

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っ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って行なう方法は、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碍されるので、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っている。

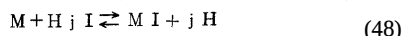
溶液の pH によって金属イオンの存在形態が変わるだけでなく、錯化剤や金属指示薬の存在形態も変わる。錯化剤については前に述べたが、金属指示薬イオンについても同じように考察することができる。また金属指示薬は金属イオン濃度（普通 pM で表わす）の指示薬であると同時に、pH 指示薬でもある。完全に解離した遊離の指示薬イオンの色は、多くの場合金属イオンと結びついた指示薬キレート化合物の色とよく似ているので、肉眼滴定においてはその pH 領域で実施することができない。金属指示薬のもつべき特性として、(1) 金属イオンとの反応が速かであること、(2) 低い濃度で顕色し、金属とのキレート化合物の呈色と指示薬自身の呈色とがはっ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、取扱い条件を満た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 H_jI 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 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ モル程度、金属指示薬の濃度は $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 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, MHI あるいは MI₂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、ま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 H_jI の色に変わる。

さて MI の条件生成定数は次式で表わされる。

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

*大蔵省関税中央分析所

千葉県松戸市岩瀬 531

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

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。 $\alpha H(I)$ 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

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

となる。 K_{MI} は pH によつて変わるから, $[M] \phi = 0.5$ の値も変わる。(54)式をみると, pM の値が $pM \phi = 0.5$ を中心にして ± 1 変化するだけで, 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。

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

(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 で表わすことにする。

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

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 $\alpha M(A)$ と EDTA の副反応係数 $\alpha H(Y)$ 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。

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

$$\frac{K_{MI} \cdot \alpha H(Y)}{K_{MY} \cdot \alpha H(I)} \quad (64)$$

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

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

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 $a \sim \phi$ 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つて、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 $\phi = 0.5$ となり、 $f_1 > f_2$ の場合には当量点前で $\phi = 0.5$ となり、 $f_1 < f_2$ の場合には当量点後で $\phi = 0.5$ となる。肉眼では $\phi = 0.5$ 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。

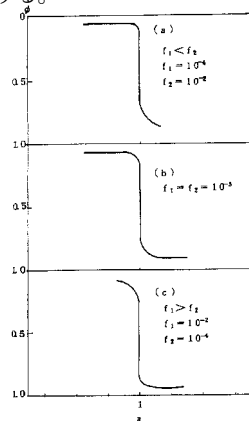


Fig. 1 Theoretical indicator transition for various couples of f_1 and f_2

主要金属イオン、EDTA キレート の生成定数を Table 1 に、 $\log \alpha H(Y) \sim pH$ 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

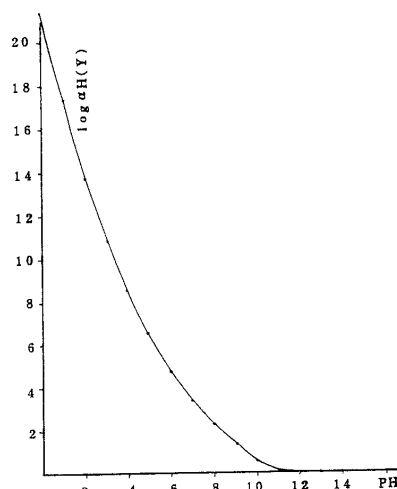


Fig. 2 $\log \alpha H(Y) \sim pH$ Curve

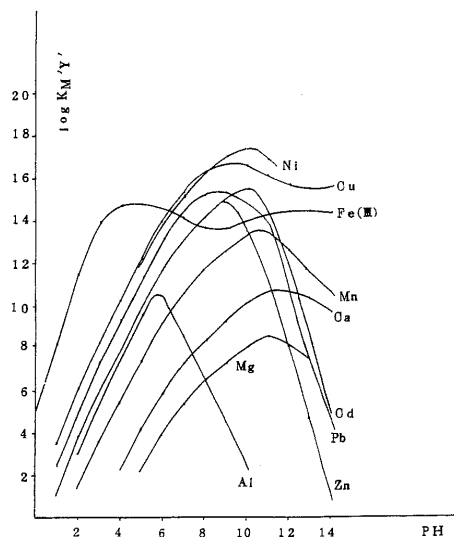


Fig. 3 Conditional Stability Constants of Metal—EDTA Complexes

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 $\alpha M(A)$ とpHの関係図を Fig.4~Fig.7 に示した。

