

報 文

間接キレート滴定の理論と実際*

天満照郎**, 関川義明***

目的陰イオンを金属イオンと反応させて水に不溶性の沈殿を生成させ、過剰の金属イオンをキレート滴定法で定量することにより間接的に陰イオンを定量する方法を理論的に検討し、二・三の実際例について適用した。間接キレート滴定は目的陰イオンが金属イオンと全く不溶性の沈殿をつくる場合、金属イオンに関する直接滴定とみなすことができる。しかし、一般的には生成した沈殿の溶解度積を考慮に入れなければならない。

間接キレート滴定に関する基本的な一般式を導き、これに基づいて金属イオンの理論滴定曲線を描き、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することによって、終点付近における指示薬の変色の様子を推測した。この一般式は沈殿生成を利用する間接キレート滴定について、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、これに基づいて滴定を可能にする条件をあらかじめ知ることができ、また、滴定誤差を推測することができる。

実例として、ルーチンワークの上で重要な硫酸イオン及びクロムイオンを取りあげた。前者は鉛又はバリウムイオンで、後者はクロム酸イオンに変えたのち鉛又はバリウムイオンで間接キレート滴定を行なった。これらの測定結果は理論的考察とよい一致を示した。

1 緒 言

溶液中の陰イオンを直接キレート滴定することは一般に無理である。しかし、金属イオンを仲介として間接的に陰イオンを定量することができる。金属イオンが陰イオンと結合して、その結合状態がのちのキレート滴定を妨げないものであること、すなわち溶液化学反応の域外に去りうるものであることが間接キレート滴定を可能にする第一の条件である。更に結合体の素性が明確にわかっていなければならない。最も単純な手段は沈殿を生成させて除去することである。これが広く利用されており、ふっ素イオンをふっ化カルシウムに、しゅう酸イオンをしゅう酸カルシウムに、塩素イオンを塩化銀にする方法などは既に一般化している。著者らはさきに複合化学調味料の中に含まれるグルタミン酸ナトリウムの定量に銅イオンを仲介する間接キレート滴定法を考案した。¹⁾ これはアミノ酸と銅の錯体形成を利用した間接キレート滴定の例で、アミノ酸に限らず有機酸に対して有効な定量手段である。本報では沈殿生成を利用する間接キレート滴

定についてのみ考察する。

溶液中の陰イオンが金属イオンと結合して沈殿を生成した場合、その沈殿の溶解度は pH と共存陰イオンの影響を強く受ける。もし溶解度が大きければ、定量値は大きなプラスの誤差を生ずるだろう。一方、溶解度がいかに小さくとも溶液の pH 又は共存イオンがキレート滴定の適用範囲外であれば問題にならない。一般にキレート滴定の条件は金属イオンによって決まるから、金属イオンに合わせてまず滴定条件を決定し、ついで溶解度を考慮する。

以下、実例として硫酸イオン及びクロム酸イオンの鉛又はバリウムイオンによる間接キレート滴定を取りあげ、理論的考察と実測とを照合する。理論式の符号は前報^{2), 3)}に準じた。また、実験に用いた試薬類はすべて特級品である。

2. 理論的考察

2・1 滴定中における (Y) の変化

目的陰イオンを A、錯化剤（ここでは EDTA）を Y、溶液中の金属イオンを M、生成した沈殿 (NA) から溶出する金属イオンを N であらわし、それぞれの濃度を $\square$ で、最初の総濃度をそれぞれ C_A , C_Y , C_H , C_N であらわ

* 本報を「キレート滴定の理論（第3報）」とする。第1報は本誌 No. 7（1968）“連続滴定の溶液化学的考察”；第2報は本誌, No. 11（1971）“置換錯滴定の理論”

** 大蔵省関税中央分析所, 千葉県松戸市岩瀬 531

*** 横浜税関分析室 横浜市中区海岸通り 1 の 1

わす。M と N とは同じ種類の金属イオンであるが、分けて考察すると便利である。すなわち、他の金属イオンが共存する状態で滴定すると考える。[M] は錯化剤と結合していない金属イオン濃度をあらわし、

$$\alpha(M) = [M] / [M] \quad \dots\dots\dots(1)$$

のように定義された $\alpha(M)$ を M に関する副反応係数といい、同様に

$$\left. \begin{aligned} \alpha(N) &= [N] / [N] \\ \alpha(Y) &= [Y] / [Y] \\ \alpha(A) &= [A] / [A] \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots(1')$$

