

40th International
Chemistry Olympiad

Practical tasks

15 July 2008
Budapest, Hungary

一般的な注意

- この試験問題は 11 ページで解答用紙は 5 ページです。 (課題 1-2 は課題が 3 ページで解答が 4 ページ、課題 3 は課題が 2 ページで解答が 1 ページです)
- 課題 1 と 2 を 3 時間**で行ってください。その後、**小休憩**のために実験室を出てもらいます。休憩時間に実験補助者がガラス器具と試薬を交換します。その後、**課題 3 を残り 2 時間**で行ってください。
- 「START」の合図があるまで開始してはいけません。「STOP」の合図があったら、すぐ実験や解答を止めてください。3 分以内に止めない場合は、実験試験は棄権となり、点数は 0 点になります。
- 国際化学オリンピックの**安全規則**に従ってください。実験室にいるときは常に**安全メガネ**を着用し、提供された**安全ピペッター**を使用しなければなりません。有機溶媒を取り扱うときには与えられた**手袋 (glove)**を使ってください。
- 安全規則を破ると、実験監督者から**警告 (WARNING)**を 1 回だけ受けます。2 回目の警告を受けた場合退室を命じられ、すべての実験の点数は 0 点となります。
- 安全上の事柄について質問がある場合や、実験室を出る必要がある場合は、遠慮なく実験監督者に質問してください。
- 与えられたボールペンと計算機だけを使用してください。
- 全ての解答用紙に名前と受験番号**を書いてください。解答用紙をばらばらにしてはいけません。
- すべての結果は、解答用紙の該当する箇所に書いてください。それ以外の場所に書いた解答は採点されません。メモ用紙が必要な場合は、解答用紙の裏面を使いなさい。
- 実験中にガラス器具の一部は再び使います。そのガラス器具は近くの流しで注意深く洗って使いなさい。
- 課題 1 の有機溶媒と課題 3 の全ての液体を捨てるときは、ドラフト中にある**廃液容器 (waste)**というラベルが貼ってある容器を用いなさい。
- 数値で答えるときは、**有効数字**の桁数が実験誤差による桁数に合っていないなければなりません。実験技術がよかつた場合でも、計算が正しくなければ減点の対象になります。
- 試薬や実験器具の**補充や交換**をすることは想定されていません。補充や交換をする場合 (ただし、補充や交換が許されている場合は 2 回目以降) は、実験課題の 40 点から 1 点減点になります。
- 実験課題を終了したら、解答用紙を封筒内に入れてください。封筒を封じてはいけません。
- 確認のためにだけ、申し出れば試験の公式英語版を見ることができます。

実験器具**共通で使用するもの :**

ドラフトに置かれ、70°Cにあらかじめ設定されている加熱装置（穴のあいたアルミニウムブロック）

詰め替え用の蒸留水（Distilled Water）のタンク

ラテックス手袋（もしラテックスにアレルギーがあるならば、要求すればラテックスではないものに交換できる）

「Waste」とラベルが貼られた廃液を捨てるための容器。実験1（有機溶媒）と実験3（全ての液体）で使われる。

「Glass Waste」とラベルされた、割れたガラス器具と使用済キャピラリーを捨てるための容器

それぞれの実験台にあるもの :

ゴーグル

大型ドライヤー

マジックペン

鉛筆と定規

ストップウォッチ（必要なら、使い方を実験監督者に訊ねること）

ピンセット

スペチュラ

ガラス棒

陶器板

ちり紙

蒸留水の入った洗ビン

スポンジ容器に置かれたふた付きプラスチック管9本

受験者番号の書かれたジッパー付きの袋に入ったシリカゲル薄層クロマトグラフィー（TLC）用板

ポリプロピレンの円板状フィルターの入ったプラスチック注射器（100 mL）

安全ピペット

目盛り付きのプラスチック製パストールピペット14本

受験者番号が刻み込まれたシャーレ

ビュレット

スタンドとクランプ

10 mL用ホールピペット（膨らみ部分の上下に標線があるタイプ）

400 mLビーカー2つ

TLC用のろ紙が入った、時計皿を載せたビーカー

キャピラリー10本

25 mLメスシリンダー2本

200 mL三角フラスコ3つ

250 mLビーカー

100 mLビーカー2つ

ろうと

100 mL 用 メスフラスコ
スタンドにセットされた試験管 30 本*
ジッパー付きの袋に入った pH 試験紙と、pH-発色対照表*
木製試験管ばさみ*
試験管のゴム製フタ 2 つ*

