

## 報 文

## 連続キレート滴定の溶液化学的考察

天 満 照 郎

鉄, アルミニウムおよび亜鉛の各イオンを含む溶液に対し EDTA 標準溶液でもって連続的にキレート滴定する方法を例にとり, その溶液内の反応を理論的に推測することを試みた。

溶液化学的にキレート滴定を考察する場合, キレート化合物の条件生成定数の概念と金属指示薬の変色点の知識が基礎となる。逆滴定の滴定曲線を描くに当り, 多種類の金属イオン共存下における一般式を導入した。この一般式によれば, キレート滴定を行なうまえにその適不適を推測することができ, 試行錯誤の無駄を省くことができる。

たとえば上記の溶液の連続滴定において, アルミニウムの終点が明瞭でないことが理論的に究明され, それに代る別の方法が提示されたが, この考察は実験的に確認された。

## 1 緒 言

溶液中に数種の金属イオンが含まれる場合, それぞれの金属イオンを連続的にキレート滴定する方法は種々考案されている。連続的なキレート滴定は, うまく利用すれば迅速な定量法として非常に有効な場合がある。筆者は鉄, アルミニウム及び亜鉛の混合溶液中の各金属を連続的キレート滴定によって定量する方法をさきに発表した<sup>1)</sup>。この方法を例として, 溶液化学的な考察を行なうのが本稿の目的である。

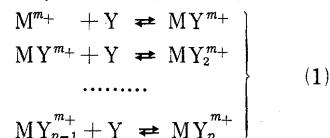
一般に容量分析法は複雑な装置を必要とせず, 操作が簡単で短時間に結果が得られる点に大きな特色を有する。キレート滴定ではさらに, キレート化合物(イオン)の条件生成定数を利用することによって, 滴定がうまくゆくか否かの認定をあらかじめ行なうことができる。このことはキレート滴定の価値を一層たかめるものであり, 実用上有益なばかりでなく, 一種の知的満足感をも与える。

本稿では先ず生成定数と条件生成定数について簡単に触れたのち, 金属指示薬の変色点と金属イオン濃度の関係について述べ, さらに逆滴定の滴定曲線の一般的な描き方を導き出し, それらの知識を用いて実例についての溶液化学的考察をすすめる。

## 2 生成定数について

溶液中で金属イオンは単独のイオンとして存在することはなく, 種々の錯イオンとして存在する。水溶液

中でアコイオンとして存在する金属イオン  $M^{m+}$  がキレート剤 Y と反応し, つぎの平衡が成立した場合を考える。 $m+$  は金属イオンの荷電を示す。簡単にするため, キレート剤 Y には荷電がないものとする。



式(1)の各反応の平衡定数は次のようになる。

$$\left. \begin{array}{l} Ka_{MY} = \frac{a_{MY}}{a_M \cdot a_Y} \\ Ka_{MY_2} = \frac{a_{MY_2}}{a_{MY} \cdot a_Y} \\ \dots\dots \\ Ka_{MY_p} = \frac{a_{MY_p}}{a_{MY_{p-1}} \cdot a_Y} \end{array} \right\} \quad (2)$$

$a$  は活量をあらわす。式(2)は熱力学的な逐次生成定数である。分析化学では濃度表示が便利であり, 実際に求められているキレート化合物の生成定数は濃度定数である。濃度定数 ( $K_{MY_p}$ ) を熱力学的定数 ( $Ka_{MY_p}$ ) に改めたいときには次式によればよい。

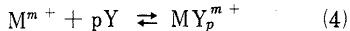
$$Ka_{MY_p} = K_{MY_p} \frac{f_{MY_p}}{f_{MY_{p-1}} \cdot f_Y} \quad (3)$$

$f$  は活量係数を示す。

濃度定数はある一定のイオン強度で求められているため, それぞれのイオン強度における活量係数を求めなければならないが, 単独イオンの活量係数を熱力学的に算出することはできない。イオン強度が 0.1 以下の稀薄な溶液については, Debye-Hückel の拡張方程式をもとに計算して作成された Kielland の表<sup>2)</sup>を用いて(3)式から求めることができる。しかし, 実際の

キレート滴定において溶液のイオン強度が 0.1 以下であることは稀れであって、多くの場合活量係数によるイオン強度の補正を厳密に行なうことは非常に困難である。Ringbom<sup>3)</sup>によれば、幸いなことにイオン強度が 0.1 から 0.5 までの間の活量係数の変化は、イオン強度が 0 から 0.1 までの間の変化よりずっと小さい。したがって、イオン強度 0.1 以上で求められた濃度定数を補正することなしに、生成定数として取扱っても大きな誤差は生じないし、キレート滴定を溶液化学的に考察する場合の支障とはならない。