と定義しておく。また、総濃度はつぎのように示される、

$$C_M = [M] + [MY] \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$C_Y = [Y] + [MY] + [NY] \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$C_N = [N] + [NY] \quad \dots\dots\dots(4)$$

一方、沈殿 NA の溶解度積(S_{NA})と条件溶解度積(S_{NA}')の関係は次式で示される、

$$S_{NA}' = S_{NA} \cdot \alpha(N) \cdot \alpha(A) = C_N \cdot [A] \quad \dots\dots(5)$$

沈殿 NA から溶出した N イオンを C_N であらわしている。N と A が 1 : 1 結合であるとき $C_N = [A]$ とみなすことができるから、(5) 式は次のように書きうる、

$$S_{NA}' = C_N^2 \quad \dots\dots\dots(6)$$

(2) 式と MY の条件生成定数とから、

$$K_{MY} = [MY] / (C_M - [MY]) [Y] \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$[MY] = C_M (1 + \alpha(M) / [Y] \cdot K_{MY})^{-1} \quad \dots\dots(7')$$

同様に N と Y について

$$[NY] = C_N (1 + \alpha(N) / [Y] K_{NY})^{-1} \quad \dots\dots(8)$$

(7), (8) を (3) 式に入れて整理すると、

$$a \equiv C_Y / C_M = \{1 + \alpha(M) / [Y] K_{MY}\}^{-1} + (C_N / C_M) \{1 + \alpha(N) / [Y] K_{NY}\}^{-1} + [Y] \alpha(Y) / C_M \quad \dots\dots\dots(9)$$

当量点近くでは、 $\alpha(M) / [Y] K_{MY} \ll 1$, また、 $\alpha(N) / [Y] K_{NY} \ll 1$

と考えられるから (9) 式は次のように変形される、

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

実は $M=N$ なのだから、

$$a = \{1 - \alpha(M) / [Y] K_{MY}\} \cdot \left\{1 + \frac{C_N}{C_M} + [Y] \alpha(Y) / C_M\right\} \quad \dots\dots\dots(10)$$

もし、 S_{NA} が非常に小であれば C_N は C_M に比べて遙かに小となり、(10) 式の C_N / C_M は無視できる。すなわち、

$$a = 1 - \alpha(M) / [Y] K_{MY} + [Y] \alpha(Y) / C_M \quad \dots\dots(11)$$

(11) 式は他金属の存在しない場合の直接キレート滴定の一般式にほかならない。当量点においては $a=1$ であるから、

$$[Y] = \{ \alpha(M) \cdot C_M / K_{MY} \cdot \alpha(Y) \}^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots(12)$$

となる。

(10) 式に (6) 式を代入すると、

$$a = \left\{1 - \alpha(M) / [Y] K_{MT}\right\} \left\{1 + (S_{NA}')^{\frac{1}{2}} / C_M\right\} + [Y] \alpha(Y) / C_M \quad \dots\dots\dots(10)'$$

(10)' 式が滴定中における [Y] の変化に関する一般式であり、滴定の全領域に適用することができる。

一般に共存イオンがあると溶解度は大きくなるから、最適の条件で (つまり S_{NA}' が S_{NA} にできるだけ近づくところで) 沈殿をつくり、ろ過してしまうことが大切である。もし、ろ過しなければ、EDTA や他の錯化剤などによって $S_{NA}' \ll S_{NA}$ となり、(10)' 式の $(S_{NA}')^{\frac{1}{2}} / C_M$ は無視できない値となる。

2. 2 滴定中における [M] の変化

(3) 式を変形するとつぎのようになる、

$$C_Y = C_M - [M] + [NY] + [Y] \quad \dots\dots\dots(13)$$

当量点付近では $[NY] = C_N$ とみなせるから (13) 式は、 $C_Y = C_M - [M] + C_N + [Y]$ (13)'

となる。次に条件生成定数の式から、

$$\begin{aligned} [Y] &= [MY] / [M] K_{MY} = (C_M - [M]) / [M] K_{MY} \\ \dots\dots(14) \end{aligned}$$

