

講座

キレート滴定の基礎（3）

天 満 照 郎

本稿では、金属指示薬を用いて金属イオンをEDTA溶液で滴定する場合における、指示薬の変色による滴定終点の判定について詳論する。滴定終点の判定を肉眼によつて行なう場合についてだけ述べ、最近急速に利用されはじめた光度計によつて行なう方法は、いずれ稿を改めて述べることにしたい。

ビーカーのなかの金属イオン溶液内で、金属イオンは水分子と配位した形（水和状態）で存在し、 M^{2+} のような裸のイオンとしてほとんど存在しない。いま錯化剤（たとえばEDTA）が添加されると、錯化剤は金属イオンと結びついている水分子と交換して、金属イオンと結びつくのである。pHが高くなると、金属の水酸化物が形成されて沈澱を生ずることが多く、一たん水酸化物ができると錯化剤が金属イオンと結びつく反応が非常に阻礙されるので、クエン酸や酒石酸のような補助錯化剤をあらかじめ加えておき、沈澱の生成を抑制する必要がある。ところが補助錯化剤自身は金属イオンと結びついて、金属イオンとEDTAとの生成を邪魔し、いわゆる条件生成定数（ $K_{MY'}$ ）を小さくするので、添加量が多いと滴定終点の判定をあいまいにすることがある。またpHを調節するために加える緩衝剤のなかには補助錯化剤の働きをするものがあつて、やはり滴定終点を不明瞭にすることがあり、緩衝剤の選択はキレート滴定において難かしい問題の一つとなつている。

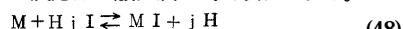
溶液のpHによつて金属イオンの存在形態が変わるだけでなく、錯化剤や金属指示薬の存在形態も変わる。錯化剤については前に述べたが、金属指示薬イオンについても同じように考察することができる。また金属指示薬は金属イオン濃度（普通pMで表わす）の指示薬であると同時に、pH指示薬でもある。完全に解離した遊離の指示薬イオンの色は、多くの場合金属イオンと結びついた指示薬キレート化合物の色とよく似ているので、肉眼滴定においてはそのpH領域で実施することができない。金属指示薬のもつべき特性として、（1）金属イオンとの反応が速かであること、（2）低い濃度で顕色し、金属とのキレート化合物の呈色と指示薬自身の呈色とがはつきり二つに分れること、この二つを前にあげた。これらの条件を有する金属指示薬であつても、取扱い条件を満さなければ効果をあげることはできない。その条件とは、滴定される金属イオンと指示薬が結びついて呈色する最も適したpH範囲を選ぶことである。

pH調節の重要性はキレート滴定に限らず、分析化学において強調されているところである。

8 指示薬の変色率

金属指示薬には種類が多いが、ここでは通常もつともよく用いられるHgI系の指示薬についてとり上げる。金属指示薬が溶液中で完全に解離した形をIで表わすと、これは溶液中の水素イオンと種々に結びついた形態で存在する。すなわち、I、HI、H₂I、…、H_jIである。いま金属イオン（Mで表わし、電荷をつけることは省略する）を含む溶液に金属指示薬を微量添加したとする。通常、溶液中の金属イオンの濃度は 10^{-1} ～ 10^{-3} モル程度、金属指示薬の濃度は 10^{-5} ～ 10^{-6} モル程度であつて、両者には大きな差がある。金属イオンと指

示薬が反応して、MI、MIIあるいはM₂Iなどを生成して特有の呈色をする。この場合、金属イオンと指示薬が1対1で結びつき、1対2で結びつくものではないとすれば、その反応は一般に次の式で表わされる。



この溶液を錯化剤（EDTAを用いることとし、Yで表わす）で滴定すると、先ず指示薬と結びついていない金属イオンがYと結びついてゆき、最後に金属イオンを指示薬から奪つて、呈色の変化をもたらすのである。すなわち、MIの色からHgIの色に変る。

