

置換錯滴定の理論*

天満照郎**

金属配位子化合物を用いる置換滴定に関する基本的な一般式を導いた。この式にもとずいて理論滴定曲線をえがき、別に求めた金属イオン・指示薬の変色範囲を滴定曲線と対比して、終点付近における指示薬の変色の様子を推測した。さきに筆者が発表したセリウム EDTA を用いるパラジウム、鉄、ニッケルの置換滴定にこの理論をあてはめ実験結果と照合した。そのほか、ランタン EDTA を用いるパラジウムの置換滴定、亜鉛 EDTA、マグネシウム EDTA 及びマンガン EDTA を用いるバリウムの置換滴定に応用してみた。いずれも実験結果とよい一致を示した。

この一般式はあらゆる種類の置換滴定について、滴定の全域にわたって適用することができる。したがって、これにもとずいて滴定を可能にする条件を見出すことができ、また終点付近の変色の様子を知ることができる。

1. 緒 言

錯滴定またはキレート滴定では直接滴定が簡易であり最も有用である。しかし直接滴定を行なうことができない場合がある。すなわち、(i)金属イオンと配位子との反応が非常に遅い場合、(ii)金属イオンが水酸化物として沈殿してしまうような場合、(iii)目的金属イオンに対する金属指示薬がないか、仮にあったとしても終点における変色が判別し難い場合、などである。

直接滴定以外の方法には、逆滴定、置換滴定及び間接滴定がある。なかでも逆滴定は直接滴定についてよく用いられている。最近いろいろな種類の金属配位化合物がつくられ、純度のよいものが入手しやすくなったため、置換滴定もよく利用されるようになった。逆滴定の溶液化学的考察はさきに発表した¹⁾ので、今回は置換滴定について考察を行なう。

置換滴定において、配位子 1 種類、金属イオン 2 種類のケースが多い。これら各種イオンの溶液内における挙動は、2 種類の金属イオンをつぎつぎに滴定する場合、つまり逐次滴定（連続滴定）における挙動と極めて類似している。逐次滴定では 2 種類の金属配位子化合物の間に大きな条件生成定数の差がある場合、pH を調節して連続的に滴定を行なうことが一般的である。

逐次滴定と置換滴定を比較すれば次のようになる。逐次滴定の前半つまり片一方の金属イオンを滴定し終えたときに置換反応の完了時点に相当する。置換滴定は逐次滴定の後半、つまり残りの他の金属イオンを滴定する段階にあたる。ただし、置換滴定では目的金属イオンを滴定するのではない点が逐次滴定と相異っている。

置換滴定を可能とする条件としてつぎの三つがあげられる。

(i) 置換反応が完全に行なわれること。すなわち、つぎの反応において右へ大きく移動することが必要である。



ここで NY は金属配位子化合物、M は目的金属イオンをあらわしている。

(ii) MY の生成定数 K_{MY} が NY の生成定数 K_{NY} よりも 10^3 倍以上大きいことが望ましい。当量点で十分な pN 変化を得るためには $C_N \cdot K'_N \cdot Y' \geq 10^6$ であることが望ましいから、 $C_M \cdot K'_M \cdot Y' \geq 10^9$ であることが必要とされる。ここで C_N , C_M はそれぞれの金属イオンの総濃度をあらわし、 $K'_N Y'$, $K'_M Y'$ は NY, MY の条件生成定数をあらわしている。

(iii) 金属イオン N に対する適当な金属指示薬 (metallo chromic indicator) があり、当量点における変色を目的金属イオン M が妨害しないこと。

以上の三点の必要条件が満たされるとき置換滴定は可能となる。これらのなかで (i) の条件がとくに重要である。室温で置換反応がすすまないときには加熱して反応を促進させることがある。

※ 本稿を“キレート滴定の理論（第 2 報）”とする。
第 1 報は本誌第 7 号（1968）“連続滴定の溶液化学的考察”

