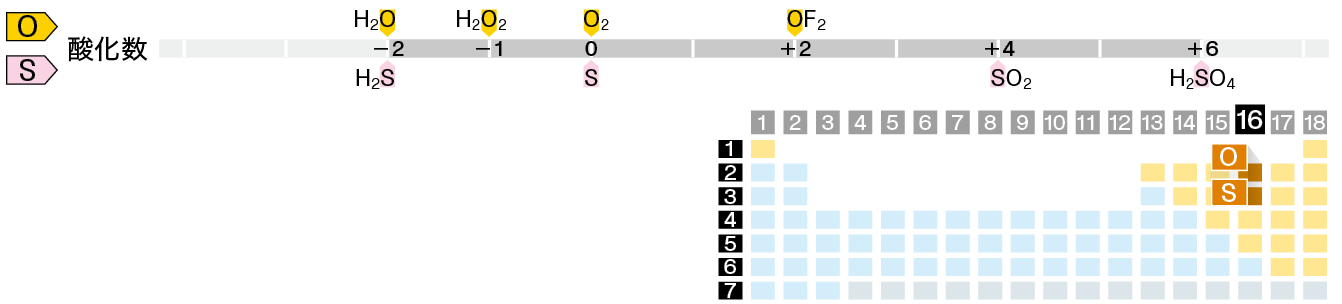
**３　酸素・硫黄とその化合物**

酸素と硫黄は，周期表の16族に属する非金属元素である。**6個の価電子をもち，電子2個をとり入れて2価の陰イオンになりやすい**。酸素と硫黄は，電気陰性度が大きく，多くの元素と酸化物や硫化物などをつくる。鉱物，岩石などに含まれ，地殻中に多く含まれる元素である。



**Ａ　酸素の単体**

**▶単体**　酸素の単体には，酸素 **O2**とオゾン **O3** の2つの同素体がある。

**《酸素**（oxygen）**O2》**　**製法**　空気中に体積で約 21％ 含まれる。工業的には，液体空気を分留して得る。実験室では，過酸化水素 **H2O2** の水溶液❶に酸化マンガン（Ⅳ）**MnO2** を触媒として加えて，**H2O2** を分解して発生させる。

**MnO2**（触媒）

**2H2O2** → **2H2O**＋**O2**↑ 　　　　〈18〉

また，**MnO2** を触媒として塩素酸カリウム**KClO3** の熱分解でも得られる。

**MnO2**（触媒）

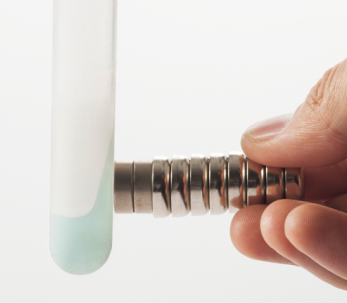
**2KClO3** → **2KCl**＋**3O2**↑ 　　　　〈19〉

**性質**　常温で無色無臭，水に溶けにくい気体である。反応性が高く，金 **Au**，白金 **Pt** を除く多くの元素と反応して酸化物を生じる。空気中の酸素は植物の光合成（▶p.96）によってつくられ，生物の呼吸に不可欠である。

**《オゾン**（ozone）**O3》**　**製法**　空気中または酸素中で無声放電（音のしない放電）を行うか，強い紫外線を当てることによって生じる。

放電または光

**3O2** → **2O3**  〈20〉



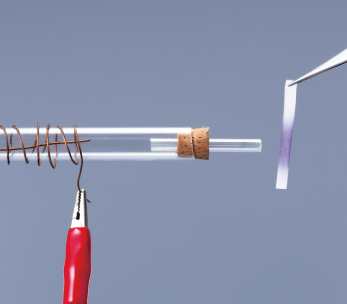
液体酸素

液体酸素は淡青色で

磁性をもつ

磁石

**↑図12　液体酸素**



O3

湿ったヨウ化

カリウムデンプン紙

**↑図13　オゾンの発生（無声放電）**

❶　約3％水溶液は，オキシフル，オキシドールとよばれ，家庭用消毒薬として用いられる。

**性質**　オゾンは，特異臭をもち，淡青色の有毒な気体である。**O2** に分解しやすく，強い酸化作用を示すので，飲料水の殺菌や繊維の漂白などに用いられる。湿ったヨウ化カリウムデンプン紙❶に吹きかけるとヨウ化物イオンを酸化して青変させる。

