

講座

キレート滴定の基礎 (2)

天 満 照 郎^{*}

今回はキレート滴定の基礎となる部分を、ごく初歩的に解説した。これだけの知識があれば、キレート滴定可否の理論的判定に移ることが可能である。しかし、キレート滴定は理くつだけでなく、実験を行なってこそ妙味が会得できるので、滴定可否の理論的判定の問題は後廻しにして、今回は代表的な実験例を説明しながら、前回の解説を肉づけしてゆきたい。

6 眼 視 滴 定

金属イオンを含む溶液に EDTA のようなキレート化剤の溶液を滴加してゆくと、当量点付近で金属イオン濃度は急激に減少する。金属イオンを M、キレート化剤を Y で表わし、[M]、[Y] はそれぞれのモル濃度を表わすものとすれば、当量点において次の平衡が成立する。



従って、キレートの生成定数は次式で表わされる。厳密に言えば活量で表わさねばならないが、ここでは便宜上モル濃度で表わしておく。

$$K = \frac{[MY]}{[M][Y]} \quad (2)'$$

K の対数を安定度定数とよび、キレート滴定を理解する上に重要なものであり、ある pH における安定度定数を条件安定度定数とよぶことは、前回詳述した。

当量点で M と Y が完全に MY になってしまうと考えると困る。MY はごく僅かながら解離して、M と Y を生じると考えるべきである。その [M] がきわめて小さな値になるので、普通 [M] の逆数の対数をとって pM で表わす。

$$pM = \log \frac{1}{[M]} = -\log [M] \quad (45)$$

すなわち、当量点において pM の値が大きければ、K は大きくなり、滴定が具合よく行ない得ることを示す。

3. 2 で理論滴定曲線の作図の仕方を説明したが、これは当初の [M] も [Y] も厳密に判っているときの話であ

って、実際に滴定の実験を行なう場合には [M] が不明である。pM を簡便に測定することができれば、当量点を求めることは容易であるが、pM 測定は簡単ではない。ではどうして当量点を求めたらよいのか。

(3)~(6)式にみる如く、EDTA は解離して水素イオンを放出する。EDTA と金属イオンが結合すれば、やはり水素イオンが放出される。当量点において pH が急激に下降するから、pH メーターを用いて当量点を求めることができるはずである。現に自記式の pH メーターを組合せた滴定装置が市販されており、日常分析には大層便利である。これについては稿を改めて詳述する予定である。

pH メーターを用いないで、pH 指示薬を用いて pH の変化を知る方法もある。たとえば、メチルレッドとブロムクレゾールグリーンの混合指示薬は、EDTA 滴定の場合に用いられることがある。

何といっても、滴定の終点を簡便に知る方法としては金属指示薬の使用が最も優れている。金属指示薬の代表的なものとしてエリオクロム・ブラック T とキシレノール・オレンジを既に説明した。金属指示薬を I で表わせば、金属イオンと反応して、次のような平衡に達する。



この生成定数は (2)' にならって次のように表わすことができる。

$$K = \frac{[MI]}{[M][I]} \quad (47)$$

金属指示薬自身も EDTA と同様に、pH によって数段に解離するから、それぞれの解離定数 (pk) を求めることによって、(15) ~ (19) 式のように条件安定度定数を求めることができる。エリオクロム・ブラック T やキシレノール・オレンジについては、多くの金属イオンとの条件安定度定数 (log K'_M) が求められている。

金属指示薬はもともと染料であって、しかも一種のキレート化剤であり、それ自身の色と、金属イオンと結合したときの色とでは、大きな差がなければならぬ。エリオクロム・ブラック T は水溶液の pH が 6.5 以上では青色、金属イオンがあれば赤紫色を呈する。キシレノール・オレンジは pH 6.0 以下では黄色、金属イオンが