さてMIの条件生成定数は次式で表わされる。

$$K_{MI} = \frac{K_{MI}}{\alpha H(I)} = \frac{[MI]}{[M][I]} \quad (49)$$

キレート滴定の基礎(3)

$$[M] = \frac{[MI]}{[I]'} \cdot \frac{\alpha H(I)}{K_{MI}} \quad (50)$$

ここに $[M]$ は遊離の金属イオン濃度, $[I]'$ は金属イオンと結びついていない指示薬の濃度, すなわち MI を除き I, HI, H_2I, \dots を含む。 $H(I)$ は次のように定義される副反応係数である。

$$\alpha H(I) = \frac{[I]'}{[I]} \quad (51)$$

$[MI]$ は金属イオン・指示薬キレートの濃度, K_{MI} は生成定数である。 K_{MI} の値は種々の金属イオン及び指示薬について測定されている。

指示薬の総濃度を C_I で表わすと次式をうる。

$$C_I = [MI] + [I]' \quad (52)$$

指示薬の変色率を次のように定義する。

$$\phi = \frac{[I]'}{C_I} \quad (53)$$

(50), (52), (53)式より次式をうる。

$$[M] = \frac{1-\phi}{\phi} \cdot \frac{\alpha H(I)}{K_{MI}} \quad (54)$$

$$= \frac{1-\phi}{\phi} \cdot \frac{I}{K_{MI}} \quad (54)'$$

この式が $[M]$ と ϕ の関係式である。指示薬が半分だけ変色した点, つまり $\phi = 0.5$ では

$$[M] \phi = 0.5 = \frac{1}{K_{MI}} \quad (55)$$

となる。 K_{MI} は pH によって変わるから, $[M] \phi = 0.5$ の値も変わる。(54)式をみると, pM の値が $pM = 0.5$ を中心にして ± 1 变化するだけで, ϕ の値が 0.1 から 0.9 まで変わる。すなわち, 僅かの pM の変化に応じて呈色が大きく変わることを示している。

9 滴定中の $[M]$ の変化

滴定中に金属イオン濃度はどのように変化するか述べてみよう。適当な pH 範囲で滴定を行なうため, 溶液には緩衝剤が加えられ, また金属の水酸化物の生成を防ぐために補助錯化剤が加えられてある, とする。金属イオンの総濃度を C_M , 滴定に用いた錯化剤の総濃度を C_Y で表わせば, それぞれ次のように示すことができる。

$$C_M = [M] + [MY] \quad (56)$$

$$C_Y = [Y] + [MY] \quad (57)$$

ここで $[M]$ は錯化剤と結びついていない金属イオンの総濃度, $[Y]$ は金属イオンと結びついていない錯化剤の総濃度を示す。

(57)から(56)を差引けば次式をうる。

$$C_Y = C_M - [M] + [Y] \quad (58)$$

(58)を C_M で割ると,

$$\frac{C_Y}{C_M} = 1 - \frac{[M]}{C_M} + \frac{[Y]}{C_M} \quad (59)$$

となる。金属イオン・EDTA の条件生成定数 K_{MY} は次式で示される。

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} \quad (60)$$

(56), (60)の関係を(59)に入れて整理すると次式をうる。

$$\frac{C_Y}{C_M} = 1 - \frac{[M]}{C_M} + \frac{1}{[M] K_{MY}} - \frac{1}{C_M K_{MY}} \quad (61)$$

(61)をみると, K_{MY} の値は比較的大きい($10^8 \sim 10^{20}$)のに C_M は小さな値($10^{-2} \sim 10^{-3}$)であるから, 右辺の最終項は無視することができる。したがつて(61)は,

$$\frac{C_Y}{C_M} = 1 - \frac{[M]}{C_M} + \frac{1}{[M] K_{MY}} \quad (62)$$

となる。ここで C_Y / C_M を滴定の精度と定義し, a で表わすこととする。

$$a \equiv \frac{C_Y}{C_M} = 1 - \frac{[M]}{C_M} + \frac{1}{[M] K_{MY}} \quad (62)'$$

この式は次章で述べる滴定曲線を描くさいの基本式である。

補助錯化剤の存在による金属イオンの副反応係数 $M(A)$ と EDTA の副反応係数 $H(Y)$ を(62)'に入れてまとめると次式をうる。

$$a = 1 - \frac{[M] \alpha M(A)}{C_M} + \frac{\alpha H(Y)}{[M] K_{MY}} \quad (63)$$

