

194 ● 第3部 無機物質

図 陽イオンの系統分離

- 1 Cd^{2+} は Cu^{2+} に、 Al^{3+} は Fe^{3+} に、 Ba^{2+} は Ca^{2+} に、 K^{+} は Na^{+} にそれぞれ準じて
- 2 1)で PbCl_2 がわずかに水に溶けるので、密で黒色の PbS も沈殿する。
- 3 水酸化銅イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ を小さくする働きがある。
- 4 細かな沈殿が浮遊した場合、沈殿を大きく成長させるために温めてよく振る。

190 ● 第3部 無機物質

アルケンへの付加反応と酸化

A アルケンへの付加反応の仕組み 2-メチルプロペン C_4H_8 (→ p.214 表1) に塩化水素 HCl が付加すると、2-クロロ-2-メチルプロパン (融点 -27°C 、沸点 51°C) と 1-クロロ-2-メチルプロパン (融点 -131°C 、沸点 69°C) の2種類の物質が生じる。このうちの前者が主生成物で、後者が副生成物となる。

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{Cl}$ (主生成物)

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ (副生成物)

これは、次のように説明される。

まず、ハロゲン化水素 HX の水素原子 H は二重結合の一方の炭素原子 C と結びつき、炭素陽イオンという中間体と陰イオン X^- が生じる。続いて、これに X^- が結びつく。

$-\text{C}=\text{C}- + \text{H}-\text{X} \rightarrow -\text{C}^+-\text{C}- + \text{X}^- \rightarrow -\text{C}(\text{H})-\text{C}-\text{X}$

アルケン 炭素陽イオン (カルボカチオン)

この炭素陽イオンの安定性は、次のような順序であることが知られている。

$\text{H}-\text{C}^+ < \text{H}-\text{C}^+(\text{R}) < \text{R}-\text{C}^+(\text{R}) < \text{R}-\text{C}^+(\text{R})_2$ (R-R' はアルキル基 (→ p.205))

したがって、水素原子が多く結合している炭素原子に水素原子が結びつき、アルキル基が多く結合している炭素原子にハロゲン原子 X が結びつく。

一般に、有機化合物の反応の生成物は1つとは限らず、目的物質以外に副生成物が生じることが多い。目的物質が主生成物となるかどうかは、反応の中間体の安定性と生成する速度によって決まる。目的物質をできるだけ多く生じさせるように、触媒の開発や反応経路の工夫などいろいろなことが研究されている。

B アルケンの酸化 アルケンの二重結合の位置を決定するのに、オゾン O_3 による酸化と過マンガン酸カリウム KMnO_4 による酸化が用いられる。

① O_3 による酸化 (オゾン分解) ② 一般に、アルケンを低温でオゾンと反応させた後、亜鉛 Zn で還元すると、二重結合が開裂してカルボニル化合物 (→ p.228) が得られる。

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{O}_3} \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 + \text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$

2-メチル-2-ブテン アセトン アセトアルデヒド

③ KMnO_4 による酸化 ④ アルケンを塩基性の過マンガン酸カリウム水溶液と低温で

190 ● 第3部 無機物質

F 金属イオンの分離と確認 金属陽イオンはそれぞれ特定の陰イオンと反応し、沈殿を生じたり別のイオンをつくったりする。

● OH^- との反応 ● 水酸化物の沈殿には、水酸化ナトリウム NaOH 水溶液やアンモニア NH_3 水を過剰に加えると再溶解するものがある。

表 6 金属陽イオンを含む水溶液と塩基との反応

陰イオン (塩基イオン)	アルミニウムイオン Al^{3+} 無色	亜鉛イオン Zn^{2+} 無色	鉛(II)イオン Pb^{2+} 無色	銅(II)イオン Cu^{2+} 青色	銀イオン Ag^+ 無色
水酸化ナトリウム水溶液 NaOH aq	少量 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 白色沈殿	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ 白色沈殿	$\text{Pb}(\text{OH})_2$ 白色沈殿	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 青白色沈殿	Ag_2O 暗褐色沈殿
水酸化ナトリウム水溶液 NaOH aq 過剰	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 無色溶液	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 無色溶液	無色溶液 (→ p.178 図20)	変化なし (青白色沈殿)	変化なし (暗褐色沈殿)
アンモニア水 NH_3 aq	少量 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 白色沈殿	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ 白色沈殿	$\text{Pb}(\text{OH})_2$ 白色沈殿	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 青白色沈殿	Ag_2O 暗褐色沈殿
アンモニア水 NH_3 aq 過剰	変化なし (白色沈殿)	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 無色溶液	変化なし (白色沈殿)	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 深青色溶液	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 無色溶液

● 鉄(II)イオン Fe^{2+} および鉄(III)イオン Fe^{3+} と塩基との反応は p.182 参照

182 ● 第3部 無機物質

図 23 Fe の反応

図 23 Fe の反応

● (表5、図23) 空気に触れないように実験すると白色沈殿

電子軌道や標準電極電位、陽イオンの系統分離、炭素陽イオンの安定性なども扱い、化学をより深く学ぶことができます。

工夫された図やわかりやすい表、鮮やかな写真をふんだんに盛り込み、視覚的にも理解が進むように心掛けました。