^{*} 大蔵省関税中央分析所 東京都千代田区霞ヶ関 3 の 2

あれば赤紫色を呈する。呈色の変化は、錯体の電子構造の変化に由来するのであるが、説明は後篇に譲る。

いま金属イオンを含む溶液に金属指示薬を少量加えたとしても、MI の錯体を生じて、特有の呈色をする。これにキレート化剤を滴加してゆけば、当量点前では、キレート化剤と結びつかない金属イオンは、金属指示薬と結びついているが、当量点付近ではキレート化剤が金属指示薬から金属イオンを奪うので、呈色の変化を起すのである。もし、その pH における金属イオン・金属指示薬の条件安定度定数 (K'_{MI}) が、金属イオン・キレート化剤の条件安定度定数 (K'_{MY}) よりも大きければ、呈色の変化はしないから、滴定の終点は判らない。これは閉塞 (Blocking) 現象とよばれ、キレート滴定の禁忌であるから注意を要する。滴定終点を知るためには、 K'_{MY} が K'_{MI} よりも十分に大きくなければならない。しかし、 $K'_{MY} > K'_{MI}$ であっても、 K'_{MY} の値が 8 よりも小さいときには、2.2 から明かなように、 $[M]$ の値が大きくなり、滴定誤差は大きくなる。

7 実験例

金属指示薬を使用して、眼視法で滴定の終点を知る実験例を以下にあげよう。非常に簡単な実験から始めて、次第に高級な応用に移ってゆく。いずれもビュレットとピペットなどの容量分析の道具と、若干の試薬類があれば、直ちに行ない得る実験であるから、読むだけでなく実際にやってみられることをお奨めする。

7.1 EDTA標準溶液の力価(1)

キレート滴定では、0.01M の EDTA 標準溶液を滴定剤に用いることが多い。市販の EDTA の 2 ナトリウム塩を約 3.7g とり (上皿天秤で可)、純水にとかして 1l とする。この溶液は、約 0.01M である。

この溶液の力価測定には、金属亜鉛の標準溶液を用いる。JIS 規格の槐状の金属亜鉛を約 0.7g とり (上皿天秤で可)、うすい塩酸で表面をさっと洗ったのち、水洗し、更にアセトンで洗ったのち、110℃で約 5 分間乾燥し、直ちに精秤して塩酸に溶解する。臭素水を数滴加えて水素の発生を抑える。

〔演習 1〕 0.6790g の亜鉛を溶かして 1l にした溶液のモル濃度を求めよ。(以下の演習で、この濃度を金属亜鉛標準溶液の濃度とする。)

上記の亜鉛標準溶液 20ml 秤取し、緩衝溶液 (塩化アンモニウム—アンモニア水、pH10) を 5ml 加え、

エリオクロム・ブラック T 溶液^{*} 2~3 滴加え、液量を約 50ml にして、EDTA 溶液をビュレットから滴下する。溶液の色が赤紫色から青色になった点を終点とする。亜鉛溶液を加える前に、10%クエン酸ナトリウム溶液を約 5ml 加えておけば、沈殿生成を防ぐことができる。

〔演習 2.〕 上記の亜鉛標準溶液 20ml の滴定に要した EDTA 溶液の量は 21.4ml であった。EDTA 溶液の力価を求めよ。(ここで得た力価を演習 4 以下において用いる。)

7.2 EDTA標準溶液の力価(2)

亜鉛標準溶液 20ml 秤取し、緩衝溶液 (酢酸—酢酸ナトリウム、pH5.5) 5ml を加え、キシレノール・オレンジ試薬^{***} 2~3 滴加え、EDTA 標準溶液を滴下する。当量点において溶液の色は、赤紫色から黄色に変わる。

7.3 EDTA標準溶液の力価 (3)

亜鉛標準溶液 10ml 秤取し、EDTA 溶液を 25ml 正確に加えたのち、緩衝溶液 (7.1 に同じ、pH10) 5ml 加え、エリオクロム・ブラック T 溶液を 2~3 滴加え、亜鉛標準溶液で滴定する。終点は青色から赤紫色に変わった点である。この方法は逆滴定法とよび、後述のアルミニウムの定量などに利用される。