(54)式を(63)に入れて整理して次式をうる。

$$a = 1 - \frac{1-\phi}{\phi} \cdot \frac{\alpha H(I) \cdot \alpha M(A)}{C_M \cdot K_{MI}} + \frac{\phi}{1-\phi} \cdot \frac{\alpha H(Y)}{K_{MY} \cdot \alpha H(I)} \quad (64)$$

$$\frac{\alpha H(I) \cdot \alpha M(A)}{C_M \cdot K_{MI}} = f_1 \quad (65)$$

天 满 照 郎

$$\frac{K_{MI} \cdot \alpha H(Y)}{K_{MY} \cdot \alpha H(I)} = f_2 \quad (66)$$

とおけば(64)式は次のような単純な式となる。

$$a = 1 - \frac{1 - \phi}{\phi} f_1 + \frac{\phi}{1 - \phi} f_2 \quad (67)$$

f_1, f_2 は変色指数とよばれ、それらの値と a ~ 曲線の関係を Fig.1 に示す。実は、 f_1, f_2 はあとで述べるように $pM \sim pH$ 曲線からもえられるのであって、Fig.1 は模型図である。 $f_1 = f_2$ の場合には、当量点において $a = 0.5$ となり、 $f_1 > f_2$ の場合には当量点前で $a = 0.5$ となり、 $f_1 < f_2$ の場合には当量点後で $a = 0.5$ となる。肉眼では $a = 0.5$ のときに必ずしも滴定の終点と判断するとは限らないが、この問題は別稿(光度滴定)で詳論する予定であるので、ここでは省略する。

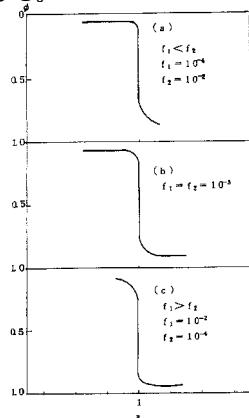


Fig. 1 Theoretical indicator transition for various couples of f_1 and f_2

主要金属イオン・EDTA キレートの生成定数を Table 1 に、 $\log H(Y) \sim pH$ 曲線を Fig.2 に示す。これらによつて条件生成定数を求めることができるが、Fig.3 から直接求めるほうが便利である。

Table 1

Stability constants of metal - EDTA Compounds¹⁾

| metal ion | $\log K_{MY}$ |
|-----------|---------------|
| Al^{3+} | 16.13 |
| Ba^{2+} | 7.76 |
| Bi^{3+} | 28 |
| Ca^{2+} | 10.70 |

| | |
|-----------|-------|
| Cd^{2+} | 16.46 |
| Cu^{2+} | 18.80 |
| Fe^{3+} | 25.1 |
| Mg^{2+} | 8.69 |
| Mn^{2+} | 13.79 |
| Ni^{2+} | 18.62 |
| Pb^{2+} | 18.04 |
| Zn^{2+} | 16.50 |

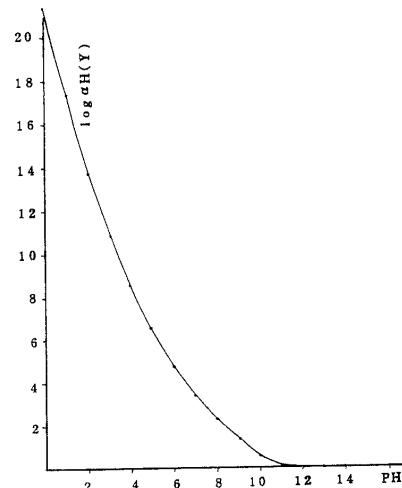


Fig. 2 $\log H(Y) - pH$ Curve

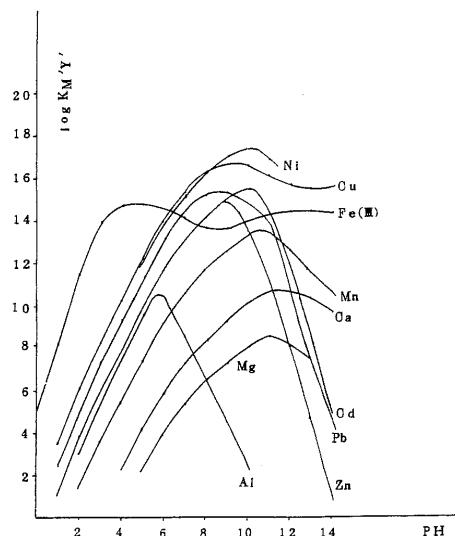


Fig. 3 Conditional Stability Constants of Metal - EDTA Complexes

キレート滴定の基礎(3)

補助錯化剤としてよく使用されるアンモニア、酢酸、酒石酸およびクエン酸が主要金属イオンに作用する副反応係数 $M(A)$ と pH の関係図を Fig.4 ~ Fig.7 に示した。