* 課題 3 でのみ使う

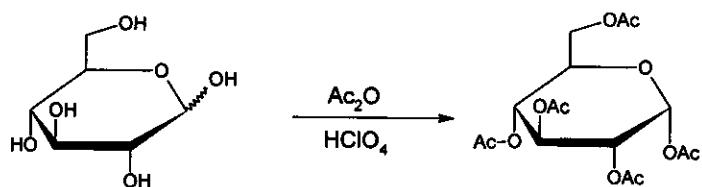
試薬リスト

4-6人で共通に使うもの :	R phrases	S phrases
0.025 mol/L フェロイン (ferroin) 溶液	52/53	
0.2 % ジフェニルアミン ($C_6H_5)_2NH$ の濃硫酸溶液	23/24/25-33- 35-50/53	26-30-36/37- 45-60-61
0.1 mol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液	32	
沸騰石 (Pumice stone)		
それぞれの実験台の上にあるもの :		
小さい試験管に入った 50 mg の無水 $ZnCl_2$ (スポンジ容器においてある。受験者番号がふってある)	22-34-50/53	36/37/39-26- 45-60-61
五酢酸 β -D-グルコピラノース 100 mg (BPAG とラベルが貼ってある)		
サンプル管に入った無水グルコース (glucose, $C_6H_{12}O_6$) 3.00 g (あらかじめ秤量してサンプル管に入れてあるもの)		
三角フラスコに入った無水酢酸 $(CH_3CO)_2O$ 12 mL	10-20/22-34	26-36/37/39- 45
サンプル管に入った無水酢酸 $(CH_3CO)_2O$ 10 mL	10-20/22-34	26-36/37/39- 45
サンプル管に入った酢酸 CH_3COOH 15 mL	10-35	23-26-45
サンプル管に入ったメタノール CH_3OH 10 mL	11-23/24/25- 39	7-16-36/37- 45
サンプル管に入った 30 % $HClO_4$ 酢酸 (CH_3COOH , acetic acid) 溶液(1 mL)	10-35	26-36/37/39- 45
「ELUENT」とラベルがしてある、酢酸イソブチル/酢酸イソアミル混合液 (1:1) 20 mL	11-66	16-23-25-33
受験者番号が貼られた小さいフラスコに入った $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ の結晶	32	22-24/25
受験者番号と濃度の書かれたラベルの貼ってある $ZnSO_4$ 溶液 (200 mL)	52/53	61
0.05136 mol/L Ce^{4+} 溶液 (80 mL)	36/38	26-36
1.0 mol/L 希硫酸 H_2SO_4 (200 mL)	35	26-30-45
課題 3 で使う未知試料溶液 (課題 3 が始まる時に渡される)	1-26/27/28- 32-35-50/53	24/25-36/39- 61

試薬取り扱い上の注意

危険性の表示			
1	乾燥時は爆発性がある。	33	蓄積性影響の危険がある。
10	引火性である。	34	火傷を引き起こす。
11	引火性が高い。	35	重度の火傷を引き起こす。
22	飲み込むと有害である。	39	非常に重大な不可逆的影響の危険がある。
32	酸と接触すると非常に有毒なガスを放出する。		
危険性の表示（複数の注意事項のあるもの）			
20/22	吸入したときおよび皮膚に接触したとき有害である。	36/38	眼および皮膚を刺激する。
23/24/25	吸入したとき、皮膚に接触したときおよび飲み込んだとき有毒である。	50/53	水棲生物に対して非常に有毒であり、水系環境に長期にわたり悪影響を及ぼす懸念がある。
26/27/28	吸入したとき、皮膚に接触したときおよび飲み込んだとき非常に有毒である。	52/53	水棲生物に対して有害、水系環境に長期にわたり悪影響を及ぼす懸念がある。
安全に取り扱うために			
7	容器を気密して保管する。	30	この製品に水を加えてはならない。
16	発火源から離して保管する —禁煙。	33	静電気に対する予防措置を講ずる。
22	粉塵を吸入してはならない。	36	適切な保護衣を着用する。
23	煙/蒸気を吸入してはならない。	45	事故が起きたときあるいは気分が悪い場合、直ちに医師の診察を受ける（できればラベルを見せる）。
25	眼に入らないようにする。	60	この物質や容器は有害廃棄物として処理する。
26	眼に入った時は、直ちに大量の水で洗い流し医師の診察を受ける。	61	環境中への放出を避ける。
安全に取り扱うために（複数の注意事項のあるもの）			
24/25	皮膚および眼との接触を避ける。	36/37/39	適切な保護衣、手袋および眼/顔面保護具を着用する。
36/37	適切な保護衣および手袋を着用する。		