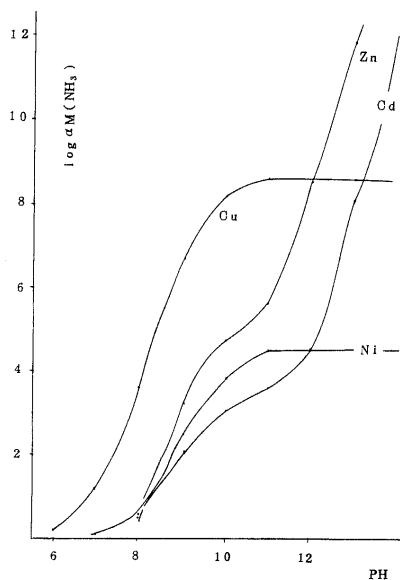


Fig. 4 $\alpha M(NH_3)$ -pH Curve
 $NH_3 : 0.1 \text{ mol/l}$

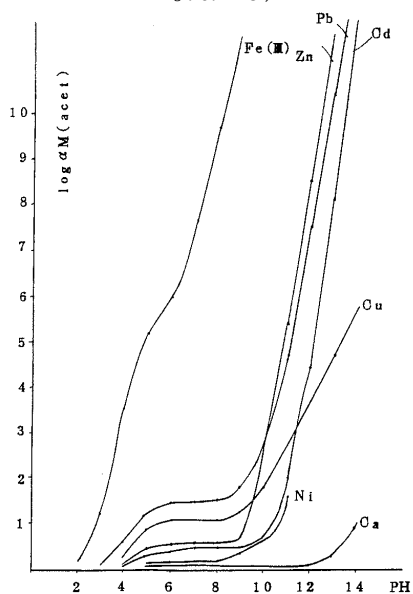


Fig. 5 $\alpha M(\text{acet})$ -pH Curve
 Acetate : 0.1 Mol/l

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

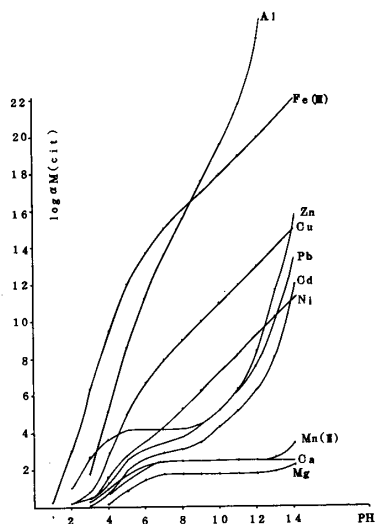


Fig. 7 $\alpha M(\text{Cit})$ -pH Curve
 Citrate : 0.1 mol/l

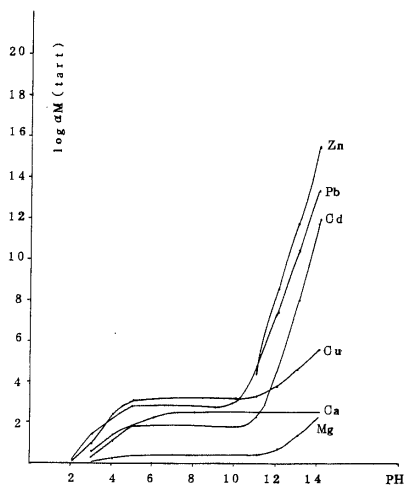


Fig. 6 $\alpha M(\text{tart})$ -pH Curve
 tartrate : 0.1 mol/l

オンとの生成定数を Table 2 に、また副反応係数 $\alpha H(I)$ 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 $K_{MII'}$ 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	17.6
Fe ³⁺		35.5
Ca ²⁺	5.4	
Mg ²⁺	7.0	

