EDTA 滴定によるアルミニウムの定量について— I

マンガンの共存における アルミニウムの逆滴定法 — 土壌分析への応用 —

新 名 謹 之 助⁽¹⁾

1. 序 言

土壌・土壌粘土または土壌抽出液中のアルミニウムの直接的* 定量法としては、筆者はすでに前報⁽²⁾において、隠蔽または溶媒抽出により鉄・チタン等の妨害を排除したのち、アルミニウム・オキシネイトのクロロホルム抽出液をもとめ、吸光光度法によつてアルミニウムを定量することを提案した。けれども、この定量法は操作上やや繊細でありすぎて routine work 用には不向きであると思われるし、また、土壌抽出液中のアルミニウム含量のように、酸化物として原土の数パーセント以下のときはそれほどないにしても、土壌や土壌粘土中のアルミニウム含量のように酸化物として数十パーセントもあるときには、アルミノン法の約2.5倍もの濃度まで測定できるといつても、分析結果の算出にあつて検量線からのよみとり値にかけるとき・試料溶液のわけとりや希釈にもとづく係数が数百もの大きさになるから、操作上の小さな誤差もきわめて拡大されてくるという欠点をもつ。

容量法は中程度の量を簡単・迅速、かつ正確に定量することができて、適当なものがあれば routine work 用として最も望ましい定量法である。アルミニウムの容量法としては、かなり古くからアルカリによる電位滴定法や弗化物を用いる酸滴定法等があるが、これらは純粋なアルミニウム塩溶液や、それに近いような妨害元素をほとんど含まない溶液にだけおのおの満足に用いられるものであつて、妨害元素の種類とそれらの相対的な含量の点で分析しきわめてやつかない組成をもつわれわれの試料溶液の分析用としては、これらは考慮外とする方がよからう。分析化学的にこれらよりすぐれたものとしてオキシシンを用いる臭素酸塩滴定法があるが、これは滴定前にアルミニウム・オキシネイトの沈殿をつくつて濾別する必要がある点、したがつて鉄・チタン・マンガン等の分離をおこなつてアルカリ金属・アルカリ土類金属およびマグネシウム以外の金属を含まない溶液をえなければならぬ点、およびオキシシンの臭素酸塩滴定法はそれ自体としてはすぐれていても、アルミニウムの容量法としてはややまわり道をとりすぎていると思われる点等のために、筆者は採用したくない。

最も新しく最も有望なのは EDTA 滴定法⁽³⁾である。この定量法においても、Al の EDTA 滴定に反応上関連のある Fe・Ti および Mn にどう対処するかで、とるべき方法がさまざまとなる。Fe や Ti を Al から分離しないとすると、(Fe+Al) や (Fe+Ti+Al) などの含量をもとめるか、または Fe と Al

* 他の元素との含量値から、それら元素の別にもとめた定量値の和をさしひくことによりアルミニウムの定量をおこなうことを“間接的”というのに対し、アルミニウム単独の定量をおこなうことを“直接的”ということにする。

(1) 土壌調査部分析研究室長

を連続滴定するか、いずれにしても間接的な手段をとらざるをえない。これら方法はいずれも Fe と Ti の共存における Al の定量法として分析化学的にはきわめて興味あるものであるが、筆者が自己の試料群に対して企図している分析体系においては、鉄は中量以上の場合には重クロム酸塩滴定法・小量以下の場合にはティロンを用いる吸光光度法によつてチタンと同時に定量し、アルミニウムはなるべく直接的に定量したいと思つているので、これら方法にもよらないことにする。そこで、Fe と Ti を Al と Mn から分離する必要が生じてくるが、それには筆者が以前に用いたことのあるクペロン・クロロホルム抽出法⁹⁾が適当であると思つた。Fe と Ti を分離したのちの Al の EDTA 滴定には正逆両滴定法がそれぞれ数種あるが¹⁰⁾、筆者は指示薬としてキシレノール・オレンジ (略して XO) を用いる逆滴定法がよいと思つた。滴定液としては Zn^{2+} ・ Pb^{2+} または Th^{4+} の標準溶液を用いることが PRIBIL およびその門下の人々³⁾によつて提案されているので、はじめの試験でこれらすべてを検査した結果、つぎのことを確認した：(1) Al^{3+} だけなら、 Zn^{2+} や Pb^{2+} の方がヘキサミンによる pH 調節のしやすさの点で用いやすいが、 Zn^{2+} や Pb^{2+} による滴定時の pH 5~6 においては Mn^{2+} が EDTA と定量的にはないが反応するため、 Mn^{2+} が共存すると Al^{3+} の定量値に無視することができない正誤差を生じてくる。(2) Th^{4+} による滴定は Zn^{2+} や Pb^{2+} による滴定よりも pH 調節のしかたに注意を要するという小さな難点はあるけれども、のちに示すようにかなりの量までの Mn^{2+} の共存にほとんど全く影響されないという大きな利点をもつている。

