

図 銅イオンの系統分離
■は固体、□は溶液

*1 Cd²⁺ は Cu²⁺ に、 Al³⁺ は Fe³⁺ に、 Ba²⁺ は Ca²⁺ に、 K⁺ は Na⁺ にそれぞれ準じる。
*2 (I)で PbCl₂ がわずかに水に溶けるので、必ず黒色の PbS も沈殿する。
*3 水酸化物イオン濃度 [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。

194

第3部 無機物質

発見 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-メチルプロパン C ₄ H ₁₀ (→ 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。このうち前者が主生成物で、後者が副生成物となる。
	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\xrightarrow{\text{HCl}} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\overset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3, \end{matrix}$
	2-メチルプロパン 2-クロロ-2-メチル プロパン(主生成物) プロパン(副生成物)
	これは、次のように説明される。
	まず、ハログエン化水素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。
	$\text{C}=\text{C}- + \text{H-X} \longrightarrow \begin{matrix} \text{C}^+ \\ \\ \text{H} \end{matrix} + \text{X}^- \longrightarrow \begin{matrix} \text{C}^+ \\ \\ \text{H} \end{matrix} + \text{H-X}$
	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。
	$\text{H}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} < \text{H}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} < \text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} < \text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}$ (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グエン原子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。
	O ₃ による酸化 (1) 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。
	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\xrightarrow{\text{O}_3} \text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{O} + \text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
	2-メチル-2-ブテン アセトン アセトアルデヒド
	KMnO ₄ による酸化 (2) アルケンを塩基性の過マンガニ酸カリウム水溶液と低温で

第2章 脂肪族族化水素 217

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。

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りたりする。

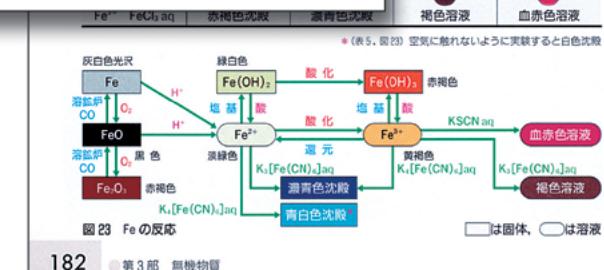
- OH⁻との反応 水酸化物の沈殿には、水酸化ナトリウム NaOH 水溶液やアンモニア NH₃水を過剰に加えると再溶解するものがある。

表 6 金属陽イオンを含む水溶液と塩基との反応

塩基(塩基性イオン)	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	Al(OH) ₃ 白色沈殿	Zn(OH) ₂ 白色沈殿	Pb(OH) ₂ 白色沈殿	Cu(OH) ₂ 青白色沈殿	Ag ₂ O 暗褐色沈殿
水酸化ナトリウム水溶液 NaOH aq 過剰	[Al(OH) ₄] ⁻ 無色溶液	[Zn(OH) ₄] ²⁻ 無色溶液 (→ p.176 図 20)	無色溶液	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	Al(OH) ₃ 白色沈殿	Zn(OH) ₂ 白色沈殿	Pb(OH) ₂ 白色沈殿	Cu(OH) ₂ 青白色沈殿	Ag ₂ O 暗褐色沈殿
アンモニア水 NH ₃ aq 過剰	変化なし (白色沈殿)	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ 無色溶液	変化なし (白色沈殿)	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ 深青色溶液	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ 無色溶液

* 鉄(II)イオン Fe²⁺ および鉄(III)イオン Fe³⁺ と塩基との反応は p.182 参照

190 第3部 無機物質



182 第3部 無機物質

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、視覚的に理解が進むように心掛けました。