

EDTA 滴定によるカルシウムとマグネシウムの 定量について—I 粘土中のカルシウムとマグネシウムの定量法 —土壌分析への応用—

新 名 謹 之 助⁽¹⁾

1. 序 言

EDTA 滴定によるカルシウムとマグネシウムの定量法が土壌分析に導入されてから、約 10 年になる。初期の代表的業績は、CHENG-BRAY²⁾ によるものであろう。その対象とするところは、土壌の抽出液と植物質中のカルシウムおよびマグネシウムの定量である。鉄・アルミニウム・マンガンなどの妨害元素の除去は、臭素—アンモニア沈殿法により、カルシウム定量の指示薬はムレクサイドを用いている。その後、種々な改変法が列挙しきれないほど提案されているが¹⁹⁾²⁰⁾、土壌分析の場合特に問題点となつているのは、主として i) 妨害元素の除去または隠蔽の方法と、ii) 終点のやや不明りようなカルシウム指示薬ムレクサイドに代わるすぐれた指示薬を見いだすことの 2 つであるように思われる。

筆者はまずムレクサイドよりすぐれた指示薬を選定するための予備実験として、土壌分析において出会うような量のカルシウムとマグネシウムを含む調製溶液について、次の指示薬を用いて EDTA 滴定をおこない、カルシウムを定量してみた：Murexide+Naphthol Green B¹⁰⁾；Calcein または Calcein+charcoal⁴⁾；Calcein+thymolphthalein¹³⁾；Calcon⁶⁾；および 2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthyl-azo)-3-naphthoic acid (PATTON-REEDER 指示薬とよぶことにする)¹⁵⁾。客観的には大体同等のすぐれた結果がえられたが、使用法の簡単さと変色の見やすさを総合すると、筆者は主観的に最後のものがすぐれていると思つたので、これをすすめたい。

次に考えなければならない妨害元素の除去または隠蔽の問題は、大別して i) 土壌粘土や風乾細土の全分析の場合と、ii) 土壌抽出液の分析の場合とで、とるべき手段が異なるはずであると思われる。前者では、妨害元素が酸化物の形としての含量で数十パーセントもあるのに、目的物が酸化物としての含量で数パーセントまたはパーセント以下というような割合で存在するのに対し、後者では概して、妨害元素の含量と目的物の含量が同じくらいの order にあるからである。本報ではまず i) の場合について記述し、次報で ii) の場合について考察することにする。

粘土を炭酸塩熔融法で分解してからケイ酸分離したのちの塩酸性溶液、または粘土をフッ化水素処理により分解してケイ酸を除去したのちの塩酸性溶液は一般に上記のように、粘土の乾燥重 100 mg について妨害元素（主として Fe, Al, Ti, Zr および Mn）を酸化物の形で表わして数十 mg、目的物を酸化物の形で表わして数 mg ないし十分の数 mg 含んでいる。0.01 M EDTA 溶液 1 ml は CaO 約 0.56 mg あるいは MgO 約 0.40 mg に相当するのであるから、滴定に好都合なように 0.01 M EDTA 溶液を少なく

(1) 土壌調査部分析研究室長

とも 1 ml 前後以上用いるには、Ca 滴定と (Ca+Mg) 滴定に粘土の乾燥重として一般には 200 mg 前後、目的物の含量の特に高いときで 100 mg 前後ずつを試料として必要とするであろう。したがって妨害元素の含量も酸化物として数十 mg ないし百数十 mg に達するであろう。

この程度の量の妨害元素を全く分離することなく隠蔽することは、不可能でもない。たとえば筆者の試みた PRIBIL のトリエタノラミン法¹⁶⁾は、PATTON-REEDER 指示薬による Ca 滴定にうまく使えるように思われた。しかし EBT 指示薬による (Ca+Mg) 滴定には用いられないので、本報では採用しなかつた。溶媒抽出法も 1, 2 種試みたが、抽出しようとする有機試薬とのコンプレックスの量が著大であつて、予想どおり抽出が無理であつた。そこで沈殿形成による分離をおこなわざるをえなくなつたが、従来広く採用されているのは、臭素を併用するアンモニア沈殿法⁹⁾である。臭素の使用は操作上きわめて不快であるうえに、Mn の分離がやや不完全である⁹⁾と思われるので、これに代わるものとして過硫酸アンモニウム—アンモニア沈殿法⁷⁾ (過硫酸塩法とよぶことにする)を試みた。なおもう 1 つの試みとして、オキシソ沈殿法により Fe, Al, Ti, Zr などを分離した濾液をクロロホルム抽出して、過剰のオキシソと痕跡量の混合オキシネイトを除去し、最後にジエチル・ジチオ・カルバメイト—クロロホルム抽出により Mn を除去する方法 (オキシソ—DDTC 法とよぶことにする)を案出した。数度の試行ののち、操作法を確立したので以下に紹介することにする。

2. 実験操作法

2.1 試料溶液のつくり方

2.1.1 シリカを定量する場合

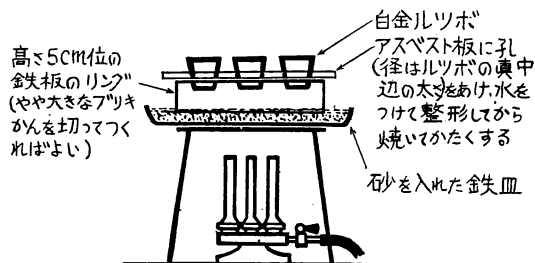
灼熱恒量をもとめた 30 ml 容白金ルツボ中に、風乾粘土 1 g を秤取する。105~110°C で 5 時間または 1 夜乾燥して乾燥重量をもとめたのち、特級無水炭酸ナトリウム 5 g と熔融する (乾燥試料は風乾試料より飛散しやすくなつているので、 Na_2CO_3 と混合するとき特に注意を要する)。熔融・熔融体の HCl 処理・蒸発乾涸によるシリカの脱水・シリカの濾過・洗浄などの操作はすべて、筆者は KOLTHOFF-SANDELL の記述¹¹⁾によつてい。ただし、筆者は蒸発乾涸は磁製カセロール中でおこない、シリカの濾過には東洋濾紙 No. 5 C を用いている。第 2 回目のシリカ分離後の濾液と洗液を、HCl について少なくとも 2 N 以上としてから蒸発濃縮して 50 ml くらいになつたら放冷する。100 ml メス・フラスコにうつし、水でビーカーをフラスコ中へ洗いこんでから、水で定容とする。ピペットでその 25 ml と 20 ml を分取し、それぞれ Ca 滴定と (Ca+Mg) 滴定のための試料溶液とする (残りの溶液を 25 ml 分取してアンモニア沈殿定量用とし、さらに適当量を分取してチロン法により Fe と Ti を比色定量¹⁴⁾すれば、Si, Fe, Al——少量の P を含む——, Ti, Ca および Mg の 6 元素を比較的迅速に定量することができる)。