以上のような考察の経過から、結局筆者はつぎの手段をとることにした：(1) ケイ酸を分離または除去したのち、主として塩酸について弱酸性の溶液から、クペロン・クロロホルム抽出法によつて鉄・チタン等を除去する。(2) 妨害除去後の水相をほとんど蒸発乾固し、残渣を硝酸で 1 回処理してからほとんど蒸発乾固する。(3) この残渣の水溶液に一定過剰の EDTA 標準溶液を加えて煮沸したのち、過剰の EDTA を $Th(NO_3)_4$ 標準溶液で XO を指示薬として逆滴定する。滴定法では原報³⁾の pH 調節のしかたを一部改変し、標準物質や指示薬の調製法はそれぞれ PRIBIL 一派の人々の報文¹¹⁾ や著書⁷⁾ にしたがつて、最良と思われるものを採用した。

第 I 報においては調製溶液について実験操作法の詳細を示し、第 II 報においては土壤試料についてケイ素の定量法に関連してこの方法によるアルミニウムの定量法を記述することにする。

2. 実験操作法

試薬類は特記しないかぎり JIS 規格特級品を用い、水はイオン交換樹脂によつて精製した脱イオン水を用いるものとする。

2.1 クペロン・クロロホルム抽出による鉄・チタン等の除去法⁹⁾

2.1.1 試薬

(1) クペロン溶液……クペロン (和光純薬・1 級品) の 6% w/v 水溶液を必要より少し多いめにつくり、東洋濾紙 No. 5A で濾過したものを用いる。濾過前の溶液の着色度はひどくて淡褐色ではぼ透明、濾過後は透明でかすかにムギワラ色をした程度でなければならない。濾紙上にはチョコレート色の分解物が少量のこる。最初水にとかしたとき著しく混濁するものは保存のしかたがわるかつたもので、使用にたえない。なるべくつくつた当日に使いきるようにするが、小瓶中に密栓して酸のガスにふれないところにおけばなお 1, 2 日は使用にたえる。

固体保存法：クペロンはアンモニア気中に保存する。市販品の瓶中には通常、炭酸アンモニウムをいれ綿栓をした小瓶が試薬と同封されている。この小瓶中の炭酸アンモニウムが試薬瓶の開封後揮発してなくなるおそれがあるので、筆者はつぎのようにして保存している：試薬の瓶と同じくらいの広口瓶に炭酸アンモニウムをいれてゆるく綿栓をし、乾燥剤をいれないデシケイター中にこれと試薬の瓶を同居させておく。

(2) クロロホルム……下記操作法により精製または回収したものを用いる。

精製法：JIS 規格 1 級品を 1 l 分液漏斗にいれ、2N H_2SO_4 ・1N NaOH および水で順次各 1 回洗ったのち、CaO (1 級品) で 1 夜脱水してから蒸留する。留液に 2% v/v の無水エタノールを添加し (光化学的分解を抑制するため)、褐色瓶中に保存する。

