>[sbF<sub>6</sub>], M<sup>1</sup>[sbCl<sub>6</sub>], M<sup>1</sup>[sbBr<sub>6</sub>]等

その結合様式は sb<sup>+5</sup>の R<sup>1</sup>[sbF<sub>6</sub>]は



sb と他の金属との化合物は比率が一定しない金属間合金の形を作る様である。

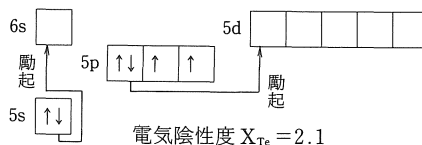
又 sb は有機化合物も作られている。

例えば R<sub>3</sub>sb, R<sub>4</sub>sbX

sb は有毒元素の一つである点, とその利用面も限られた分野で活字合金, 蓄電池極板, 玩具などに利用されている。

Te(52)元素に就いて

その電子配置は



基底状態で1, 2 価励起されて3, 4, 5, 6 価が考えられている。

2 価 TeO, TeCl<sub>2</sub>, TeBr<sub>2</sub>, TeI<sub>2</sub>

4 価 TeO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>, M<sup>1</sup>TeO<sub>3</sub>, TeS<sub>2</sub>

5 価 Te<sub>2</sub>F<sub>10</sub>

6 価 TeO<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>, M<sup>1</sup>TeO<sub>6</sub>, M<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub>

Te は酸素族元素に属してはいるが O, S, Se までは電気陰性度が比較的大きく電子を引張る力が強いので醋体の電子受容体とはなり得ないが, Te は電気陰性度が小さく醋体<sup>2)</sup>を作る事が可能となる様である。

例えば,

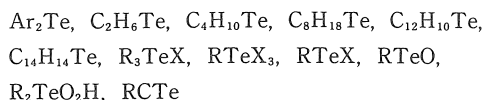
M<sub>2</sub>[TeF<sub>6</sub>], M<sub>2</sub>[TeCl<sub>6</sub>], M<sup>1</sup>[TeBr<sub>6</sub>],

M<sub>2</sub>[TeI<sub>6</sub>]H<sup>1</sup>[TeX<sub>5</sub>]nH<sub>2</sub>O, M<sup>1</sup>[TeX<sub>5</sub>]nH<sub>2</sub>O

Teは他の金属との化合物を作るがその比率は一定せず金属間合金の形が多い。

又Teは多くの有機化合物<sup>1)</sup>も知られている。

例えば、

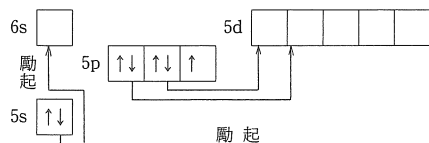


Ar: アリール, R: アルキル, X: ハロゲン

Teは産出量も少なく用途も少ない元素の一つである。

### I(53)元素に就いて

その電子配置は



電気陰性度  $X_I = 2.66$

基底状態で1価励起されて2, 3, 4, 5, 6, 7価が考えられ実在する化合物<sup>1)</sup>は, 1, 3, 4, 5, 7価のものが知られている。

1価 HI, HIO, M<sup>I</sup>O, ICl, IBr, M<sup>I</sup>Cl<sub>2</sub>,  
M<sup>I</sup>IBr<sub>2</sub>, M<sup>I</sup>IClBr

3価 ICl<sub>3</sub>, M<sup>III</sup>Cl<sub>4</sub>, M<sup>III</sup>IFCl<sub>3</sub>

4価 I<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, I<sub>4</sub>O<sub>9</sub>

5価 I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HIO<sub>3</sub>, M<sup>V</sup>O<sub>3</sub>

7価 IF<sub>7</sub>, HIO<sub>4</sub>, M<sup>VII</sup>O<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>I<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, R<sub>5</sub>I<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

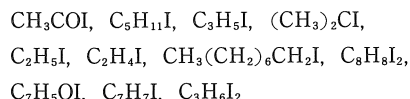
Iの酸化物はハロゲン属のCl, Brと同様1, 3, 5, 7価の酸化物があり特に, 5, 7価は安定である。