(14) 式を (13) 式に入れて整理すると、
 $a \equiv C_Y / C_M = 1 - [M] / C_M + C_N / C_M + \{[M] \cdot K_{MY}\}^{-1} - \{C_M K_{MY}\}^{-1} \quad \dots\dots\dots(15)$

(15) 式の右辺の最後の項は、当量点付近では無視できるから、結局次のようになる、

$$a = 1 - [M] \alpha(M) / C_M + C_N / C_M + \alpha(Y) / [M] K_{MY} \quad \dots\dots(15)'$$

この式が滴定中の [M] の変化に関する一般式であり、滴定の広い領域に適用することができる。式中の C_N / C_M は $C_N \ll C_M$ のとき無視することができる。すなわち、

$$a = 1 - [M] \alpha(M) / C_M + \alpha(Y) / [M] K_{MY} \quad \dots\dots(16)$$

(16) 式は他に金属が存在しない場合の直接キレート滴定の一般式にほかならない。当量点においては、

$$[M]_{e.p.} = \{C_M / K_{MY}\}^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots(17)$$

又は、

$$[M]_{e.p.} = \{C_M \alpha(Y) / K_{MY} \alpha(M)\}^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots(17)'$$

2. 3 滴定曲線 (pY~a 及び pM~a 曲線) ⁴⁾

(10) 式又は (10)' 式から [Y] に関する滴定曲線を、(15)' 式から [M] に関する滴定曲線を描く。近似的にまず (12) 式及び (17) 式から、それぞれ当量点における [Y] 及び [M] の値を p 値として求めて、その前後の [Y] 又は [M] の値に対応する a 値を計算して求めてゆく。硫酸イオンをバリウムイオンで置換滴定する場合を Fig. 1, 鉛イオンの場合を Fig. 2, クロム酸イオンをバリウムイオンで置換滴定する場合を Fig. 3, 鉛イオンの場合を Fig. 4 で示す。滴定曲線の右側に金属指示薬の変色域を示してある。たとえば ϕBa はその指示薬のバリウムイオンに対する変色域をあらわし、0.9 は 90% 変色するさいの pM 値 (この場

報 文 間接キレート滴定の理論と実際

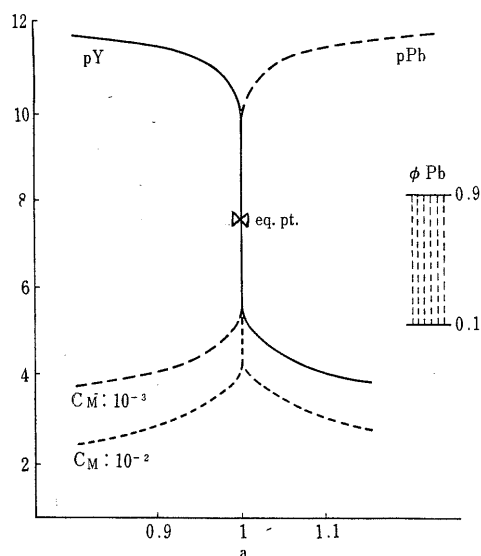


Fig.1 pM, pY~a curve of indirect titration of sulfate ion through lead ion and 0.01M EDTA.

a : Titration rate..... C_Y/C_M .

ϕ : Changing range of indicator.

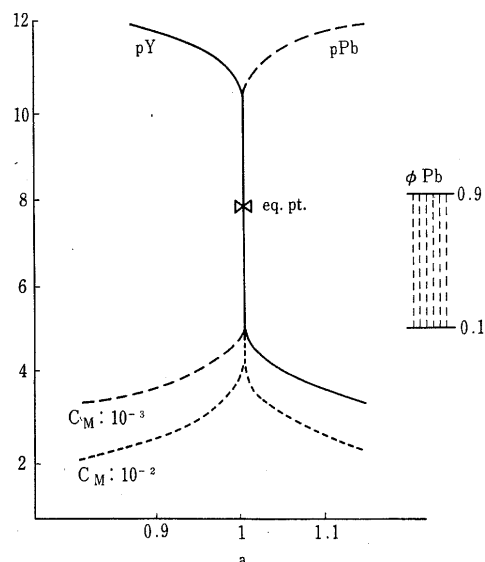


Fig.3 pM, pY~a curve of indirect titration of chromate ion through lead ion and 0.01M EDTA