廃液回収法：褐色瓶中にためておいた廃液を水でしめさない定性濾紙で濾過し、濾液を 1 l 分液漏斗にいれ、1N NaOH で 2 回・水と H_2SO_4 (1:1) で順次 1 回ずつ洗ったのち、conc. H_2SO_4 で注意して少なくとも 3 回洗う。濃硫酸のときにかぎり上相がクロロホルムとなる。またははじめの 2 回くらいは、全体が暗褐色になつて相の界面が見えないから、用いた濃硫酸の大体の液容・分液漏斗のコックの孔をとおる液の粘度と色等によつて相の分離をおこなう。1 回水洗してから 1N NaOH で 2 回・水で 1 回洗い、CaO で 1 夜脱水して蒸留する。留液に 2% v/v の無水エタノールを添加して褐色瓶中に保存する。

2.1.2 器具と装置

(1) 溶媒抽出用分液漏斗……250 ml 容洋梨形で water-tight なコックが 3 つついている (文献⁹⁾ の p. 100, Fig.1 参照)。

(2) 秒時計または 1 分計砂時計

2.1.3 操作法

HCl について約 1.2 N の原試料溶液から、Al 10 mg (Al_2O_3 として 18.9 mg) 前後と Fe・Ti 等クペロンで除去される元素の含量 10 mg 前後以下を含む一定分量を、50 または 100 ml ビーカーにわけとつておく。この試料溶液を溶媒抽出用分液漏斗中へうつし入れ、ビーカーを (1+9) HCl (約 1.2 N) で洗いこみ、(1+9) HCl で全容約 50 ml とする (分液漏斗に標線をつけておくとよい)。これにクペロン溶液 4 ml を駒込ピペットで加えて数秒間振とうしたのち、クロロホルム 10 ml で 1 分間抽出する。下相を廃液だめにすて、つぎのクロロホルム 10 ml のうち約 2 ml を加入して振とうすることなくクロロホルム相をすてたのち、のこりで 1 分間抽出する。さらにクロロホルム 10 ml でもう一度 1 分間洗浄抽出をおこなう。

水相を 300 ml コニカル・ビーカーにうけ入れ、分液漏斗を水で 3 回洗い、毎回洗液をそのビーカーに合併する。沸騰している水浴または 120°~130°C のホット・プレート上でほとんど乾固するまで蒸発し、時計皿を下げたビーカーのくちばしから HNO_3 5 ml を加入して加熱をつづけ、発泡がしずつたら時計皿を上げてほとんど乾固するまで蒸発する。完全に乾固しないで残査がかるうじて酸でしめついている程度がよく、もし乾固してしまつたら残査を HNO_3 でしめして蒸発をしなおす。

2.2 EDTA 滴定によるアルミニウムの定量法

メスフラスコ・ピペット・ビュレット等の測容器はすべてあらかじめ標準温度 20°C において検度しておき、使用時に液温について温度補正をする。

2.2.1 試薬

(1) EDTA 標準溶液, 0.05 M……EDTA の 2Na 塩 (同仁薬化学・Dotite 2Na) 37.2 g 強を水にとかして全容 2 l とし, ポリエチレン瓶中に保存する。(2.2.3) によつて標定し, 20°C におけるモル濃度を算出しておく。

(2) 標準物質, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2^{11)}$ ……硝酸鉛 140 g を, HNO_3 3 ml を添加した熱湯 120 ml にとかす。この溶液に攪拌しながら HNO_3 1, 2 ml を滴々加え, 硝酸鉛の最初の結晶がではじめるまでにする。ただちに熱いうちにすみやかに東洋濾紙 No. 5B で濾過し, 濾液を急冷する。東洋濾紙 No. 5B をつけたブフナー漏斗で結晶を吸引濾過し, まず, 1% HNO_3 の 10 ml ずつ, つぎに HNO_3 とエタノールの (1 : 50) 混合物の 10 ml ずつで各 3 回洗い, 最後にエーテルで洗う。結晶を磁製平皿中にひろげ, 105°C で 1 時間乾燥してから 180°C で 1.5 時間乾燥し, デシケイター中で放冷する。結晶を小広口瓶にうつし入れ, デシケイター中に保存する。