又Iは多くの金属元素と結合するが電気陰性度の小さい金属とはイオン結晶の形で電気陰性度の大きい金属とは共有結合の結晶でIは1価として結合する性質がある。

I元素は電気陰性度の小さいd軌道元素とは配位子として結合し錯体を形成するものもあるが一般にその数は少ない様である。

又有機I化合物<sup>1)</sup>も可成り作られている。

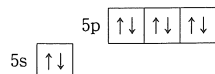
例えば



I元素はハロゲン属中でも化学的に最も弱い、我々人体には栄養上不可欠の元素である。

### Xe(54)元素に就いて

その電子配置は

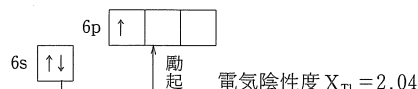


基底状態で原子価0励起されないで化合物は殆んどないが只附加化合物Xe·3C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>が知られている。

次は6p軌道元素に入るがpb, Bi以外は余り開発されていない。

Tl(81)元素に就いて

その電子配置は



基底状態で1価励起されて2, 3価が考えられ, 実在する化合物<sup>1)</sup>は, 3価のものが知られている。

1価 Tl<sub>2</sub>O, Tl(OH), TlF, TlCl, TlBr, TlI,  
TlNO<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Tl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

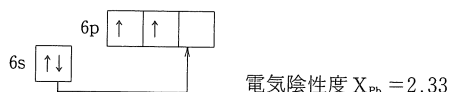
3価 Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TlO(OH), TlF<sub>3</sub>, TlCl<sub>3</sub>, TlBr<sub>3</sub>,  
Tl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, TlAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O,  
TlF<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O

Tlはs<sup>2</sup>p<sup>1</sup>電子配置のB, Al, Ga同様電子を追い出して陽性になろうとする性質があり, 電気陰性度の大きい元素又は基と安定な塩を作るが, 醋体の電子受容体元素になる事は困難の様で僅かにチオ尿素配位の醋体[TISC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>Xのみ, 有機Tl化合物はまだ知られていない。

Tlは産出も少なく用途も少ないが合金として特殊な性質Hg-Tlが低融点, pb-Tlが高融点で温度計やフューズ等に利用されている。

### pb(82)元素に就いて

その電子配置は



基底状態で1, 2価励起されて3, 4価が考えられ実在する化合物<sup>1)</sup>は, 2, 4価が知られている。

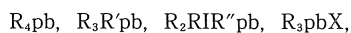
2価 pbO, pbF<sub>2</sub>, pbCl<sub>2</sub>, pbBr<sub>2</sub>, pbI<sub>2</sub>, pbS,  
pbClF, pb(NO<sub>2</sub>), pbSO<sub>4</sub>, pbCO<sub>3</sub>, pb(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,  
pb(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·pbO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O

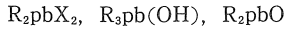
4価 pbH<sub>4</sub>, pbO<sub>2</sub>, pbF<sub>4</sub>, pbCl<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,  
pbCl<sub>6</sub>, pb(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, pb(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

pbは炭素族の元素でC, Si, Ge, Sn同様酸化物は可成り安定でその塩も安定に多く作られている。pbは電気陰性度が比較的大きく従って醋体の電子受容体としては困難の様で醋体は作られていない。

又pbは他の金属とは固溶体の形の合金を作る有機pb化合物も数多く作られている。

例えば、

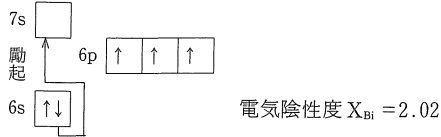




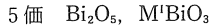
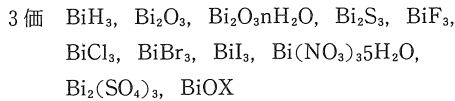
pb は古くから知られ利用されており放射線元素の崩壊生成物の終点物質でもあるが原子量の大きい事、毒性のある点などから最近では利用方面が制限される情勢である。