※※ 大蔵省関税中央分析所、千葉県松戸市岩瀬 531

置換滴定の理論滴定曲線から当量点における滴定の精度をすることができ、さらに金属指示薬を正しく選定することができる。理論滴定曲線は滴定中における金属イオン N 及び配位子イオン Y の濃度変化を追跡してえがかれる。それらの濃度変化に関する一般式を導くことができたので報告する次第である。錯滴定の全般にわたる指導的理念は C.N.Reilly²⁾, 田中元治・中川元吉³⁾, A・Ringbom⁴⁾ によって確立されている。筆者は置換滴定の考察をすすめるにあたって田中・中川の方式に従った。

溶液内平衡の問題を取扱うさい、目的に応じて式をできるだけ単純化することにつとめた。

2. 滴定中における [Y] の変化

置換滴定では目的金属イオン M を完全に置換させるために、金属配位子化合物 NY を過剰に加える必要がある。あとの考察を容易にするため、M の総濃度 C_M に対し 2 倍の濃度の NY を加えることにする。N 及び Y の総濃度をそれぞれ C_N , C_Y であらわすと、

$$2C_M = C_N = C_Y \quad (2)$$

となる。つぎに $[M]'$, $[N]'$ を配位子と結びついていない金属イオンとし, $[Y]'$ を金属イオンと結びついていない配位子イオン濃度とすれば、

$$C_N = [NY] + [N]' \quad (3)$$

$$C_M = [MY] + [M]' \quad (4)$$

$$C_Y = [NY] + [MY] + [Y]' \quad (5)$$

となる。さらに

$$[N]' / [N] = \alpha(N) \quad (6)$$

$$[M]' / [M] = \alpha(M) \quad (7)$$

$$[Y]' / [Y] = \alpha_H(Y) \quad (8)$$

と定義しておく。 $\alpha(N)$, $\alpha(M)$ は N 及び M が他の配位子 (補助錯化剤またはマスキング剤) と結びつく場合の副反応係数, $\alpha_H(Y)$ は滴定に用いる配位子がプロトン錯体を形成する場合の副反応係数をあらわし, いずれも pH の関数である。滴定曲線をえがくに当り, 当量点前, 当量点及び当量点後における各イオン種の存在形態を Table 1 のようにまとめておくことと便利である。

MY の生成定数及び条件生成定数はつぎのようにあらわされる。

$$K_{MY} = [MY] / [M] [Y] \quad (9)$$

$$K_{M'Y'} = [MY] / [M]' [Y]' \\ = [MY] / [M] [Y] \alpha(M) \cdot \alpha_H(Y) \quad (10)$$

(10)と(4)を組合わせて次式を得る。

$$K_{M'Y'} = [MY] / \{C_M - [MY]\} [Y]' \quad (11)$$

$$\therefore [MY] = C_M \{1 + \alpha(M) / [Y] \cdot K_{MY}\}^{-1} \quad (12)$$

同様にして次式を得る。

$$[NY] = C_N \{1 + \alpha(N) / [Y] \cdot K_{NY}\}^{-1} \quad (13)$$

Table 1 Ions' forms in solution at eq. pt.,
before and after eq. pt.

	begining of titration	eq. pt.	twice excess of titration
	NY, MY, N	MY, NY, NY	MY, NY, NY, Y
C_M	$[MY] + [M]'$	$[MY] + [M]'$	$[MY] + [M]'$
C_N	$[NY] + [N]'$	$[NY] + [NY] + [N]'$	$[MY] + [NY] + [N]'$
C_Y	$[MY] + [NY] + [Y]'$	$[MY] + [NY] + [NY] + [Y]'$	$[MY] + [NY] + [NY] + [Y]'$
$[Y]'$			$\approx 10^{-3}, 10^{-2} *$
$[N]'$	$\approx 10^{-3}, 10^{-2} **$		
$a **$	0	1	2
	$[MY] = [NY] = [N]'$	$[MY] = [NY]$	$[MY] = [NY] = [Y]'$
	$C_N = C_Y$		
*	$C_M = 10^{-3} \text{ or } 10^{-2}$		
**	$a = (C_Y - 2 C_M) (C_N - C_M)^{-1}$; a is the rate of titration		