2.1.2 シリカを定量しない場合またはシリカを別に定量する場合

灼熱恒量をもとめた 30 ml 容白金ルツボ中に、風乾粘土 1 g を秤取する。105~110°C で 5 時間または 1 夜乾燥して乾燥重量をもとめたのち、最初ルツボからはなれた小炎で熱し、だんだん炎を強くし、最後にルツボの試料がはいっている部分が外から見て暗赤熱されるまでにして灼熱恒量をもとめる (この操作は灼熱減量をもとめるばかりでなく、以下の酸処理をおこなうとき、多くの試料が多分残存している腐植のためか反応に応じない傾向があるので、必要である)。

ルツボをななめにもち、ふたを少しずらして隙間から壁を伝わらせて必要最小量の水で試料をしめらせ

る(灼熱試料は乾燥試料よりさらに飛散しやすいから、この操作は細心の注意を要する)。次にしばらく放置してから、ふたをとって $(1+2)$ H_2SO_4 4 ml と 60% HClO_4 2 ml を加え、最後に 46% HF 10 ml をポリエチレン製円錐瓶にはかりとって加え、ルツボに円運動を与えて内容をまぜる(試薬類は特記しないかぎり JIS 特級品を用いる。以下すべて同じ)。ルツボをドラフト内の空気浴 (Fig. 1) 中におき、ふたを 1/3 ほどずらして内容を蒸発する。バーナーを加減し、しずかに連続して蒸発がすすむようにする。まもなく透明な溶液になるが、さらに蒸発がすすむとゼリー状になってくる。この辺から液がかなりなくなつてしまふまでの間は加熱に特に注意しないと内容がはねあがる。液がほとんどなくなつたら加熱を強め、 SO_3 がたえずでてくるようにする。 SO_3 があまりでてこなくなつたら、空気浴から



第1図 フッ化水素処理用空気浴

Fig. 1. Air bath for hydrofluoric acid treatment

らおろしてしばらく放冷し、6 N H_2SO_4 2 ml でルツボの壁を洗いおとしてから 60% HClO_4 0.5 ml を添加する。ルツボに円運動を与えて内容をまぜあわせてから、ふたたび前回同様にして空気浴上で蒸発し、最後には乾涸にかなり近い状態にまでもつてゆく(この2回の蒸発は、過剰の HF をできるだけ完全に除去するためにおこなうのである)。

放冷後、できるだけ少量の水と湯を用いて内容を 100 ml ビーカー中にうつし、6 N HCl 20~40 ml でルツボを洗つてはビーカーに加入し、最後にビーカーに時計皿のふたをしてアスベスト金網上にのせ、小炎で熱し、しずかに煮沸しつつけて蒸発残渣を溶解する。万一、未分解らしいものや不溶性のものがあつたら、東洋濾紙 No. 5 C で濾過し、ビーカーと濾紙を洗ビンからの熱 $(1+20)$ HCl で洗い、濾液と洗液を 200 ml ビーカーにうけ入れる。濾紙はさきに用いた白金ルツボ中で焼却し、灰化・灼熱する。放冷してから $(1+2)$ H_2SO_4 2, 3 滴でしめし、46% HF 2 ml を加え空気浴中で加熱し、 SO_3 が大体でてこなくなるまでにする。ドラフト内の石英三角架上におき、小炎で徐々に加熱し、最後に灼熱して酸化物に変える。残渣に Na_2CO_3 0.5~1 g を加えて熔融し、熔融物を水と熱してルツボからはなし、 HCl に溶解し、溶液をさきの濾液に合併する。

熔融をおこなつてもおこなわなくても、最後の溶液は HCl について少なくとも 2 N 以上としてから、30~50 ml まで蒸発・濃縮する。放冷してから 100 ml メス・フラスコにうつし、水で定容とする。ピペットでその 25 ml と 20 ml を分取し、それぞれ Ca 滴定と $(\text{Ca}+\text{Mg})$ 滴定のための試料溶液とする。

2.2 妨害元素の除去法

2.2.1 過硫酸塩法

(2.1.1) あるいは (2.1.2) の最後に 100 ml 定容とした溶液の 25 ml と 20 ml をピペットで 200 ml ビーカー中に分取し(風乾粘土試料の約 0.2 g に相当)、それぞれに 6 N HCl 10 ml を加え、水でうすめて大体 100 ml とする。メチル・レッド指示薬 (0.1% w/v アルコール溶液) 1, 2 滴を加え、指示薬が黄変するまで 6 N NH_4OH を加える。過硫酸アンモニウム(和光純薬・特級) 約 1 g を加え、煮沸するまで熱する。煮沸しはじめたら、6 N NH_4OH を注意して滴々加え、臭気によつて NH_4OH が“小”過剰にあるようにし、なお数分間煮沸しつづける。“臭気によつて NH_4OH がきわめて小過剰にあることを”

確認”したのち、沈殿をちよつと放置して沈析させてから、東洋濾紙 No. 5 A, 9 cm を通して急速に濾過し(沈殿は必ずしも完全に濾紙内にうつさないで、ビーカーを洗液で 1, 2 回洗う程度でよい)、沈殿は洗ビンからの熱 2% w/v NH_4Cl 溶液(メチル・レッド指示薬に対し 6 N NH_4OH でちょうど黄変させたもの)で 3, 4 回洗い、濾液と洗液は 300 ml ビーカーにうける(時間に余裕があれば、液を HCl で微酸性にしてから蒸発・濃縮しておく)。

漏斗の下にもとの 200 ml ビーカーをおき、耳かき状のスパテルに軽く 1, 2 杯の Na_2SO_3 (和光純薬・特級)を添加した 6 N HCl 10 ml を小ビーカー中で煮沸近くまで熱したものを、漏斗内の沈殿上に滴下して溶解する(一度に注入してしまうと、このような少量の酸ではとかしきれない。沈殿が大部分とけたとき、途中で洗ビンからの熱湯で濾紙をちよつと洗つてから、溶解をつづけるとうまくゆく)。念のため熱 6 N HCl 5 ml で濾紙内を洗い、最後に熱湯で十分に洗う。200 ml ビーカー内の溶液を水でうすめて約 150 ml とし、メチル・レッド指示薬 1, 2 滴を加え、指示薬が黄変するまで 6 N NH_4OH を加える。以下第 1 回の沈殿形成と同様に操作する。ただし、臭気によつて NH_4OH が“小”過剰にあるようにしてさらに煮沸をつづける前に、さきに沈殿を中できち十分水洗した濾紙を漏斗からはがして液に入れ、ガラス棒でできるだけ破碎してから、最後の煮沸をする。濾液と洗液を第 1 回の合併し、蒸発・濃縮する(以上の過硫酸アンモニウム-アンモニア沈殿法は、大体 HILLEBRAND et al. の記述⁷⁾によつた)。