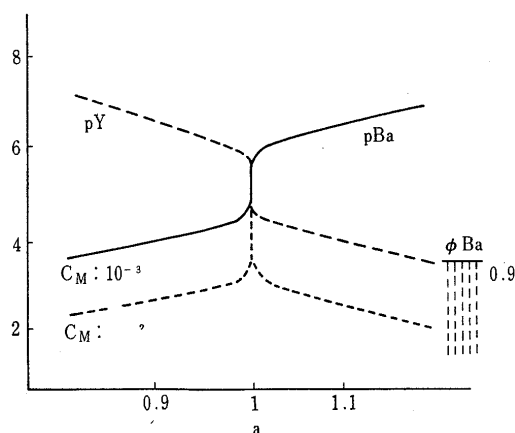


Fig.2 pM, pY~a curve of indirect titration of sulfate ion through barium ion and 0.01M EDTA

合は pBa 値) をあらわす。肉眼では普通 80% 変色した点を終点とみなす傾向が強いといわれるから、その辺りに当量点が一致するならばシャープな滴定が期待されるわけである。

Fig.1 と Fig.2 を比較すれば、 S_{Na} は $S_{BaSO_4} < S_{PbSO_4}$ であるにもかかわらず、pM, pY 値ともに当量点における立上り幅は鉛イオンの方が大である。実際には硫酸鉛

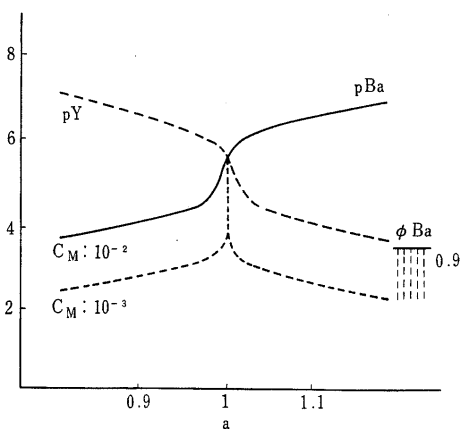


Fig.4 pM, pY~a curve of indirect titration of chromate ion through barium ion and 0.01M EDTA.

の沈殿はメタノールのような誘電率の小さい有機溶媒を加えることによって一層溶解難くなるので、理論滴定曲線の立上り幅は更に大きくなることが期待される。

Fig.3 と Fig.4 も上と同様に考察することができる。

沈殿を除去することによって $S_{N'A'}$ を小さく抑えることができれば、滴定曲線に効いてくるのは $S_{N'A'}$ よりも $K_M Y'$ であることは明らかである。

3. 実験及び結果

3・1 バリウムイオンによる硫酸イオンの間接滴定

硫酸イオンを含む溶液を pH1~2 に調節し、煮沸したのち、0.01M の塩化バリウム溶液を過剰に加え、生成した沈殿を熟成し、溶液を中和してろ過する。ろ液の pH を 10~11 とし、金属指示薬としてチモールフタレインコンプレクソン (TPC) を用い、補助錯化剤を全く含まない状態において 0.01M の EDTA 標準溶液で滴定する。

Table 1 Relationship between the amount of added barium ion and recovery of sulfate ion by the indirect titration through barium ion and 0.01MEDTA

Added 0.01M BaCl ₂ (ml)	Used 0.01M EDTA (ml)	Taken SO ₄ (mg)	Found SO ₄ (mg)	Difference (mg)
15	5.80	9.15	9.42	0.27
18	8.86	9.15	9.55	0.40
20	10.94	9.15	9.58	0.43
25	16.14	9.15	9.70	0.55
30	21.35	9.15	9.81	0.66

Table 2 Influence of coexistent ions with sulfate ion which is titrated indirectly through barium ion and 0.01M EDTA

Coexistent ion (M)	Added 0.01M BaCl ₂ soln. (ml)	Taken SO ₄ (mg)	Found SO ₄ (mg)
Iron (III) 10 ⁻⁵	20	9.15	9.52
10 ⁻⁴	20	9.15	9.71
10 ⁻³	20	9.15	difficult
Aluminium 10 ⁻⁴	20	9.15	9.53
10 ⁻³	20	9.15	9.53
2×10 ⁻³	20	9.15	9.73
Nitrate 10 ⁻⁴	20	9.15	9.17
10 ⁻³	20	9.15	8.65