さて(1)式の各反応式を加算すると次のようになる。



(4)式に対する平衡定数は次式のようになり、これは全生成定数とよばれる。

$$\beta_{MY_p} = \frac{[MY_p^{m+}]}{[M^{m+}] [Y]^p} \quad (5)$$

(5)式は(1)式の各平衡定数の積である。

$$MY_p = KMY \cdot KMY_2 \cdot KMY_3 \cdots \cdots KMY_p \quad (6)$$

多くの金属イオンと各種キレート化剤についてキレート化合物の生成定数が求められている<sup>4)</sup>。これらの値はほとんど、イオン強度 0.1 で求められた濃度定数である。

### 3 条件生成定数について

(4)式は金属イオン(実際はアコイオン)とキレート化剤だけが反応にあずかる場合の式である。しかし、このような場合は現実にはなくて、pH の影響や他のキレート化剤の存在と他の金属イオンの存在による影響などを受け、溶液内の反応は非常に複雑である。これらの影響を考慮して、生成定数に補正を施したものを作成定数とよぶ<sup>5)</sup>。

キレート化剤が共役塩基であれば、水素・キレートイオンの生成を考慮する必要がある。溶液中で金属イオン M と結びついていないキレート化剤の総濃度を、 $[Y']$  とし、遊離のもの、すなわち金属イオンとも水素イオンとも結びついていないキレート化剤イオンを  $[Y]$  であらわし、その比をとる。

$$\alpha_Y = \frac{[Y']}{[Y]} \quad (7)$$

$\gamma$  は pH を考慮に入れた副反応係数である。ある pH における EDTA (エチレンジアミン四酢酸) の  $\gamma$  値は Fig.1 から求めることができる。同様に金属イオン  $M^{m+}$  について、キレート化剤 Y と結びついていない金属イオンの総濃度を  $[M']$  とし、 $[M^{m+}]$  との比をとる。

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M^{m+}]} \quad (8)$$

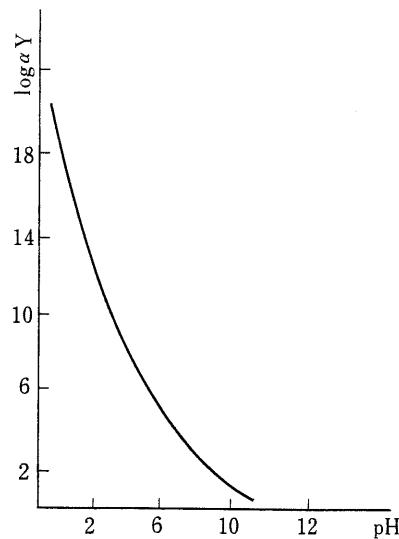


Fig.1 Relationship between  $\log \alpha_Y$  and pH.  
Y : EDTA

$\alpha$  は金属イオンについての副反応係数である。各種の補助キレート化剤と金属イオンについての M と pH の関係を Fig.2 に示す。

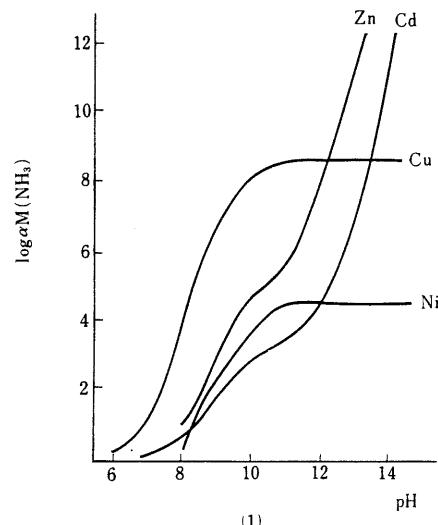


Fig.2 (1) Relationship between  $\log \alpha_M(A)$  and pH  
A : NH<sub>3</sub>

次に生成したキレート  $MY_p^{m+}$  についても、他の M と Y のキレート種の生成が考えられる。M と Y の生成する全キレート種の濃度の総和を  $[(MY_p)^{m+}]$  であらわし、 $[(MY_p^{m+})]$  との比をとる。

$$\alpha_{MY_p} = \frac{[(MY_p)']}{[MY_p^{m+}]} \quad (9)$$

$MY_p$  は  $MY_p$  の副反応係数である。

(5) 式の右辺に (7), (8), (9) 式を代入して、

$$\beta_{MY_p} = \frac{[(MY_p)']}{[M'] [Y']^p} \cdot \frac{\alpha_M \cdot \alpha_{Y_p}}{\alpha_{MY_p}} \cdot \quad (10)$$

$$\frac{[(MY_p)']}{[M'] [Y']^p} = \beta_{MY_p} \quad (11)$$

とおけば、(10) 式は次のように書き改めることができる。

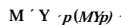
$$\beta_{MY_p} = \beta_{MY_p} \cdot \frac{\alpha_{MY_p}}{\alpha_M \cdot \alpha_{Y_p}} \quad (12)$$

