

# 102-96

## 問題文

日本薬局方フェノール( $C_6H_6O$ : 94.11)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。

本品約1.5gを精密に量り、水に溶かし正確に1000mLとし、この液25mLを正確に量り、ヨウ素瓶に入れ、正確に0.05mol/L臭素液30mLを加え、更に塩酸5mLを加え、直ちに密栓して30分間しばしば振り混ぜ、15分間放置する。

次に( A )7mLを加え、直ちに密栓してよく振り混ぜ、クロロホルム 1mLを加え、密栓して激しく振り混ぜ、遊離したヨウ素を0.1mol/Lチオ硫酸ナトリウム液で滴定する(指示薬: デンブン試液1mL)。同様の方法で空試験を行う。

・ 0.05mol/L臭素液1mL=( B )mg $C_6H_6O$

1. ( A )に入る試液は、ヨウ化カリウム試液である。
2. ( B )の対応量は、4.705である。
3. 下線においてクロロホルムを加える理由は、沈殿した2,4,6-トリブロモフェノールを溶解させるためである。
4. 臭素液の $f=1.000$ の場合、空試験の0.1mol/Lチオ硫酸ナトリウム液の理論量は15.0mLである。
5. 試料を約1.5g量るとは、1.30gから1.70gの範囲内で秤量することである。

## 解答

1, 3

## 解説

フェノールの定量ということで臭素( $Br_2$ )を加えていることから「フェノール+ $3Br_2 \rightarrow$ トリブロモフェノール+ $3HBr$ 」・・・(1)という反応式が連想されると思います。

Aを加えた後、激しく振るとヨウ素(I)が遊離していることから、AがKIで、加えた $Br_2$ の残りとの間でいわゆるハロゲン交換がおきたと考えられます。化学反応式は、以下になります。 $2KI + Br_2 \rightarrow 2KBr + I_2$   
※ここで、臭素はフェノールとの反応である程度減っている点に注意します。

出てきたヨウ素を滴定することでヨウ素の量がわかります。→化学反応式から、臭素とヨウ素は1:1で反応するので臭素の量がわかります。→臭素の減っている分を計算します。これで間接的にフェノールの量がわかります。この流れをふまえて、各選択肢を検討します。

選択肢 1 は、正しい選択肢です。

選択肢 2 ですが

式(1)より、臭素とフェノールは 3:1 で反応します。0.05 mol/L の臭素 1 mL というのは、0.00005 mol です。従って、反応するフェノールは、0.00005/3 mol です。

フェノールの分子量は、94.11 と与えられているので、 $(94.11 \times 0.00005)/3$  を計算すると0.0047055/3 g  $\approx$  4.705/3 mg です。4.705mg では、ありません。よって、選択肢 2 は誤りです。

選択肢 3 は、正しい記述です。

選択肢 4 ですが

空試験では、加えた $Br_2$ の量がそのまま $I_2$ の量になります。0.05 mol/L の濃度で、30mL なので、0.0015 mol です。

チオ硫酸ナトリウムとヨウ素は、2:1 で反応します。化学反応式は、以下の通りです。 $2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$

従って、必要なチオ硫酸ナトリウムは 0.003 mol です。0.1 mol/L であれば、30 mL 必要です。

以上より、選択肢 4 は誤りです。

選択肢 5 ですが

「約」とは、 **$\pm 10\%$  の範囲** のことです。約 1.5 g であれば、1.35g～1.65g です。よって、選択肢 5 は誤りです。

以上より、正解は 1,3 です。

類題