その結果を Table1~4 に示す。バリウムイオンの過剰分が多すぎると定量値は高くなる。共存イオンとして、鉄、アルミニウムは影響する。また、硝酸イオンもかなり影響することがわかった。

3・2 鉛イオンによる硫酸イオンの間接滴定

硫酸イオンを含む溶液の pH を 4.5 に調節し、メタノールを加え、0.01M の硝酸鉛溶液を過剰に加え、生成

Table 3 Recovery of sulfate ion by the indirect titration through barium ion and 0.01M EDTA

Added 0.01M BaCl ₂ soln. (ml)	Used 0.01M EDTA (ml)	Taken SO ₄ (mg)	Found SO ₄ (mg)
8	3.48	4.58	4.67
25	6.20	18.31	18.93
35	6.62	27.46	24.94
55	7.70	45.77	47.13
100	5.57	45.77	47.02

Table 4 Repeatability of determination of sulfate ion by the indirect titration through barium ion and 0.01M EDTA

Added 0.01M BaCl ₂ soln. (ml)	Used 0.01M EDTA (ml)	Taken SO ₄ (mg)	Found SO ₄ (mg)	Difference (mg)
15	5.18	9.33	9.51	0.18
15	5.20	9.33	9.49	0.16
15	5.18	9.33	9.51	0.18
15	5.32	9.33	9.38	0.05
15	5.20	9.33	9.49	0.16
15	5.24	9.33	9.45	0.12
15	5.19	9.33	9.50	0.17
15	5.19	9.33	9.50	0.17

Table 5 Recovery of sulfate ion by the indirect titration through lead ion and 0.01M EDTA

Added 0.01M Pb(NO ₃) ₂ soln. (ml)	Used 0.01M EDTA (ml)	Taken SO ₄ (mg)	Found SO ₄ (ml)	Difference (mg)
50	2.72	22.89	23.00	0.11
75	2.82	45.77	45.85	0.08
100	2.98	68.66	68.80	0.14

した沈殿を熟成したのちろ過する。ろ液の一部をとり pH5.5 に調節 (ヘキサミン使用) 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 0.01M の EDTA 標準溶液で滴定を行なう。その結果を Table 5~7 に示す。

バリウムの場合に比較すると、鉛イオンの方が正確さ、精度ともに優れていることが明らかである。妨害イオンとしてアルミニウムがある。鉄、塩素、シアンは大して妨害しない。

Table 6 Influence of coexistent ions with sulfate ion which is titrated indirectly through lead ion and 0.01M EDTA

Coexistent ion (mg)	Added 0.01M Pb(NO ₃) ₂ (ml)	Taken SO ₄ (mg)	Found SO ₄ (mg)	
Iron	0.2	50	22.89	23.19
	1.7	50	22.89	23.65
	8.4	50	22.89	23.47
	17.0	50	22.89	23.28
Chloride				
	0.1	50	22.89	23.34
	10.6	50	22.89	23.18
	106.0	50	22.89	23.28
Aluminium				
	0.8	50	22.89	23.19
	8.1	50	22.89	17.25
	81.0	50	22.89	difficult
Cyan (M)				
	10 ⁻⁴	50	22.89	23.10
	10 ⁻³	50	22.89	23.19
	10 ⁻²	50	22.89	23.28

Table 7 Repeatability of determination of sulfate ion by the indirect titration through lead ion and 0.01M EDTA

Added 0.01M Pb(NO ₃) ₂ (ml)	Used 0.01M EDTA (ml)	Taken SO ₄ (mg)	Found SO ₄ (mg)	Difference (mg)
15	4.74	9.33	9.47	0.14
15	4.76	9.33	9.45	0.12
15	4.76	9.33	9.45	0.12
15	4.77	9.33	9.44	0.11
15	4.78	9.33	9.43	0.10
15	4.74	9.33	9.47	0.14
15	4.78	9.33	9.43	0.10
15	4.76	9.33	9.45	0.12

3・3 バリウムイオン又は鉛イオンによるクロム酸イオンの間接滴定

クロム酸イオンを含む溶液を加熱し、0.01Mの塩化バリウム溶液又は0.01Mの硝酸鉛溶液を加え、生成した沈殿を熟成したのちろ過し、pHを調節し、金属指示薬を加え0.01MのEDTA標準溶液で滴定する。補助錯化剤は全く含まれない状態で行なった。その結果をTable 8~10に示す。この場合も鉛イオンの方がバリウムイオンより優れている。なお、クロムイオン(III, VI)は過酸化

