

スズ(錫)

元素記号＝Sn　原子番号＝50
原子量＝118.710±7
地殻中の存在度＝2ppm(49位)
安定核種存在比　¹¹²Sn＝0.95％，¹¹⁴Sn＝0.65％，¹¹⁵Sn＝0.34％，¹¹⁶Sn＝14.24％，¹¹⁷Sn＝7.57％，¹¹⁸Sn＝24.01％，¹¹⁹Sn＝8.58％，¹²⁰Sn＝32.97％，¹²²Sn＝4.71％，¹²⁴Sn＝5.98％

融点＝231.97℃　沸点＝2270℃
比重＝5.80(-スズ, 20℃), 7.28(-スズ, 20℃), 6.5(-スズ)
電子配置＝[Kr]4d¹⁰5s²5p²　おもな酸化数＝II, IV

周期表第 IVB 族に属する金属元素の一つ。安定同位体の数では全元素中最も多く、¹¹²Sn から¹²⁴Sn まで10種があり、また放射性同位体としては¹⁰⁸Sn から¹²⁹Sn にわたり約20種(準安定状態も含む)が知られている。天然にはスズ石 SnO₂として産するほか、黄錫鉱(おうしゃくこう)Cu₂FeSnS₄としても産出する。スズは最も古くから知られていた金属の一つで、石器時代につづく時代に銅との合金である青銅として使われていたが、古くからよく知られている金属のわりには産出量が少なく、産出地も限られている。

【性質】　スズ(灰色スズ, ダイヤモンド型構造, 低温で安定)と　スズ(白色スズ, 正方晶系, 高温で安定)の二つの変態がある。転移温度は18℃であるが、この温度では転移速度が小さく、普通は　スズとして存在している。これは、不純物として微量に存在するビスマス、アンチモンなどが抑制作用をするためである。低温では転移速度が増加し、−48℃で極大となる。　スズが　スズに転移するときには膨張してくずれやすくなる。寒地で冬季にスズ器の一部がふくれて粉状になりはじめ、各部に伝わってくずれることがある。この現象は19世紀にロシアの寒冷地の博物館の展示品で見つけれ、スズペストあるいはスズの博物館病などと呼ばれた。161℃と融点との間の領域で　スズと呼ばれる変態があるといわれているが、まだ十分確認されていない。スズは青みを帯びた白色の金属光沢をもち、100℃で著しく柔軟になるが、200℃ではかえってもろくなる。線膨張率は0℃で1.99×10^{−5}deg^{−1}、100℃で2.38×10^{−5}deg^{−1}、熱膨張に異方性がある。比抵抗は0℃で11.0μ・cm、100℃で15.5μ・cm。展性、延性に富み、加工性がよく、管にも箔にもなる。無害なので古くから食器などに広く用いられている。棒状または板状のものを曲げるとピチピチ音がする。これをスズ鳴り tin cry などと呼ぶことがある。空気中では安定であるが、高温では燃えて酸化スズ(IV)となる。ハロゲンとは激しく作用してハロゲン化物を生ずる。両性物質で、酸に溶けて水素を発生しスズ(II)イオン Sn²⁺となるが、強アルカリにも溶けて亜スズ酸イオンSnO₃²⁻となる。濃硝酸には不溶性の　スズ酸をつくる。メタスズ酸と呼ぶことがあるが、正しくない。

【用途】　食器類、スズ箔(包装用)などのほか、ブリキ(融解したスズに鉄板を浸して表面を被覆したもの)、青銅、砲金、活字合金、はんだなど各種の合金原料として用いられる。有機スズ化合物としてビニル合成の安定剤、殺菌剤、防腐剤などの原料としての用途が開発されている。

スズ化合物 [tin compound]

酸化数2および4の化合物がふつうで、スズ(II)化合物は酸化されやすく、還元剤としてはたらき、スズ(IV)化合物となる。酸化数を特定しにくいクラスター化合物も多い。[スズ(II)化合物]酸化物および水酸化物は両性で、これからスズ(II)塩および亜スズ酸塩が得られる。Sn²⁺はイオン半径0.93Åをもち、中性では各種クラスターイオン[Sn₃(OH)₄]²⁺、[Sn₆O₈]⁴⁻(構造は正8面体Sn₆の各面にOが架橋する)などが得られ、塩基性では亜スズ酸イオンSnO₂²⁻となる。ハロゲン化物、ハロゲン錯体もクラスターをつくりやすい。強い還元剤である。Sn⁴⁺+2e⁻→Sn²⁺　の標準酸化還元電位は+0.154V