〔演習 3.〕 上記の実験で、過剰の EDTA 溶液の滴定に要した金属亜鉛標準溶液の量は 15.7ml であった。EDTA 溶液の力価を求めよ。

逆滴定法によれば、緩衝溶液を加えても沈殿を生じないから、クエン酸ナトリウムのような補助キレート化剤を加えなくてよい。補助キレート化剤が入ると、3.3 に詳述したとおり、 β_0 が効いてくるから、滴定終点の判定を難かしくするおそれがある。その意味で 7.2 の方法より 7.3 の方が優れているといえる。力価は実験の都度求めておくことが望ましい。保存中に力価が変動することがあるからである。

※ 同仁薬化学研究所のドータイト・ユニバーサル BT 試薬が便利。この中にトリエタノールアミンが入っているので、添加した場合、溶液の pH は上る。

※※ 同仁薬化学研究所のドータイト XO 試薬の 0.1% 水溶液。

7. 4 銅、ニッケル及びスズを含む亜鉛合金中の亜鉛の定量（マスキング剤の利用例）

試料を塩酸・硝酸の混酸にとかし、乾固するまで熱し、冷後塩酸を加えて再び加熱する。この操作を2回くりかえすならば、スズは塩化スズとして揮散する。水に溶かして定容とした溶液の一定量を取り、先ずアンモニア水で中和し、さらに過剰に加えたのち、シアン化カリウムの20%溶液を少量加える。シアン化カリウム溶液の添加量は、試料溶液中の銅イオンの青色が消えるところを目安にするといよい。エリオクロム・ブラックT試液2~3滴加えると、溶液は青色を呈する。これにホルマリン5ml加えると赤色に変わる。緩衝溶液を加えて、pH10付近に調節し、EDTA溶液で滴定する。終点は青色に変わった点である。

シアン化カリウム溶液を加えると、銅、ニッケル及び亜鉛はそれぞれシアン錯体（水溶性）をつくる。これにホルマリンを加えると、亜鉛のシアン錯体だけが分解し、亜鉛イオンが遊離する。この遊離した亜鉛イオンをEDTAで滴定するわけである。銅及びニッケルのシアン錯体の安定度定数は、それぞれ25及び22と非常に大きいため、EDTAと反応しない。つまりシアン化物が銅及びニッケルをマスクするのである。

〔演習4〕 亜鉛合金 1.4360gを上記のように処理して1l溶液とした。その10mlを秤取し、シアン化物で銅、ニッケルをマスクしたのち、EDTA標準溶液の滴定に要した量は23.5mlであった。亜鉛の含有%を求めよ。

7. 5 亜鉛ドross中の亜鉛の迅速定量¹⁾

亜鉛ドrossには亜鉛86~97%、鉛2~4%、鉄2~4%、アルミニウム2~5%を含んでいる。筆者は従来硫化水素による分離法を止めて、クエン酸アンモニウム溶液をマスキング剤として用いるだけの、きわめて簡便なEDTA滴定法を考案した。

試料を塩酸、硝酸の混酸にとかし、少量の硫酸を加えて先ず鉛を硫酸鉛として除く。1l定容とした溶液の一定量を取り、クエン酸アンモニウム溶液（10%）を少量加えて鉄（III）とアルミニウムをマスクし、緩衝溶液（pH5.5）を加え、キシレノール・オレンジを指示薬としてEDTA標準溶液で滴定する。終点は溶液の色が赤紫から黄に変わった点である。

この方法は、簡単な操作で、しかも精度がよく、税関における迅速法として広く採用されるに至った。マスキング剤の添加により、分離手段を行なうことなく滴定することができる点で、キレート滴定法は迅速分析法として、きわめて特徴的である。

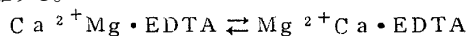
7. 6 逆滴定法によるアルミニウムの定量

アルミニウムとEDTAとの反応はきわめて遅いが、安定度定数は大きいから、一たん反応してしまえばキレート化合物は安定である。アルミニウムの溶液に、あらかじめ過剰のEDTA溶液を加えて熱してやる。加熱すると、アルミニウムとEDTAの反応は迅速に行なわれる。冷却したのち、緩衝溶液（pH5.5）を加え、キシレノール・オレンジを指示薬として、亜鉛標準溶液または鉛標準溶液で、アルミニウムと反応していない遊離のEDTAを滴定する。終点は、黄色から赤紫色に変わった点である。緩衝溶液の代りに、酢酸ナトリウムやヘキサミンの結晶を加えてもよい。その場合には必ずpHメーターで監視すべきである。