$MY_p$  が条件生成定数である。(12) 式から明らかなように、 $M$  と  $Y$  とは生成定数の値を減らす作用をし、 $MY_p$  はプラスの作用をする。EDTA を用いるキレート滴定において、pH 4 ないし 6 で滴定を行なう場合には、 $MY_p$  は考慮しなくてよい。副反応係数を考慮に入れる場合、条件生成定数を次のように記すことにする。

$Y$  についてのみ考慮した場合 :  $MY_p$

$M$  と  $Y$  について考慮した場合 :  $MY_p$

$M$ ,  $Y$  および  $MY_p$  について考慮した場合 :



#### 4. キレート滴定における金属指示薬の変色点

キレート滴定でよく用いられる金属指示薬は、エリオクロムブラック T (略称 BT) やキシレノールオレンジ (略称 XO) のような一般に HI であらわされる染料であり、これらは pH 指示薬であると同時に pM 指示薬である。また金属イオンに対するキレート化剤でもある。金属指示薬が溶液中で解離した形を I であらわすと、これは水素イオンと種々に結びついて I の他に  $H_1$ ,  $H_2I$ , ...,  $H_nI$  を形成する。金属イオンと 1:1 で結びつくものとすれば、その反応式は次のようにあらわされる。



溶液中に補助キレート化剤を含まず、 $MI_q^{m+}$  以外のキレートをつくらないと仮定すれば、(12) 式にならって次のように条件生成定数を求めることができる。

$$\beta_{MI_q} = \beta_{MI_q} \cdot \frac{1}{\alpha_I} \quad (14)$$

$I$  は pH を考慮に入れた副反応係数である。(14) 式は次のように書き改めることができる。

$$[M] = \frac{[MI_q] \alpha_I}{[I'] \beta_{MI_q}} \quad (15)$$

指示薬の総濃度を  $C_I$  であらわすと、

$$C_I = [MI_q] + [I'] \quad (16)$$

となる。指示薬の変色率 ( $\phi$ ) を次のように定義する。

$$\phi = \frac{[I']}{C_I} \quad (17)$$

(16), (17) を (15) 式に入れ、整理して次式をうる。

$$[M] = \frac{1 - \phi}{\phi} \cdot \frac{\alpha_I}{\beta_{MI_q}} = \frac{1 - \phi}{\phi} \cdot \frac{1}{\beta_{MI_q}} \quad (18)$$

指示薬が半分だけ変色した点、 $\phi = 0.5$  において

$$[M]_{\phi=0.5} = \frac{1}{\beta_{MI_q}} \quad (19)$$

となる。補助キレート化剤を含む場合には  $\beta_{MI_q}$  とする。(19) 式を対数であらわすと、

$$pM_{\phi=0.5} = \log \frac{1}{\beta_{MI_q}}$$

となる。代表的な金属指示薬 XO と BT の  $pM \cdot pH$  曲線を Fig.3 に、金属指示薬と各種金属イオンとの  $pM \cdot pH$  曲線を Fig.4 に示す。

