

定性分析

問9 (国家試験問題) CHECK! □□□

「溶液は赤紫色を呈し、その硫酸酸性溶液に過酸化水素試液を加えるとき、泡だって脱色する」ことによって確認される化合物はどれか。1つ選べ。

- 1 過マンガン酸塩 2 臭素酸塩 3 第一鉄塩
4 第二銅塩 5 ヨウ化物

「硫酸酸性溶液に過酸化水素液を加えるとき、泡だって脱色する」のは、過マンガン酸塩の確認試験である。過マンガン酸塩の溶液は赤紫であり、過マンガン酸塩の硫酸溶液に過量の過酸化水素液を加えると、酸素が発生し、 MnO_4^- の赤紫色が脱色する。これにより過マンガン酸塩の確認ができる。



解答 1

これだけは！おさえておくポイント 

<代表的な無機イオンに基づく定性反応>

	反応条件・試薬	沈殿・溶液の色
過マンガン酸塩 (MnO_4^-)	硫酸酸性溶液に 過酸化水素試液を加える	泡立って脱色
炭酸塩 (CO_3^{2-})	フェノールフタレイン試液 1滴を加える	赤色
炭酸水素塩 (HCO_3^-)	フェノールフタレイン試液 1滴を加える	赤色を呈しないか、 呈しても極めて薄い
リン酸塩 (PO_4^{3-})	希硝酸酸性溶液にセモリブデン 酸六アンモニウム試液を加え 加温する	生成した黄色沈殿に NaOH 試液 もしくは NH_3 試液を加えると溶ける
フッ化物 (F^-)	クロム酸・硫酸試液を 加えて加熱する	液は試験管の内壁を 一様にぬらさない
臭化物 (Br^-)	AgNO_3 試液を加える	淡黄色沈殿を生成 沈殿は希硝酸に溶けない NH_3 試液に可溶→希硝酸酸性で白濁
ヨウ化物 (I^-)	AgNO_3 試液を加える	黄色沈殿を生成 沈殿は希硝酸または NH_3 試液に溶けない
硫化物 (S^{2-})	希塩酸を加える	硫化水素 (H_2S) 臭が発生 ガスは酢酸鉛 (II) 紙を黒変 (PbS)

これだけは！おさえておくポイント 

<代表的な官能基の定性反応>

1) フェノール性水酸基

⇒塩化鉄(Ⅲ)試液を加えると呈色

⇒4-アミノアンチピリンを加えると呈色

(日本薬局方では、特にカテコール骨格をもつ医薬品の定性に用いられる)

⇒2,6-ジブromo-N-クロロ-1,4-ベンゾキノンモノイミンを加えると呈色

2) カルボニル基

⇒ヒドロキシルアミンを加えるとオキシム(沈殿)を生成→融点測定

⇒2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを加えると、

2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン(沈殿)を生成→融点測定

⇒ヨウ素と水酸化ナトリウムを加えると黄色の沈殿(ヨードホルム)を生成

(ヨードホルム反応は特にアセチル基を確認する)

3) カルボキシ基

⇒N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)存在下、

ヒドロキシルアミンとの反応により、ヒドロキサム酸生成

ヒドロキサム酸は第二鉄イオンで赤紫色に呈色

4) エステル基

⇒ヒドロキシルアミンとの反応により、ヒドロキサム酸生成

ヒドロキサム酸は第二鉄イオンで赤紫色に呈色(DCC不要)

⇒アセチル基を持つエステルにエタノールを加えて加熱すると酢酸エチルが生成
酢酸エチル特有のにおいで確認(エステル交換反応)

5) アミノ基

⇒亜硝酸ナトリウムとの反応

(1) 脂肪族第1級アミン→N₂ガス発生(容器内の泡立ち)