(3) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 標準溶液, 0.02 M……標準物質 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 3.31 g 強を 200 ml ビーカー中に秤取りし, 1N HNO_3 2 ml を添加した水 200 ml にとかし, 500 ml メス・フラスコ中へうつして水で定容とする。秤取量から 20°C におけるモル濃度を算出する ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2=331.23$, $\log 331.23=2.52013$)。標定のつど新しくつくり, 保存しておかない。

(4) $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 標準溶液, 0.015 M……硝酸トリウム $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (横沢化学・G.R. 級) 16.8 g を水にとかして全容 2 l とし, ポリエチレン瓶中に保存する。(2.2.4) によつて標定し, 20°C におけるモル濃度を算出しておく。

(5) XO 指示薬⁷⁾……キシレノール・オレンジ (同仁薬化学・Dotite XO) 1 量を硝酸カリウムの粉末 100 量とすりませ, 褐色小瓶中に保存する。

(6) QR 指示薬……キナルディン・レッド (東京化成・G.R. 級) 0.2 g を無水エタノール 70 ml にとかし, 水で全容 100 ml としてから東洋濾紙 No. 5A で濾過し, 濾液を褐色ネジ口滴瓶中に保存する。

(7) ヘキサミン……ヘキサミン (ヘキサメチレン・テトラミンの略名, ウロトロピンともいう。和光純薬・化学用) を固体のまま用いる。

(8) 1N NaOH……水酸化ナトリウム 20 g を水 500 ml にとかしてポリエチレン瓶中に保存する。

(9) 1N HNO_3 ……6N HNO_3 (硝酸 10 容と水 14 容の混合物) 1 容を水 5 容でうすめる。

(10) NaOAc 緩衝液, pH 3.6……酢酸ナトリウム $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 27.2 g を水約 700 ml にとかし, ガラス電極 pH 計を用いて氷酢酸で pH を 3.6 に調整し (氷酢酸 85 ml 前後を要する), 水でうすめて全容 1 l とする。NaOAc について 0.2 M。ポリエチレン瓶中に保存する。

2.2.2 装 置

磁気攪拌機……ビュレット・クランプのついた滴定用のものが適当である。合成樹脂被覆の攪拌子数本を用意する。

2.2.3 EDTA 標準溶液の標定法

少なくとも 3 つの 300 ml コニカル・ビーカー中に, 標定しようとする EDTA 溶液 10 ml ずつをビュレットでとりわけ。ビーカーに 1N HNO_3 1 ml と水 150 ml を加え, 磁気攪拌しながら XO 指示薬少量 (7 mm × 10 mm くらいのサジの凹みに軽く一杯で, 目方にして 0.05 g 以上 0.1 g 以下。すくなめの方が終点を判定しやすい) を加える。レモン黄色が少しくすんで見えるまで (原報⁹⁾ の表現によれば, 真黄色が少し鋭さを失うまで) 固体のヘキサミンを添加し (0.5 g から 1 g くらい), ただちにゼロ合わせし

た 50 ml ビュレット中の 0.02 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 標準溶液で滴定しはじめ、レモン黄色にもどつた液が赤紫色に変わる瞬間を終点とする。少なくとも 3 回の平均値をもとめ、20°C における EDTA 溶液のモル濃度を算出する。

2.2.4 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 標準溶液の標定法

(2.2.3) によつて標定された 0.05 M EDTA 標準溶液をピペットで 10 ml ずつ、少なくとも 3 つの 300 ml コニカル・ビーカー中にとりわけける。ビーカーに 1N HNO_3 1 ml と水 50 ml を加え、磁気攪拌しながら XO 指示薬少量 (2.2.3 参照) を加え、1N NaOH を滴々加入して赤紫色とし (pH 6.5 黄色—7 赤紫色)、ただちに 1N HNO_3 3, 4 滴を加えて黄色にもどし、NaOAc 緩衝液 10 ml と水 100 ml を加える。ゼロ合わせした 50 ml ビュレットからの $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 溶液で滴定し、赤紫色になる瞬間を終点とする。少なくとも 3 回の滴定の平均値をもとめ、20°C におけるモル濃度を算出する。