**2KI**＋**O3**＋**H2O** → **Ｉ2**＋**2KOH**＋**O2** 　　　　〈21〉

大気上層にはオゾン層があり，地球に降り注ぐ紫外線のうち，人体に有害な部分を吸収する防御壁のような役割をしている（▶p.95）。

**表6　酸素とオゾンの構造と性質**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **酸素 O2** | **オゾン O3** |
| 分子の構造 |  |  |
| 融点〔℃〕 | －218 | －193 |
| 沸点〔℃〕 | －183 | －111 |
| 密度〔g/L〕 | 1.43 | 2.14 |
| 色（常温） | 無色 | 淡青色 |
| におい | 無臭 | 特異臭 |

**問1**　0 ℃，1.013 × 105 Pa で，10.0 L の **O2** をオゾン発生器に通すと，気体の体積が 9.6 L になった。**O3**は 何 L 含まれるか。

**Ｂ　酸素の化合物**

**▶酸化物**　金属元素の酸化物にはイオン結合によるものが多く，非金属元素の酸化物には共有結合によるものが多い。

**《酸性酸化物》**　水に溶けて酸を生じたり，塩基と反応して塩を生じたりする酸化物を **酸性酸化物**（acidic oxide） という。**非金属元素の酸化物の多くは，酸性酸化物である**。

**SO3**＋**H2O** → **H2SO4**  〈22〉

酸性酸化物　水　　　　 酸

**CO2**＋**Ca（OH）2** → **CaCO3**↓＋**H2O** 　　　　〈23〉

酸性酸化物　塩基　　　　　　　塩　　　　　水

**《塩基性酸化物》**　水に溶けて塩基を生じたり，酸と反応して塩を生じたりする酸化物を **塩基性酸化物**（basic oxide） という。**金属元素の酸化物の多くは塩基性酸化物である**。

**表7　酸化物の分類**❷

|  |  |
| --- | --- |
| **酸性**  **酸化物** | 非金属元素の酸化物 |
| **CO2**，**NO2**，**SiO2**＊，**P4O10**，**SO2**，  **SO3**，**Cl2O7** |
| **塩基性**  **酸化物** | 金属元素の酸化物 |
| **Na2O**，**MgO**＊，**CaO**，  **Fe2O3**＊，**CuO**＊，**BaO** |
| **両性**  **酸化物** | **Al** や **Zn** などの酸化物 |
| **Al2O3**＊，**ZnO**＊ |

＊水に溶けにくい

❶　ヨウ化カリウム水溶液とデンプン水溶液の混合物にろ紙を浸してつくり，酸化作用のある物質の検出に用いられる。

❷　一酸化窒素 **NO**，一酸化炭素 **CO** など，これらの分類のどれにもあてはまらない酸化物もあり，このような酸化物は **中性酸化物**（neutral oxide） とよばれることがある。