(5)に(12)及び(13)を代入する。

$$C_Y = C_M[1 + \alpha(M)/[Y] \cdot K_{MY}]^{-1} + C_N[1 + \alpha(N)/[Y] \cdot K_{NY}]^{-1} + [Y] \alpha_H(Y) \quad (14)$$

(14)の両辺から $2C_M$ を引いて整理する。

$$C_Y - 2C_M = C_N - C_M - C_M \cdot \alpha(M)/[Y] K_{MY} - C_N \cdot \alpha(N)/[Y] K_{NY} + [Y] \alpha_H(Y) \quad (15)$$

したがって滴定率 a は次式のようにあらわされる。

$$a = (C_Y - 2C_M)(C_N - C_M)^{-1} = 1 - C_M \cdot \alpha(M)/[(C_N - C_M)[Y] K_{MY}]^{-1} - C_N \cdot \alpha(N)/[(C_N - C_M)[Y] K_{NY}]^{-1} + [Y] \alpha_H(Y)(C_N - C_M)^{-1} \quad (16)$$

ここで, $C_N - C_M = C_M$ とすれば(16)はつぎのように簡単になる。

$$a = 1 - \alpha(M)/[Y] K_{MY} - 2\alpha(N)/[Y] K_{NY} + [Y] \alpha_H(Y)/C_M \quad (17)$$

当量点では $a=1$ だから

$$[Y]_{eq} = \{C_M \cdot \alpha(M)/K_{MY} + \alpha_H(Y)\}^{1/2} + 2C_M \cdot \alpha(N)/K_{NY} \quad (18)$$

(18)から当量点における pY 値を求め, その前後における pY 値を(17)から求めて $[Y]$ についての滴定曲線をえがく。実際には pY 値を求めるほうがよい。

3. 滴定中における $[N]$ 及び $[M]$ の変化

NY の生成定数の式と(3)とから次式を得る。

$$[N] = C_N\{K_{NY}[Y] + \alpha(N)\}^{-1} \quad (19)$$

さきに求めた $[Y]$ の値を(19)に入れ, この滴定率における pN 値を求めることができる。

また, (3), (4)及び(5)からつぎの手順で滴定率と $[N]$ の変化に関する式を導くことができる。

$$C_Y = C_N + C_M - [N] - [M] + [Y] \quad (20)$$

$$C_Y - 2C_M = C_N - C_M - [N] - [M] + [Y] \quad (21)$$

$$\therefore a = (C_Y - 2C_M)(C_N - C_M)^{-1} = 1 - (C_N - C_M)^{-1}\{[N] + [M] - [Y]\} \quad (22)$$

$C_N - C_M - C_M$ とすれば

$$a = 1 - [N]/C_M + [Y]/C_M - [M]/C_M \quad (23)$$

(23)の右辺の第2項までは当量点前, 第3項以降は当量点後の状態を示している。

$[N]$ 及び $[Y]$ が求めれば $[M]$ の値が(23)から得られるが, $[M]$ は直接つぎの(24)からも求められる。

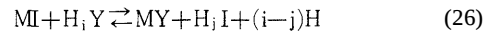
$$[M] = C_M \cdot \alpha(M)/[Y] K_{MY} \quad (24)$$

この式は MY の条件生成定数の式において $[MY]$ C_M とおけば導くことができる。

金属イオンと指示薬とが1:1のキレート MI を生成するとき, 反応はつぎの成であらわされる。



この溶液を配位子 Y で滴定すれば, 指示薬と結合していない金属イオンが先ず Y と結合し, 当量点付近ではつぎの反応によって MI から M が奪いとられる。そのさい溶液の色は MI の色から $H_j I$ の色に変わり, これによって終点を知ることができる。