7. 7 水道水中のカルシウム及びマグネシウム量の定量（置換滴定の例）

水道水や井水に含まれるカルシウムとマグネシウムの含量で硬度を表わすことが一般に行なわれている。さきに4.1の（例6）において説明したとおり、エリオクロムブラックTを指示薬としてカルシウムを滴定する場合には、マグネシウム・イオンが共存したほうがカルシウム・イオンが単独で存在する場合よりも滴定の終点を鮮明にする。試料水にEDTA・マグネシウム（1:1）*の0.1M溶液を1ml加え、pH10に調整し、エリオクロム・ブラックT試液を2~3滴加え、EDTA標準溶液で滴定する。

EDTA・マグネシウムの安定度定数とEDTA・カルシウムの安定度定数を比較すると、後者のほうが大きい。そのため次のような交換平衡が成立し、一部のマグネシウム・イオンがカルシウム・イオンと置換して遊離する。



遊離したマグネシウム・イオンとカルシウム・イオンは当量である。

試料水の中に鉄を含む場合には、鉄を3価の状態にして、トリエタノールアミンの20%水溶液を少量加えてマスクする必要がある。鉄の量がきわめて少ない場合には、ユニバーサル・BT試薬の中に存在するトリエタノールアミンがマスキング剤となるから、心配は要らない。

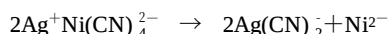
〔演習5〕 井水1lを濃縮して50mlとし、上記の方法によりカルシウム及びマグネシウム・イオンをEDTA溶液で滴定したところ、滴定量は22.7mlであった。井水1l当りのカルシウム及びマグネシウムの含量を炭酸カルシウムとして求めよ。

* 同仁薬化学研究所のドータイト・EDTA-Mg試薬の0.1M溶液を調整する。

7.8 銀の定量(間接滴定の例)

銀とEDTAのキレート化合物の安定度定数は小さいから、直接滴定することはできない。銀とニッケルをすり替えて、ニッケルを定量することによって間接的に銀を定量するという巧妙な方法が案出されている。

銀を含む溶液に濃アンモニア水 10ml, 塩化アンモニウムの 1M 溶液 10ml を加えたのち、ニッケル・シアン化カリウムの結晶を少量加える。すると次のような反応が進行して、ニッケル・イオンが遊離して出てくる。

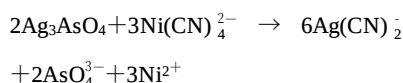


この遊離のニッケル・イオンをムレキシッド試薬を指示薬として EDTA 標準溶液で滴定する。終点の変色は黄色→紫色である。

銀のシアン化物の安定度定数は約 21 である。ニッケル・イオンに対する金属指示薬は、ムレキシッドしかないため、終点の判定にやや明瞭を欠くうらみはある。しかし、この方法は銀の定量ばかりでなく、塩素やヒ素(V)の定量にも応用できる。

7.9 間接法によるヒ素の定量²⁾

ヒ素(V)は銀イオンと結びついてヒ酸銀(Ag_3AsO_4)の沈殿を生じる。その結晶をグーチ・ルツボでろ別し、ニッケル・シアン化カリウムの水溶液中にルツボごと浸し、しばらく加温して結晶をとかす。その溶液について7.8の方法により銀を定量し、計算によりヒ素量を求める。



7.10 亜鉛、鉄、アルミニウム系合金の連続滴定による定量³⁾

キレート滴定の面白味は連続滴定が可能であることにある。安定度定数が判っておれば、pHの調節だけで連続滴定をすることが可能である。たとえば、鉄と亜鉛の混合溶液の場合、鉄を3価にしておいて、pHを1～2に下げ、キシレノール・オレンジを指示薬としてEDTA標準溶液で滴定し、先ず鉄の量を求め、次にpHを5.5に上げて、引きつづきEDTA標準溶液で滴定し、亜鉛量を求める。pH1～2において、鉄・EDTAの安定度定数はかなり大きいのに、亜鉛・EDTAの安定度定数はずっと小さくて、ほとんど解離することを利用したのである。しかし、アルミニウムが存在すると、アルミニウムもpH1～2付近でEDTAと若干結びつくので、この方法は用いられない。そこで筆者は、マスキング剤の活用により三者を連続的に滴定する方法を考案した。