乾涸またはそれに近くなつた残渣に HNO_3 40 ml を加え、ドラフト中の水浴上で加温し、はげしい発泡がやんだら時計皿のふたをあげ、ドラフト中のホット・プレート(120~140°C くらい)上で蒸発する。液がきわめて小体積となつて白煙をあげはじめたら、ちよつと放冷し、時計皿のふたをおろして HCl 10 ml を加え、ホット・プレート上で加熱し、発泡がやんだら時計皿をあげて蒸発し、HCl がごく少量残るまでにする(過硫酸アンモニウムの分解生成物として H_2SO_4 があるから、乾涸しない)。

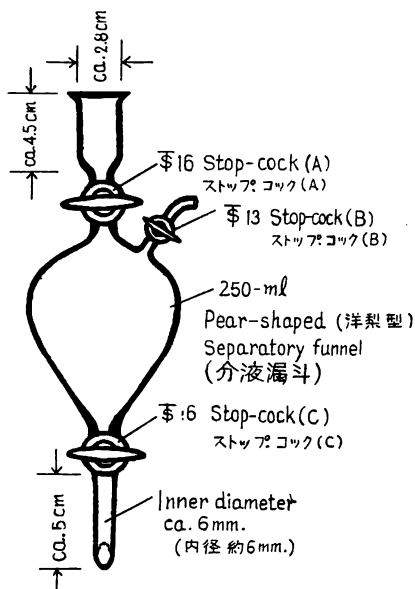
水 20 ml くらいと煮沸して内容を溶解し、東洋濾紙 No. 5 A, 9 cm で濾過し、時計皿・ビーカー・濾紙を洗ビンからの熱湯で十分に洗い、濾液と洗液を 200 ml トール・ビーカーまたはコニカル・ビーカーにうける。

2.2.2 オキシソ-DDTC 法

(2.1.1) あるいは (2.1.2) の最後に 100 ml 定容とした溶液の 25 ml と 20 ml をピペットで 200 ml ビーカーに分取し(風乾粘土試料の約 0.2 g に相当)、それぞれ水でうすめて大体 60 ml とし、煮沸するまで熱する。かくはんしながら注意して 6 N NH_4OH を加え、全体がきわめてかすかに混濁する程度まで酸度をひくめる。直ちにかくはんしながら 5% w/v オキシソ溶液(オキシソ——和光純薬・特級——25 g に氷酢酸 63 ml を加え、ビーカーに時計皿のふたをし、水浴上で加温・溶解してから水でうすめて約 500 ml とする。酢酸について約 2 M。ハリオ“レッド”ガラス製細口共セン試薬ビン中に保存する)を小過剰に加える(Al_2O_3 として 5.7 mg につき 1 ml 必要; 通常 10~20 ml の間あればいい)。次に 2 M 酢酸アンモニウム溶液(154.2 g / l)を徐々に加えて沈殿を生ぜしめ、最後になお確実に沈殿形成させるため 2 M 酢酸アンモニウム溶液をさらに 25 ml 追加しておく(全体で最大 50 ml ぐらいまでで十分はず)。時々かくはんしながら、弱く熱している水浴上で 10~15 分間温浸したのち(この間に上澄み液が黄色を呈し、沈殿が大体よく沈析しているようなら、オキシソと緩衝剤の量が適当であつたのである)、時々かくはんしながら、約 1 時間放冷する。沈殿を東洋濾紙 No. 5B, 11 cm で濾過し、洗ビンから

の熱湯 40~50 ml で洗う (ビーカーに付着している沈殿は定量的に濾紙へうつさなくても、よく洗いさえすればよい)。濾液と洗液は 200 ml ビーカーにうける (以上のオキシソ沈殿法は、大体 KOLTHOFF-SANDELL の記述¹²⁾ によつた)。

沈殿形成の操作が適正であつたら、ここで溶液の pH は大体 5 前後 (4.9 ± 0.1) になつてゐるはずである。疑念のあるときは、ガラス電極 pH 計で検査し、必要があれば 6 N NH_4OH で規整する。溶液を 250 ml 溶媒抽出用分液漏斗 (Fig. 2) にうつし入れ、ビーカーをできるだけ少量の水で漏斗中へ洗いこむ。クロロホルム (1 級品を 1 l 分液漏斗に入れ、2 N H_2SO_4 , 1 N NaOH , 水で順次洗つたのち、やきたての CaO で脱水してから蒸留し、留液に 2% v/v になるよう無水アルコールを添加して、褐色ビン中に保存しておく) 10 ml をガラス円錐瓶でとつて加え、約 1 分間振とう・抽出する。架上に静置して両相が分離したら、下層を液だめにすて、クロロホルム 5 ml でもう 1 回同様に抽出する。次に 2% w/v DDTC 溶液 (Na diethyldithiocarbamate—和光純薬・1 級—のつくりたての水溶液を東洋濾紙 No. 5 A で濾過したもの。2 日くらいはもつようであるが、なるべく必要のつどつとつて新鮮なものをを用いる方がよい) 2 ml を加えて swirl し、クロロホルム 10 ml で 1 回、5 ml で 2 回、各 1 分間



第 2 図 クロロホルム抽出用分液漏斗
Fig. 2. Chloroform extraction funnel.

ずつ抽出をおこなう (廃液は同一液だめにうけてよい。廃液の回収は、1 級品の精製と同様にしておこなうが、ただ最初の酸は注意して濃硫酸を用いる方が効果がよいようである)。水相を 300 ml ビーカーにうけ入れ、分液漏斗内を少量ずつの水で 3 回振とう・洗浄するが、これら溶液と洗液はすべて、分液漏斗の下においた水でしめた東洋濾紙 No. 5 A, 9 cm を通してビーカーにうけ入れるのである。最後に水で 3 回濾紙を洗う。

ビーカー中の溶液を水浴またはホット・プレート上で蒸発し、結晶が大部分析出したら時計皿をおろし、 HNO_3 20 ml を加えてドラフト中の水浴上で加温し、はげしい発泡がやんだら、ドラフト中のホット・プレート上で時計皿をあげて蒸発する。大体乾涸したら、 HCl 10 ml ずつと 2 回蒸発・乾涸をくりかえす。最後の残渣に 6 N HCl 1, 2 滴と水 20 ml くらいを加えて煮沸し、東洋濾紙 No. 5 A, 9 cm で濾過し、時計皿・ビーカー・濾紙を洗ビンからの熱湯で洗い、濾液と洗液を 200 ml トール・ビーカーまたはコニカル・ビーカーにうける。