課題 1 五酢酸 α -D-グルコピラノースの合成

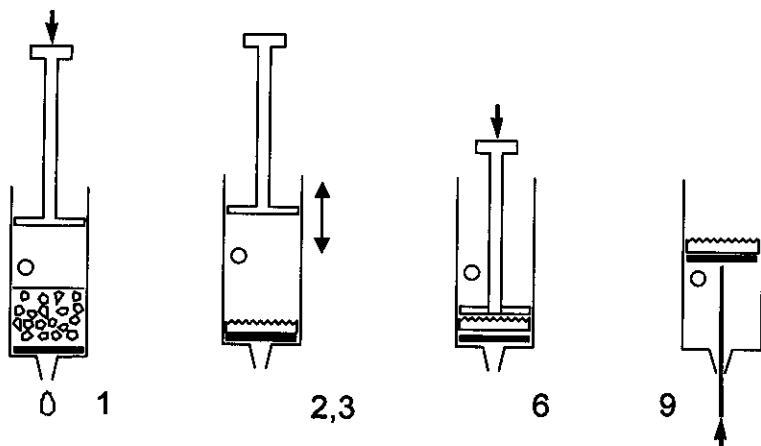


注意：酢酸と無水酢酸を取り扱う際には手袋を使いなさい。これらの試薬をこぼしたら、実験監督者に知らせなさい。

12 mL の酢酸を 12 mL の無水酢酸（三角フラスコに入っている）に加えて混合し、ここに 3.00 g のグルコースを加える（無水酢酸は過剰量が使われている）。パストールピペットを用いて 30% HClO_4 酢酸溶液を 5 滴加える。この触媒を加えると、溶液はかなり発熱するはずである。

混合物は、液が飛び散らないよう軽く覆い、時々振り混ぜながら 10 分間反応させる。次にこの反応混合物を、100 mL の水を入れたビーカーの中に注ぐ。ビーカーの壁をガラス棒でこすると結晶化が始まる。10 分ほどで結晶化が完了するはずであるのでそれまで待つ。生成物を、注射器とポリプロピレン製の多孔性の円板状フィルターを用い、10 mL の水で 2 回ろ過して洗浄する。

プラスチック注射器を使ったろ過の方法



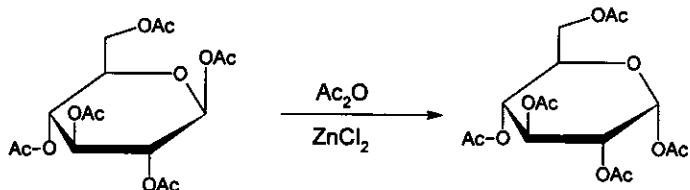
1. プラスチック注射器のピストンを引き抜く。ろ過で生成物を取り出すため、上記で得た懸濁（けんじく）液を注射筒に上から注ぎ入れる。注射筒には、横にあいている穴の下まで懸濁液を入れてよい。液を入れたらピストンを再び差し込む。
2. 穴を指でふさぎ、穴の手前までピストンを押し込む。
3. 穴をふさいでいた指をはずして空気が入るようにし、ピストンを引き戻す。この時、注射筒の底に敷いてあるフィルターを通して空気を引き入れないこと。
4. 2-3 の操作を数回繰り返し、反応液から液体の部分を排出する。
5. 1-4 の操作を、全ての固体がフィルター上に集まるまで繰り返す。
6. ピストンを、固体の集まつたフィルターに押し付け、液体を絞り出す。
7. 生成物を 10 mL の水で 2 回洗浄する。そのためには 1-4 の操作を繰り返せばよい。
8. ピストンを、フィルター上に集まっている固体に押し付け、水を絞り出す。