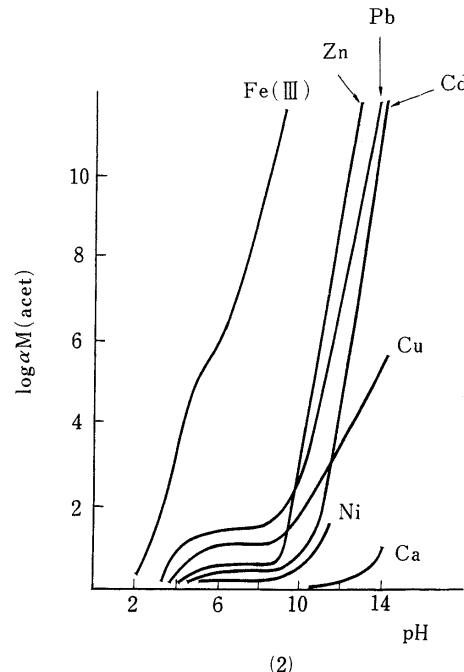


Fig.2 (2) Relationship between  $\log \alpha M(A)$  and pH  
A : acetic acid

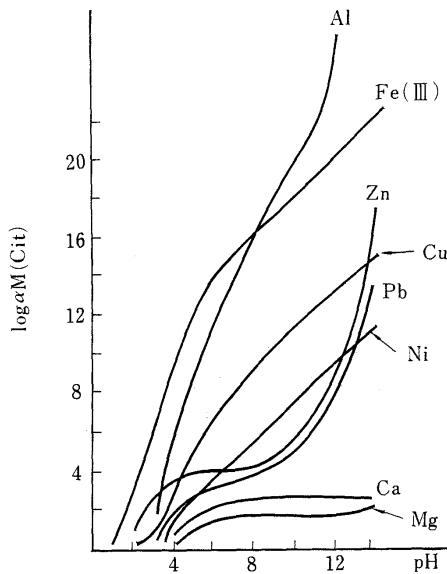


Fig.2 (3) Relationship between  $\log M(A)$  and pH  
A : citric acid

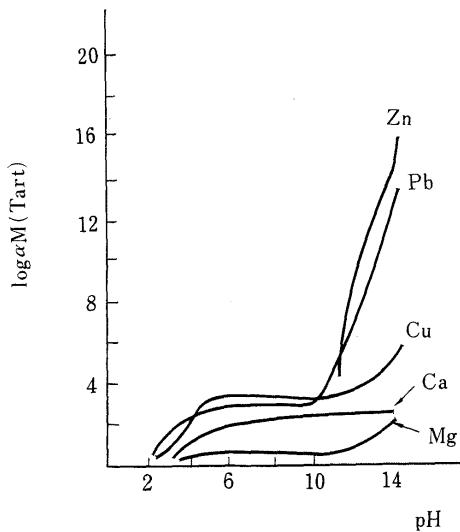


Fig.2 (4) Relationship between  $\log M(A)$  and pH.  
A : tartaric acid

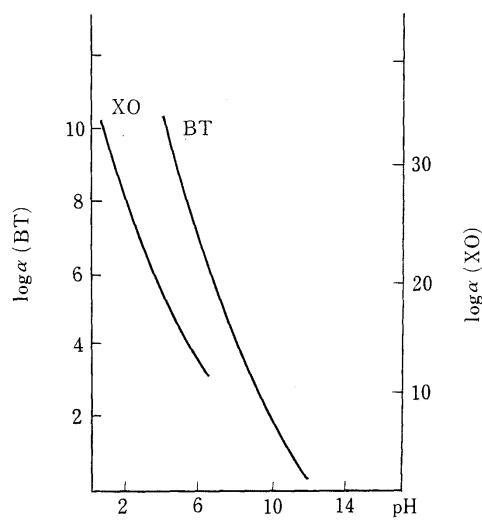


Fig.3 Relationship between  $\log I$  and pH  
I : BT, XO

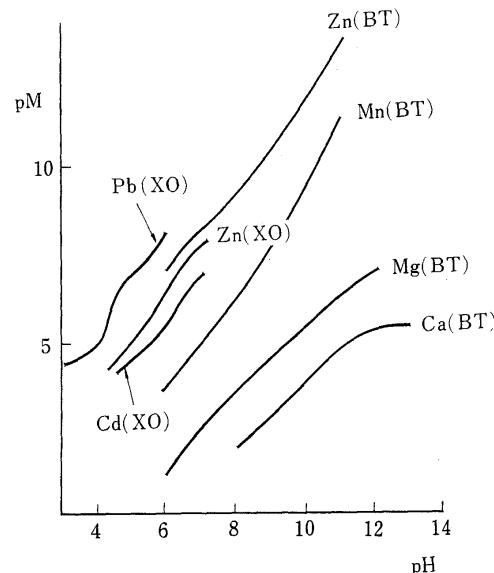


Fig.4 Relationship between pM and pH at the transition point.

## 5 逆滴定の滴定曲線

連続的にキレート滴定を行なうとき、溶液中の各種の金属イオンとキレート化剤から生成されるそれぞれのキレート化合物（イオン）の条件生成定数の大小を利用すると良い場合がある。この場合には直接滴定によることが多い。

数種の金属イオンを含む溶液において、マスキング剤を巧に利用し、逆滴定によりそれぞれの金属イオンを定量することが屡々行なわれる。実例を示すまえに逆滴定における $[Y']$ の変化と $[M]$ の変化をしらべることにする。

一種類の金属を他の金属イオンを用いて逆滴定する場合、すなわち2種類の金属イオン共存の場合の滴定理論は田中、中川<sup>6)</sup>により詳しくしらべられている。筆者は田中らの理論をさらに多くの金属イオン共存の場合に拡張することを試みた。金属イオンの種類が多くなれば、彼ら同士の副作用を考慮する必要があり大層複雑になるが、一応副作用を無視して式をたてることする。

$i$ 種の金属イオンを含む溶液に過剰のキレート化剤 $Y'$ を加え、過剰分のキレート化剤を別の金属イオン $N$ で逆滴定する場合を考察する。 $N$ を除く金属イオンの総濃度を $C_M$ 、 $N$ の総濃度を $C_N$ であらわす。

$$C_M = \sum C_{M_i} = C_{M_1} + C_{M_2} + \dots + C_{M_i} \quad (21)$$

$$C_M = \sum [M_i Y] + \sum [M_i]' \quad (22)$$

条件生成定数の式から次式をうる。

$$\sum [M_i Y] = \sum C_{M_i} \left( 1 + \frac{1}{[Y'] \beta_{M_i Y'}} \right)^{-1} \quad (23)$$