いま指示薬の総濃度を C_I とすれば

$$C_I = [MI] + [I] \quad (27)$$

であらわされ, 指示薬の変色率を ϕ とすれば

$$\phi = [I]/C_I \quad (28)$$

である。また指示薬・金属キレートの条件生成定数の式から次式が得られる。

$$[M]' = [MI]/[I] \cdot K_M' \quad (29)$$

(27), (28)及び(29)からつぎの式が導かれる。

$$[M]' = \{(1-\phi)/\phi\}/K_M' \quad (30)$$

指示薬が半分だけ変色した点 $\phi=0.5$ では

$$[M]' = 1/K_M' \quad (31)$$

となる。(29)の M' を N' におきかえて(23)に代入して整理すれば

$$a = 1 - \{(1-\phi)/\phi\}(C_M \cdot K_N')^{-1} + \{\phi/(1-\phi)\}2K_N'/K_N'Y' \quad (32)$$

がえられる。この式の右辺の第2項は当量点前の変色に関係し, 第3項は主として当量点後の変色に関係する。(32)において

$$f_1 = (C_M \cdot K_N')^{-1}, f_2 = 2K_N'/K_N'Y' \quad (33)$$

とおけば

$$a = 1 - \{(1-\phi)/\phi\}f_1 + \{\phi/(1-\phi)\}f_2 \quad (34)$$

となる。 f_1 及び f_2 の定義から

$$\left. \begin{aligned} -\log f_1 &= \log K_N'Y' + \log C_N \\ &= pN_{\phi=0.5} + pN_{a=0} \\ -\log f_2 &= \log K_N'Y' - \log 2K_N'Y' \\ &= pN_{a=2} - pN_{\phi=0.5} - \log 2 \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

がえられる。(35)から滴定終点付近における変色の様子をうかがうことができる。 f_1 及び f_2 がともに 10^{-3} よりも小さく, 両者の積が 10^{-6} よりも小さければ鮮明な変色を期待することができる。さらに(30)から $[M]$ と ϕ の関係をしることができ, さきに求めた滴定曲線とつぎ合わせることによって, 変色が当量点で生じるか, または当量点の前あるいは後にずれて生じるかを判定することができる。

5. 実用的な置換錯滴定法への適用例と考察

上にのべた方法をセリウム EDTA によるパラジウム,

4. 金属指示薬 HI を用いる終点判定

鉄, ニッケルの置換滴定, ランタン EDTA によるパラジウムの置換滴定, 亜鉛 EDTA, マグネシウム EDTA, マンガン EDTA によるバリウムの置換滴定にそれぞれ適用してみた。

5・1 セリウム EDTA による置換滴定⁵⁾

pH5.5 に固定し, 金属指示薬としてキシレノールオレンジ(XO)を用い, 補助錯化剤を全く含まない状態において EDTA 標準溶液で滴定する場合に限定した。パラジウムは EDTA との生成定数は大きい($\log K_{MY} = 18.5$)が適当な金属指示薬がないため直接滴定は困難である。Fig.1, Fig.2 及び Table 2 からみて, パラジウムの置換滴定はセリウム EDTA とランタン EDTA のいずれを用いても大した差がないことがわかる。 $-\log f_1$ の値が小さいことから当量点前の変色がだらだらするが, $-\log f_2$ の値が大きいことから当量点後の変色がシャープであると判定される。 $\phi = 0.9$, すなわち指示薬が 90% 変色する点は $C_M = 10^{-3}$ の場合でも当量点付近であるから, 終点を正確に認めることができる。パラジウムイオンの濃度は当量点付近で非常に小さくなり (pM' の値が大きくなり) 変色の妨害にはならな

Table 2. Sharpness of color change at eq. pt.

metal ions	MY	C_M	$-\log f_1$	$-\log f_2$	$-\log f_1 \cdot f_2$
Pd	CeY	10^{-3}	1.3	6.4	7.7
"	"	10^{-2}	2.3	6.4	8.7
"	LaY	10^{-3}	1.8	5.5	7.3
"	"	10^{-2}	2.8	5.5	8.3
Fe(III)	CeY	10^{-3}	1.3	6.1	7.4
"	"	10^{-2}	2.0	6.1	8.4
Ni	"	10^{-3}	1.3	6.1	7.4
"	"	10^{-2}	2.3	6.1	8.4
Ba	ZnY	10^{-3}	1.9	3.5	5.4
"	"	10^{-2}	2.9	3.5	6.4
"	MgY	10^{-3}	3.8	1.4	5.2
"	"	10^{-2}	4.8	1.4	6.2
"	MnY	10^{-3}	4.6	5.0	9.6
"	"	10^{-2}	5.6	5.0	10.6