7.10.1 亜鉛、鉄、アルミニウムの含量を求める

試料溶液に過剰のEDTA標準溶液を加え、加熱して十分反応させたのち冷却、pHを5.5に調節し、キシレノール・オレンジを指示薬として、0.01Mの鉛の標準溶液(硝酸鉛をとかして作り、0.01MのEDTA標準溶液により力価を正確に求めたもの。)で滴定する。最初に加えたEDTA溶液量をAml(0.01Mとして、以下同じ。)とし、鉛標準溶液の滴定量をBmlとすれば、亜鉛、鉄、アルミニウム各イオンに結合したEDTA溶液の量は(A-B)mlである。

7.10.2 亜鉛の定量

上記の溶液にオルト・フエナンスロリンのメタノール溶液(20%)を加えると、亜鉛・EDTAが分離して、亜鉛・オルトフエナンスロリン錯体が生成する。そのさい遊離したEDTA量は亜鉛イオンと当量であるから、EDTAを鉛標準溶液で滴定することにより、亜鉛量を求めることができる。その滴定量をCmlとする。

7.10.3 アルミニウムの定量

上記の溶液にフッ化物を加えて加熱すると、アルミニウムのフッ素錯体が生成して、アルミニウム・イオンと当量のEDTAが遊離して出てくる。そのさい溶液の色は赤紫から黄に変わる。鉛標準溶液で滴定し、赤紫色に変わった点を終点とする。滴定量をDmlとすれば、アルミニウムの量(mg)は容易に求めることができる。

また、鉄は直接に滴定をしなくとも、{(A-B)-C-D}が鉄イオンの滴定に要するEDTA量(ml)であるから、計算によって求めることができる。

しかし、フッ化物の添加は余程慎重にやらないと、アルミニウムばかりでなく鉄イオンをも食ってしまうから、かなり危険な方法であるわけである。そこで鉄(III)イオンを定量する方法をPribilにならって、次のように行なった。

7.10.4 鉄の定量

7.10.2で亜鉛を定量した溶液にキ硝酸を加えて微酸性とし、これにサリチル酸ナトリウム溶液(20%)、トリエタノールアミン溶液(20%)をそれぞれ約3mlづつ加え、苛性ソーダ溶液を加えてpH13くらいにしたのち、硝酸を加えてpH1.5に下げる。これはアルミニウム・サリチル酸錯体を完全に生成させるために必要な操作である。アルミニウムはかくしてマスクされ、亜鉛、鉛などはEDTAから解離してしまっているから、EDTAと結びついているのは鉄(III)イオンだけであ

る。遊離した EDTA をビスマスの標準溶液（硝酸ビスマスをとかして約 0.01M 溶液とし、EDTA 標準溶液で滴定して、正確な力価を求めておく。）で滴定する。その滴定量を Fml とすれば、 $(A-E)$ ml が鉄の滴定に要した EDTA 量となる。これから容易に鉄の量(mg)を求めることができ、またアルミニウムの量は、 $\{E-(B+C)\}$ ml が滴定に要した EDTA 量であることから、計算で求めることができる。

〔演習 7〕 亜鉛・アルミニウム合金を EDTA 標準溶液を用いる連続滴定法で定量する方法を考えよ。

文 献

- 1) 天満, 前田: 税関鑑査資料, №14,178 (1964)
- 2) 天満: 税関分析月報, №10,P.78 (1965)
- 3) 天満: 化学関係学会連会秋季研究発表会要旨集
(1964)
// : 税関鑑査資料, №15,77 (1965)

☆ Introduction to Chelometric Titration (2)

TERUO TEMMA

(The Central Customs Laboratory,
3-2 Kasumigaseki, Chiyodaku, Tokyo)
(Received Feb.15, 1966)