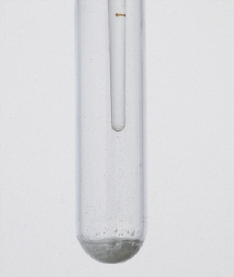


**CO2**

**Ca（OH）2**

**CaCO3**

**酸性酸化物** ＋ **塩基** → **塩** ＋ **水**



塩となって溶ける

**CaO**

**HCl**

**塩基性酸化物** ＋ **酸** → **塩** ＋ **水**

**↑図14　酸化物と塩基や酸との反応**

**Na2O** ＋**H2O** → **2NaOH** 〈24〉

塩基性酸化物　水　　 塩基

**CaO**＋**2HCl** → **CaCl2**＋**H2O** 　　　　〈25〉

塩基性酸化物　酸　 　 塩　　　 水

**《両性酸化物》**　金属の酸化物のうち，**Al2O3** や **ZnO**などは，酸とも強塩基とも反応して塩を生じるので，**両性酸化物**（amphoteric oxide） という。

**▶オキソ酸**　分子中に酸素が含まれている酸を **オキソ酸**（oxoacid） という。酸性酸化物が水と反応すると，オキソ酸が生じる。

**P4O10**＋**6H2O** → **4H3PO4** 〈26〉

リン酸

**Cl2O7**＋**H2O** → **2HClO4**  〈27〉

過塩素酸

オキソ酸では，中心元素が同じであれば，中心原子と結合した，水素原子と結合していない酸素原子の数が多いほど，水溶液の酸性が強くなる傾向にある。

**表8　第3周期の元素の酸化物および水酸化物とオキソ酸**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **族** | **1** | **2** | **13** | **14** | **15** | **16** | **17** |
| 元素 | **Na** | **Mg** | **Al** | **Si** | **P** | **S** | **Cl** |
| 酸化物  分類 | **Na2O** | **MgO** | **Al2O3** | **SiO2** | **P4O10** | **SO3** | **Cl2O7** |
| 塩基性 | | 両性 | 酸性 | | | |
| 水酸化物 | **NaOH** | **Mg（OH）2** | **Al（OH）3** |  |  |  |  |
| オキソ酸 |  |  |  | **H2SiO3** | **H3PO4** | **H2SO4** | **HClO4** |
| 水溶液 | 強塩基性 | 弱塩基性 | （ほとんど溶けない） | | 酸性 | 強酸性 | |

**表9　オキソ酸とその性質**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **NまたはClの酸化数** | **15族** | **Nのオキソ酸** | **17族** | **Clのオキソ酸** | **酸の強さ** |
| **化学式** | **名称** | **化学式** | **名称** |
| ＋1 |  |  | **HClO** | 次亜塩素酸 | 弱酸 |
| ＋3 | **HNO2** | 亜硝酸 | **HClO2** | 亜塩素酸 |  |
| ＋5 | **HNO3** | 硝酸 | **HClO3** | 塩素酸 |
| ＋7 |  |  | **HClO4** | 過塩素酸 | 強酸 |

中心元素が同じであれば，中心原子と結合し，水素原子と結合していない酸素原子の数が多いほど酸性が強い。

**Ｃ　硫黄の単体**

**▶硫黄**（sulfur）**S**　**硫黄**（orthorhombic sulfur），**硫黄**（monoclinic sulfur），**ゴム状硫黄**（rubbery sulfur） などの同素体がある。

**製法**　単体は，火山地帯で産出するほか，重油の（硫黄分を除去すること）工程において，副産物として多量に得られる。

**性質**　高温では反応性が高く，多くの元素の単体と化合して，硫化物となる。たとえば，鉄 **Fe** と反応して硫化鉄（Ⅱ）**FeS**が生じる。

**Fe**＋**S** → **FeS** 〈28〉

空気中では，青白い炎をあげて燃焼し，二酸化硫黄 **SO2** になる。

**S**＋**O2** → **SO2** 　　　　〈29〉



**↑図15　硫黄の燃焼**

**表10　硫黄の同素体**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **同素体** | **斜方硫黄S8** | **単斜硫黄S8** | **ゴム状硫黄S*n*** |
| H30化学-03_p196-表11構造 |  |  |  |
| 色  形状 | 黄色  斜方晶系結晶 | 黄色  針状結晶 | 褐色＊，弾力性  無定形状態 |
| 安定性 | 常温で安定 | 95.5℃以上で安定 | 常温で斜方硫黄になる |
| 溶解性 | 二硫化炭素 **CS2** に溶ける | | 溶けない |