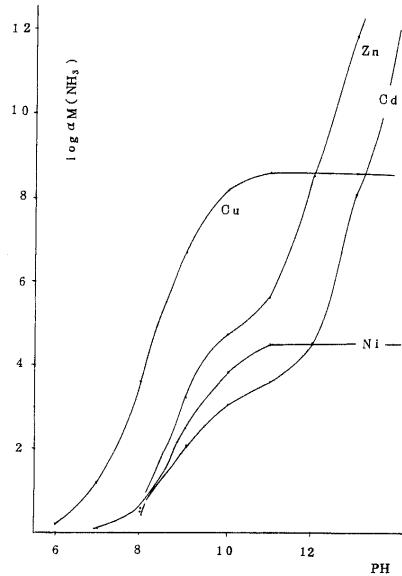


Fig. 4 $M(NH_3)$ - pH Curve
NH₃ : 0.1 mol / l

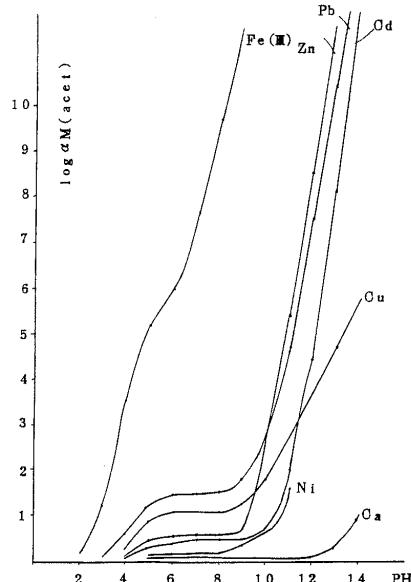


Fig. 5 $M(\text{acet})$ - pH Curve
Acetate : 0.1 Mol / l

数ある金属指示薬のうち、使用頻度の高いエリオクロムブラック T (BT と略称) とキシリノールオレンジ (XO と略称) の二つを選んで、それぞれの主要金属イ

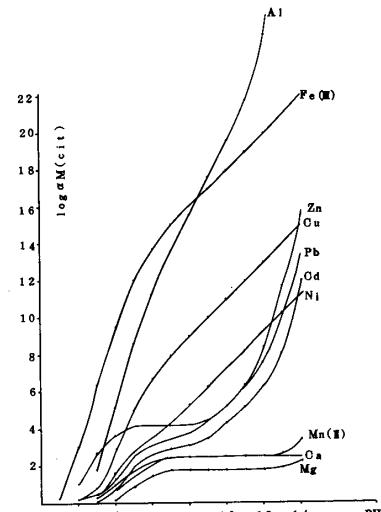


Fig. 7 $M(\text{Cit})$ - pH Curve
Citrate : 0.1 mol / l

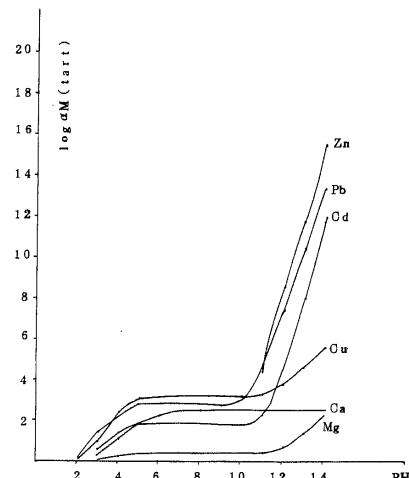


Fig. 6 $M(\text{tart})$ - pH Curve
tartrate : 0.1 mol / l

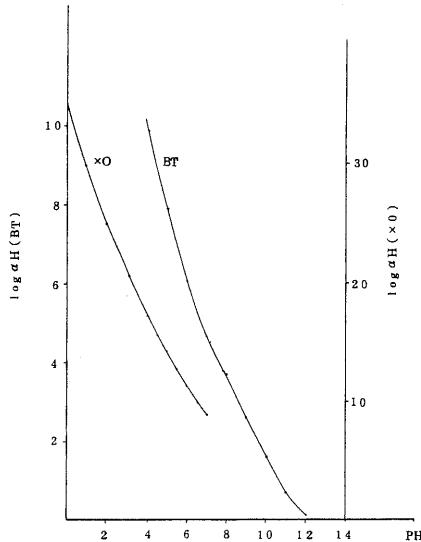
オンとの生成定数を Table 2 に、また副反応係数 $H(I)$ と pH との関係図を Fig.8 に示した。これらより条件生成定数 K_{MI} を求めることができる。

