



第 48 回国際化学
オリンピック

実験問題 第 I 部

2016 年 7 月 26 日
ジョージア, トビリシ

注意事項

- 実験開始 (START) の合図の前に始めてはいけない。実験課題は 2 部に分かれている。第 I 部 (実験課題 1) の時間は 100 分である。第 I 部が終了したら 30 分間実験室を離れるように指示が出る。
- 実験課題第 I 部 (実験課題 1) の問題冊子は 5 ページ、解答用紙は 3 ページである。
- 準備問題に記載の安全規則に従うこと。違反した場合警告があり、2 回警告されると失格となる。
- 実験室では白衣と安全眼鏡を着用のこと。必要に応じて、自分の手に合ったサイズの安全手袋を実験室アシスタントから受け取ること。
- ペン、油性マーカーと電卓は提供されたもののみを使用できる。油性マーカーはガラス製またはプラスチック製の実験器具用であるので、紙には用いないこと。
- 解答用紙の全ページに各自の番号が書かれていることを確認すること。
- 解答は全て解答用紙の所定の枠内に記載すること。それ以外の箇所の記述は採点対象外である。メモ用紙が必要な場合には、問題用紙の裏面を用いよ。
- 実験室の流しは用いてはいけない。十分な数の実験器具を支給しているので、再利用が必要なものは少ない。再利用の際は、適切な溶媒で注意深く洗浄し、洗液は所定の廃液容器に入れること。必要に応じてブラシを用いよ。蒸留水と紙タオルは減点なしに補充できる。
- 廃液は LIQUID WASTE と書かれた容器に入れること。固形廃棄物 (紙タオルやプラスチックなど) は、廃液容器ではなく、実験室のゴミ箱に捨てること。
- 試薬や実験器具の補充・交換は減点対象である。補充・交換の度に実験課題の得点 (全 40 点) から 1 点減点される。ただし、全実験課題を通して最初の補充・交換は減点対象とはしない。
- 安全上の質問があるとき、休憩室で休みたいとき、水分補給をしたいときには、手を挙げて実験室アシスタントに申し出ること。
- 第一部終了時には、解答用紙は配布された封筒に入れて実験台の上に置いておくこと。封筒には封をしてはならない。これ以降は解答用紙に手を触れることはできない。
- STOP の合図があったときは、即座に実験・解答を終了せよ。終了が遅れた場合には失格となることもある。実験室アシスタントの許可が出るまでは実験台を離れてはいけない。問題冊子は持ち帰ってもよい。
- 実験室アシスタントに申し出れば、英語版の問題冊子を確認のためだけに見ることができる。
- 化学反応式は反応前後で原子数と電荷が保存されたものとして書くこと。

実験器具

実験器具名	数量
全実験課題共通, 共通実験台の上	
各種サイズの安全手袋, 自分の手に合ったサイズのものを選択すること	-
全実験課題共通の一般的な器具, 各自の実験台の上	
試験管立て (Test tube rack) (60 本用)	1
紙タオル (Paper tissue) (追加を要求できる)	5
油性マーカー (Permanent marker)	1
ガラス棒 (Glass stirring rod), 20 cm	1
プラスチック製の漏斗 (Polypropylene funnel), 直径(diameter) 3.5 cm	1
軟質プラスチック製コップ (Soft plastic cup)	3
硬質プラスチック製コップ (Strong plastic cup)	1
全実験課題共通, 各自の軟質プラスチック製コップの中	
プラスチック製試験管用のふた (Caps for polystyrene test tubes)	22
実験課題 1, 各自の実験台の上	
遠沈管立て (Rack for centrifuge tubes) (21 本用)	1
蓋付きの廃液入れ (Container with a screw cap for waste), 1 dm ³ , “Liquid Waste, Test 1” とラベル付き	1
濾紙 (Paper filters), 封のできる袋(zip-bag)入り	5
実験課題 1, 各自の硬質プラスチック製コップの中	
軟質プラスチック製スポイト(パスツールピペット Pasteur pipettes)	20
実験課題 1, 各自の試験管立ての中	
プラスチック製試験管 (Polystyrene test tubes), 10 cm ³	35