9. 穴を指でふさぎながらピストンを引き出し、生成物ごとフィルターを引き上げる（スパチュラの尻の部分を使って下から押すとスムーズに出る）。

- 受験者番号のついたシャーレのフタを開け、作った生成物をそこに入れなさい。シャーレは自分の実験台の上に置いておく。あとで主催者が生成物を乾燥し、重量を量り、その純度を調べる。
- 反応生成物の理論的な収量（質量）を g 単位で計算しなさい。 $M(C) = 12 \text{ g/mol}$, $M(O) = 16 \text{ g/mol}$, $M(H) = 1.0 \text{ g/mol}$ とします)

五酢酸 β -D-グルコピラノースからの五酢酸 α -D-グルコピラノースの合成

五酢酸 α -D-グルコピラノースの別の合成法は、容易に手に入る五酢酸 β -D-グルコピラノースを出発原料とする。この実験では、反応の進行の度合いを、薄層クロマトグラフィー (TLC) で追跡する。



1.5 mL の無水酢酸を 50 mg の無水 $ZnCl_2$ (試験管の中に入らかじめ量り取ってある) に加える。100 mg の純粋な五酢酸 β -D-グルコピラノース (BPAG) を加え、振り混ぜて溶かす。混合液の 3 滴をふた付きプラスチック管に取り、0.5 mL のメタノールを加えて保存する。

試験管を実験台から一番近いドラフト内の加熱装置に入れる。試験管は 70°C に保温してあるアルミニウムブロック中の穴に入れる。試験管の中身は時々かき混ぜる。反応を進めながら、2 分後、5 分後、10 分後、30 分後に、それぞれ混合液からパストールピペットを用いてサンプルを 3 滴ずつ取り出す。取り出したサンプルを、ふた付きプラスチック管に入れ、直ちに 0.5 mL のメタノールを加えて反応を止める。

TLC による分析で反応の進行を調べる。集めた各のサンプルを、縦置きにしたシリカゲルの TLC 板に高さをそろえて順にスポットする。TLC プレートに現われる各スポットが何かを知るために、出発物と生成物の標準化合物も、反応液と一緒に並べてスポットする。TLC 上の各スポットに、鉛筆で何のスポットなのかの説明をつけておく。準備ができたら、酢酸イソブチル／酢酸イソアミル (1:1) の混合液 (ELUENT のラベル) に TLC 板をひたし、溶液がしみ上がるのを待って各スポットを分離する。次に TLC プレートを大型ドライヤーで加熱する (ドラフト内で行なう) と、各スポットが発色して目で見えるようになる (色は安定である)。TLC で生成物を正しく判定するのに必要なら 2 枚目の TLC 板をもらうことができる (減点はない)。

- TLC プレート上のスポットの様子を解答用紙に書き写しなさい。それから、実験者番号のついたジッパー付きの袋にそのプレートを入れなさい。
- 解答用紙にある質問に答え、あなたの実験から分かったことを明らかにしなさい。

課題 2

注意：実験に用いるホールピペットは標線が上下に2本ある。正確な体積を量りとるには、上の標線から始めて下の標線でとめる。ホールピペットの中の溶液をすべて出し切らないこと。

亜鉛イオンを含む溶液にヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム $K_4[Fe(CN)_6]$ を加えると、不溶性の沈殿がすぐ生成する。この沈殿（ただし結晶水を含まない）の組成を明らかにしたい。

沈殿反応は十分に速いため、その進行は滴定で調べることができる。終点は酸化還元指示薬を用いて検出できるが、まずヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム溶液の濃度を決める必要がある。