Table 2

Stability constants of
Metal - Indicator compounds²⁾

| metal ion | $\log K_{M(BT)}$ | $\log K_{M(XO)}$ |
|-----------|------------------|------------------|
| Cd^{2+} | | 16.6 |
| Cu^{2+} | | 19.9 |
| Mn^{2+} | 9.6 | 15.2 |

| | |
|------------------|------|
| Ni^{2+} | 18.0 |
| Pb^{2+} | 18.5 |
| Zn^{2+} | 12.9 |
| Fe^{3+} | 35.5 |
| Ca^{2+} | 5.4 |
| Mg^{2+} | 7.0 |

Fig. 8 $\log H(I)$ ~ pH Curve

I : metal Indicator

さて、これらの値を(64)式に入れ、ある pH 値における a 値を計算すると Fig.1 のような $\sim a$ 曲線がえられる。実さいには前に触れたように、次章で述べる pM ~ pH 曲線から f_1 、 f_2 を求め(67)式により計算するほうが能率的である。Fig.1 は滴定終点における変色と滴定精度の関係を示す大切な図であって、最終的にはこれによって滴定可否の判定を下すのである。

10 滴定条件としての pH の選定

前にも触れたように、キレート滴定において適切な pH を選定することは、滴定を可能にするかを否かに抱わる重要な前提である。ではどのようにして理論的に適切な pH 範囲を見出すことができるか。

先ず次のような細工をしてみる。(65)および(66)の対数の逆数をとつて(68)および(69)をうる。

$$- \log f_1 = \log C_M + \log K_{MI} - \log H(I) - \log M(A) \quad (68)$$

$$= \log(C_M / M(A)) + \log K_{MI} \quad (68)'$$

$$- \log f_2 = \log K_{MY} + \log H(Y) - \log K_{MI} - \log H(Y) \quad (69)$$

$$= \log K_{MY} - \log K_{MI} \quad (69)'$$

(68)'および(69)'の意味は次の 3 点つまり、滴定前($a = 0$)、当量点($a = 1$)および滴定剤が 100% 過剰に加えられた点($a = 2$)における pM 値を考慮することにより明瞭となる。

滴定前における pM 値($\text{pM}_a = 0$)は $\log(1 / C_M)$ にほかならない。もし補助錯化剤(A)が存在すれば、 $\log(M(A) / C_M)$ である。

$$\text{pM}_a = 0 = \log(M(A) / C_M) \quad (70)$$

当量点において $= 0.5$ であり、 $[MI] = [I]'$ であるから、(49)式より $\text{pM} = 0.5 = \log K_{MI}$ (71)

(70)、(71)式を加算すると

$$\text{pM}_a = 0 + \text{pM} = 0.5 = - \log f_1 \quad (72)$$

となる。

最後に EDTA を 100% 過剰に加えた点では、 $[Y]'$ つまり金属イオンと結合していない EDTA の総濃度は $[MY]$ に等しい。(何故なら、 $C_Y = [Y]' + [MY]$ であるから。) (60)式より

$$\text{pM}_a = 2 = \log K_{MY} \quad (73)$$

(73)より(71)を差引くと次式がえられる。

$$\text{pM}_a = 2 - \text{pM} = 0.5 = - \log f_2 \quad (74)$$

(72)および(74)が f_1 および f_2 の意味を表わしている。 pM をタテ軸、 pH をヨコ軸にとり、 $\text{pM}_a = 0$ 、 $\text{pM} = 0.5$ 、 $\text{pM}_a = 2$ のそれぞれと pH との関係図を描くと、Fig.10 および Fig.13 のような図がえられる。これらの一例では、たまたま補助錯化剤の影響がないため $\text{pM}_a = 0 = \log(1 / C_M)$ であるが、補助錯化剤が無視できない場合には当然 $\text{pM}_a = 0 = \log(M(A) / C_M)$ となる。

図の A 線は $\text{pM}_a = 0$ 、B 線は $\text{pM} = 0.5$ 、C 線は $\text{pM}_a = 2$ に対応する。D 線は金属の水酸化物の形成する模様を示している。D 線の描き方は次のようにする。

金属イオンが n 値の場合、 $M(OH)_n$ の溶解積(K_{sp})は、

$$K_{sp} = [M][OH]^n \quad (75)$$

水の解離定数(K_w)を用いて(75)を整理すると、

$$\log K_{sp} = \log [M] + n \log K_w - n \log [H] \quad (76)$$

$$\text{よつて, } \text{pM}_a = \text{pK}_{sp} - n \text{pK}_w + n \text{pH} \quad (76)'$$