水溶液に硫化水素を通ずると褐色の硫化スズ(II)を生じ、ポリ硫化アンモニウムに溶ける。　スズ(IV)化合物。水素化物、ハロゲン化物などは共有結合性分子であるが、イオン性のものが多い。酸化物は両性であって、これからスズ(IV)塩およびスズ酸塩(stannate)が得られる。硫化物を除いてすべて無色。水溶液からはアルカリによって水酸化物を沈殿し、過剰のアルカリに溶ける。可溶性塩は水溶液中で加水分解しやすいが、塩化物はやや安定。

水酸化スズ [tin hydroxide]

酸化数 II および IV のスズの水酸化物が知られている。
【水酸化スズ(II)】　化学式 Sn(OH)₂。塩化スズ(II)SnCl₂などのスズ塩の水溶液にアンモニア水あるいは希アルカリ水酸化物水溶液を加えると白色の沈殿として得られる。生成条件によって水饱和度が異なり一定の組成をもたないが、通常、Sn(OH)₂と書かれる。160℃以上に熱すると分解して酸化スズ(II)SnO　を生ずる。Sn²⁺+2OH⁻ ⇌ SnO(固体)+H₂O

の反応として求められる溶解度積は[Sn²⁺][OH⁻]²=6.3×10⁻²⁷(mol/l)³(25℃、イオン強度0)。溶液中には SnOH⁺、Sn₂(OH)₂²⁺、Sn₃(OH)₄²⁺などのヒドロキソ錯体が生成する。熱水中あるいは沈殿を加熱すると水を失って酸化スズ(II)SnOとなる。両性で、希酸に溶けてスズ(II)イオンとなるが、アルカリ性溶液にも溶けて亜スズ酸イオンSnO₂²⁻となる。強い還元性があり、アンチモン塩や鉛塩の水溶液からそれぞれの金属を沈殿させ、Sn^{II} は Sn^{IV} にまで酸化される。

【水酸化スズ(IV)】　化学式 Sn(OH)₄。白色ゲル状の沈殿であるが、一般には SnO₂・nH₂O と書くべきで、一定の組成をもっている。スズ酸とも呼ばれる。スズを濃硝酸に溶かすか、塩化スズ(IV)の水溶液にアンモニアまたは炭酸ナトリウム水溶液を加えると得られる。両性で、酸(かなり低い pH領域で)にもアルカリにも反応する。

有機スズ化合物[organotin compound]

炭素とスズの直接結合をもつ化合物の総称。R_nSnX_{4-n}　(n＝1～4,Rはアルキル基、アリール基など、またXはハロゲン、OH,OR ,OCOR　などの官能基)。ヘキサアルキルジスタンナン(スズ水素化物のHを炭化水素基で置換した有機スズ化合物をスタンナンと称する)R₃SnSnR₃など4価のスズ化合物が大部分だが、2価の有機スズ化合物も知られている。炭素-スズ結合生成の主な反応は次のとおりである。

1)ハロゲン化スズ(IV)とグリニャール試薬など有機金属試薬との反応。SnX₄+RM　→ SnR₄ + MX　(M＝MgX,Li)

2)ハロゲン化スズ(Ⅱ)と有機ハロゲン化物の反応。RI+SnI₂　→R₂SnI₃

3)金属スズまたはスズ合金と有機ハロゲン化物の反応。2RX+Sn→R₂SnX₂

4)不飽和結合へのヒドロスタンナンの付加。R₃SnH + R' CH=CH₂　→R₃SnCH₂CH₂R'