2.2.5 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 標準溶液による Al の EDTA 逆滴定法

EDTA 滴定の準備がととのつたら、(2.1.3) の操作により Fe・Ti 等の除去の処理をしたのちの残渣に水 50 ml を加えて溶解し、ただちにまたはなるべくすみやかに 0.05 M EDTA 標準溶液 10 ml をピペットでとつて加える。時計皿で蓋をしてアスベスト付金網上で加熱し、約 2 分間煮沸しつづけたのち時計皿を洗瓶からの少量の水で洗いこみ、ただちに磁気攪拌しながら水 100 ml と QR 指示薬 10 滴を加え、1N NaOH を滴々加入してうすい血赤色を呈するまでにし (pH 1.4 無色—3.2 赤色)、NaOAc 緩衝液 10 ml と XO 指示薬少量 (2.2.3 参照) を加え、ゼロ合わせした 50 ml ビュレットからの 0.015M $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 標準溶液で滴定して赤紫色に変わる瞬間を終点とする。

計算式：

$$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ mg} = \left\{ \left(\text{EDTA 液} \times \frac{\text{ml 数}}{\text{のモル濃度}} \right) - \left(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \text{ 液} \times \frac{\text{ml 数}}{\text{のモル濃度}} \right) \right\} \times 50.98$$

$$\text{Al}, \text{ mg} = \left\{ \left(\text{EDTA 液} \times \frac{\text{ml 数}}{\text{のモル濃度}} \right) - \left(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \text{ 液} \times \frac{\text{ml 数}}{\text{のモル濃度}} \right) \right\} \times 26.98$$

$$\log 50.98 = 1.70740, \quad \log 26.98 = 1.43104$$

2.3 オキシシンによるアルミニウムの重量法

2.3.1 試 薬

(1) オキシシン溶液、2% w/v……オキシシン 2 g を 200 ml ビーカーにとつて氷酢酸 5 ml を加え、時計皿で蓋をしてから水浴上で加温して完全にとかす。水を加えて全容 100 ml とし、褐色瓶中に保存する。

(2) 2M NH_4OAc 溶液……酢酸アンモニウム 154 g を水にとかして全容 1 l とし、ポリエチレン瓶中に保存する。

2.3.2 器具と装置

(1) ガラス濾過器……柴田化学製分離足式ガラス濾過器 (並型) の 30 cc 容 No.4 が使いやすい。硝酸中で数分間加温してから簡単に水洗し、吸引しながら温湯で数回内壁と濾過板を洗浄したのち、外側を清浄なガーゼでぬぐい、電気定温器内で加熱乾燥する。使用後も、乾燥した沈殿を大体除去したのち、同様に洗浄・乾燥してからデシケイター中に保存しておく。使用前あらかじめ、130~140°C の電気定温器内で 1 時間加熱したのち、デシケイター中で 50~60 分間放冷してから秤量して乾燥重量をもとめておく。

(2) 吸引濾過装置……ガラス濾過器と濾過瓶を組み合わせ、水流ポンプで吸引する。

2.3.3 操作法⁴⁾

試料溶液は、純粋な Al 塩溶液、あるいは Al 以外にはアルカリ金属・アルカリ土類金属または Mg だけを含む溶液で、HCl または H₂SO₄ について微酸性でなければならない。Al 含量は Al として 10 mg・Al₂O₃ として 19 mg ぐらいが適当である。200 ml ビーカー中の試料溶液を水でうすめて全容約 100 ml とし、水浴上で加温して 65~70°C としてからオキシソル溶液 15 ml を加える。攪拌しながら 6 N NH₄OH を加えて Al のオキシネイトが沈殿しはじめるまでにしてから、2 M NH₄OAc 10 ml を加える。ときどき攪拌しながら水浴上で 70°C に約 30 分間加温して沈殿を熟成させる。あらかじめ乾燥重量をもとめてあるガラス濾過器を用いて沈殿を吸引濾過し、温湯約 50 ml を数回にわけて沈殿を洗う。濾過器の外側と濾過板の下面より下の内縁を注意して清浄なガーゼでぬぐってから、130~140°C の電気定温器内で 1 時間加熱乾燥する。デシケイター中で 50~60 分間放冷後秤量する。