$K_4[Fe(CN)_6]$ 溶液のつくり方とその正確な濃度の決定

小さな三角フラスコに入れてある固体の $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (式量 $M = 422.41$ g/mol) を水に溶かし、100.00 mL のメスフラスコに移して正確な濃度の水溶液をつくる。この水溶液 10.00 mL を正確に量りとり、三角フラスコに移す。滴定を始める前、1 mol/L の硫酸 20 mL とフェロイン指示薬 2 滴を試料溶液に加える。できた溶液を 0.05136 mol/L の Ce^{4+} 溶液で滴定せよ。必要に応じて滴定を繰り返すこと。セリウム(IV)は酸性条件下では強い酸化剤であり、還元されてセリウム(III)となる。

- 滴定に使った Ce^{4+} 溶液の体積を記しなさい。
- 滴定反応のイオン反応式を書きなさい。用いた固体の $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ の質量は何 g か？

亜鉛イオンとヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムの反応

ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム溶液 10.00 mL を三角フラスコにとり、1 mol/L 硫酸 20 mL を加える。試料溶液に指示薬溶液（ジフェニルアミン）3 滴とヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム溶液 2 滴を加える。指示薬は、試料溶液中にヘキサシアノ鉄(III)酸イオン $[Fe(CN)_6]^{3-}$ が含まれるときだけ働く。亜鉛溶液でゆっくり滴定せよ。青紫の色がつくまで滴定を続けること。必要なら滴定を繰り返す。

- 滴定に要した亜鉛溶液の体積を記しなさい。
- 滴定の結果を考察し、解答用紙の質問に答えなさい。
- 沈殿の化学式を記しなさい。

課題 3

注意：未知試料を含む溶液はすべて毒性があり、腐食性があるものとして扱いなさい。試料を捨てるときは、廃液容器(**Waste**と表示)に捨てること。

ここで使う黄色い柄の大型ドライヤーは、噴き出す空気を 500°Cまで熱することができる。ドライヤーから噴き出す空気を燃えやすいものや体へ向けないように注意する。特にドライヤーの先端のノズルの部分は熱いので注意する。

加熱するときは突沸を防ぐため、ひとかけらの沸石(**Pumice**と表示)を液体に入れるこ。熱した試験管の口は決して人に向けない。

8種類の未知水溶液がある。それぞれは1種類の化合物だけを含む。同じイオンが複数の水溶液に入っていることもある。どの化合物も下記の陽イオン1種類と陰イオン1種類からなる。

陽イオン： H^+ , NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ag^+ , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}

陰イオン： OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- , NO_3^- , F^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , S^{2-} , HS^- , Cl^- , ClO_4^- , MnO_4^- , Br^- , I^-

試験管を用いてよい。また、試料溶液を加熱してもよいが、蒸留水と pH 試験紙以外は使ってはいけない。

1-8の水溶液中の未知化合物を特定せよ。次ページに示した溶解性の表を参照してよい。イオンを1種類に特定できない場合は、考えられるイオンをなるべく絞り込んで記せ。

注意：

未知試料の水溶液は、空気に触れてできた不純物を含む場合がある。ただし、どの溶液も化合物の濃度は質量パーセントで 5%程度だから、主な化合物に由来する沈殿は目で明確に判別できる。しばらくは過飽和の状態になるため、すぐに沈殿ができるとは限らないので、あわててダメだと決め付けないこと。必要なら 1-2 分間待つ。反応の進みを注意深く見守ること。

加熱により、どんな反応も速く進むこと、大部分の化合物は溶解度が増えること、室温では進みにくい反応も進み始めることに留意する。

溶解性 (25 °C)

	NH ₄ ⁺	Li ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Sr ²⁺	Ag ⁺	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	Sb ³⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	
CH ₃ COO ⁻															HR	1.0	↓	↓					↓
C ₂ O ₄ ²⁻		3.6	↓			↓			↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓					↓
NO ₂ ⁻	HR				HR				↓	(Y)					HR	↓	0.41	↓ R	↓				↓
NO ₃ ⁻																	((Y))						
F ⁻	0.13	↓	0.5	↓	4.0	1.0	↓	0.21	↓	W	W												
SO ₄ ²⁻																	0.84						
PO ₄ ³⁻	HR	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓						↓
HPO ₄ ²⁻	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	(Y)					↓
H ₂ PO ₄ ⁻					HR	1.0	HR											↓	↓	↓	↓		↓
ClO ₄ ⁻						2.1																	
MnO ₄ ⁻	HR						HR	↓ R	R	HR						0.91	R	R	↓ R				
Br ⁻																							0.98
I ⁻															R	↓ R		((Y))					↓ (Y) (B)

