Table III Suitable kinds of buffers in EDTA-titration of metals in their mixtures with aluminum

Binary mixture	Buffers for co-titration of both metal ions	Buffers for titration	
		of Al^{3+}	of non-aluminum ion
$\text{Al}^{3+} + \text{Co}^{2+}$	...	...	D
$\text{Al}^{3+} + \text{Ni}^{2+}$	...	...	B, E, C
$\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$	...	...	A
$\text{Al}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$	...	...	D, E, F
$\text{Al}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$	...	...	...
$\text{Al}^{3+} + \text{Th}^{4+}$	...	...	A, G ₁ , G ₂
$\text{Al}^{3+} + \text{Ce}^{4+}$	...	...	...
$\text{Al}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$	...	...	A
$\text{Al}^{3+} + \text{Hg}^{2+}$	...	...	A, B, D, E, F, H ₁ , G ₂ , G ₃
$\text{Al}^{3+} + \text{Cd}^{2+}$	...	...	A, B, D, E
$\text{Al}^{3+} + \text{Zn}^{2+}$	...	...	D, H ₁ , H ₂
$\text{Al}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$	...	...	B, C, E
$\text{Al}^{3+} + \text{Bi}^{3+}$	...	...	A, B-T, C, E, G ₁ , G ₂ , G ₃
$\text{Al}^{3+} + \text{Pb}^{2+}$	...	...	A, B-T, D-T, C, H ₂ , H ₃

Al^{3+} は本実験に用いた緩衝液中では共滴定も分別滴定もされない。 Al^{3+} と共存する重金属イオンのうち Cr^{3+} , Ce^{4+} を除くほとんどの重金属イオンは分別的に滴定される。硝酸中でよく滴定される Hg^{2+} , Th^{4+} , Bi^{3+} , あるいは水酸化ナトリウム中でよく滴定される Hg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} のような重金属イオンは Al^{3+} の存在下でよく分別滴定される。要するに Al^{3+} の直接キレート滴定法は不可能であるが、共存する重金属イオンは適当な緩衝液中でそれら金属の単独溶液のときと同様にキレート滴定される。

☆

Chelatometric titration of nickel, cobalt and aluminum by potentiometric method. (Studies on EDTA titration of mixed metal ions by recording titration apparatus. V.) Takeo TAKAHASHI (Izumi School, Meiji University, Suginami-ku, Tokyo)

Each metal ions in mixtures of nickel, cobalt, or aluminum and other heavy metals were examined as to titrated together or separately by potentiometric method in many kinds of buffer solution by using the recording titration apparatus (RAT-IS) which describes the titration curve automatically for the indication of the end point. The suitable kinds of buffers were shown in Tables for EDTA titration of Ni^{2+} , Co^{2+} or Al^{3+} in mixtures with other heavy metal ions.

(Received Mar. 22, 1969)

電位差法によるアルカリ土類金属の直接キレート滴定*

高橋 武雄**

(1969 年 3 月 22 日受理)

1 緒 言

前報について同様にアルカリ土類金属の 0.01M EDTA による直接キレート滴定法を他の重金属の共存下において探求した。

2 単独溶液におけるキレート滴定

Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} の各イオンの水溶液中でキレート滴定を行なう場合、使用する緩衝液の種類と滴定の良否との関係について実験した結果を Table I に示した。

Table I Adaptation of the kind of buffers in EDTA titration of alkaline earth metals

Buffer	Alkaline earth metal ion				
	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
0.01N HCl	×	×	×	×	×
0.005N CH_3COOH	×	×	×	×	×
0.005M HMTA	×	×	×	×	×
0.2M $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{NaOH}$	×	×	×	×	×
0.1M TEA	×	×	○	◎	○
0.05N $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$	×	○	◎	◎	○
0.01M glycine + NaOH	×	○	◎	○	○
0.01N NaOH	×	×	◎	◎	◎
0.05N NaOH	×	×	◎	◎	◎
0.10N NaOH	×	×	◎	◎	◎

× Unadaptive; ○ Adaptive; ◎ Most adaptive

アルカリ土類金属イオンはアルカリ性緩衝液中で EDTA により比較的良好に滴定される。しかし Be^{2+} のみは EDTA とのキレートの安定性が低いため電位差法においてもキレート滴定されない。また Mg^{2+} は水酸化アンモニウム-塩化アンモニウム、グリシン+水酸化ナトリウムの緩衝液のように pH 10 以下の弱アルカリ性のもとではキレート滴定されるが、さらに pH 10 以上の

* 滴定記録装置による混合金属のキレート滴定法の研究 (第 6 報)。第 5 報は高橋武雄：本誌, 18, 1397 (1969)

** 明治大学：東京都杉並区和泉

強アルカリ性のもとでは EDTA とのキレートは加水分解されて滴定されない。しかし Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} は pH 10 以上の強アルカリ性緩衝液, 特に 0.01~0.10N 水酸化ナトリウム中できわめてよく滴定される。したがって Mg^{2+} と Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} との混合系のキレート滴定は pH 10 を境としてキレート滴定することによって共滴定あるいは分別滴定を行なうことができることが推察される。