試薬

試薬名	状態	濃度	容量	容器	ラベル
全実験課題共通, 各自の実験台の上					
蒸留水	液体	-	1 dm ³	1 dm ³ の洗浄瓶	H ₂ O dist.
実験課題 1, 各自の実験台の上					
ヘキサン	液体	-	25 cm ³	50 cm ³ のネジ蓋 (screw cap)付きガラス瓶(Glass bottle)	Hexane
水酸化ナトリウム	水溶液	1 M	80 cm ³	125 cm ³ のネジ蓋 (screw cap)付き褐色プラスチック容器 (Amber plastic bottle)	NaOH
硝酸*	水溶液	2 M	150 cm ³	250 cm ³ のガラス製滴下瓶(Glass bottle with dropper cap)	HNO ₃
実験課題 1, 各自の遠沈管立ての中					
未知試料 5種類	水溶液	-	45 cm ³	50 cm ³ の遠沈管 (Centrifuge tube)	unknown #1 ~#5
硝酸銀	水溶液	0.1 M	25 cm ³	50 cm ³ の遠沈管 (Centrifuge tube)	AgNO ₃
硫酸アルミニウム	水溶液	0.3 M	25 cm ³	50 cm ³ の遠沈管 (Centrifuge tube)	Al ₂ (SO ₄) ₃
硝酸バリウム	水溶液	0.25 M	25 cm ³	50 cm ³ の遠沈管 (Centrifuge tube)	Ba(NO ₃) ₂
硝酸鉄(III)	硝酸 (HNO ₃)酸性水溶液	0.2 M	25 cm ³	50 cm ³ の遠沈管 (Centrifuge tube)	Fe(NO ₃) ₃
ヨウ化カリウム	水溶液	0.1 M	25 cm ³	50 cm ³ の遠沈管 (Centrifuge tube)	KI
ヨウ素酸カリウム	水溶液	0.1 M	25 cm ³	50 cm ³ の遠沈管 (Centrifuge tube)	KIO ₃
塩化マグネシウム	水溶液	0.2 M	25 cm ³	50 cm ³ の遠沈管 (Centrifuge tube)	MgCl ₂
炭酸ナトリウム	水溶液	0.2 M	25 cm ³	50 cm ³ の遠沈管 (Centrifuge tube)	Na ₂ CO ₃
亜硫酸ナトリウム	水溶液	0.2 M	25 cm ³	50 cm ³ の遠沈管 (Centrifuge tube)	Na ₂ SO ₃
アンモニア水*	水溶液	1 M	25 cm ³	50 cm ³ の遠沈管 (Centrifuge tube)	NH ₃ (aq)

* 硝酸とアンモニア水は、以降の実験課題でも用いる。

実験課題 1

「unknown #1～#5」のラベルが付いた5つの容器には、それぞれ異なる未知試料が入っている。それぞれの未知試料溶液は、以下の10種の化合物のうち2種が溶解した水溶液である。（どの化合物も一度だけ必ず用いられている。）

AgNO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, KI , KIO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , MgCl_2 , NH_3

硝酸，水酸化ナトリウム水溶液，ヘキサン，および上記10種の化合物単独の水溶液も与えられている。

空の試験管および与えられた液体試料（未知試料溶液も含む）は全て、未知試料の同定に用いてよい。漏斗と濾紙を用いた分離をしてもよい。

未知試料#1～#5中の化合物を同定せよ。解答は、それぞれの化合物がどの未知試料に含まれるか、その番号で答えよ。同定操作の過程で、未知試料中のそれぞれの化合物の化学反応によって生じた変化や、その生成物がさらに化学反応する場合にはそれによって生じた変化の観察結果を二つ示せ。解答用紙中の選択肢A～Kの中から当てはまる観察結果すべてを選び、アルファベットの記号を記入すること。また、それぞれの観察結果を適切に説明するイオン反応式を記せ（反応式は、反応の前後で原子数と電荷が保存されるものでなければならない）。少なくともそれらの反応の一つは、その化合物がどの未知試料に含まれているかを明確に同定できる特異的なものでなくてはならない。