計算式：

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{mg}} = \frac{\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3}{\text{mg}} \times 0.1109$$

$$\frac{\text{Al}}{\text{mg}} = \frac{\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3}{\text{mg}} \times 0.0587$$

$$\log 0.1109 = \bar{1}.04493, \quad \log 0.0587 = \bar{1}.76864$$

3. 実験結果

3.1 標準溶液

3.1.1 アルミニウム標準溶液

硫酸アルミニウム・カリウム KAl(SO₄)₂ · 12 H₂O 12.3 g 強を精秤して水にとかし、HCl 100 ml を添加してメス・フラスコ中で水で全容 1 l とした。秤取量から 20°C における 10.00 ml の Al 含量を mg 単位で算出した。この溶液は HCl につき約 1.2 N で、10 ml について約 7 mg の Al を含んでいる。

3.1.2 マンガン標準溶液

硫酸マンガン MnSO₄ · nH₂O を水にとかして HCl を添加し、HCl について約 1.2 N で 1 ml につき 1 mg の Mn を含む溶液をつくつた。

3.1.3 チタン標準溶液

THORNTON-ROSEMAN 法⁵⁾ にしたがってシユウ酸チタンル・カリウム K₂TiO(C₂O₄)₂ · 2H₂O (BDH 製 A · R. 級) から、H₂SO₄ について約 3.5 N で 1 ml につき 0.5 mg の Ti を含む溶液をつくつた。

3.1.4 妨害元素混合溶液

チタン標準溶液 400 ml を水約 300 ml でうすめ、硫酸第二鉄アンモニウム (NH₄)Fe(SO₄)₂ · 12H₂O と硫酸マンガン MnSO₄ · nH₂O をとかし、メス・フラスコ中で水で全容 1 l として、10 ml につき Fe 7 mg · Ti 2 mg および Mn 1 mg を含む溶液をつくつた。この溶液は H₂SO₄ について約 1.4 N である。

3.2 調製溶液

3.2.1 Al 溶液

アルミニウム標準溶液 10 ml をピペットでとり、20°C における液容をもとめておく。

3.2.2 (Al+Mn) 溶液

アルミニウム標準溶液を (3.2.1) と同様にしてとり、マンガン標準溶液 1 ml をオストワルド・ピペッ

第1表 調製溶液中のアルミニウムの EDTA 滴定
Table 1. Complexometric determination of aluminum in synthetic solutions by the proposed method.

実験番号 Exp. No.	試料番号 Sample No.	調製溶液中の含量 Contents in synthetic solns.		クペロン・クロロホルム抽出処理の有無 Cupferron-chloroform extraction	EDTA標準溶液* ² の添加量 Std. soln. of EDTA (2Na)* ² added, ml (20°C)	Th(NO ₃) ₄ 標準溶液* ³ の滴定数 Std. soln. of Th(NO ₃) ₄ required for back titrating residual EDTA, ml (20°C)	Alの定量値 Al found, mg 平均 Mean
		アルミニウム* ¹ Al* ¹ , mg	鉄・チタン・マンガン Fe, Ti and Mn, mg				
I	1	7.03	—	無 Not carried out	9.99	16.07	7.05
	2	〃	—		〃	16.07	7.05
	3	〃	—		〃	16.08	7.05
	4	〃	—		〃	16.07	7.05
	5	〃	—		〃	16.08	7.05
II	6	7.03	—	有 Carried out	9.99	16.09	7.05
	7	〃	—		〃	16.10	7.04
	8	〃	—		〃	16.10	7.04
	9	〃	—		〃	16.11	7.04
III	11	7.03	Mn ²⁺ 1	無 Not carried out	9.99	16.06	7.06
	12	〃	〃		〃	16.05	7.06
	13	〃	〃		〃	16.06	7.06
	14	〃	〃		〃	16.07	7.05
	15	〃	〃		〃	16.05	7.06
IV	16	7.03	Mn ²⁺ 1	有 Carried out	9.99	16.08	7.05
	17	〃	〃		〃	16.09	7.05
	18	〃	〃		〃	16.07	7.05
	19	〃	〃		〃	16.09	7.05
	20	〃	〃		〃	16.09	7.05
V	21	7.03	Fe ³⁺ 7, Ti ⁴⁺ 2, Mn ²⁺ 1	有 Carried out	9.99	16.10	7.04
	22	〃	〃		〃	16.11	7.04
	23	〃	〃		〃	16.10	7.04
	24	〃	〃		〃	16.09	7.05
	25	〃	〃		〃	16.09	7.05