主要な金属水酸化物の pK_{sp} 値を Table 3 に示した。

図において、B 線と A 線の間隔が $-\log f_1$ 、B 線と C 線の間隔が $-\log f_2$ を示す。さて最適の滴定条件は、滴定の終点 = 当量点において滴定精度がきわめて高いこと、つまり $a = 0.5$ において a が 1 に近似することである。この条件を満たす f_1, f_2 の値を有するときの pH 値こそ最適条件なのである。実さい f_1, f_2 がともに 10^{-3} よりも小さい場合には滴定の精度はきわめて高い。したがつて、図から $-\log f_1, -\log f_2$ がともに 3 より大きいところを探し、そのときの pH 値をヨコ軸から求めて最適 pH とするのである。 $f_1 = f_2 = 10^{-3}$ の場合を例にとって考えてみよう。99% 滴定したとき $a = 0.1, 1.01\%$ 滴定したとき $a = 0.9$ となり、当量点までの滴定量が 10ml とすれば、僅か 0.2ml (約 6 滴) の間で指示薬がほとんど完全に変色することになる。

(Fig.1 参照)

Table 3

Solubility Products
of some metal hydroxides³⁾
($\mu = 0.1$)

| Metal hydroxide | pK_{sp} |
|-----------------|-----------|
| $Al(OH)_3$ | 31.6 |
| $Ca(OH)_2$ | 4.9 |
| $Cd(OH)_2$ | 13.2 |
| $Cu(OH)_2$ | 19.3 |
| $Fe(OH)_3$ | 37.9 |
| $Mg(OH)_2$ | 10.4 |
| $Mn(OH)_2$ | 12.3 |
| $Ni(OH)_2$ | 14.3 |
| $Pb(OH)_2$ | 15.7 |
| $Zn(OH)_2$ | 17.6 |

1.1 滴定曲線による判定

前々回滴定曲線の描き方について詳述したが、あれとは別の立場からもつと簡明な方法を紹介する。

滴定前 ($a = 0$) では(70)式と同じである。滴定を開始してゆき、当量点までは(62)式の右辺の第 3 項は無視することができる。よつて次式がえられる。

$$[M]' = (1 - a)C_M \quad (77)$$

$$pM' = \log(a - 1)C_M \quad (77)'$$

当量点では $a = 1$ であるから(62)'は次のようになる。

$$\{[M]\}' = C_M / K_{MY} \quad (78)$$

$$[M]' = (C_M / K_{MY})^{1/2} \quad (78)$$

$$pM' = \frac{1}{2} (\log K_M' Y' - \log C_M) \quad (78)'$$

当量点を超えると ($a > 1$)、(62)'式の右辺の第 2 項を無視することができる。

$$[M]' = 1 / (a - 1)K_{MY} \quad (79)$$

$$pM' = \log(a - 1)K_{MY} \quad (79)'$$

EDTA が 100% 過剰に加えられた点 ($a = 2$) では(79)'は次のようにになる。

$$pM' = \log K_{MY} \quad (80)$$

(77)'、(78)'、(79)' および(80)によって滴定曲線を描くことができる。これはキレート滴定だけでなく、中和滴定にも応用でき、簡易な方法である。滴定曲線の急激な立上りの幅 (単位は pM 値) から滴定可否を論ずることができるが、滴定曲線の重要性はむしろ金属指示薬の変色領域との関連にある。Fig.9 は金属指示薬が主要金属イオンに対する顕色の鋭敏さの程度を示す図である。一般に pH が高くなるのに比例して鋭敏となる。たとえば BT 試薬は亜鉛イオンに対して、 $pH = 11$ では $pZn = 13.9$ という高値である。滴定曲線の立ち上がりの中程に、指示薬の変色の pM 値が一致すれば、その指示薬は肉眼滴定で利用できる。

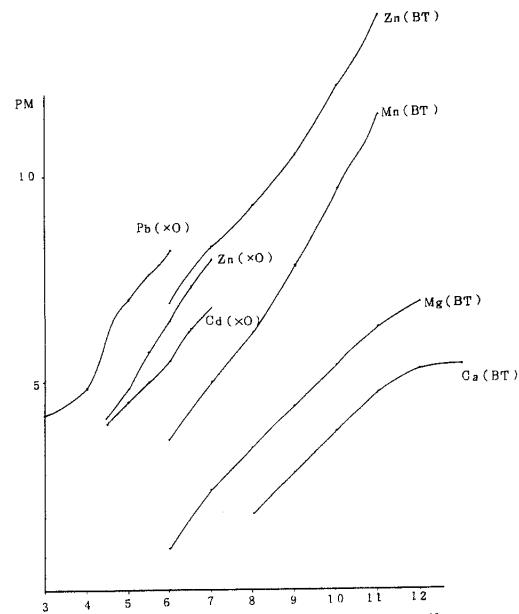


Fig.9 PM values(at transition pt)
- pH Curve

12 実 例

〔例題1〕マグネシウムイオンの濃度が 10^{-2} モルの場合, BT 指示薬を用い, EDTA 滴定するさいの最適 pH を求めよ。また 10^{-3} モルの場合は如何。