2.3 Ca および Mg の EDTA 滴定法

2.3.1 滴定用試薬類

2.3.1.1 水

滴定の部分にかぎらずすべての操作を通じて、いわゆる完全脱塩水 (イオン交換樹脂のモノベット型純水製造装置によつて精製した水) を用いた。

2.3.1.2 標準溶液

(1) MgSO_4 溶液, 0.01 M....特級またはそれ以上の品位の $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (7 水塩は多少風解する傾向をもつため, 7 水塩 5 部と水 1 部の混合物を入れたデシケーター中に貯蔵しておいたものを用いる方が安全) 2.4650 g を秤取して水にとかし, 1 l メス・フラスコ中で定容とする。清浄にして乾燥したポリエチレンビン中に保存し, 20°C におけるモル濃度を算出しておく。

(2) EDTA 溶液, 0.01 M....特級 EDTA (2Na) 約 3.7 g を水にとかし 1 l とし, ポリエチレンビン中に保存する。0.01 M MgSO_4 標準溶液で EBT 指示薬を用いて標定する (2.3.3)。

2.3.1.3 指示薬

(1) EBT 指示薬⁵⁾ (Mg あるいは (Ca+Mg) 滴定用)エリオクローム・ブラック T (同仁製 Dotite BT を用いた) 0.5 g をトリエタノラミン (和光純薬・最純) 50 ml にとかし, 褐色ねじ口滴ビン中に密センして保存する。吸湿しないよう注意すれば少なくとも 7 カ月間安定である。

(2) PATTON-REEDER 指示薬¹⁵⁾ (Ca 滴定用)PATTON-REEDER 指示薬 (同仁製 Dotite NN 純末を用いた) 0.5 g を乳鉢中で粉末にした K_2SO_4 50 g とできるだけ均一にまぜあわせ, 褐色小ビン中に保存する (原報では K_2SO_4 の代わりに Na_2SO_4 を用いている)。

2.3.1.4 pH 規整剤

(1) $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液 (Mg あるいは (Ca+Mg) 滴定用) NH_4Cl 67.5 g を NH_4OH (比重 0.880) 570 ml と水 250 ml の混合物にとかし, 水で全容 1 l としてからポリエチレンビン中に保存する。

(2) KOH 溶液, 約 8 M....KOH 225 g を水 500 ml にとかし, ポリエチレンビン中に保存する。

2.3.1.5 隠べい剤

(1) ヒドロキシラミン溶液....塩酸ヒドロキシラミンの 5% w/v 水溶液。日ごとにつくる。

(2) KCN 溶液....KCN の 5% w/v 水溶液。日ごとにつくる。

2.3.2 測容器とかくはん装置

2.3.2.1 測容器

測容器はすべて標準温度 20°C について検度し, 使用時に検度補正と液温補正を常にほどこした。

(1) ビュレット....EDTA 溶液標定用に 50 ml ビュレット, 試料溶液中の Ca と Mg の EDTA 滴定用に 10 ml 精密ビュレットまたは 10 ml ミクロ・ビュレット (どちらも 1 目盛=0.02 ml) を用いる。

(2) フラスコ....1,000 ml 容と 100 ml 容

(3) ビベット....25 ml 容と 20 ml 容

2.3.2.2 かくはん装置

マグネチック・スタラー....両滴定とも終点の間近までは, 後流誤差を生じない限度内でできるだけすみやかに滴定する方がよいから, この種のかくはん装置が必要である。かなりの緩速から高速まで数段に切りかえられるものが便利である。

2.3.3 EDTA 溶液標定法

MgSO_4 標準溶液 25 ml をビベットでとり, 水でうすめて大体 90 ml とし, $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液約 10 ml, ヒドロキシラミン溶液約 1 ml, KCN 溶液約 1 ml を順次加えて混合する。ビュレットのゼロ点あわせができたなら, 磁気かくはんしながら (しぶきをあげない程度の速さで) EBT 指示薬 2 滴を加え, 直ちに EDTA 溶液で滴定する。紫色がかかるまでは後流誤差を生じない限度内ですみやかに滴定し, 紫色がかつたら注意して滴々加入し (変色にややひまがかかるから), 完全に赤味をおびない青色になった瞬間を

終点とする*。少なくとも3回の平均値をもとめる。

2.3.4 試料溶液中の (Ca+Mg) の EDTA 滴定法

試料溶液を水でうすめて大体 80 ml とし、ブロム・チモール・ブルー指示薬 (0.1% w/v アルコール溶液) 1, 2 滴を加え、磁気かくはんしながら 8 M KOH 溶液で中和し (駒込ピペットで滴加し、1 滴で青変するまで、通常数滴から数 ml を要し、過硫酸塩法によつたときの方が一般に多量のアルカリを必要とする)、 $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$ 溶液約 10 ml, ヒドロキシラミン溶液約 1 ml, KCN 溶液約 1 ml を順次加えて混合する。ビュレットのゼロ点あわせができたなら、EBT 指示薬 2 滴を加えて直ちに EDTA 溶液で滴定する。(2.3.3) と同様にして終点をもとめる*。

2.3.5 試料溶液中の Ca の EDTA 滴定法

試料溶液を水でうすめて大体 80 ml とし、ブロム・チモール・ブルー指示薬 1, 2 滴を加え、磁気かくはんしながら 8 M KOH 溶液で中和し (注意事項は (2.3.4) に同じ)、青変したらさらに 8 M KOH 溶液を 4 ml 過剰に加え、3~5 分間 (少なくとも 3 分間、大体一定する方がよい) しずかにかくはんしつづける。ヒドロキシラミン溶液約 1 ml, KCN 溶液約 1 ml, PATTON-REEDER 指示薬約 0.1 g を順次加え、固体指示薬が大体一様に溶解したら直ちに EDTA 溶液で滴定する。紫色がかかるまでは後流誤差を生じない限度内ですみやかに滴定し、紫色がかつたら注意して滴々加入し (変色にややひまがかかるから)、完全に赤味をおびない青色になった瞬間を終点とする*。

2.3.6 計 算

粘土の乾燥重を W mg, Ca 滴定値を v ml (20°C), (Ca+Mg) 滴定値を V ml (20°C), および EDTA 溶液の濃度を K モル (20°C) とすると、0.01 M EDTA, 1 ml $\equiv$ 0.5608 mg CaO $\equiv$ 0.4032 mg MgO であるから、試料の乾燥重をもとにした CaO と MgO のパーセンテージは次式によつて算出される。

$$\text{CaO, \%} = \frac{K}{0.01} \times \frac{100}{25} \times 0.5608 \times \frac{100}{W} \times v$$

$$\text{MgO, \%} = \frac{K}{0.01} \times \frac{100}{20} \times 0.4032 \times \frac{100}{W} \times \left(V - \frac{20}{25}v \right)$$