＊条件によって，黄色～褐色になる。

＊斜方硫黄や単斜硫黄を化学式で表すときは，分子式 **S8** ではなく組成式 **S** を用いてもよい。

**参考　斜方硫黄の温度変化**

天然の硫黄 **S**は斜方硫黄で，常温・常圧のもとで最も安定である。斜方硫黄を常温から温度を上げていくと次のように変化する。

斜方硫黄 → 単斜硫黄 → 液体の硫黄 → 気体の硫黄

液体の硫黄は 444.6 ℃ で沸騰し，気体の硫黄になる。気体の硫黄は **S2**分子や環状の **S8** 分子などの混合物であるが，温度が高いほど **S8** の割合が減って，**S2**が増加してくる。

**Ｄ　硫黄の化合物**

**▶硫化水素**（hydrogen sulfide） **H2S**　**製法**　火山ガスや温泉に含まれる。実験室では，硫化鉄（Ⅱ）に希硫酸や希塩酸を加えて発生させる。

**FeS**＋**H2SO4** → **FeSO4**＋**H2S**  　　　　〈30〉

**性質**　硫化水素は，無色で，腐卵臭をもつ有毒な気体で，水に溶けやすい。水溶液は弱い酸性を示す。

**H2S ⇄ H＋**＋**HS−** 〈31〉

**HS− ⇄ H＋**＋**S2−** 〈32〉

強い還元性があり，ハロゲンの単体や二酸化硫黄を還元する。

**H2S**＋**Ｉ2** → **2HＩ**＋**S** 　　　　〈33〉

**2H2S**＋**SO2** → **2H2O**＋**3S** 　　　　〈34〉

また，硫化水素は多くの金属イオンと水溶液中で反応して，**硫化物の沈殿を生じるので，金属イオンの分離や検出に利用される**（▶p.240）。

**Cu2＋**＋**S2−** → **CuS**↓ 〈35〉

黒色

**Pb2＋**＋**S2−** → **PbS**↓ 〈36〉

黒色



S

H2S

SO2

**↑図16　硫化水素による還元**

**▶二酸化硫黄**（sulfur dioxide） **SO2**❶　**製法**　硫黄または黄鉄鉱（主成分 **FeS2**）を燃焼して得られる。

**S**＋**O2** → **SO2**↑ 〈37〉

**4FeS2**＋**11O2** → **2Fe2O3**＋**8SO2**↑ 〈38〉

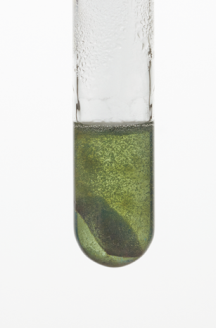
実験室では，亜硫酸ナトリウム（sodium sulfite） **Na2SO3** または亜硫酸水素ナトリウム（sodium hydrogen sulfite）**NaHSO3**❷と希硫酸との反応や，銅と熱濃硫酸の反応により得られる。