注：実験終了（STOP）の合図の後、未知試料入りの遠沈管は全て、各自の番号のラベルが付いた青いキャップで閉じ、遠沈管立てに残しておくこと。



第 48 回国際化学
オリンピック

実験問題 第 II 部

2016 年 7 月 26 日
ジョージア, トビリシ

注意事項

- 実験開始前に問題を読む時間が15分与えられる。開始(START)の合図後、問題を読み始めなさい。ただし実験を始めてはいけない。
- 準備問題に記載の安全規則に従うこと。違反した場合警告があり、2回警告されると失格となる。
- 実験室では白衣と保護眼鏡を着用のこと。必要に応じて、自分の手に合ったサイズの手袋を実験室アシスタントから受け取ること。
- ペン、油性マーカーと計算機は提供されたのみを使用できる。油性マーカーはガラス製またはプラスチック製の実験器具用であるので、紙には用いないこと。
- 解答用紙の全ページに各自の番号が書かれていることを確認すること。
- 解答は全て解答用紙の所定の枠内に記載すること。それ以外の箇所の記述は採点対象外である。メモ用紙が必要な場合は、問題用紙の裏面を用いよ。
- 実験室の流しは用いてはいけない。十分な数の実験器具を支給しているので、再利用が必要なものは少ない。再利用の際は、適切な溶媒で注意深く洗浄し、洗液は所定の廃液容器に入れること。必要に応じてブラシを用いよ。蒸留水と紙タオルは減点なしに補充できる。
- 廃液は LIQUID WASTE と書かれた容器に入れること。固形廃棄物（紙タオルやプラスチックなど）は、廃液容器ではなく、実験室のゴミ箱に捨てること。
- 試薬や実験器具の補充・交換は減点対象である。補充・交換の度に実験課題の得点（全40点）から1点ずつ減点される。ただし、全実験課題を通して最初の補充・交換は減点対象としない。
- 安全上の質問があるとき、休憩室で休みたいとき、水分補給したいときには手を挙げて実験室アシスタントに申し出ること。
- 実験を終了したら、解答用紙は配布された封筒に入れて実験台の上に置いておくこと。封筒には封をしてはいけない。
- 実験終了(STOP)の合図があったときは、即座に実験・解答を終了せよ。終了が遅れた場合には失格となることもある。実験室アシスタントの許可が出るまでは実験台を離れてはいけない。問題冊子は持ち帰ってもよい。
- 実験室アシスタントに申し出れば、英語版の問題冊子を確認のためだけに見ることができる。

第 II 部に関する注意事項

- 第 II 部 (実験課題 2 および 3) の実験時間は、200 分である。
- 第 II 部は実験課題 2 から始めよ。実験課題 3 を始めるところまで進んだら、実験室アシスタントに申し出て、実験課題 3 のための試薬と実験器具を受け取れ。この時点で、実験課題 2 の試薬は撤去される。
- 実験課題第 II 部 (実験課題 2 および 3) は 13 ページからなり、解答用紙は 7 ページある。
- アルコールランプを点けてほしいときは、実験室アシスタントに申し出よ。加熱にはガラス製試験管のみを用いること (プラスチック製試験管を熱してはいけない)。アルコールランプの使用終了時にはキャップをして消火せよ。