既知数を適当にまとめておいて対数計算すると、きわめて簡単に結果がもとめられる。

3. 試料の分析例

3.1 調製溶液の分析

J. T. Baker 社製 A. G. 級の CaCO_3 と $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ から、CaO について 0.008919 M, MgO について 0.006198 M, 両者について 0.01512 M の溶液をつくつた。別に妨害元素溶液として、25 ml 中に Al_2O_3 30 mg, Fe_2O_3 15 mg, TiO_2 2 mg, P_2O_5 0.5 mg および MnO 0.2 mg を含むものと、1 ml 中に P_2O_5 0.5 g を含むものを用意した。

(Ca+Mg) 標準溶液 10 ml (20°C において 10.00 ml は CaO 5.001 mg と MgO 2.499 mg を含む) をとり、これに Al, Fe, Mn などの妨害元素を含む溶液 25 ml ずつを加え、過硫酸塩法 (2.2.1) とオキシソ-DDTC 法 (2.2.2) によつて妨害元素を除去したのち、Ca と Mg を EDTA 滴定した (2.3)。

* 滴定ずみの液はすべて KCN を含むので、すてるとき注意を要する。流しをやや大量の水で洗つてからすて、あともやや大量の水を流しておく。酸性の水がたまつてのこつているところへ不用意にすてると、シアン・ガスが発生して危険である。

第1表 調製溶液中の Ca および Mg の EDTA 滴定
Table 1. Complexometric titrations of calcium and magnesium in synthetic solutions by the proposed methods

実験番号 Exp. No.	試料番号 Sample No.	調製溶液の組成 Compositions of synthetic solns.		妨害元素の除去法 Procedure for removing interfering elements	EDTA滴定の指示薬 Indicator used in complexometric titration	EDTA 溶液 ^{*5} の滴定値 Volume of EDTA std. soln. ^{*5} used ml (20°C)
		(Ca+Mg) 標準溶液 ^{*1} の量 Std. soln. of Ca and Mg ^{*1} taken ml (20°C)	妨害元素の添加の有無 Addition of interfering elements			
I	S 1	9.98	No	—	EBT	15.29
	S 2	"	"			15.29
	S 3	"	"			15.29
II	S 4	9.98	+Int. ^{*2}	Oxine-DDTC method	EBT	15.31
	S 5	"	"			15.29
	S 6	"	"			15.30
III	S 7	9.98	+Int. ^{*2}	Persulfate method	EBT	15.30
	S 8	"	"			15.31
	S 9	"	"			15.30
IV	S 10	9.98	No	—	PATTON-REEDER'S indicator	8.98
	S 11	"	"			8.97
	S 12	"	"			8.98
V	S 13	9.98	+Int. ^{*2}	Oxine-DDTC method	PATTON-REEDER'S indicator	8.97
	S 14	"	"			8.98
	S 15	"	"			8.98
VI	S 16	9.98	+Int. ^{*2}	Persulfate method	PATTON-REEDER'S indicator	8.99
	S 17	"	"			8.98
	S 18	"	"			8.98
VII	S 19	9.98	+P ^{*3}	—	PATTON-REEDER'S indicator	8.98
	S 20	"	"			8.97
	S 21	"	"			8.98
VIII	S 22	9.98	+2P ^{*4}	—	PATTON-REEDER'S indicator	8.97
	S 23	"	"			8.98
	S 24	"	"			8.98

*¹ 10.00ml (20°C) ≡ 5.001 mg CaO ≡ 2.499 mg MgO

*² Solution of interfering elements (25 ml) contains 30 mg Al₂O₃, 15 mg Fe₂O₃, 2 mg TiO₂, 0.5 mg P₂O₅ and 0.2 mg MnO.

*³ 0.5 mg P₂O₅

*⁴ 1 mg P₂O₅

*⁵ 0.009862 M EDTA (2Na)

なお PATTON-REEDER 指示薬による Ca の EDTA 滴定に対する PO₄³⁻ の影響を知るため、(Ca+Mg) 標準溶液 10 ml に P₂O₅ として 0.5 mg と 1 mg を添加して滴定してみた。結果は第1表に示すようになった。

3.2 粘土の分析

試料としては実際の土壤粘土を用いたいのであるが、客観的に信頼するに足る標準値をもとめにくいので、例によつて NBS の標準試料 No. 98, Plastic Clay を用いた。添付された分析証明書からこの分析に関連があると思われる主要成分の百分組成 (140°C で2時間乾燥した試料をもとにして表わしてある) だけを抄出すると、次のようである。

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (全鉄)	TiO ₂	ZrO ₃	P ₂ O ₅	MnO	CaO	MgO
59.11	25.54	2.05	1.43	0.04	0.08	0.005	0.21	0.72

第2表 粘土 (NBS 標準試料 No. 98, Plastic Clay) 中の Ca および Mg の EDTA 滴定
Table 2. Complexometric determination of calcium and magnesium in the NBS Standard
Sample No. 98, Plastic Clay by the proposed methods

試料番号 Sample No.	試料重量 Sample weights*			妨害元素 の除去法 Procedure for removing interfering elements	滴 定 値 Volume of 0.009937M EDTA (2Na) soln. used in			CaO	MgO
	風乾重 Air-dried	乾燥重 Dried (140°C, 2hrs)	灼熱重 Ignited at dull redness		(Ca+Mg) 滴 定 EBT- EDTA titration, V ml (20°C)	Ca 滴定 PATTON- READER'S indicator- EDTA titration, v ml (20°C)	V-0.8v ml (20°C)		
98—1	1040.7	1023.8	948.9	Oxine- DDTC method	4.368	0.968	3.594	0.21 ₁	0.70 ₄
98—2	1051.6	1034.5	979.2		4.492	1.044	3.657	0.22 ₅	0.70 ₆
98—3	1002.5	986.3	916.0		4.322	0.944	3.567	0.21 ₈	0.72 ₅
98—4	1016.4	1000.0	928.8		4.302	0.964	3.531	0.21 ₅	0.70 ₈
98—5	1283.2	1262.1	1170.9	Persulfate method	5.620	1.290	4.588	0.22 ₈	0.72 ₉
98—6	1327.7	1305.5	1210.1		5.600	1.259	4.593	0.21 ₈	0.70 ₆
98—7	1360.2	1338.2	1242.9		5.788	1.284	4.761	0.21 ₄	0.71 ₈
98—8	1326.5	1303.8	1212.1		5.442	1.234	4.455	0.21 ₁	0.68 ₅

* Samples are decomposed in 30-ml Pt crucibles by HClO₄-H₂SO₄-HF treatment. Hydrochloric acid solutions of the residues are diluted to 100 ml and the 20- and 25-ml aliquots are used for Ca plus Mg titration and Ca titration, respectively.