$Y'$ の総濃度 $C_Y$ は次式であらわすことができる。

$$C_Y = \sum [M_i Y] + [N Y] + [Y'] \quad (24)$$

$$C_Y = \sum C_{M_i} \left( 1 + \frac{1}{[Y'] \beta_{M_i Y'}} \right)^{-1} + \\ C_N \left( 1 + \frac{1}{[Y'] \beta_{N Y'}} \right)^{-1} + [Y'] \quad (25)$$

(25)式を $C_N$ について解いて(26)式をうる。

$$C_N = \left\{ C_Y - \sum C_{M_i} \left( 1 + \frac{1}{[Y'] \beta_{M_i Y'}} \right)^{-1} - [Y'] \right\} \\ \left( 1 + \frac{1}{[Y'] \beta_{N Y'}} \right)^{-1} \quad (26)$$

$[Y'] M_i Y' > 1$ 、 $[Y'] N Y' > 1$ であるから(26)式は近似的に次のように簡素化できる。

$$C_N = (C_Y - C_M) - [Y'] + \sum \frac{C_{M_i}}{[Y'] \beta_{M_i Y'}} + (C_Y - C_M) \frac{1}{[Y'] \beta_{N Y'}} \quad (27)$$

滴定率 $a$ は次式であらわされる。

$$a = \frac{C_N}{C_Y - C_M} \quad (28)$$

(27)式と(28)式より次式をうる。

$$a = 1 - \frac{[Y']}{C_Y - C_M} + \frac{1}{[Y']} \left\{ \frac{1}{K_{N Y'}} + \sum \frac{C_{M_i}}{(C_Y - C_M) \beta_{M_i Y'}} \right\} \quad (29)$$

当量点では $a=1$ であるから $[Y']$ は次式となる。

$$[Y']_{eq} = \left\{ \frac{C_Y - C_M}{\beta_{N Y'}} + \sum \frac{C_{M_i}}{\beta_{M_i Y'}} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (30)$$

$$\text{一方, } C_N = [N'] + [N Y'] \quad (31)$$

$$[N Y'] = [N'] [Y'] \beta_{N Y'} \quad (32)$$

であるから、

$$[N'] = \frac{C_N}{[Y'] \beta_{N Y'}} \quad (33)$$

となる。

(29)および(30)式から $[Y']$ に関する滴定曲線を描くことができ、また(33)式から $[N]$ に関する滴定曲線を描くことができる。

## 6 [実例] 鉄、アルミニウムおよび亜鉛混合溶液の連続滴定

先ず鉄、アルミニウムおよび亜鉛の含量を求める。すなわち、溶液を稀硝酸で微酸性とし、三者の当量よりも過剰にEDTA標準溶液(0.01M)を加え、加熱して反応をすすめる。冷後、ヘキサミンを加えてpHを5.5付近にし、XOを指示薬とし鉛またはランタンの標準溶液(0.01M)で逆滴定する。滴定数をamlとする。

ひきつづき、1.10フェナンスロリン(Phenと略称)の20%メタノール溶液を加える。溶液中の鉄イオンは完全に3価でなければならない。添加量は亜鉛5mgに対して1mlが適当である<sup>7)</sup>。遊離した $Y$ を鉛またはランタンの標準溶液で逆滴定し、その滴定数をbmlとする。これから亜鉛の量を求める。

ひきつづき、フッ化ナトリウムの10%水溶液(F<sup>-</sup>と略称)を加えて加熱する。添加量はアルミニウム2.5mgに対して1mlが適当である。冷後、ヘキサミンを加え、鉛の標準溶液で逆滴定し、その滴定数をcmlとする。これからアルミニウムの量を求める。

ところが最後の滴定では、終点の変色が明瞭でなくて当量点を決めることがむずかしい。このことは次節の溶液化学的考察から明らかとなる。

アルミニウムの量を正確に求めるためには、連続滴定を諦めて次のように行なうとよい。すなわち、亜鉛定量用とは別の試料溶液について、先ず三者の含量を求めたのちF<sup>-</sup>を加え、遊離した $Y$ を鉛の標準溶液で逆

滴定する。その滴定数を  $c_{ml}$  とする。この場合の終点の変色は明瞭である。

鉄の量は、その滴定数を  $(a - b - c) ml$  として計算して求める。

## 7. 連続滴定の溶液化学的考察

先ず鉄、アルミニウムおよび亜鉛の含量を逆滴定で求めることから考察をすすめる。(29)、(30)および(33)式によって描かれた滴定曲線を Fig.5 に示す。Fig.5 - (1) は鉛の標準溶液を用いて逆滴定したときの曲線で左側は三金属イオンの総濃度  $C_M$  が  $10^{-2} M$ 、右側は  $10^{-3} M$  の場合である。Fig.5 - (2) はランタンの標準溶液を用いたときの曲線である。曲線上の印は当量点を示し、点線で引いた横線は金属指示薬(この場合は  $XO$ )の変色点を示す。(Fig.4 参照)