空欄: 溶ける化合物, ↓: 溶けない化合物, R: 室温で酸化還元反応が進む,

HR: 室温で溶ける。加熱すると明確な変化が起る(ただし、沈殿とは限らない)。

溶解度は 100 g の水に対する化合物の質量 g / 100 g で表示。0.1 から 4 までの正確な値が知られているもののみ示してある。沈殿の色が水和イオンと著しく違う場合、沈殿の色を次の記号で表示: (B) = 黒 (P) = 紫 (W) = 白 ((Y)) = 薄い黄色 (Y) = 黄色

Name:

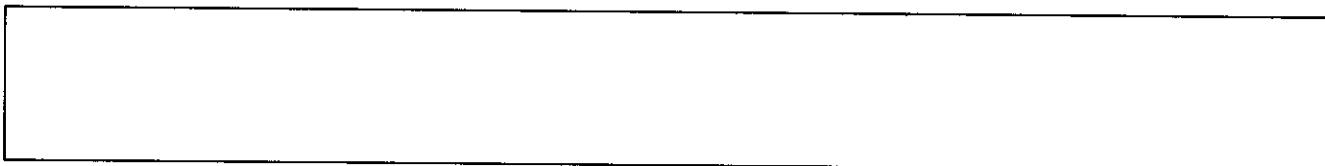
Code: JPN-

課題 1

10% of the total

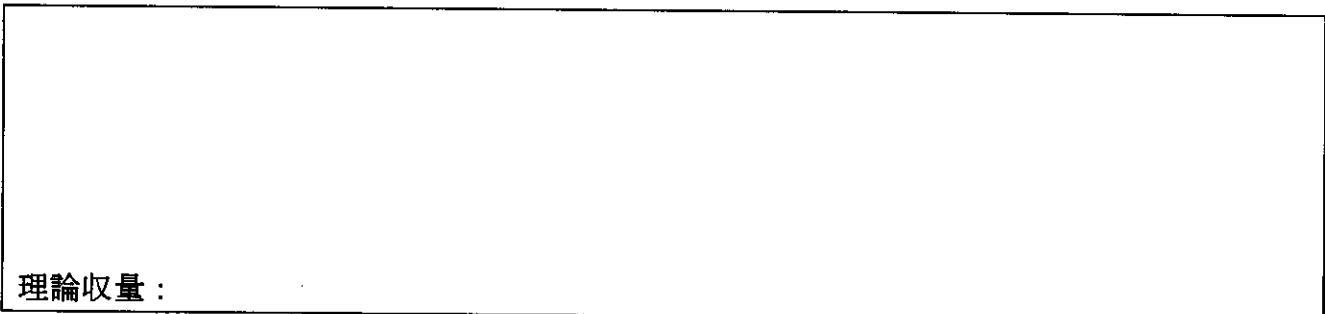
1a	1b	1c	1d	Task 1
30	2	12	4	48

- a) g 単位での生成物の収率。主催者が測定する。

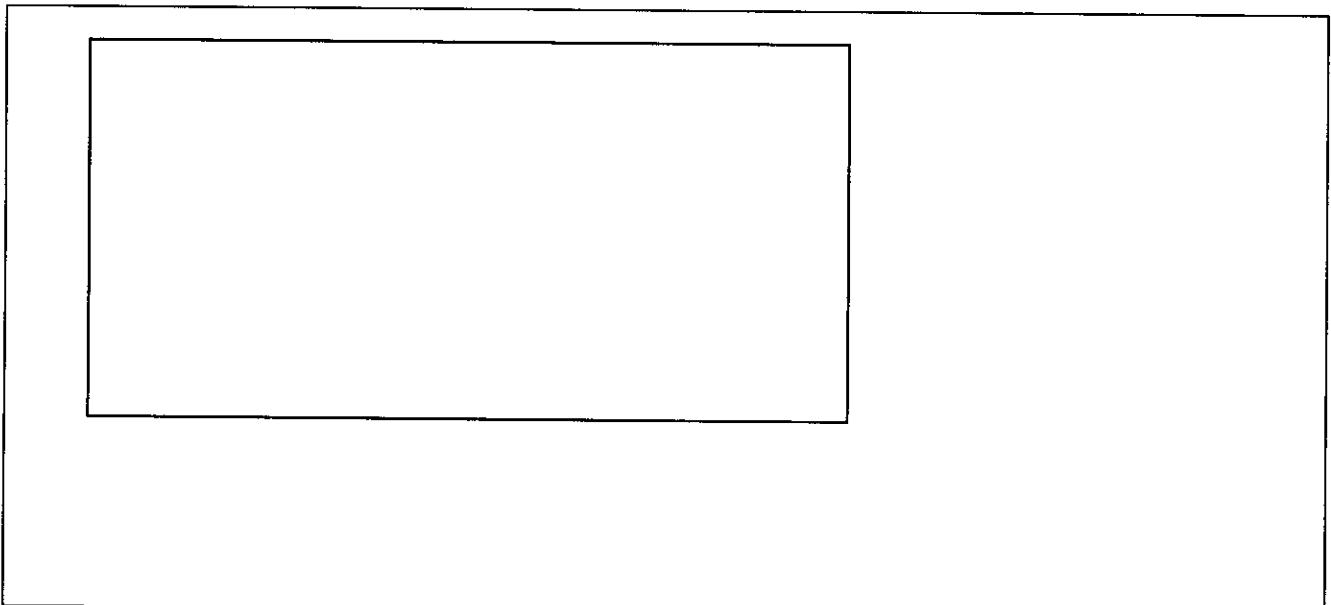


- b) 生成物の理論収量を g を単位として計算しなさい。

理論収量 :



- c) 展開した後の TLC プレートの様子をスケッチしなさい。TLC プレートは検査のため実験台の上に置いておきなさい。



Name:

Code: JPN-

- d) 実験結果にもとづき、正しい答に印をつけなさい。

グルコースのアセチル化は発熱反応である。

a) Yes はい

b) No いいえ

c) Cannot be decided based on these experiments この実験からでは分からぬ

五酢酸 β -D-グルコピラノースの異性化反応を使えば、純粋な五酢酸 α -D-グルコピラノースが得られる。

a) Yes はい

b) No いいえ

c) Cannot be decided based on these experiments この実験からでは分からぬ

Name:

Code: JPN-

課題 2