なお CaO と MgO の上記平均値を算出するもとなつた権威ある 8 人の分析者の分析値を並記すると次のようである。

CaO : 0.20, 0.20, 0.24, 0.17, 0.22, 0.27*, 0.21, 0.22

MgO : 0.69, 0.75, 0.75, 0.67, 0.75, 0.91*, 0.68, 0.72

(* 平均値をもとめるとき, 採用されなかつた)

全鉄の値が低い以外は, 大体林野土壌粘土の平均的な組成に近い。

(2.1.2) の処理法によつて分解したのち (天然産の粘土で, 土壌粘土よりも強く酸処理に抵抗する小部分が残るので, 未溶解残渣を Na₂CO₃ 熔融した), (2.2) および (2.3) にしたがつて操作した。結果を第 2 表に示す。

4. 考 察

4.1 実験操作法についての考察

4.1.1 試料溶液のつくり方 (2.1) について

Na₂CO₃ 熔融してシリカ分離する場合 (2.1.1) については, 別に問題がない。HF 処理をする場合 (2.1.2) については, 残存する HF をできるだけ完全に除去しなければならないというやつかない問題がある。F⁻ の残存の影響が最も強くあらわれるのは, 特にアンモニア沈殿法による混合酸化物分離の際であつて, Al の沈殿形成がきわめて不完全になるし, Ca が多少 CaF₂ として沈殿するのである。H₂O₂

による Ti の比色定量をも大いに妨害する。その他種々の分析法の妨害となることが多いから、一般にはできるだけ完全に除去しておく必要がある。Si 以外の元素が揮発性のフッ素化合物として失われるのを防ぐために添加する酸としては、普通 H_2SO_4 、 HClO_4 、または H_2SO_4 と HClO_4 が用いられる。 F^- の除去は、これら酸との蒸発・発煙をくりかえすことにより達成されるが、実際にはそう容易なことではない⁸⁾。筆者は、 H_2SO_4 単独よりも HClO_4 を添加する方が、第2回目の蒸発・発煙を乾涸近くまで徹底的におこなえることと、このようにしても残渣を次に HCl に溶解するのが比較的容易であることをみとめた。 F^- の完全な除去に疑念がある場合は、同様にして第3回目の蒸発・発煙をおこなえば安全であろう。

4.1.2 妨害元素の除去法について

4.1.2.1 過硫酸塩法

過硫酸アンモニウムを添加する以外は、通常のアンモニア沈殿法の条件を厳守する。すなわち、特に Mg の共沈をさけるため、中和の際溶液 100 ml につき少なくとも NH_4Cl 2.5 g を共存させる (NH_4Cl 1 g $\equiv$ HCl (12N) 1.6 ml)；分離を良好にするため再沈は必須である；濾過はすみやかにおこなう。過硫酸アンモニウムは、なるべく品位の高いものをもとめる。原法⁷⁾では再沈にさきだつて沈殿を溶解する際、数滴の亜硫酸水を含む HCl を用いているが、筆者は便宜上 Na_2SO_3 の固体と HCl を用いた (MnO_2 をすみやかに Mn^{2+} とするために還元剤を必要とする)。

4.1.2.2 オキシソ-DDTC 法

Mn 以外の妨害元素の混合 oximates の沈殿を pH 5 近辺において析出させ、それらを濾別し、濾液をクロロホルム抽出して過剰のオキシソとごく少量の oximates を除去し、最後に Mn の diethyldithiocarbamate をつくり、クロロホルム抽出によつてそれを除去するのである。

Mn-DDTC を溶媒抽出するときの溶液の pH については、記述がややまちまちで、たとえば CHENG et al.³⁾ は pH 1~4 においてイソ・アミルアルコールで抽出し、SPECKER et al.¹⁷⁾ は pH 6.5 においてクロロホルムで抽出し、BODE¹⁾ は pH 6~9 の溶液から CCl_4 で定量的に抽出されるといつている。筆者も少なくとも pH 6 にする方がよいと思つて、メチル・レッド (pH 6.2 で黄変) と NH_4OH で pH を高めようと試みたが、指示薬が残存するクロロホルムの液粒にとられてしまつてうまくゆかなかつた。分液漏斗から液をとりだしてガラス電極 pH 計を用いて pH 規整をおこなえば満足であるが、操作が長びき、洗浄のため液量がふえて具合がわるい。そこで pH を高めることなく Mn-DDTC をつくり、クロロホルムで抽出したが、分析例 (第1表と第2表) からわかるように Ca と Mg の EDTA 滴定には全く妨害がない程度にまで Mn が除去されることを知つた。

4.1.2.3 過硫酸塩法とオキシソ-DDTC 法の比較

分析例からもわかるように、両方法の妨害元素除去法としての効果からは、両方法ともほとんど同等であるし、速さも大差ない。けれども筆者の経験によると、過硫酸塩法はアンモニア沈殿法と同様の注意を要するうえに、最後の沈殿形成の完了を知るのに、指示薬でなくアンモニア臭 (ビーカーの空間に過剰にたまっているのを一度呼吸でふき除いてから、検査しないと誤る) によらざるをえないので、十分注意しないと Al の沈殿形成が不十分となる (指示薬によつてさえごく少量が残るのが普通である)。Al が分離不十分であると、PATTON-REEDER 指示薬による滴定 (2.3.5) はほとんど影響をうけないけれども、EBT 指示薬による滴定 (2.3.4) は妨害される。オキシソ-DDTC法における沈殿形成はきわめて容易で、沈殿の濾過・洗浄もなんら熟練を要しない。溶媒抽出は未経験者にはちよつとおつくりな操作法と思われるか

もしれないが、やつてみればきわめて簡単で、少量ないし微量の金属元素の除去法として最適のものである。以上の点から、筆者は両方法を並記して提案しておくが、オキシソ-DDTC 法の方がよりすぐれていると思う。

4.1.3 Ca および Mg の EDTA 滴定法について

EBT 指示薬は通常 DIEHL-GOETZ-HACH の処方ものが広く用いられているが、EBT の分解がたえず徐々にすすんでゆくから、われわれは著しくなってしまうまでそのわるくなつたことに気がつかない（つくりたての指示薬と比較すると、差がはつきりしているのにおどろく）。直射日光をさけて密栓貯蔵すれば、約3カ月はもつといわれているが、筆者の経験ではかなり早期から変質が徐々に進行していて、案外すみやかに呈色がだんだんきたなくなり、終点も不明りようになるように思われた。

DISKANT⁵⁾ の処方によると、EBT はトリエタノラミンにきわめて容易にしかも完全に溶解する。吸湿しないように注意しさえすれば、少なくとも7カ月間は良好な状態にあり、呈色は常に鮮明で終点も明りようである。ただトリエタノラミン溶液であるため、その粘度が高いのが異様であるけれども、欠点とみるべきほどではない。