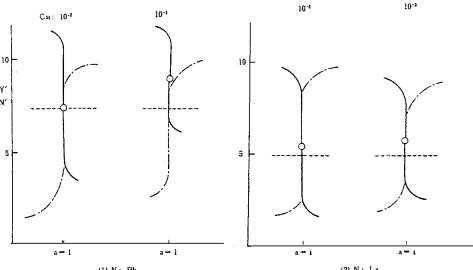


Fig.5 Titration curve of solution containing  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ . —  $\text{pN}'$  curve.  
- - - - -  $\text{pY}'$  curve

滴定誤差<sup>8)</sup>を求めるとき、 $N$  が鉛のとき、 $C_M=10^{-2}$  では 0.01% 以下、 $C_M=10^{-3}$  では 0.01% である。 $N$  がランタンのとき、 $C_M=10^{-2}$  では 0.01% である。 $10^{-3}$  では 0.2% である。いずれも明瞭な終点の変色を期待することができる。

つぎに Phen を加えた場合の考察にうつる。pH が 5.5 における金属イオン・Phen の副反応係数  $M(\text{Phen})$  と  $[\text{Phen}]$  との関係を Fig.6 に示す。これは Phen の解離定数および各金属イオンとの逐次生成定数から求めた<sup>9)</sup>。ただし、アルミニウムは Phen と安定なキレートをつくらないものと仮定した。Table 1 は Phen の濃度の変化によっていかに各金属キレートの条件生成定数が変化するかを示している。 $[\text{Phen}] = 10^{-2}$  では亜鉛は完全にマスクされるが、鉄も幾分かマスクされるので適当ではない。 $[\text{Phen}] = 10^{-2.5}$  ないし  $10^{-3}$  が良いことがわかる。

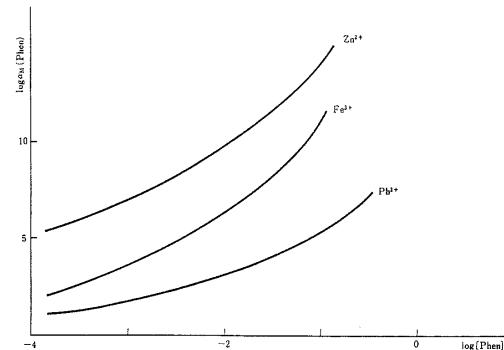


Fig.6 Relationship between  $\log M(\text{Phen})$  and  $\log [\text{Phen}]$

Table 1 Influence of concentration of "Phen"

| $[\text{Phen}]$                        | $10^{-1}$ | $10^{-2}$ | $10^{-2.5}$ | $10^{-3}$ | $10^{-4}$ |
|--|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|
| $\log \alpha_{\text{Fe}}(\text{Phen})$ | 11        | 8.1       | 6.6         | 5.1       | 2.1       |
| $\log \alpha_{\text{Al}}(\text{Phen})$ | —         | —         | —           | —         | —         |
| $\log \alpha_{\text{Zn}}(\text{Phen})$ | 14        | 11        | 9.5         | 8         | 5         |
| $\log \alpha_{\text{Pb}}(\text{Phen})$ | 6         | 3.8       | 3.0         | 2.2       | 1.1       |
| $\log \beta_{\text{Fe}'\text{Y}'}$     | 3.7       | 6.6       | 8.1         | 9.6       | 12.6      |
| $\log \beta_{\text{Al}'\text{Y}'}$     | 10.0      | 10.0      | 10.0        | 10.0      | 10.0      |
| $\log \beta_{\text{Zn}'\text{Y}'}$     | -3.2      | -0.2      | 1.3         | 2.8       | 5.8       |
| $\log \beta_{\text{Pb}'\text{Y}'}$     | 6.3       | 8.5       | 9.3         | 10.1      | 11.2      |

Fig.7 は Phen を加えたのち離遊した Y を鉛の標準溶液で逆滴定したときの滴定曲線である。 $[\text{Phen}] = 10^{-2.5}$ 、pH は 5.5 付近である。 $C_M = 10^{-2}$  では滴定誤差 0.01% 以下、 $C_M = 10^{-3}$  では 0.04%、明瞭な終点の変化が期待できる。  
 $C_M = 10^{-2}$

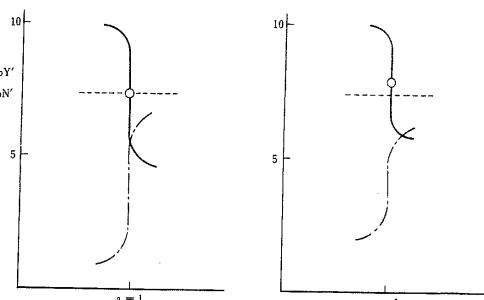


Fig.7 Titration curve after "Phen" added.  
 $N : \text{Pb}$ ,  $[\text{Phen}] = 10^{-2.5}$