15 % of the total

2a	2b	2c	2d	2e	Task 2
25	4	25	6	5	65

a) 滴定に要した Ce^{4+} 溶液の体積:

Ce^{4+} 溶液の体積の平均値 (V_1):

試料の質量の計算:

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の質量 (m):

溶液の体積の平均値 (V_2):

c) 滴定に要した亜鉛溶液の体積:

滴定の終点で、ジフェニルアミン指示薬の色が変わるのは、

- a) Zn^{2+} イオンの濃度が増えるから。
- b) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンの濃度が減るから。
- c) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ イオンの濃度が増えるから。
- d) 指示薬が錯体から分離するから。

Name:

Code: JPN-

滴定の終点に達する前、指示薬はどの状態をとるか？

- a) 酸化された状態
- b) 還元された状態
- c) 金属イオンと錯体になった状態

滴定を始めた時点で、ヘキサシアノ鉄(II)酸イオン - ヘキサシアノ鉄(III)酸イオン系の酸化還元電位は、ジフェニルアミン指示薬の酸化還元電位よりも低い。

- a) 正しい
- b) 誤り

e) 沈殿の化学式を書け。そのように考えた理由も記せ。

沈殿の化学式:

Items replaced or refilled:
交換、追加したもの

Student signature:
生徒のサイン

Supervisor signature:
実験監督者のサイン

Name:

Code: JPN-

課題 3

15 % of the total

Task 3
108

すべての試料を特定できてから、この表を埋めること。

	1	2	3	4	5	6	7	8
陽イオン								
陰イオン								