先ず(70)式により A 線を引く, アンモニア系緩衝剤を用いてもマグネシウムイオンとは反応しないから, 副反応係数は考えなくてよい。 $pM_a = 0 = -\log C_M = 2$

(76)'式により計算すると $pH = 10$ あたりから $Mg(OH)_2$ の沈澱を生成することがわかる(D 線)。すなわち $pH = 10$ 以上では滴定しないほうがよい。

当量点の pM 値は(71)式から求めて B 線を引く。また(73)式より C 線を引いて $pM - pH$ 曲線が完成する。Fig.10 にこれを示した。定規をあてて, $-\log f_1$, $-\log f_2$ が 3 以上を示す滴定可能ぎりぎりの pH は 10 である。 $pH = 8$ では $-\log f_1 = 1.3$ となり精度の高い滴定を望むことはできない。 $C_M = 10^{-3}$ では $pH 10$ において $-\log f_1 = 2.3$ となる。

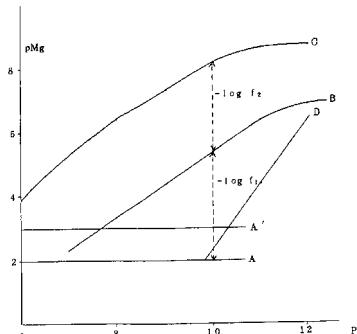


Fig.10 PMg - pH Curve

BT

(67)式に f_1, f_2 の値を入れ, a ~ 曲線を描いたものが Fig.11 である。 $C_M = 10^{-2}$ の場合は当量点における精度は 99.9% であるのに比し, $C_M = 10^{-3}$ の場合は 99.65% である。

最後に 10 章に記された方法で滴定曲線を描く。Fig.12 に見るように, $C_M = 10^{-2}$, $pH = 10$ の場合は鋭い立上りを示しており, Fig.9 と照合しても良好な終点判定が期待できる。 $C_M = 10^{-3}$, $pH = 10$

の場合もどうやら滴定できそうに思われるが, $pH = 8$ になると $C_M = 10^{-2}$ でも滴定は無理であろう。

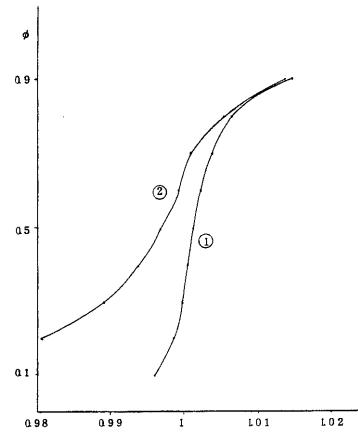


Fig.11 - a Curve

Mg,EDTA , EBT

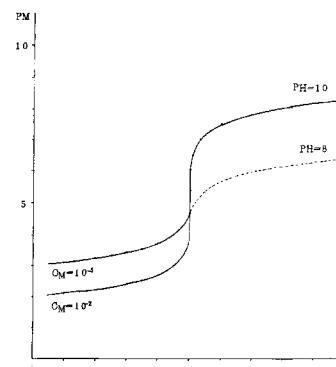
 $C_M = 10^{-2}M \quad f_1 = 10^{-3.3}, f_2 = 10^{-2.8}$ $C_M = 10^{-3}M \quad f_1 = 10^{-2.3}, f_2 = 10^{-2.8}$ 

Fig.12 a - PM Curve

M:Mg

I:BT

〔例題2〕亜鉛イオンを XO 指示薬を用いて EDTA 滴定するさいの最適 pH 値を求めよ。 $C_{Zn} = 10^{-2}, 10^{-3}$ とする。

先ず 10 章に述べた方法によつて, A, B, C, D それぞれの $pZn \sim pH$ 曲線を描き, 定規をあてて $-\log f_1$, $-\log f_2$ がともに 3 以上になる pH 値を探し求