つぎに  $F^-$  を加えた場合を考察する。Fig.8 は pH 5.5 における金属イオン・ $F^-$  の副反応係数  $M(F^-)$  と  $[F^-]$  の関係を示す。亜鉛および鉄は  $F^-$  と安定な

キレートをつくらないものと仮定した。Table2はPhenの存在する溶液に  $F^-$  を加えて連続的に滴定を行なうとき、Table3はPhenを含まない溶液に  $F^-$  を加えたのち逆滴定した場合、の条件生成定数の変化を示す。Table2ではアルミニウムを完全にマスクしようとすれば、鉄もかなりマスクされ、滴定がうまくゆかないことを暗示している。Table3では  $[F^-] = 10^{-2}$ においてアルミニウムだけが完全にマスクされていることがわかる。

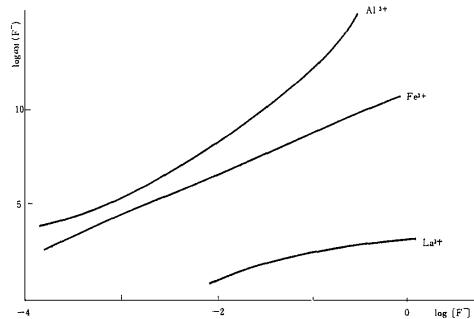


Fig.8 Relationship between  $\log M(F^-)$  and  $\log [F^-]$

Table 2 Influence of concentration of  $F^-$  with "Phen"

| $[F^-]$                 | $[Phen] = 10^{-3}$ |           |           | $[Phen] = 10^{-4}$ |           |           |
|-------------------------|--------------------|-----------|-----------|--------------------|-----------|-----------|
|                         | $10^{-1}$          | $10^{-2}$ | $10^{-3}$ | $10^{-1}$          | $10^{-2}$ | $10^{-3}$ |
| $\log \alpha_{Fe}(F^-)$ | 8.9                | 6.0       | 2.7       | 8.9                | 6.0       | 2.7       |
| $\log \alpha_{Al}(F^-)$ | 14.5               | 9.9       | 5.8       | 14.5               | 9.9       | 5.8       |
| $\log \alpha_{Zn}(F^-)$ | —                  | —         | —         | —                  | —         | —         |
| $\log \alpha_{Pb}(F^-)$ | —                  | —         | —         | —                  | —         | —         |
| $\log \beta_{Fe'Y'}$    | 0.7                | 3.6       | 6.9       | 3.7                | 6.6       | 9.9       |
| $\log \beta_{Al'Y'}$    | -4.2               | 0.1       | 4.2       | -4.2               | 0.1       | 4.2       |
| $\log \beta_{Zn'Y'}$    | 2.8                | 2.8       | 2.8       | 5.8                | 5.8       | 5.8       |
| $\log \beta_{Pb'Y'}$    | 10.1               | 10.1      | 10.1      | 11.2               | 11.2      | 11.2      |

Table 3 Influence of concentration of  $F^-$  without "Phen"

| $[F^-]$                 | $[Phen] = 10^{-3}$ |           |           | $[Phen] = 10^{-4}$ |           |           |
|-------------------------|--------------------|-----------|-----------|--------------------|-----------|-----------|
|                         | $10^{-1}$          | $10^{-2}$ | $10^{-3}$ | $10^{-1}$          | $10^{-2}$ | $10^{-3}$ |
| $\log \alpha_{Fe}(F^-)$ | 8.9                | 6.0       | 2.7       | 8.9                | 6.0       | 2.7       |
| $\log \alpha_{Al}(F^-)$ | 14.5               | 9.9       | 5.8       | 14.5               | 9.9       | 5.8       |
| $\log \alpha_{Zn}(F^-)$ | —                  | —         | —         | —                  | —         | —         |
| $\log \alpha_{Pb}(F^-)$ | —                  | —         | —         | —                  | —         | —         |
| $\log \beta_{Fe'Y'}$    | 0.7                | 3.6       | 6.9       | 3.7                | 6.6       | 9.9       |
| $\log \beta_{Al'Y'}$    | -4.2               | 0.1       | 4.2       | -4.2               | 0.1       | 4.2       |
| $\log \beta_{Zn'Y'}$    | 2.8                | 2.8       | 2.8       | 5.8                | 5.8       | 5.8       |
| $\log \beta_{Pb'Y'}$    | 10.1               | 10.1      | 10.1      | 11.2               | 11.2      | 11.2      |