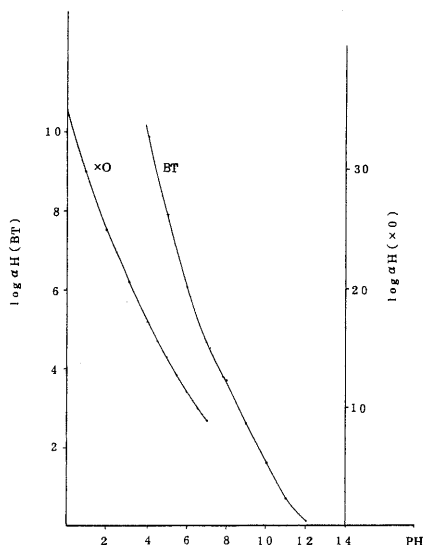


Fig. 8 $\log \alpha H(I) \sim pH$ Curve
I : metal Indicator

さて、これらの値を(64)式に入れ、ある ϕ 値における a 値を計算するとFig.1のような $\phi \sim a$ 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 $pM \sim pH$ 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。

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

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

$$\log \alpha H(I) - \log \alpha M(A)$$

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

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

$$\log K_{MI} - \log \alpha H(Y)$$

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

(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($pMa=0$)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、 $\log(\alpha M(A)/C_M)$ である。

$$pMa=0 = \log(\alpha M(A)/C_M) \quad (70)$$

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

(70), (71)式を加算すると

$$pMa=0 + pM\phi=0.5 = -\log f_1 \quad (72)$$

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

$$pMa=2 = \log K_{MY}' \quad (73)$$

(73)より(71)を差引くと次式がえられる。

$$pMa=2 - pM\phi=0.5 = -\log f_2 \quad (74)$$

(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、 $pMa=0$, $pM\phi=0.5$, $pMa=2$ 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。これらの例では、たまたま補助錯化剤の影響がないため $pMa=0 = \log(1/C_M)$ であるが、補助錯化剤が無視できない場合には当然 $pMa=0 = \log(\alpha M(A)/C_M)$ となる。

図のA線は $pMa=0$, B線は $pM\phi=0.5$, C線は $pMa=2$ 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 価の場合、 $M(OH)_n$ 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、

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

$$\text{よつて、} pM = pK_{SP} - npK_w + npH \quad (76)'$$

主要な金属水酸化物の pK_{sp} 値を Table3 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 $\phi=0.5$ 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。したがって、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。 $f_1=f_2=10^{-3}$ の場合を例にとつて考えてみよう。99%滴定したとき $\phi=0.1$ 、1.01%滴定したとき $\phi=0.9$ 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の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。

$$\{[M]'\} = C_M / K_{MY'}$$

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

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

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ち上りの幅 (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。

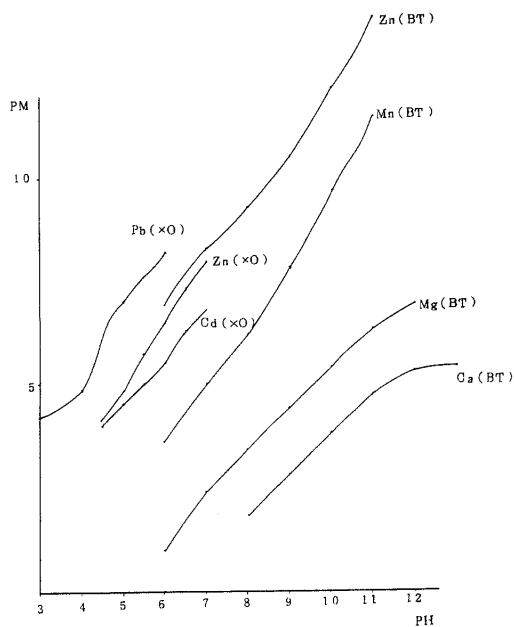


Fig.9 PM values(at transition pt)
—pH Curve

1 2 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。

まず(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。 $pMa=0=-\log C_M=2$ (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。

