

104-93

問題文

日本薬局方キシリトール($C_5H_{12}O_5$: 152.15)の定量法に関する記述のうち、正しいのはどれか。2つ選べ。

「本品を乾燥し、その約0.2gを精密に量り、水に溶かし、正確に100mLとする。この液10mLを正確に量り、ヨウ素瓶に入れ、過ヨウ素酸カリウム試液50mLを正確に加え、水浴中で15分間加熱する。冷後、ヨウ化カリウム2.5gを加え、直ちに密栓してよく振り混ぜ、暗所に5分間放置した後、遊離したヨウ素を0.1mol/L(A)で滴定する(指示薬 : (B)3mL)」



1. キシリトールと過ヨウ素酸カリウムの反応で酸化数が変化している原子は、それぞれの分子中の酸素とヨウ素である。
2. (A)は、チオシアン酸アンモニウム液である。
3. (B)は、デンプン試液である。
4. (C)は、 CH_3CHO (アセトアルデヒド)である。
5. (D)は、 $HCOOH$ (ギ酸)である。

解答

3, 5

解説

選択肢 1 ですが

「過ヨウ素酸カリウム中の酸素」に注目すれば、 $4IO_4^- \rightarrow 4IO_3^-$ において、反応前後共に、O は「2 -」と考えられます。(I は $+7 \rightarrow +5$) この酸素の酸化数は変わっていないため、選択肢 1 は誤りです。

選択肢 2 ですが

「遊離ヨウ素の還元」といえば「遊離したヨウ素を、チオ硫酸ナトリウムで滴定」です。(97-95、102-96、103-123などで既出)「チオシアン酸アンモニウム液」ではありません。ちなみに、チオシアン酸アンモニウムは「 NH_4SCN 」です。金属イオンと反応して呈色します。鉄と反応して赤が有名です。

選択肢 3 は妥当な記述です。

遊離するヨウ素の指示薬として、デンプン試液の組み合わせは基礎知識です。

選択肢 4 ですが

アセトアルデヒドとすると、反応式の左辺 C 5 個なので、炭素の数が合わなくなります。すなわち、アセトアルデヒドは炭素数 2 なので、右辺の「2C」の所で炭素 4 個となります。すると炭素は残りは 1 個ですが、D の係数が 3 のためありえません。よって、選択肢 4 は誤りです。ちなみに、C はホルムアルデヒド(**HCHO**)が入ります。

選択肢 5 は妥当な記述です。

以上より、正解は 3,5 です。