実験器具

実験器具名	数量
全実験課題共通の一般的な器具, 各自の実験台の上	
試験管立て(Test tube rack) (60 本用)	1
紙タオル(Paper tissue) (追加を要求できる)	5
油性マーカー(Permanent marker)	1
ガラス棒, 20 cm(Glass stirring rod)	1
プラスチック製の漏斗(直径 3.5cm)(Polypropylene funnel)	1
軟質プラスチック製コップ(Soft plastic cups)	3
硬質プラスチックのコップ(Strong plastic cup)	1
プラスチック製試験管用のふた(Caps for polystyrene test tubes)	22
実験課題 2,3, 各自の実験台の上	
蓋付きの廃液入れ (Container with a screw cap for waste), 3 dm ³ , “Liquid Waste, Tests 2&3”とラベル付き	1
実験課題 2, 各自の実験台上	
“Task 2”とラベルされた容器(Storage box labeled “Task 2”)	1
スタンド(Laboratory stand)と 2 本のビュレットが固定できるクランプ(clamp)	1
ビュレット(Burette), 25.00 cm ³	2
メスピペット(Graduated pipette), 10.0 cm ³	1
メスピペット(Graduated pipette), 1.00 cm ³	1
ホールピペット(Bulb (Mohr) pipette), 10.00 cm ³	1
三角フラスコ(Erlenmeyer flask), 100 cm ³	2
メスシリンダー(Graduated cylinder), 10.0 cm ³	2
ブラシ(Brush)	1
プラスチック製の漏斗(Polypropylene funnel), 直径 5.5 cm	1
実験課題 2 “Task 2”とラベルされた容器の中	
プラスチック製試験管(Polystyrene test tubes), 10 cm ³	8
安全ピペッター(Pipette filler)	1
指示薬に用いる軟質プラスチック製スポイト(パスツールピペット, Pasteur pipettes)	2
実験課題 3, 実験室アシスタントから受け取るもの	
“Task 3”とラベルされた容器(Storage box labeled “Task 3”)	1
実験課題 3, “Task 3”とラベルされた容器の中	
プラスチック製試験管(Polystyrene test tubes), 10 cm ³	20
アルコールランプ(Alcohol lamp)	1
木製試験管ばさみ(Test tube holders, wooden)	1
ガラス製試験管(Glass test tubes)	10
軟質プラスチック製スポイト(パスツールピペット, Pasteur pipettes)	10

硬質プラスチック製コップ(Strong plastic cup)	1
----------------------------------	---

元素の周期表（相対原子質量付き）

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

試薬

試薬名	状態	濃度	容量	容器	ラベル
実験課題 2, 各自の実験台の上					
硝酸	水溶液	2 M	-*	ガラス製滴下瓶 (Glass bottle with dropper cap), 250 cm ³	HNO ₃
実験課題 2, “Task 2”とラベルされた容器の中					
水の試料	水溶液	実験により決定する	100 cm ³	ネジ蓋 (screw cap) 付きガラス瓶 (Glass bottle), 100 cm ³	Water sample
フッ化ナトリウム	水溶液	F濃度が 9 mg/dm ³	50 cm ³	ネジ蓋 (screw cap) 付きガラス瓶 (Glass bottle), 50 cm ³	F, 9 mg/dm ³
ジルコニルアリザリン指示薬	酸性水溶液	0.055% ZrOCl ₂ , 0.028% アリザリンレッド S	10 cm ³	ネジ蓋 (screw cap) 付きガラス瓶 (Glass bottle), 25 cm ³	Zirconyl Alizarin
塩化ナトリウム	水溶液	0.0500 M	50 cm ³	ネジ蓋 (screw cap) 付きガラス瓶 (Glass bottle), 50 cm ³	NaCl, 0.0500 M
硫酸アンモニウム鉄(III) 12水和物	酸性水溶液	20 g/dm ³	10 cm ³	滴下瓶 (Dropper), 15 cm ³	Fe ³⁺ ind.
硝酸銀	水溶液	実験により決定する	200 cm ³	褐色ガラス瓶 (Amber glass bottle), 250 cm ³	AgNO ₃
チオシアン酸アンモニウム	水溶液	正確な濃度はラベルに記載	100 cm ³	ネジ蓋 (screw cap) 付きガラス瓶 (Glass bottle), 100 cm ³	NH ₄ SCN. X.XXXX M