Table 8 Recovery of chromate ion by the indirect titration through lead ion and 0.01M EDTA

Added 0.01M Pb(NO ₃) ₂ (ml)	Used 0.01M EDTA (ml)	Taken Chromate (mg)	Found Chromate (mg)	Difference (mg)
5	3.58	0.52	0.61	0.09
10	4.42	2.60	2.72	0.12
15	4.60	5.20	5.20	0
25	4.34	10.40	10.49	0.09

Table 9 Repeatability of determination of chromate ion by the indirect titration through barium ion and 0.01M EDTA

Added 0.01M BaCl ₂ (ml)	Used 0.01M EDTA (ml)	Taken Chromate (mg)	Found Chromate (mg)	Difference (mg)
25	5.12	10.40	10.51	0.11
25	4.99	10.40	10.58	0.17
25	5.00	10.40	10.57	0.17
25	5.04	10.40	10.55	0.15
25	5.06	10.40	10.54	0.14
25	5.04	10.40	10.55	0.15
25	5.06	10.40	10.54	0.14

Table 10 Repeatability of determination of chromate ion by the indirect titration through lead ion and 0.01M EDTA

Added 0.01M Pb(NO ₃) ₂ (ml)	Used 0.01M EDTA (ml)	Taken Chromate (mg)	Found Chromate (mg)	Difference (mg)
25	4.31	10.40	10.51	0.11
25	4.30	10.40	10.51	0.11
25	4.33	10.40	10.50	0.10
25	4.33	10.40	10.50	0.10
25	4.29	10.40	10.52	0.12
25	4.36	10.40	10.49	0.09
25	4.34	10.40	10.49	0.09

水素水で酸化してクロム酸としての間接滴定を行なうとよい。

4. 考察及び結論

理論式から導いた理論滴定曲線は実験を推測するうえで極めて有効であることが明らかになった。難溶解性沈殿の条件溶解度積(SN'A)をできるだけ小さく抑えたまま沈殿を除去し、過剰に添加された沈殿生成用の金属イ

オンを EDTA で滴定すると、これはほとんどその金属イオンに対する直接滴定とみなしてさしつかえない。 $S_{NA'}$ よりも $K_{MY'}$ の方が当量点における pH, pY の立上り幅に寄与するから、 $K_{MY'}$ の大きい鉛イオンを用いた方がバリウムイオンよりよい結果をうることが説明できる。実験結果はこのことを証明した。

間接滴定法をクロムなめし剤中のクロムの定量に応用し良好な結果を得た。

本研究の一部を第 8 回税関分析研究発表会で講演した。本研究に積極的に協力された横浜税関の吉田ミツ子統括分析官に深謝いたします。

文 献

- 1) 石黒昌孝, 天満照郎: 本誌, No.3, 25 (1966)
- 2) 天満照郎: 本誌, No. 7, 7 (1968).
- 3) 天満照郎: 本誌, No.11, 13 (1971).
- 4) 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 2. 錯滴定と沈殿滴定) (丸善) (1966).

Theoretical and Practical Consideration of Indirect Chelatometric Titration

Teruo TEMMA*, Yoshiaki SEKIKAWA**

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-Ken, Japan.

**Yokohama Customs Laboratory, 1-1, Kaigandori, Naka-ku, Yokohama-shi, Japan.

New comprehensive formulae on indirect chelatometric titration were proposed(formulae(10)and(15)). Specially, the indirect chelatometric titration accompanied with precipitation was explained very well by these formulae. These are resemble to the general formulae of direct chelatometric titration but for having an additional term involving the conditional solubility product($S_{NA'}$)of the precipitated compounds.

If the $S_{NA'}$ is as small as negligible, the additional term is cancelled. So, the present formulae cover over all the direct chelatometric titrations.

In order to apply these formulae to design some theoretical titration curves, we picked up sulfate ion and chromate ion which make very insoluble compounds with barium ion or lead ion.

Consequently, the prediction of the titration based on the solution chemical consideration perfectly coincided to the results obtained by the experiments.

In this consideration the conditional formation constants($K_{MY'}$)are more important than the conditional solubility products($S_{NA'}$)to make the prediction rather reliable near by the equivalent point of the titration.

—Received Sept. 30, 1972—