(2) 芳香族第1級アミン→N,N'-ジエチル-N'-1-ナフチルエチレンジアミン
シュウ酸塩(津田試薬)を加えると赤紫色に呈色

(3) 脂肪族・芳香族第2級アミン→N-ニトロソ化反応が進行

(4) 脂肪族第3級アミン→反応しない

(5) 芳香族第3級アミン→C-ニトロソ化反応が進行

(6) アミノ酸→コンヒドリン試液を加えると青紫色に呈色

イミノ酸→コンヒドリン試液を加えると黄色に呈色

■■■ 関連問題 ■■■

問 10 (オリジナル問題) CHECK! □□□

クロム酸・硫酸試液を加え加熱すると「液は試験管の内壁を一様にぬらさない」ことによって確認できる化合物はどれか。1つ選べ。

- 1 フッ化物
- 2 塩化物
- 3 臭化物
- 4 ヨウ化物
- 5 硫化物

.....

問 11 (オリジナル問題) CHECK! □□□

フェノール性水酸基の確認に用いる試薬はどれか。1つ選べ。

- 1 ヒドロキシルアミン
- 2 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン
- 3 塩化鉄(Ⅲ)
- 4 亜硝酸ナトリウム
- 5 過マンガン酸カリウム

.....

問 12 (オリジナル問題) CHECK! □□□

亜硝酸ナトリウムを用いたアミノ基の確認試験において、窒素ガスを生成するのはどれか。1つ選べ。

- 1 芳香族第1級アミン
- 2 脂肪族第1級アミン
- 3 脂肪族第2級アミン
- 4 脂肪族第3級アミン
- 5 芳香族第3級アミン

.....

【MEMO】

■■■ 解答 ■■■

問 10 解答：1

- ：フッ化物は、クロム酸・硫酸試液を加え加熱すると「液は試験管の内壁を一様にぬらさない」ことによって確認できる。
- ×：塩化物は AgNO_3 試液を加え、生成した白色沈殿に希硝酸を加えると溶けないが、過量の NH_3 試液を加えると溶けることで確認できる。
- ×：臭化物は AgNO_3 試液を加え、生成した淡黄色沈殿に希硝酸を加えると溶けないが、 NH_3 試液を加えると溶け、さらに、希硝酸酸性条件下で白濁することで確認できる。
- ×：ヨウ化物は AgNO_3 試液を加え、生成した黄色沈殿に希硝酸を加えても NH_3 試液を加えても溶けないことで確認できる。
- ×：硫化物は、希塩酸を加えると硫化水素 (H_2S) 臭が発生する。そのガスが潤した酢酸鉛 (Ⅱ) 紙を黒変 (PbS) させることで硫化物を確認できる。

問 11 解答：3

- ×：ヒドロキシルアミンは、カルボニル基やカルボキシ基、エステルの確認に用いられる試薬である。
- ×：2,4-ジニトロフェニルヒドラジンは、カルボニル基の確認に用いられる試薬である。
- ：塩化鉄 (Ⅲ) は、フェノール性水酸基の確認に用いられる試薬である。
- ×：亜硝酸ナトリウムは、アミノ基の確認に用いられる試薬である。
- ×：過マンガン酸カリウムは、アルケンの確認に用いられる試薬である。過マンガン酸カリウムは赤紫色の試薬であり、アルケンと反応するとその赤紫色が退色するため確認することができる。同様に褐色の臭素もアルケンの確認に用いることができる。

問 12 解答：2

- ×：芳香族第 1 級アミンは亜硝酸ナトリウムと反応後、津田試薬を加えることで呈色するため確認することができる。
- ：脂肪族第 1 級アミンは亜硝酸ナトリウムと反応することで、窒素ガスを生成し反応容器内が泡立つ。
- ×：脂肪族第 2 級アミンに亜硝酸ナトリウムを加えると、*N*-ニトロソ化がおこる。
- ×：脂肪族第 3 級アミンに亜硝酸ナトリウムを加えても、反応は進行しない。
- ×：芳香族第 3 級アミンに亜硝酸ナトリウムを加えると、*C*-ニトロソ化がおこる。

【MEMO】