クロム酸 カリウム	水溶液	10%	5 cm ³	滴下瓶 (Dropper), 15 cm ³	K ₂ CrO ₄
実験課題 3, 各自の実験台の上					
エタノール	液体	95 %	150 cm ³	ガラス製滴下 瓶 (Glass bottle with dropper cap), 250 cm ³	C ₂ H ₅ OH
実験課題 3, “Task 3”とラベルされた容器の中					
有機未知試料 1-8	液体	-	0.5 cm ³	シリンジ (Syringes), 2 cm ³	1 ~ 8
過マンガン酸 カリウム	水溶液	0.13 %	5 cm ³	褐色ガラス瓶 (Amber glass bottle), 50 cm ³	KMnO ₄
硝酸アンモニ ウムセリウム (IV)	2.0 M HNO ₃ 水溶液	28.6 %	5 cm ³	プラスチック 容器(HDPE bottle), 30 cm ³	Ce(IV)
アセトニトリル	液体	-	45 cm ³	ガラス瓶 (Glass bottle), 50 cm ³	CH ₃ CN
2,4-ジニトロフ ェニルヒドラ ジン試薬	含水エタノ ール中 硫酸溶液	3 %	20 cm ³	プラスチック 容器(HDPE bottle), 30 cm ³	DNPH
塩化鉄(III)	0.5 M HCl 水溶液	2.5 %	1 cm ³	プラスチック 容器(HDPE bottle), 30 cm ³	FeCl ₃
ヒドロキシル アミン塩酸塩	エタノール 溶液	0.5 M	10 cm ³	プラスチック 容器(HDPE bottle), 30 cm ³	NH ₂ OH× HCl
水酸化 ナトリウム	水溶液	6 M	5 cm ³	プラスチック 容器(HDPE bottle), 30 cm ³	NaOH
塩酸	水溶液	1 M	25 cm ³	プラスチック 容器(HDPE bottle), 30 cm ³	HCl

*実験課題 1 で使用後の残量

実験課題 2

ミネラルウォーター中のフッ化物イオンと塩化物イオンの定量

ジョージアは上質のミネラルウォーターで世界的に有名で、いろいろな病気の療養に使われている。製造業者はそれらの水のイオン組成を注意深く調整しないとけない。そのなかでも、フッ化物イオンと塩化物イオンは最も重要なイオンである。

目視による比色法でのフッ化物イオンの定量

ジルコニウム(IV)–アリザリンレッド S 錯体は強く着色している。この錯体がフッ化物イオンと反応して、より安定な無色の錯体に変化し、溶液の色が薄くなることに基いて、フッ化物イオンを定量する。試薬を加えてからこの反応が平衡に達するまで約 20 分かかる。フッ化物イオンの濃度は、試料溶液の色と較正用の溶液の色とを目視で比較することにより決定される。

「水の試料」 9.0 cm^3 をメスピペットを使って採取し、「X」とラベルされたプラスチック試験管に入れよ。

濃度 9.0 mg/dm^3 のフッ化物イオン標準溶液が用意されている。この溶液を用いて次のフッ化物イオン濃度をもつ 7 種の較正溶液をそれぞれ 9.0 cm^3 調製するときに必要な標準溶液の量を計算せよ。

0.0 1.0 2.0 3.5 5.0 6.5 8.0 mg/dm^3

2.1.1. 較正溶液調製に用いるフッ化物イオン溶液の体積を書け。

1.0 cm^3 と 10.0 cm^3 のメスピペットを使って、計算した量のフッ化物イオン標準溶液を較正溶液用のプラスチック試験管に入れよ。次いで、ジルコニウム–アリザリン指示薬を 1.0 cm^3 ずつそれぞれの試験管に加えよ。さらに、試験管の内の溶液の体積が 10.0 cm^3 になるように標線（右図の矢印を付けたところ）まで蒸留水を加えよ。試験管内の溶液をよく混合せよ。試験管立てに少なくとも 20 分間静置せよ。