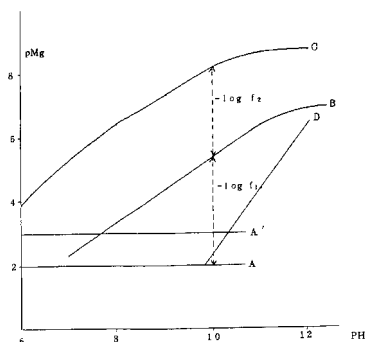


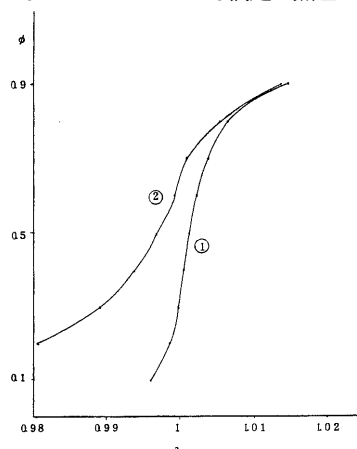
Fig.10 PMg-pH Curve

BT

(67)式に f_1 , f_2 の値を入れ, a- ϕ 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 ϕ -a Curve

Mg, EDTA, EBT

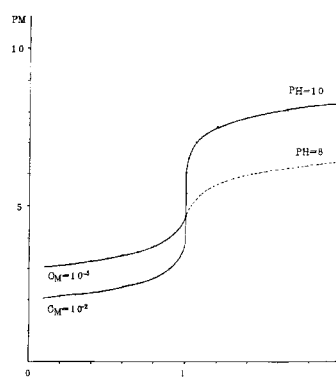
① $C_M=10^{-2}M$ $f_1=10^{-3.3}$, $f_2=10^{-2.8}$ ② $C_M=10^{-3}M$ $f_1=10^{-2.3}$, $f_2=10^{-2.8}$ 

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。

まず 10 章に述べた方法によつて, A, B, C, D それぞれの pZn -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 $\alpha_{\text{M(A)}}$ 値を求め (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 $\phi \sim a$ 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。

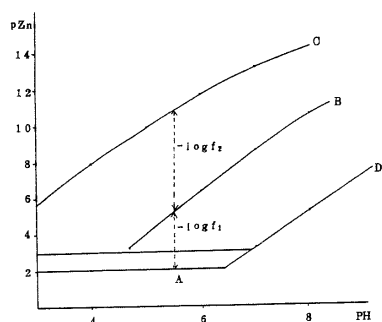


Fig.13 pZn-pH Curve
Indicator:XO

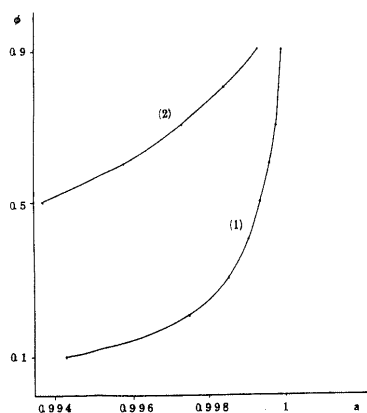


Fig.14 $\phi \sim a$ Curve

Zn, EDTA, XO

- (1) $C_{\text{M}}=10^{-2}\text{M}$ $f_1: 10^{-3.2}$, $f_2: 10^{-5.6}$
 - (2) $C_{\text{M}}=10^{-3}\text{M}$ $f_1: 10^{-2.2}$, $f_2: 10^{-5.6}$
- $\text{pH}: 5.5$

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

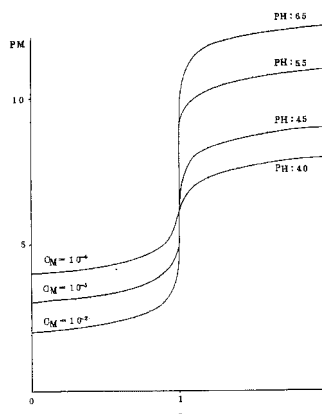


Fig.15 a-PM Curve

M:Zn^{2+}

I:XO

(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、本質的には余り変わらない。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った。

- 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-

atory

(531, Iwase, Matsudo-city,

Chiba Pref.)

(Received Jan.30, 1967)