*¹ Std. soln. of Al prepared from potassium alum is 1.2N in HCl and contains 7.04 mg of Al per 10.00 ml (20°C).

*² 0.05006 M.

*³ 0.01485 M.

第2表 オキシン法によるアルミニウム標準溶液の重量分析
Table 2. Gravimetric determination of aluminum in the standard solution used by oxine method.

実験番号 Exp. No.	試料番号 Sample No.	アルミニウム標準溶液 Std. soln. of Al taken		アルミニウム・オキソネイト Al(C ₉ H ₆ ON) ₃ , mg	アルミニウム定量値 Al found, mg
		液容 Volume, ml (20°C)	含量* Al content*, mg		
VI	26	15.02	10.57	179.3	10.5 ₃
	27	〃	〃	179.3	10.5 ₃
	28	〃	〃	179.4	10.5 ₃

* 計算値 Calcd. value from the amount of potassium alum weighed out.

トでとつて添加する。

3.2.3 (Al+Int.) 溶液

アルミニウム標準溶液を (3.2.1) と同様にしとり、妨害元素混合溶液 10 ml をピペットでとつて添加する。

3.3 実験と結果

3.3.1 実験Ⅰ：300 ml コニカル・ビーカー中の Al 溶液 (3.2.1) を乾固近くまで蒸発し、 HNO_3 5 ml で処理したのちふたたび乾固近くまで蒸発した。残渣の水溶液中の Al を (2.2.5) によつて EDTA 滴定した結果を、第 1 表第 1 列に示す。

3.3.2 実験Ⅱ：100 ml ビーカー中の Al 溶液 (3.2.1) を溶媒抽出用分液漏斗にうつし入れ、(2.1.3) によるクベロン・クロロホルム抽出の処理をおこなつたのち、(2.2.5) によつて Al を EDTA 滴定した。結果を第 1 表第 2 列に示す。

3.3.3 実験Ⅲ：300 ml コニカル・ビーカー中の (Al+Mn) 溶液 (3.2.2) を (3.3.1) におけると同様に HNO_3 処理したのち、残渣の水溶液中の Al を (2.2.5) によつて EDTA 滴定した。結果を第 1 表第 3 列に示す。

3.3.4 実験Ⅳ：100 ml ビーカー中の (Al+Mn) 溶液 (3.2.2) を (3.3.2) におけると同様に抽出処理したのち、(2.2.5) によつて Al を EDTA 滴定した結果を、第 1 表第 4 列に示す。

3.3.5 実験Ⅴ：100 ml ビーカー中の (Al+Int.) 溶液 (3.2.3) を、(3.3.2) におけると同様に抽出処理したのち、(2.2.5) によつて Al を EDTA 滴定した結果を、第 1 表第 5 列に示す。