2.1.2. 上と横の両方から見て、試料溶液の色と較正用の溶液の色とを比較せよ。試料溶液の色に最も近い色を示す較正用溶液の濃度を選べ。

注意：実験がすべて終わった後に、実験室アシスタントが試験管立てに入れた試験管の写真を撮るので、溶液をそのまま残しておくこと。

モール法 (Mohr method) による硝酸銀の標定

ホールピペットを用いて、濃度 0.0500 mol/dm^3 の NaCl 標準溶液 10.0 cm^3 を三角フラスコに取れ。そこに、蒸留水約 20 cm^3 を加え、さらに 10% の K_2CrO_4 水溶液を 10 滴加えよ。

ビュレットに硝酸銀水溶液を入れよ。三角フラスコ内の水溶液を硝酸銀水溶液で滴定せよ。このとき、生成した沈殿を含む溶液を激しくかき混ぜながら滴定操作を行え。終点が近くなったら、激しくかき混ぜながらゆっくり少しずつ滴下せよ。滴下したときに沈殿が変色して薄く見えてくる色が、元の懸濁液のきれいな黄色に戻らなければ滴定は終了である。この最後のビュレットの読みを記録せよ。これらの滴定操作を必要なだけ繰り返せ。

2.2.1. 滴定に要した硝酸銀水溶液の体積を解答用紙に書け。

2.2.2. 次の二つの反応に対する化学反応式を書け。

AgNO_3 による NaCl の滴定

滴定終点を示す反応

2.2.3. 測定結果から AgNO_3 溶液の濃度を計算せよ (算出過程も書け)。

2.2.4. モール法の滴定には中性の溶液条件が必要である。低 pH のときと高 pH のときに起こる妨害反応を、それぞれ化学反応式で示せ。

フォルハルト法 (Volhard method) による塩化物イオンの定量

ホールピペットを蒸留水で洗浄せよ。三角フラスコは、まず少量のアンモニア水 (実験課題 1 で使った残り) で洗って銀塩の沈殿を除き、ついで蒸留水で洗浄せよ。(実験課題 1 でアンモニア水を使いきったときには、追加の溶液をもらえる。減点はされない。実験室アシスタントに申し出よ。)

ホールピペットで「水の試料」 10.0 cm^3 を三角フラスコに取れ。そこに 2 mol/dm^3 の硝酸 5 cm^3 をメスシリンダーで加えよ。次に、ビュレットから硝酸銀水溶液を 20.00 cm^3 加え、生成した懸濁液をよく混合せよ。その後、指示薬 (Fe^{3+} 溶液) をプラスチック製スポイトを使って約 2 cm^3 加えよ。

もう一つのビュレットに、チオシアン酸アンモニウム標準水溶液（正確な濃度はラベルに書いてある）を入れよ。この溶液を用いて、懸濁液を激しくかき混ぜながら滴定せよ。終点では、1滴加えたときに見えてくる薄い褐色が、強くかき混ぜた後にもそのまま残る。この最後のビュレットの読みを記録せよ。これらの滴定操作を必要なだけ繰り返せ。

注意 AgCl の沈殿の Cl^- イオンは溶液中の SCN^- と徐々に交換する。そのため、滴定操作をゆっくりしすぎるか、途中で休憩すると、褐色は時間とともに消えてゆき、チオシアン酸アンモニウムを余計に消費する。終点に近づいたら、フラスコを振り続けながら、滴定剤をゆっくりした一定の速度で加え、懸濁液が白いままになるようにする。 薄い褐色の発現が終点に達したことを示す。