Bi(83)元素に就いて

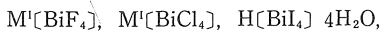
その電子配置は



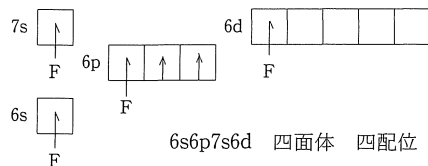
基底状態で 1, 2, 3 価励起されて 4, 5 価が考えられ実在する化合物<sup>1)</sup>は 3, 5 価のものが知られている。



Bi 元素は窒素族の N, P, As, sb と共に  $s^2p^3$  電子配置で電子を引張る力と押出す力と両方が同程度に働き結局中性で陽性に働くとしてもソフトで  $O_2$  のソフト性とは安定に結合し酸化酸を作るが、電気陰性度が大きい N, P, As までは醋イオンの電子受容体とはなり得ないが sb, Bi では電気陰性度が小さくなり、それが可能になる様である。即ち醋体<sup>2)</sup>として次のものがある。



その結合様式は  $Bi^{+3}$  の  $M^+[BiF_4]$  は



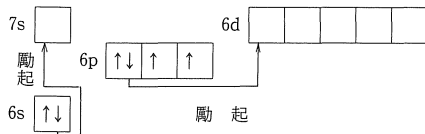
Bi は他の金属との合金を作り固容体の形をとり比率は一定しないが, pb, Sn, Cd, In などの合金は可融合金として利用されている。

Bi は最近の原子炉における冷却剤として利用される元素である。

又 Bi は生化学的作用が強いので医薬としても利用されている。

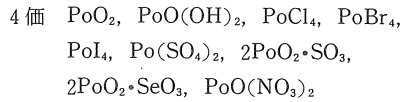
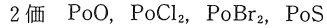
Po(84)元素に就いて

その電子配置は



電気陰性度  $X_{Po} = 2.0$  ?

基底状態で 1, 2 価励起されて 3, 4, 5, 6 価が考えられ実在する化合物<sup>1)</sup>は 2, 4, 6 価のものが知られている。



Po 元素は酸素族に属し S, Se, Te と共に安定な酸化酸を作り強い陰性元素又は陰性基とは安定な塩を作るが Te と共に S, Se に比較して電気陰性度が小さいため、電気陰性度の大きい元素とは醋イオンの電子受容体<sup>2)</sup>となり得る。

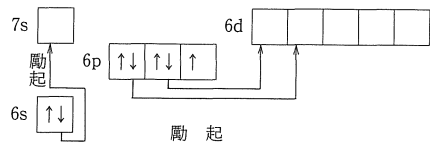


Po は他の金属と金属と金属間結合を作る事も出来る。

Po 元素は発見も比較的遅く資源的にも乏しいので開発は今後の問題である。

At(85)元素に就いて

その電子配置は



基底状態で 1 価励起されて, 2, 3, 4, 5, 6, 7 価が考えられるが実在する化合物は 1, 5 価の化合物  $M^+AtO, M^+AtO_3$  などでも余り発見されておらず文献も殆んどない。

Rn(86)元素に就いては 6 p 軌道に全部電子が充填された不活性元素で化合物もない。

以上で p 軌道元素を終るが総括として言える事は p 軌道元素は s, d, f 軌道元素に比較して電気陰性度が大きく且つ電子配置の差によって可成り大きくその特性を変化し有機化合物の特性を表す根源となるものであり又その変化に周期性のある事も Mendeleev によって発見されるなど非常に興味深い元素群で次報からこの元素の  $\pi$  電子密度と反応性などに就いて検討を試みる。

#### 参考文献

- 1) 化学大辞典編集委員会, 化学大辞典 1~10巻, 共立出版 K.K.
- 2) 柴田村治, 錯体化学入門, 同上
- 3) 和田正信, 半導体工学, 朝倉書店

(受理 昭和58年 1月16日)