める。亜鉛イオンは $\text{pH} = 6.3$ あたりから沈澱を生ずるので, $\text{pH} = 6$ 以上で滴定する場合には補助錯化剤の添加を必要とする。クエン酸や酒石酸を用いるさいには Fig.6 および Fig.7 によつて $M(A)$ 値を求めて(70)式によつて A 線を引く。補助錯化剤を必要とせぬ $\text{pH} = 5.5$ を選んで, $-\log f_1$, $-\log f_2$ を求めた。Fig.13 にそれを示す。Fig.14 には $C_{\text{Zn}} = 10^{-2}, 10^{-3}$ の $\sim a$ 曲線を示す($\text{pH} = 5.5$)。当量点における精度は 10^{-2} モル溶液では実に 99.94%, ところが 10^{-3} モル溶液では 99.37% である。

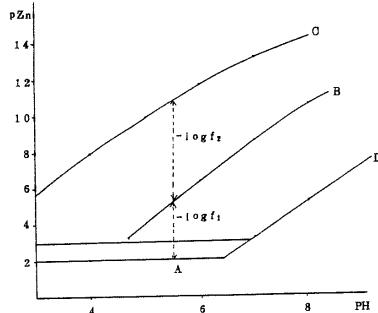


Fig.13 pZn - pH Curve

Indicator:XO

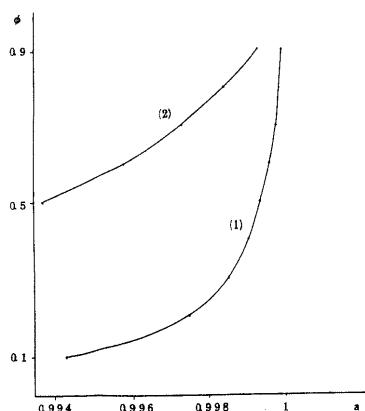


Fig.14 - a Curve

Zn,EDTA,XO

$$(1) C_M = 10^{-2} M \quad f_1 : 10^{-3.2}, \quad f_2 : 10^{-5.6}$$

$$(2) C_M = 10^{-3} M \quad f_1 : 10^{-2.2}, \quad f_2 : 10^{-5.6}$$

pH:5.5

Fig.15の滴定曲線をみると、 $C_{\text{Zn}} = 10^{-2}$ ではpH = 4でも滴定が可能に思われる。しかし $C_{\text{Zn}} = 10^{-3}$ ではpH = 4における滴定は難かしそうである。

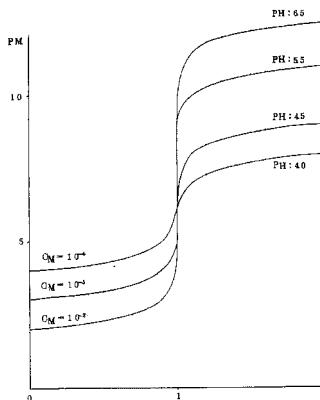


Fig.15 a - PM Curve

M⁺Zn²⁺

LXO

(あ と が き)

本稿は昭和41年度秋季化学関係学会連合講演会(日本化学会主催,於東大教養学部)において行なつた講演「キレート滴定における緩衝剤選択についての理論的考察」の内容を主体とし,さらに検討を加えたものである。本稿では,溶液中に1種類の金属イオンしか含まれない場合だけをとり上げたが,実さいの滴定では第2の金属イオンが含まれる場合が圧倒的に多い。その場合,溶液中の金属イオン濃度の変化を追跡することは,かなり面倒であるが,本質的には余り変らない。次回には,第2の金属イオンが存在する溶液のキレート滴定について述べる予定である。

参 考 文 献

- 1) A.Ringbom, " Complexation in Analytical Chemistry " (J.Wiley,1963 邦訳 " 錯形成反応 " 田中ら訳, (産業図書)
 - 2) 小友允, 分析化学 14,45(1965)
H.Freiser et al, " Ionic Equilibria in Analytical Chemistry " (J.Wiley,1963)

天 満 照 郎

3) 日本化学会 “化学便覧” P.639(1958)

(丸善)

そのほか次の文献には負うところが大きかつた。

○ 日本化学会 “実験化学講座続” 7 “分析化学の

反応と新技術”(1966), (丸善)

○ 上野景平, “キレート滴定法”(南江堂)

(1961)

Lecture

Chelatometric Titration(3)

TERUO TENMA

The Central Customs Labor -

atry

(531, Iwase, Matsudo - city,

Chiba Pref.)

(Received Jan. 30, 1967)