2.3.1. 滴定に要したチオシアン酸アンモニウム水溶液の体積を解答用紙に書け。

2.3.2. 次の二つの反応に対する化学反応式を書け。

NH_4SCN による逆滴定

滴定終点を示す反応

2.3.3. 測定結果からミネラルウォーター試料の塩化物イオン濃度（単位 mg/dm^3 ）を計算せよ（算出過程も示せ）。

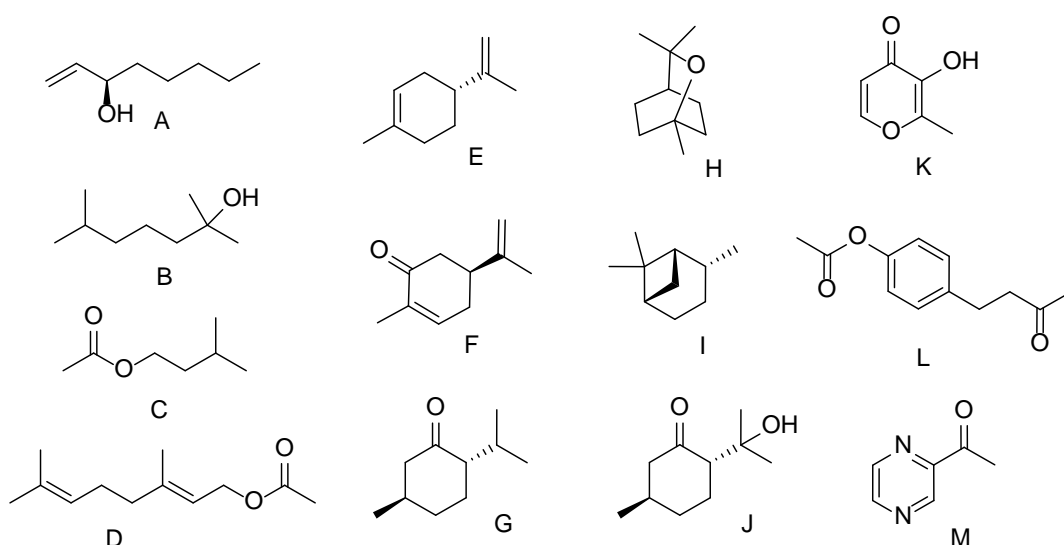
2.3.4. Br^- , I^- , および F^- が塩化物イオンに加えて試料溶液中に存在するとき、どのイオンが フォルハルト滴定の結果に影響するか。適切なものをすべて選べ。

2.3.5. ほかのハロゲン化物イオンの存在下で Cl^- を定量するときには、試料にヨウ素酸カリウムと硫酸を少し加え、溶液を煮沸する。その後、試料を亜リン酸 H_3PO_3 と混合し煮沸することで、過剰のヨウ素酸イオンをヨウ素に還元する。この操作で取り除かれる妨害イオンは何か。適切なものをすべて選べ。また、その（それらの）イオンとヨウ素酸イオンとの反応の化学反応式を書け。

実験課題 3

香料の同定

ジョージアには名物料理がたくさんあり，訪れた人々は誰しもその美味しさに感激する。肉や魚，新鮮な野菜と熟した果物，自家製のジャム...美食家を満足させるために他に必要なものは何か？それはもちろん，特別な香料だ！



香料として利用されている有機化合物のうち8つが，**1**～**8**とラベルされた未知試料として与えられている。全ての試料は純粋である。未知試料の構造式は図で示された**A**～**M**のいずれかである。

与えられた未知試料は全てエーテルに容易に溶解するが，薄い水酸化ナトリウム水溶液にも塩酸にも溶解しない。**No. 6**の試料を除く未知試料は全て水には不溶であり，**No. 6**の試料のみ水に少し溶解する ($3.5 \text{ g} / \text{dm}^3$)。

- 3.1.** 試料**1**～**8**を同定するために，以下の4つの検出試験を行え。観察された結果を，解答用紙に与えられている**I**～**X**のローマ数字を用いて示せ。該当する観察結果が複数ある場合は，それらを全て記入せよ。変化が観察されない場合も，対応するローマ数字を選び記入せよ。観察結果と手順の中に示された判断基準をもとに，検出試験が陽性か陰性かを+または-の記号を用いて示せ。