Fig.9はPhenを含まない溶液に  $F^-$  を加え ( $[F^-] = 10^{-2}$ )、鉛の標準溶液で逆滴定したときの滴定曲線である。 $C_M = 10^{-2}$ では滴定誤差は0.01%、 $C_M = 10^{-3}$ では0.2%であり、いずれも明瞭な終点の変色を期待できる。

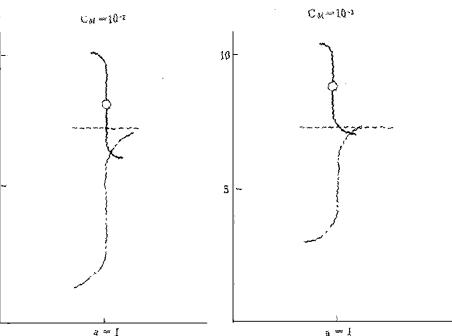


Fig.9 Titration curve after  $[F^-]$  added  
 $[F^-] = 10^{-2}$ , N : Pb

Fig.10はFig.9とおなじく、Phenを含まない溶液に  $F^-$  ( $[F^-] = 10^{-2}$ )を加えたのち、鉛またはランタンの標準溶液で逆滴定した場合の滴定曲線である。図中  $Pb \cdot Pb$ ,  $La \cdot Pb$  などとあるのは、含量を求めるさいに用いた標準溶液と  $F^-$  を加えたのち行なう逆滴定に用いた標準溶液の種類を示す。

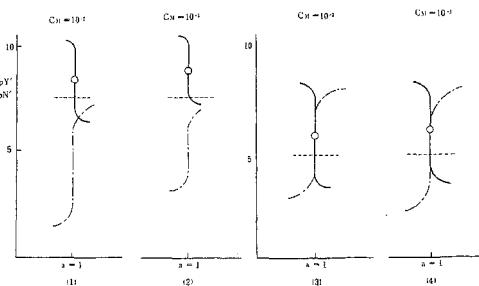


Fig.10 Titration curve after  $[F^-]$  added,  
Effect of the sort of "N"  
(1) Pb·Pb, (2) La·Pb  
(3) Pb·La, (4) La·La

滴定誤差は  $C_M = 10^{-2}$  では  $Pb \cdot Pb$  で 0.01%,  $Pb \cdot La$  で 0.2%、また  $C_M = 10^{-3}$  では  $La \cdot Pb$  で 0.03%,  $La \cdot La$  で 0.03%である。これらは滴定が充分な精度で行ないうることを示している。

## 8 結 論

三種類の金属イオンを含む溶液を連続的にキレート滴定を行なう実験を例として、溶液化学的考察を試みた。この場合、pH を 5.5 付近に固定しているから計算は簡単であるが、pH の領域が拡がるとかなり厄介になる。キレート滴定の実験指針としての溶液化学的考察は、もちろん厳密であるに越したことはないが、短時間にしかも簡単に推測できれば良い場合が實際には多いと思われる。その場合には、条件生成定数と金属指示薬の変色領域の知識をもち、滴定曲線を描いてみるとことによって滴定の可否の判定を大きな誤りなく行なうことができる。

本研究の一部は昭和 42 年 10 月、日本化学会中国四国大会で発表された。

## 文 献

- 1) 天満照郎：関税中央分析所報，1，71（1965）
- 2) Kielland, J., J.Am. Chem. Soc., 59, 1675 (1937)
- 3) Ringbom, A.; "Complexation in Analytical chemistry", P.24, Interscience, N.Y. (1963)  
田中、杉訳；「錯形成反応」P.22，産業図書
- 4) Ringbom, A.; 上掲書，Appendix  
Sillen,L. G., etal ; "Stability Constants of Metal-ion complexes", Chem. Soc., London (1964)
- 5) Ringbom, A.; 上掲書，P.35
- 6) 中川元吉，田中元治；日本化学会編「実験化学講座 続 7，分析化学の反応と新技術」P75，丸善 (1966)
- 7) Pribil; R., etal ; Talanta, 10, 383 (1963)
- 8) 天満照郎；関税中央分析所報，5,52 (1967)
- 9) Ringbom,A.; 上掲書，Appedix

### **A Solution Chemical Consideration of Successive Chelatometric Titration**

TERUO TEMMA

The Central Customs Laboratory  
531, Iwase Matsudo-city, Chiba Pref.

A Solution chemical consideration of a successive chelatometric titration of solutions containing metallic ions, for example feric, aluminium and zinc ions, has been studied .

On this study, it was ascertained that the end point of aluminium ion in the successive titration was not always clear. Therefor another method of titration was considered and tried out. Results of the consideration accorded with experiments.

The solution chemical consideration based on the idea of conditional stability constants was capable of preconception of the chelatometric titration.

A general formula of back titration of solution containing metallic ions was introduced, by which titration curves were drawn.

— Received July 29, 1968 —