5)アミノスズ化合物と活性水素をもつ化合物の反応。R₃SnNR' ₂ +HC≡CR''　→ R₃SnC≡CR'' +NR' ₂H

6)Sn X(X＝ハロゲン、H)結合へのカルベンの挿入。R₃SnX+ :CR' ₂　→R₃SnCR' ₂X　炭素-スズ結合は共有結合性であるが、ケイ素やゲルマニウムの同種の結合にくらべて弱く、極性は大きい。このため有機基は比較的容易に再分配する。また酸やハロゲンによる切断をうけやすい。テトラアルキルスタンナンは液体、テトラアリールスタンナンは固体で水や酸素に安定である。アルキルハロスタンナン(R_nSnX_{4-n}　, n＝1,2,3,X＝Cl,Br,I)はアミンなどの塩基と錯体を形成し5配位状態をとる。(n-Bu)₃SnHなどのヒドロスタンナンは、有機ハロゲン化物の還元剤などとして有用である。有機スズ化合物は、一般に毒性がある。

トリブチルスズ

スズ原子(Sn)にブチル基(C₄H₉-)が3つ結合した化合物で、酢酸塩、塩化物、リノール酸塩などの種類がある。農・漁業、製紙・製材・塗料製造事業で殺菌剤、防黴剤、防汚剤(汚れ防止)として用いられる。ビス(トリブチルスズ)オキシド(TBTO)は「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」の第一種特定化学物質に指定され、塩化トリブチルスズなど13物質が第二種特定化学物質に指定されている。TBTOを除き蓄積性は低いが難分解性で、成長阻害などの毒性がある。また、トリブチルスズは環境ホルモンとしての疑いが持たれている。なお、化学物質審査規制法以外における法令等による規制では、水質汚濁防止法(1970)の要調査項目、毒物劇物取締法(1950)の劇物として定められているほか、大気汚染防止法(1968)では、排出規制はない。行政指導や業界の自主的な自粛で、外航船を除き使用されていないといわれる。しかしながら、国内外で大型船には、使用されている。現在、日本の沿岸部に生息するイボニシなどの巻貝に見られる雄化の原因物質として、強い環境ホルモン作用が認められ、早急な対応が求められている。

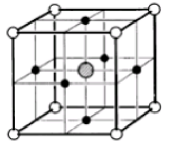
スズ錯体[tin complex]

酸化数2と4の錯体、その他がある。スズ(Ⅱ)錯体；　ハロゲン錯体のうち、3角錐の単量体[SnF]⁻、単架橋の2量体[Sn₂F₅]⁻、3量体の[Sn₃F₁₀]⁴⁻　などのほかに、　ペロフスカイト構造のCsSnBr₃(金属光沢のある黒色で、半金属的導電性がある。また、黄色のCsSnI₃、CsSn₂Br₅なども、加温すると暗色のペロフスカイト構造に変わる。酸素を配位原子とするものに、OH⁻をもつ3角錐の[Sn(OH)₃]⁻、2量体の[(HO)₂SnOSn(OH)₂]²⁻、3量体の[Sn₃(OH)₄]²⁺　(4個のSnと4個のOのつくる6面体のSn隅を欠く構造)6量体のSn₆O₈H₄　(Mo₆Cl₈⁴⁺ に似た正8面体形で、Sn-Snは3.59Å、O-Oは2.82Å、OH…Oは2.60Å)がある。

スズ(IV)錯体；　[SnF₆]²⁻、[Sn(OH)₆]²⁻のような正8面体構造のほか、[Sn(acac)₃]⁺　(acacはアセチルアセトナトイオン)など、ゆがんだ8面体のキレート錯体もある。ジアルキルスズは、(CH₃)₂Sn²⁺が1つの基本単位となって他の元素と結合し、スズは4配位となる。これは、有機スズ化合物である。

酸化数を同定しにくい錯体；　Sn₅²⁻(3角両錐形、Sn-Snは2.85Å、2.89Åおよび3.10Å)などのクラスター、SnCl₃⁻、SnR₃⁻などが他の金属元素に結合した錯体(例: [Mn(CO)₅(SnCl₃)],[Zr(Sn(C₆H₅)₃)₄])　および混合中心金属元素のカルボニル類(例:[Sn[Fe(CO)₄]₄])がある。

<p>アリール基とは、アレーン(単環または複数の環から構成される炭化水素)からHを取り除いた基で、フェニル基とかナフチル基などがある。</p>
--



ペロフスカイト構造