い。ただし, $C_M = 10^{-2}$ の場合には当量点前で変色に影響を与えるおそれがあるので, C_M は 10^{-3} 程度が適当である。

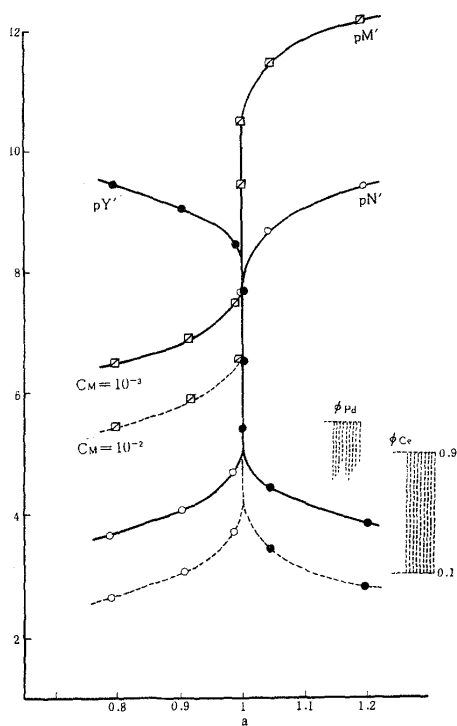


Fig.1 Titration curves: Palladium, Cerium and indicator transition.
pH : 5.5, XO

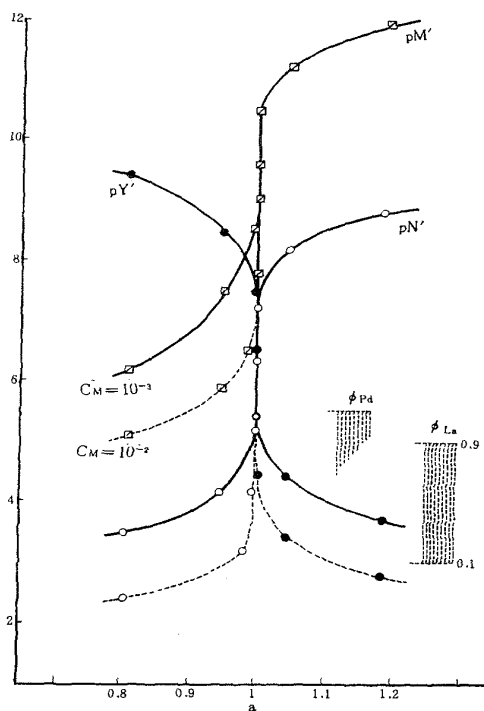


Fig.2 Titration curves : Palladium, Lanthanum and indicator transition.
pH : 5.5, XO