**Na2SO3**＋ **H2SO4** → **Na2SO4**＋**H2O**＋**SO2**↑ 〈39〉

希硫酸

**Cu**＋**2H2SO4** → **CuSO4**＋**2H2O**＋**SO2**↑　　　　〈40〉

熱濃硫酸



熱濃硫酸

Cu

SO2

**↑図17　二酸化硫黄の生成**

❶　二酸化硫黄 **SO2**をはじめ，三酸化硫黄 **SO3** などの硫黄酸化物をまとめて **SO*x***（ソックス）と表す。

❷　亜硫酸水素ナトリウムと希硫酸の反応：

**NaHSO3**＋**H2SO4** → **NaHSO4**＋**H2O**＋**SO2**↑

**性質**　無色で刺激臭があり，腐食性のある有毒な気体である。水に溶けて，水中で亜硫酸（sulfurous acid） **H2SO3** を生じ，弱い酸性を示す。

**H2O**＋**SO2** ⇄ **H＋**＋**HSO3−**  〈41〉

二酸化硫黄やその水溶液は，還元剤であり，漂白剤などに用いられる。

**SO2**＋**2H2O**＋**Ｉ2** → **H2SO4**＋**2HＩ** 　　　　〈42〉

ただし，強い還元剤に対しては，酸化剤としても働く。

**2H2S**＋**SO2** → **2H2O**＋**3S** 　　　　〈43〉

硫黄を含む石油，石炭などの化石燃料の燃焼により，二酸化硫黄が発生する。そのまま大気中に放出されると，大気を汚染し，**酸性雨**（acid rain）❶ の原因物質のひとつとなる。→**SO2** を発生させて性質を調べてみよう　実験12

**▶硫酸**（sulfuric acid）**H2SO4**　濃度90％ 以上の **H2SO4** 水溶液を **濃硫酸**（concentrated sulfuric acid） といい，濃度の低い水溶液を **希硫酸**（diluted sulfuric acid） という。

**《濃硫酸》**　**製法**　工業的には，接触法で製造される。

**接触法**

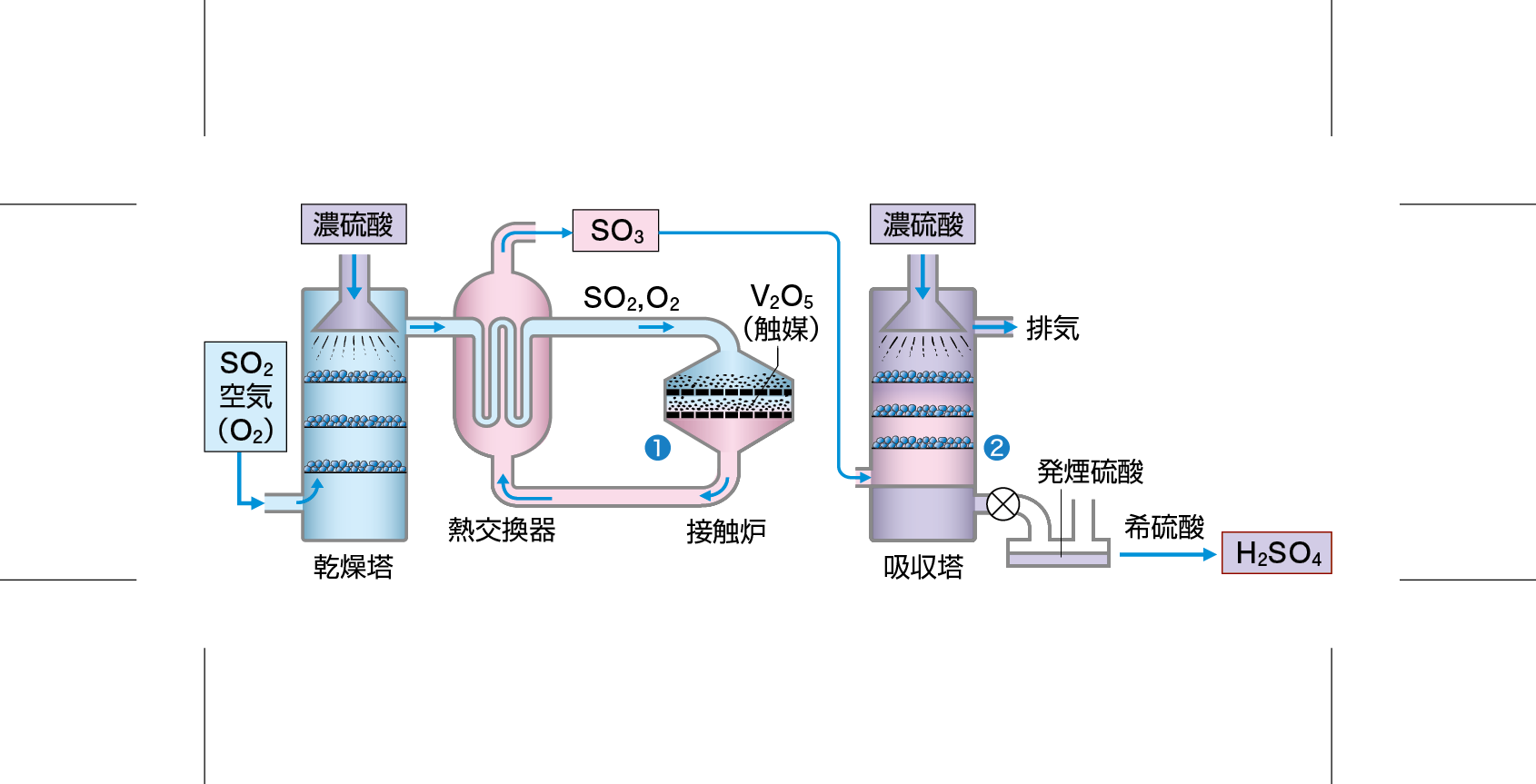
❶　酸化バナジウム（Ⅴ）**V2O5** を触媒として，**SO2**を**SO3**に酸化する。