Ca 滴定の場合も (Ca+Mg) 滴定の場合もともに、pH 規整剤を加える直前に、試料溶液を NH_4OH でなく KOH または NaOH をもつて中和し、液性を大体中性とすることがきわめて肝要である。極微酸性または中性の溶液の場合はどうでもよいことであるが、われわれの試料溶液のように前処理の都合上酸性がかなり強い場合は、中和してから規定の量の pH 規整剤を加えるのが安全である。指示薬として B・T・B をえらんだ。

両滴定とも、指示薬を加えてそれが一様に溶解したら、直ちに滴定をはじめ、指示薬が紫色がかかるまでは、ビュレットの後流誤差を生じない限度内の速さで連続滴下し、以後滴々終点まで加入することも大切である。

4.2 分析結果についての考察

4.2.1 調製溶液の分析について

NBS 標準試料は Ca と Mg の含量が低いし、妨害元素である Fe や Mn の含量も低いので、土壤粘土試料を (2.1.1) または (2.1.2) のどちらかの処理法で分解し、シリカを分離または除去したのち、試料の乾燥重 100 mg に相当する溶液の一定分量をわけとつて Ca と Mg の EDTA 滴定をする場合を想定して、この実験をおこなった。すなわち、試料のシリカ以外の主要組成を、 Al_2O_3 30%, Fe_2O_3 15%, TiO_2 2%, P_2O_5 0.5%, MnO 0.2%, CaO 5% および Mg 2.5% と考えたのである。第1表の Exp. Nos. I ~ VI がその結果で、過硫酸塩法もオキシソ-DDTC 法もともに、それぞれの指示薬についての妨害元素を含めないブランクの場合 (Exp. No. I または IV) の値にほとんど一致した値を示した。

Exp. Nos. VII と VIII は、P が P_2O_5 としてそれぞれ 0.5 mg と 1 mg だけ Ca や Mg と共存する場合に、PATTON-REEDER 指示薬による Ca の EDTA 滴定に影響するかどうかを検査したものであるが、このような割合のときは影響が少しもないようである。

4.2.2 粘土の分析について

第2表の結果と (3.2) の記述中の8人の分析者の分析値の対比から、両方法とも大体同等の良好な結果を与えることがわかる。

4.2.3 本報に提案する操作法の応用性

これら操作法は、土壤粘土ばかりでなく細土の全分析にもそのまま応用でき（もちろん試料をできるだけ微細に摩砕すること、シリカや腐植含量が粘土よりも高いことなどに留意する必要がある）、また一般にケイ酸塩岩石にも広く応用できると想像される。

Ca と Mg の EDTA 滴定を確実・正確におこなうため、試料溶液の量を試料についてやや濃厚（100～200 mg くらいに相当する程度）にとるので、妨害元素の除去法として沈殿形成法を採用した。したがって緩衝剤として役立てたアンモニウム塩類の分解などに時間がかかった。古典的な方法に比べればよほど簡易・迅速にはなつたが、けつして近時のいわゆる迅速分析法¹³⁾ではない。

5. 結 言

土壤粘土中のカルシウムとマグネシウムを EDTA 滴定するため、シリカを分離または除去した塩酸性溶液中で妨害元素を除去する手段として、i) 過硫酸アンモニウムを併用するアンモニア沈殿法（略して過硫酸塩法）と、ii) pH 5 でオキシシンにより混合オキシネイトを沈殿・分離したのち、過剰のオキシシンと残存するこん跡量のオキシネイトをクロロホルム抽出してから、マンガン DDTC-コンプレックスとしてクロロホルム抽出する方法（略してオキシシン-DDTC 法）を提案する。

EDTA 滴定の際、pH 規整剤を加える直前に、B・T・B 指示薬を用いて苛性アルカリで中和することを規定した。EDTA 滴定の指示薬としては、(Ca+Mg) 用には従来広く採用されている EBT のアルコール溶液の代わりに、より安定のゆえに EBT のトリエタノラミン溶液を採用し、Ca 用には変色が見にくいのにまだかなり広く採用されている MX の代わりに、変色鮮鋭のゆえに PATTON-REEDER 指示薬を採用した。

迅速法とはいえないが、確実に正確な操作法であると思う。

終わりに実験中試料溶液作製に従事して下さつた西田富美子嬢に謝意を表する。

文 献

- 1) BODE, H.: Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthylthiocarbamate in der Analyse. IV. Mitteilung. Die Bildung der Metall-Diäthylthiocarbamate und ihre Extrahierbarkeit in Abhängigkeit von pH-Wert der Lösung. Z. anal. Chem., 144 (1955), p. 165～186.
- 2) CHENG, K. L. and R. H. BRAY: Determination of calcium and magnesium in soil and plant material. Soil Sci., 72 (1951), p. 449～458.
- 3) CHENG, K. L., S. M. MELSTED and R. H. BRAY: Removing interfering metals in the versenate determination of calcium and magnesium. Soil Sci., 75 (1953), p. 37～40.
- 4) DIEHL, H. and J. L. ELLINGBOE: Indicator for titration of calcium in presence of magnesium. Using disodium dihydrogen ethylenediamine tetraacetate. Anal. Chem., 28 (1956), p. 882～884.
- 5) DISKANT, E. M.: Stable indicator solutions for complexometric determination of total hardness in water. Anal. Chem., 24 (1952), p. 1856～1857.
- 6) HILDEBRAND, G. P. and C. N. REILLEY: New indicator for complexometric titration of calcium in presence of magnesium. Anal. Chem., 29 (1957), p. 258～264.
- 7) HILLEBRAND, W. F., G. E. F. LUNDELL and H. A. BRIGHT: Applied Inorganic Analysis. John Wiley & Sons, Inc., 2nd ed. (1953), p. 870～871.
- 8) HILLEBRAND, W. F. et al.; Op. cit., p. 737～742 and p. 850.

- 9) JEFFERY, P. G. and A. D. WILSON: The precipitation of manganese in silicate-rock analysis. *Analyst*, **84** (1959), p. 663~665.
- 10) KNIGHT, A. G.: *Chem. & Ind.*, 1951, 1141 in F. G. Welcher, *Op. cit.*, p. 104.
- 11) KOLTHOFF, I. M. and E. B. SANDELL: *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*. The MacMillan Co., 3rd ed. (1952), p. 702 and p. 391~394.
- 12) KOLTHOFF, I. M. and E. B. SANDELL: *Op. cit.*, p. 321.
- 13) 松井義人: ケイ酸塩岩石の迅速分析法——Shapiro-Brannock と Riley の方法を中心として——, *分析化学*, **9** (1960), p. 444~449.
- 14) 新名謹之助: Tiron による鉄とチタンの比色定量について——土壤分析への応用——, *林野土壤調査報告*, **8** (1957), p. 137~143.
- 15) PATTON, J. and W. REEDER: New indicator for titration of calcium with (ethylenedinitrilo) tetraacetate. *Anal. Chem.*, **28** (1956), p. 1026~1028.
- 16) PRIBIL, R.: *Komplexometrische Titration. II. Maskierung von Aluminium, Eisen und Mangan*. *Collection Czech. Chem. Commn.*, **19** (1954), p. 58~63.
- 17) SPECKER, H., H. HARTKAMP und M. KUCHTNER: Photometrische Bestimmung des Mangans mit Dithiocarbaminaten. *Z. anal. Chem.*, **143** (1954), p. 425~431.
- 18) TUCKER, B. M.: Calcein as an indicator for the titration of calcium with ethylenediaminetetraacetate. *Analyst*, **82** (1957), p. 284~285.
- 19) 上野景平・他: キレート試薬分析応用文献集, 同仁薬化学研究所 (1959), p. 14~16.
- 20) WELCHER, F. J.: *The Analytical Uses of Ethylenediamine Tetraacetic Acid*. D. Van Nostrand Co., Inc. (1958), p. 103~142.