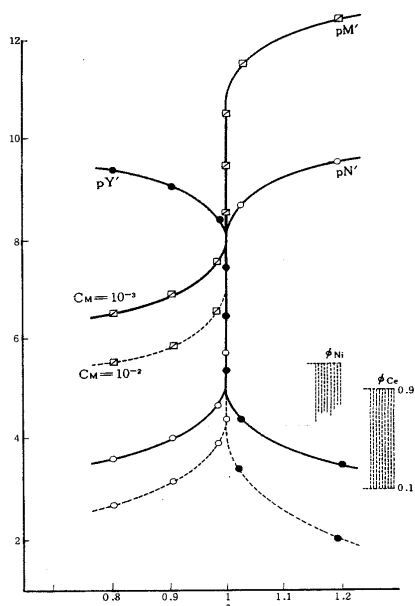


Fig.3 Titration curves : Nickel,
Cerium and indicator transition.
pH : 5.5, XO

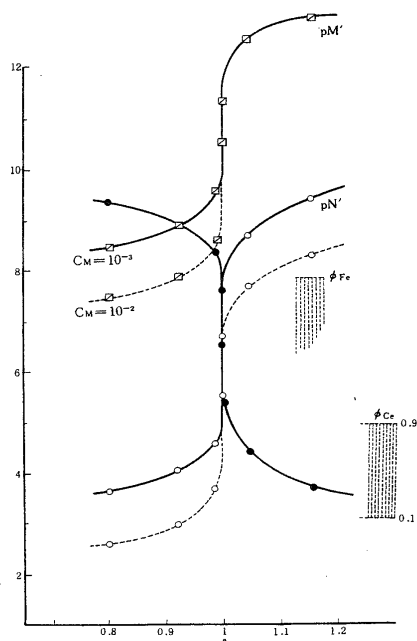


Fig.4 Titration curves : Iron(III), Cerium
and indicator transition.
pH : 5.5, XO