**V2O5**

**2SO2**＋**O2** → **2SO3** 　　　　〈44〉

❷　**SO3**を濃硫酸に吸収させて **発煙硫酸**（fuming sulfuric acid） とし，これを希硫酸でうすめて濃硫酸とする。

**SO3**＋**H2O** → **H2SO4** 〈45〉



❶　ふつうの雨水は，大気中の二酸化炭素が溶け込むことから，pH＝5.6 程度の弱酸性を示す。それよりも強い酸性を示す雨水を，特に **酸性雨** とよんでいる。

**性質**　濃硫酸は，無色で粘性が高く，沸点の高い液体である。市販の濃硫酸は約 98％で，密度は約1.8 g/cm3と大きく，次の特徴をもつ。

●**吸湿性**　強い吸湿性を示し，乾燥剤として利用される。

●**脱水作用**　有機物と反応させると，成分元素の水素と酸素を水の形で奪う。これを脱水作用という。たとえば，スクロース **C12H22O11** に濃硫酸を加えると，脱水して炭化する。

**C12H22O11** → **12C**＋**11H2O** 〈46〉

●**酸化作用**　加熱した熱濃硫酸は，強い酸化作用をもち，金や白金以外の金属を溶かす。

**2Ag**＋**2H2SO4** → **Ag2SO4**＋**2H2O**＋**SO2**↑ 　　　　〈47〉

●**不揮発性**　沸点が高く，不揮発性の酸である。揮発性の酸の塩（塩酸塩や硝酸塩）と反応させると，揮発性の酸が生成する。

**NaCl**＋**H2SO4** → **NaHSO4**＋**HCl**↑ 〈48〉

揮発性の酸の塩　不揮発性の酸　揮発性の酸

●**溶解熱と強酸性**　水で希釈すると，多量の溶解熱を発生して，希硫酸になる。**希釈するときは，冷却しながら水に濃硫酸を加える**。希硫酸は強酸性で，水素よりもイオン化傾向が大きい金属と反応し，水素を発生する。



スクロース

（角砂糖）

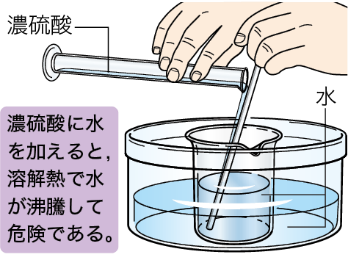
濃硫酸を

かけると

脱水により

炭化する

**↑図19　脱水作用**



**↑図20　濃硫酸の希釈**

**実験１２　二酸化硫黄の発生と性質**