Complexometric Determination of Calcium and Magnesium—I

—Application to soil analysis—

The determination of calcium and magnesium in clays

Kinnosuke NIINA

(Résumé)

To determine calcium and magnesium in soil clays by complexometric titrations, the following two procedures are proposed for removing interfering elements such as aluminum, iron, titanium, zirconium, manganese, etc. from the hydrochloric acid solutions obtained by the Na_2CO_3 fusion or $\text{HF-H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ treatment of soil clays: Persulfate method and Oxine-DDTC method.

PROPOSED PROCEDURES

(1) The preparation of sample solutions:

One-gram samples of soil clays are decomposed in 30-ml platinum crucibles by Na_2CO_3 fusion¹¹⁾ or $\text{HF-H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ treatment. In the latter case, the expulsion of residual hydrofluoric acid must be carried on as completely as possible⁹⁾. The filtrates from silica separations or the hydrochloric acid solutions of the residues obtained by mixed acids treatment are evaporated to 30~50 ml and diluted to 100 ml in measuring flasks. From each of them, 25-ml and 20-ml aliquots are taken for calcium- and calcium plus magnesium-titrations, respectively.

(2) The removal of interfering elements.

i) Persulfate method:

Interfering elements are removed from each 25-*ml* or 20-*ml* aliquot by the persulfate-ammonia precipitation procedure described by W.F. HILLEBRAND et al.⁷⁾ The filtrates and washings from double precipitations are acidified and evaporated to wet dryness. Ammonium salts are decomposed with 40 *ml* of nitric acid. Nitrates are converted to chlorides by hydrochloric acid treatment. Sulfuric and perchloric acids remain with chlorides. The wet residues are dissolved in boiling water and the solutions are filtered into 200-*ml* tall or conical beakers.

ii) Oxine-DDTC method:

Interfering elements are precipitated from each 25-*ml* or 20-*ml* aliquot by the oxine precipitation procedure described by I. M. KOLTHOFF and E. B. SANDELL¹²⁾. The filtrate and washings are transferred into a 250-*ml* separatory funnel (Fig. 2) with a small amount of water. The pH of the solution should be about 5 (4.9 ± 1.0). If there be any uncertainty, the pH of it should be regulated to 5 with ammonium hydroxide using a glass electrode pH meter before the transfer of it into the funnel. The excess oxine and traces of mixed oxinates are extracted twice with chloroform (10 *ml* and 5 *ml*) and one minute's shaking. Then 2 *ml* of freshly prepared and filtered 2% w/v aqueous solution of sodium diethyldithiocarbamate is added into the funnel and the content is swirled. Mn-DDTC is extracted three times with chloroform (10 *ml*, 5 *ml* and 5 *ml*) and one minute's shaking. The aqueous phase and washings are filtered into a 300-*ml* beaker through a loose-textured filter paper wetted with water.

The solution is evaporated to wet dryness and the residue is treated with 20 *ml* of nitric acid. Nitrates are converted to chlorides with hydrochloric acid treatment. The almost dried residue is dissolved in boiling water and the solution is filtered into a 200-*ml* tall or conical beaker.

(3) Complexometric determination of calcium and magnesium in sample solutions.

i) The standardization of 0.01 M EDTA (2Na) solution:

Three 25-*ml* aliquots of a 0.01 M standard solution of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ are taken into 200-*ml* tall or conical beakers and diluted with water to about 90 *ml*. Add 10 *ml* of ammonium buffer solution (67.5 *g* of NH_4Cl and 570 *ml* of NH_4OH (sp. gr. 0.880) are dissolved in water and diluted to 1000 *ml*), 1 *ml* of 5% w/v hydroxylamine hydrochloride solution in water, and 1 *ml* of 5% w/v KCN solution in water to one of the beakers. Magnetically stirring the solution, add 2 drops of DISKANT's EBT solution (0.5 *g* in 50 *ml* of triethanolamine)⁸⁾ and immediately titrate it with an approximately 0.01 M EDTA solution from a 50-*ml* burette. Add rapidly until the color becomes violet and then drop by drop until it turns pure blue. Calculate the molar concentration of the EDTA solution at 20°C from the average value of triplicate titrations.

ii) The calcium plus magnesium-titration of sample solutions:

The solution obtained from a 20-*ml* aliquot of the sample solution after removal of interfering elements is diluted to about 80 *ml*. Add one or two drops of a bromthymol blue indicator solution (0.1% w/v in alcohol) to it and neutralize it with 8 M KOH solution. Add 10 *ml* of ammonium buffer solution, 1 *ml* of 5% hydroxylamine hydrochloride solution, and 1 *ml* of 5% KCN solution. Magnetically stirring the solution, add 2 drops of DISKANT's EBT solution and immediately titrate it with 0.01 M standard EDTA solution from a 10-*ml* micro-

burette (1 div.=0.02 ml). Add rapidly until the color becomes violet and then drop by drop until it turns pure blue.

iii) The calcium-titration of sample solutions:

The solution obtained from a 25-ml aliquot of the sample solution after removal of interfering elements is diluted to about 80 ml. Add one or two drops of the bromthymol blue indicator to it and neutralize it with 8 M KOH solution, magnetically stirring it. Add 4 ml more of 8 M KOH solution in excess and continue to stir it for 3 to 5 minutes. Then add 1 ml of 5% hydroxylamine hydrochloride solution, 1 ml of 5% KCN solution, and 0.1 g of PATTON-REEDER'S indicator¹⁵⁾. As soon as the solid indicator has been dissolved, titrate the solution with 0.01 M standard EDTA solution from a 10-ml micro-burette (1 div.=0.02 ml). Add rapidly until the color becomes violet and then drop by drop until it turns pure blue.

Of the two methods for removing interfering elements, the author prefers the "Oxine-DDTC method" to the "Persulfate method", because in the former the precipitation and the filtration and washing of precipitates are very simple, and separations are very complete.