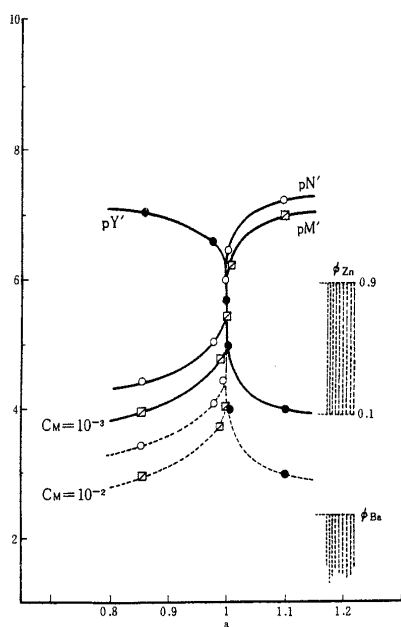


Fig.5 Titration curves : Barium,
Zinc and indicator transition.
pH : 11, BT

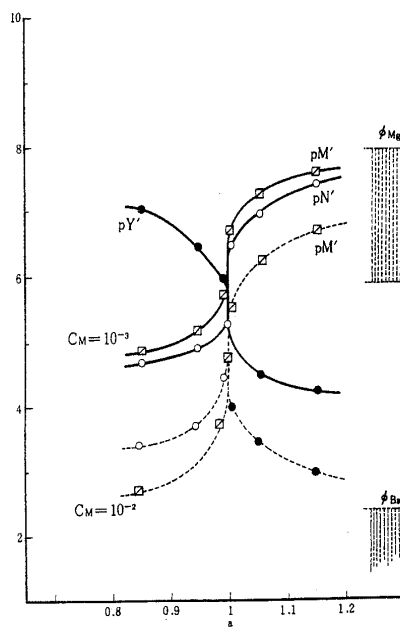


Fig.6 Titration curves : Barium,
Magnesium and indicator transition.
pH : 11, BT

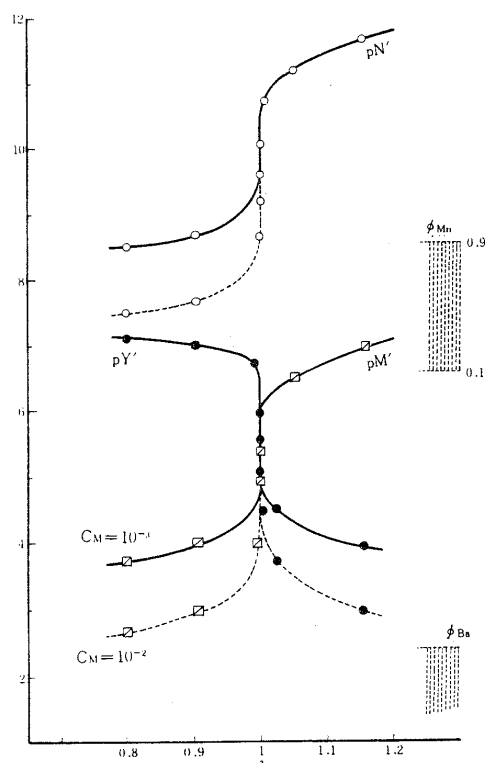


Fig.7 Titration curves : Barium, Manganese and indicator transition.
pH : 11, BT

鉄イオン、ニッケルイオンともに $-\log f_1$ の値が小さく、 $-\log f_2$ の値が大きい。ニッケルイオンの pM' は当量点付近では大きいから変色の妨害とならないが(Fig.3), 鉄イオンの総濃度 $C_M=10^{-2}$ のときには pM'

と指示薬の変色領域が重なるので妨害がおこる(Fig.4)。ここでは $K_{FeY'}=10^{25}$ として計算したが³, 10^{35} という文献値⁶もあるので鉄イオンの妨害はさらに大きく見積るべきであるかもしれない。したがって $C_M=10^{-3}$ 以下であることが望ましい。

5・2 亜鉛 EDTA, マグネシウム EDTA 及びマンガン EDTA によるバリウムの置換滴定

バリウムは EDTA との生成定数が比較的小さい($\log K_{BaY}=7.8$)から、直接滴定よりも置換滴定が有利である。アンモニウム系緩衝溶液(アンモニア濃度 0.5M, pH11)を用い、金属指示薬にはエリオクロム・ブラック T(BT)を用い、バリウムの総濃度 $C_M=10^{-2}$ または 10^{-3} として計算した。Table2 からみて、亜鉛 EDTA の場合は当量点前、マグネシウム EDTA の場合は当量点後に変色が見られることがわかる。BT に対する亜鉛イオンの pN' 値の変色域はちょうど当量点にあたり、終点の正確な判定が期待される(Fig.5)。一方、バリウムイオンの pM' 値の変色域は BT の変色点とかなり離れているので妨害は全く考えられない。マグネシウム EDTA の場合もほぼ同様である(Fig.6)。マンガンの EDTA の場合、 $-\log f_1$ 及び $-\log f_2$ の値は大きいけれども、Fig.7 をみると当量点における pN' は pM' より非常に大きい。これは $K_{MY'} < K_{NY'}$ にもとづいている。 $C_M=10^{-3}$ では当量点前でほとんど変色してしまう。一方、 $C_M=10^{-2}$ では当量点前でバリウムイオンによる BT の変色がおこる。したがって終点の判定はかなり困難であろうと推測される。

以上の推測はすべて実験結果を完全に裏付けている。

本研究を行なうにあたり、名古屋大学理学部田中元治教授、名古屋工業大学中川元吉教授の理論に負うところが多かったことを付記し、感謝の意を表する。

文 献

- 1) 天満照郎：分析機器, **6**, 669 (1968).
- 2) C. N. Reilly *et al*: *Anal. Chem.*, **31**, 243 (1959).
ibid, **31**, 887 (1959).
- 3) 田中元治, 中川元吉：実験化学講座続 7, 丸善(1966).
- 4) A. Ringbom : Complexation in Anal. Chem., Interscience (1963).
- 5) 天満照郎：本誌 No. 9, 9 (1969).
- 6) 小友允：分析化学, **14**, 45 (1955), 同左 **14**, 229 (1965), 同左 **14**, 457 (1965).

A Theory of Chelatometric Substitution Titration

Teruo TEMMA

Central Customs Laboratory

531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken

A comprehensive theory of the substitution titrations was introduced and applied to some practical chelatometric substitution titrations. For example, substitution titrations of Palladium, Nickel and Iron with Cerium EDTA and Barium with Zinc EDTA, Magnesium EDTA, and etc. were considered.

The results of experiments corresponded the results calculated by use of the new formulae. The general formulae cover wide range of the titrations and they are possible to apply all the substitution titrations. It's possible that necessary conditions for the titration are decided by use of titration curves on the basis of present theory.

— Received Dec, 25, 1970 —