

実験問題の注意事項：

国によってやり方が大きく異なるため、実験で扱う薬品類や廃液などの取り扱い、処分方法については、実験の準備問題には含まれていない。

生徒たちは、滴定、ろ過、再結晶、蒸留といった基本的な実験操作は当然できるもの、という前提に立って実験問題は作られている。

この準備問題冊子の最初で述べたように、安全に留意することはきわめて重要である。

キールで開催される第36回国際化学オリンピックの実験では、以下の規則に従わなくてはならない。

- ・ 生徒は、各自で実験衣を持ってくること。
- ・ 生徒が実験室に入るときは、非常口、安全シャワー、消火用の布、洗眼の場所を各自で確認しておくこと。
- ・ 実験室では、実験衣、安全メガネ、足が中におさまる靴をいつも身に付けていること。長い髪は結んでおくこと。
- ・ コートやカバンの実験室への持ち込みは禁止。これらはクロークルームに預ける。
- ・ 実験室での飲食、喫煙、そして化学物質の味見は厳禁。
- ・ 口でピペットを吸わないこと。
- ・ 何らかの危険性のある物質の容器には、国際標準で定められた表示のラベルが貼ってある。各生徒は、そのような表示の有無に留意し、また、予めその意味を知っておくこと。
- ・ 化学物質を流しに捨ててはならない。化学オリンピック運営委員会の指示どおりに廃棄すること。
- ・ 安全に関することは、どんなささいなことでも、監督者に遠慮なく尋ねなさい。

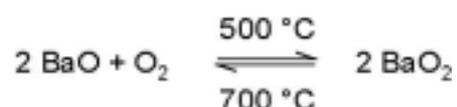
実験問題の前日に簡単な説明を行います。

以上、あれをやれとかこれをするなどが、口うるさくて申し訳ないが、「生徒の皆さんは実験をやっていい」ということは最低限保証します。実験を楽しんでくれることを希望しています。

問題35 過酸化ストロンチウム八水和物の調製と容量分析

はじめに

ペルオキシ化合物は、多くの分野で重要な役割を果たしている。たとえば、洗剤工業における過ホウ酸塩や過炭酸塩、種々の製品の漂白に使うペルオキシ化合物などがある。過酸化バリウムは、最もよく知られた過酸化物の一つである。酸化バリウムを酸素で酸化することで、過酸化バリウムが可逆的に得られる。しかし、BaO₂の過酸化物の含有量は、いつも、計算される値より低い。



この反応は可逆的なので、過酸化バリウムは酸素を貯蔵する手段であり、数年前には、この化合物が酸素ガスの唯一の発生源だった。

そのような化合物の過酸化物の含有量は、過剰の酸との反応で生じた過酸化水素を過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定して決定することができる。この定量法は、過酸化物が重要である全ての分野で広く使われている。

この実験には、過酸化ストロンチウムの調製、錯滴定（キレート滴定）によるストロンチウム含有量の決定、そしてマンガン分析で過酸化物含有量を決定することが含まれている。

薬品リスト

試薬	濃度	R phrases	S phrases
アンモニア水	w(NH ₃) = 25 %	34-50	26-36/37/39-45-61
EDTA 二ナトリウム塩	c(Na ₂ EDTA) = 0.1 mol L ⁻¹		
エタノール	w(C ₂ H ₅ OH) = 96 %	11	7-16
過酸化水素水	w(H ₂ O ₂) = 3%	34	3-26-36/37/39-45
メチルレッド	固体		
ナフトールグリーンB	固体		
過塩素酸	w(HClO ₄) = 10%	10-35	23.2-26-36/37/39-45
フタレインパープル	固体		
過マンガン酸カリウム	c(KMnO ₄) = 0.1 mol L ⁻¹		
塩化ストロンチウム六水和物	固体		

手順1：過酸化ストロンチウムの調製

塩化ストロンチウム六水和物5.0 gを約2.5 mLの蒸留水に溶かし、過酸化水素水（濃度3 wt%）25 mLを加える。この混合溶液に、蒸留水50 mLにアンモニア水（濃度25 wt%）3.5 mLを溶かした溶液を加えて放置すると、過酸化ストロンチウム八水和物ができてくる。沈殿物をろ過して集め、約150 °Cで乾燥する。この操作で、八水和物はほぼ完全に無水物に変化する。生成物中には、ごく少量の水が残っており、また、SrO₂中の過酸化物含量は計算値よりすこし少ない。もっと温度を上げると、過酸化ストロンチウムはすぐに分解する。（参考）過酸化カルシウムも同じ方法で調製できる。