-
- 3.2. 実験結果とこれまでに与えられた情報に基づいて、未知試料を同定せよ。所定の欄に **A~M** の 記号を示せ。

検出試験の手順

KMnO₄による試験 (バイヤー(Baeyer)試験)

約 1 cm³の 95% エタノールをプラスチック製試験管に入れて、1 滴の未知試料を加えよ。そこに 1 滴の KMnO₄ 溶液を加えて、試験管を振り混ぜよ。この試験において陽性とは、試薬を混合したときに速やかに紫色が消失した場合を指す。

3.3. A~M の中からバイヤー試験が陽性となるものを一つ選び、バイヤー試験で起こる反応について反応式を書け。

Ce(IV)による試験

Ce(IV)とラベルされた試薬を 2 滴ガラス製試験管に入れ、アセトニトリル (CH₃CN) 2 滴を加えてから、未知試料を 2 滴加えて混合物を振り混ぜよ (この順番は重要である!)。この試験において陽性とは、混合物の色が黄色から赤橙色へと速やかに変化した場合を指す。

注 1. この操作には必ずガラス製試験管を用いよ。ガラス製試験管を洗う必要があるときは、適切な溶媒をよく考えた上で選択せよ。臭いを避けるためには、緑色のふたを使用せよ。

注 2. 観察結果が適切に判別できるように、ブランク試験 (試料を加えない) および参照試験 (試料としてエタノールを加える) の結果と比較することを勧める。

注 3. Ce(IV)イオンはまず、アルコールと明るい色の錯体を形成する。1 級または 2 級アルコールから生じた錯体はさらなる反応を起こし、色が消失する (色の消失は 15 秒から 1 時間の間のどこかで起きる)。

2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (2,4-DNPH, 2,4-D とも言われる) による試験

約 1 cm³の 95% エタノールをプラスチック製試験管に入れて、未知試料を 1 滴加えよ。そこに DNPH とラベルされた試薬を 1 滴加え、試験管を振り混ぜて 1,2 分放置せよ。この試験において陽性とは、黄色から赤橙色の沈殿が生じた場合を指す。

3.4. A~M の中から 2,4-DNPH による試験が陽性となるものを一つ選び、2,4-DNPH による試験で起こる反応について反応式を書け。

ヒドロキサム酸鉄(III)による試験

実験室アシスタントに依頼してアルコールランプを点火せよ。約 1 cm^3 の 0.5 mol/dm^3 ヒドロキシルアミン塩酸塩溶液と、 6 mol/dm^3 水酸化ナトリウム水溶液 5 滴をガラス製試験管に入れよ。未知試料を 1 滴加えて、沸騰するまでアルコールランプで加熱せよ。この時、溶液が吹きこぼれないようゆるやかに試験管を振りながら加熱せよ。試験管を放冷したのちに 2 cm^3 の 1 mol/dm^3 塩酸を加えよ。ここに 2.5% 塩化鉄(III)溶液を 1 滴加えよ。この試験において陽性とは、深い赤色が生じた場合を指す。アルコールランプは使い終わったらふたをしておくこと。

注 1. この試験では必ずガラス製試験管を用い、加熱の際には試験管ばさみを用いよ。ガラス製試験管を洗う必要があるときは、適切な溶媒をよく考えた上で選択せよ。加熱が終わり試験管が室温まで冷えたら、臭いを避けるために緑色のふたを使用せよ。加熱中や試験管が熱い状態でふたを使用しないこと。

注 2. 鉄(III)イオンは、ヒドロキサム酸 (R-CO-NH-OH) と着色した 1:1 錯体を形成する。

3.5. A~M の中からヒドロキサム酸鉄(III)による試験が陽性となるものを一つ選び、ヒドロキサム酸鉄(III)による試験で起こる反応について一連の反応式を書け。

注：試験終了の合図がなされた時に針を注射器から外していた場合は、それぞれの試料が入った注射器に対応する針を付け直し、それらをプラスチック製コップに入れよ。