3 アルカリ土類金属間の分別滴定

アルカリ土類金属の 2 種または 2 種以上の混合系のキレート滴定について水酸化ナトリウム緩衝液中で試験した結果を示すと Table II のとおりである。

Table II EDTA titration of mixtures of alkaline earth metals

	(Molar ratio)	Concentration of NaOH in buffer		
		0.01N	0.05N	0.10N
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	(1 : 5)	×	Ca ○	Ca ○
"	(1 : 10)	×	Ca ○	Ca ○
$\text{Sr}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	(1 : 5)	×	Sr ○	Sr ○
"	(1 : 10)	×	Sr ○	Sr ○
$\text{Ca}^{2+} + \text{Sr}^{2+}$	(1 : 1)	Ca + Sr ○	Ca + Sr ○	Ca + Sr ○
$\text{Ca}^{2+} + \text{Sr}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	(1 : 1 : 5)	Ca + Sr ○	Ca + Sr ○	Ca + Sr ○
"	(1 : 1 : 10)	Ca + Sr ○	Ca + Sr ○	Ca + Sr ○
$\text{Ba}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	(1 : 5)	×	Ba ○	Ba ○
"	(1 : 10)	×	Ba ○	Ba ○
$\text{Ba}^{2+} + \text{Sr}^{2+}$	(1 : 1)	Ba + Sr ○	Ba + Sr ○	Ba + Sr ○
$\text{Ba}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$	(1 : 1)	Ba + Sr ○	Ba + Ca ○	Ba + Ca ○
$\text{Ba}^{2+} + \text{Sr}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	(1 : 1 : 5)	Ba + Sr ○	Ba + Sr ○	Ba + Sr ○
"	(1 : 1 : 10)	Ba + Sr ○	Ba + Sr ○	Ba + Sr ○
$\text{Ba}^{2+} + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	(1 : 1 : 5)	Ba + Ca ○	Ba + Ca ○	Ba + Ca ○
"	(1 : 1 : 10)	Ba + Ca ○	Ba + Ca ○	Ba + Ca ○

Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} に対し Mg^{2+} の影響はマグネシウム量が 5 倍モルまではほとんど認められないが, 10 倍モル量に達すると緩衝液中の水酸化ナトリウム濃度は 0.10N が適当となる。また $\text{Ca}^{2+} + \text{Sr}^{2+}$, $\text{Ba}^{2+} + \text{Sr}^{2+}$ では Mg^{2+} の存在量の影響は比較的小さいが, $\text{Ba}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$ ではかなり影響が認められ滴定曲線がやや不明確となる傾向がある。

4 重金属との分別滴定

アルカリ土類金属と重金属との分別滴定において重金属は酸性緩衝液中において, アルカリ土類金属はアルカリ性緩衝液中においてそれぞれ分別滴定ができる。次にその数例を Table III に示す。

Table III EDTA titration of metals in their mixtures of alkaline earth metals

	(Molar ratio)	Concentration of NaOH in buffer		
		0.01N	0.05N	0.10N
$\text{Hg}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	(1 : 1)	×	Hg ○	×
$\text{Zn}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	(1 : 1)	×	Zn ○	Zn ○
$\text{Cu}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$	(1 : 1)	Ca ○	Ca ○	Ca ○
"	(5 : 1)	×	Ca ○	Ca ○
$\text{Cu}^{2+} + \text{Sr}^{2+}$	(1 : 1)	×	Sr ○	Sr ○
"	(5 : 1)	×	Sr ○	×
$\text{Cu}^{2+} + \text{Ba}^{2+}$	(1 : 1)	×	Ba ○	×
"	(5 : 1)	×	Ba ○	×
$\text{Co}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$	(1 : 1)	Ca ○	Ca ○	Ca ○
"	(5 : 1)	Ca ○	Ca ○	Ca ○
$\text{Ni}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$	(1 : 1)	Ca ○	Ca ○	Ca ○
"	(5 : 1)	Ca ○	Ca ○	Ca ○

Co^{2+} , Ni^{2+} の多量の共存下でも Ba^{2+} , Ca^{2+} は水酸化ナトリウム緩衝液中でよく分別滴定される。しかし銅の共存下では 0.05N 水酸化ナトリウム緩衝液中でよく滴定されるが, それ以下または以上の水酸化ナトリウム濃度では Sr^{2+} , Ba^{2+} は滴定されない。

要するにアルカリ土類金属 (Be^{2+} , Mg^{2+} を除く) は水酸化ナトリウム緩衝液中では重金属 (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} を除く) の共存下でもよく分別滴定される。

5 結 言

滴定記録装置による混合金属のキレート滴定法の研究 (第 1~6 報) は滴定記録装置の分析化学的意義を検討するための一環として行なわれたもので, 本装置を提供され, かつ研究を援助された平沼産業株式会社ならびに同社技師長三宅信午博士に対し謝意を表す。なお本報 (第 1~6 報) は著者が昭和 44 年 3 月までの明治大学在職中に行なった研究の概略であって詳細は他日発表する予定である。

☆

Chelatometric titration of alkaline earth metals by potentiometric method. (Studies on EDTA titration of mixed metal ions by recording titration apparatus. VI.) Takeo TAKAHASHI (Izumi School, Meiji University, Suginami-ku, Tokyo)

Each metal ions in mixtures of alkaline earth metals or of those with other heavy metals were examined as to be titrated together or separately by potentiometric method in many kinds of buffer solutions by using the recording titration apparatus (RAT-IS) which describes the titration curve automatically for the indication of the end point. The suitable kinds of buffers were shown in Tables for EDTA titration of alkaline earth metals in their mixtures.

(Received Mar. 22, 1969)