生成物の収量をg単位で記録せよ。

手順2：マンガン法による過酸化物含有量の決定

手順1で調製した生成物約100 mg（正確な質量を記録しておくこと）を300 mLの三角フラスコに移し、内容物を過塩素酸5 mLに溶かす。溶液の体積が約100 mLになるまで水を加える。過酸化物の濃度は、溶液がわずかにピンク色を呈するまで、過マンガン酸カリウム溶液（モル濃度0.02 mol L⁻¹）で滴定することで決定される。反応速度が遅いので、最初のうちは滴定をゆっくり行うこと。マンガン(II)化合物を少量加えると、反応を速めることができる。

滴定で使用した過マンガン酸カリウム溶液の体積をmL単位で記録せよ。

手順3：錯滴定によるストロンチウム含有量の決定

手順1で調製した生成物約100 mg（正確な質量を記録しておくこと）を300 mLの三角フラスコに移し、内容物を過塩素酸5 mLに溶かす。溶液に水を加えて50 mLの体積とし、アンモニア水15 mL、エタノール60 mL、フタレインパープル指示薬2 mLを加える。得られた濃紫色溶液を、EDTA二ナトリウム溶液（モル濃度0.1 mol L⁻¹）で溶液が強い緑色になるまで滴定する。

Na₂EDTA溶液の体積をmL単位で記録せよ。

フタレインパープル指示薬の調製

フタレインパープル100 mg，メチルレッド5 mg，そしてナフトールグリーンB 50 mgをアンモニア水2 mLに溶かす。溶液に水を加えて100 mLの体積まで増やす。この指示薬は一週間は安定である。

35.1 塩化ストロンチウム六水和物の理論的収量に基づいて、生成物の収率(%)を計算せよ。

35.2 マンガン分析で、過酸化水素の含有量をパーセントで計算せよ。そして、SrO₂の量から計算される理論値と比較せよ。

35.3 マンガン分析の結果から、過酸化ストロンチウムの含有量をパーセントで計算せよ。

よ。

- 35.4 錯滴定決定法で過酸化ストロンチウムの含有量をパーセントで計算せよ。
- 35.5 $SrCl_2$, H_2O_2 , NH_3 から SrO_2 ができる反応を化学反応式で記せ。
- 35.6 酸性溶液中での、過マンガン酸イオンと過酸化水素の反応を化学反応式で記せ。
- 35.7 マンガン(II)塩を混合溶液に加えると、なぜマンガン分析の反応が速くなるのか？

生成物の収量をg単位で記録せよ。

手順2：ヨウ素滴定による単離したヨウ素酸カリウムの純度の決定

25 mLピュレットを使用する場合は、手順1で調製した生成物約60 mg（正確な質量を記録しておくこと）を約100 mLの蒸留水に溶かす。溶液にヨウ化カリウム1 gを加え、そして希塩酸でわずかに酸性にする。溶液を、無色になるまでチオ硫酸ナトリウム(0.1 mol L^{-1})で滴定する。終点の直前、指示薬としてデンプン溶液2 - 3 mLを加える。

チオ硫酸ナトリウム溶液の体積をmL単位で記録すること。

デンプン溶液の調製：

約2 gのデンプンを3 mLの蒸留水に懸濁させ、その液を激しく振り混ぜる。混合物を沸騰水300 mLに加え、約2分加熱する。溶けなかったデンプンは、デカンテーション（上澄み液を静かに別の容器に移すこと）で除く。デンプン溶液は、必要なときに調製すべきであるが、少量のヨウ化水銀(II)溶液を加えると長持ちする。

36.1 生成物の収率(%)を計算せよ。

36.2 生成物の純度をパーセントで計算せよ。

36.3 酸性溶液中でのヨウ素酸塩とヨウ化物イオンの反応を、化学反応式で表せ。

36.4 36.3の酸化還元反応は、何という名前か？

36.5 アルカリ溶液では、なぜヨウ素滴定すべきでないのか？

36.6 フッ素からヨウ素となるにつれて、酸化力はどのようになるか？そうなる理由を説明せよ。

36.7 次のイオンは、ヨウ素滴定を用いてどのように濃度を決定できるか？各々の場合について、適切な化学反応式を記せ。

- a) 鉄(III)イオン
- b) 銅(II)イオン
- c) 硫化物イオン