3.3.6 実験Ⅵ：200 ml ビーカー中の Al 溶液 (3.2.1) を、(2.3.3) にしたがつて Al について重量分析した結果を第 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 Al の EDTA 滴定の際特に注意しなければならないのは、EDTA と反応させる直前の試料溶液中の Al の状態であつて、Al が EDTA と定量的に反応するためには、かならず Al^{3+} として存在しなければならないということである。Al のような加水分解しやすい元素の溶液は、中性はもちろんのこと微酸性でさえ、長時間放置しておくと、ヒドロクソ錯イオンを形成したり、含水酸化物の重合体を生じてそのコロイド溶液となつたり、さらに含水酸化物（いわゆる水酸化物）の沈殿を生ずることさえある。このような状態になつた Al は、たとえ EDTA とともに煮沸しても、定量的にキレート化合物を形成することがきわめてむずかしい。そこで、クベロン・クロロホルム抽出後の溶液は、痕跡量の有機物の分解をかねて HNO_3 処理したのち、滴定するまで HNO_3 について wet dryness の状態で保存し、残渣を水にとかしたら、なるべくすみやかに一定過剰量の EDTA 標準溶液を加入することにした。

4.1.2 VRESTAL et al.¹¹⁾ はキレート滴定用標準物質として提案されている多数の金属・金属酸化物・塩および有機塩を比較検査した結果、精製が容易で乾燥しやすく、安定で、しかも秤量中吸湿しないという点で、 PbCl_2 が最もすぐれ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ がこれにつぐことを確認し、両者の精製法を示した。筆者がこれにしたがつて両者を精製して検査したところ、両者は実用的にほとんど一致した成績を示すが、 PbCl_2 の方は溶解度がかなり小さい点で取扱いにくいと思つたので、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の方を採用することにし

た。

なお原報¹⁾は、標定法として標準物質の既知量を秤取して水にとかし・指示薬として XO を加え・ヘキサミンで pH を調整してから EDTA 液で滴定することを指示している。けれども筆者の経験では、赤紫色→黄色の変色の最後の橙色→黄色の段階が比較的漸变的であつて、鮮鋭さをかくように思われた。そこで $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 標準溶液をつくり、それで EDTA 液を滴定して黄色→赤紫色の変色を見ることにした。

4.1.3 XO 指示薬は、最初 HOUDA et al.²⁾ にしたがつて 0.5% 水溶液を用いたが、使用にたえる期間が数週間であつたので、そののちの PRIBIL の著書⁷⁾ にしたがつて KNO_3 による希釈末を用いることにした。

4.1.4 HOUDA et al.²⁾ は、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ による EDTA の滴定の際の pH 調整法として、XO 指示薬を加えてから 1N NaOH で赤紫色になるまで中和し (pH 7 以上)、1N HNO_3 を滴々加えて、黄色にもどしてから (pH 6.5 以下)、pH 3.6 の酢酸塩緩衝液 10 ml を加えている。筆者はかなり多数の試料溶液についてこの pH 調整法を吟味したが、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ の標定のときはつねにこれで十分であつたけれども、第 1 表の実験における Al の逆滴定のときのように、Al-EDTA が存在してしかも中和によつて生ずる塩の量がかなりになるときは、pH 調整が不十分でしかも不そろいになるためか、これでは再現性のある結果がえられなかつた。HOUDA et al.²⁾ も Diskussion の項で、この滴定においては最適 pH 範囲の保持が特に重要であるが、指示してある緩衝のしかたによつても、溶液中に塩類が大量にあると pH が高くなりすぎることがあるから、そのときは 1N HNO_3 を追加して適当に pH を低める必要があることを注意している。HARA and WEST¹⁾ によるとこの滴定の最適 pH 範囲は 2.3~3.4 であるし、HOUDA et al.²⁾ もそれを参照して 2.5~3.5 の pH 範囲が適当であると思ひ、しかも自身らの操作法によつたときの終点における溶液の pH の実測値は 3~3.5 であつたといつている。そこで筆者は、HOUDA et al.²⁾ のように pH 7 以上まで中和することをやめ、pH 3~3.5 の中間まで中和する方がよいと考え、pH 1.4 無色—3.2 赤色の変色をする pH 指示薬キナルディン・レッド³⁾ を中和の内部指示薬として用いることにした。

(2.2.5) のようにうすい血赤色を呈するまで 1N NaOH で中和してから、pH 3.6 の緩衝液 10 ml を加えると血赤色が少しこくなり、つぎに XO 指示薬を加えると多少赤味をおびた黄色となる。この溶液を $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 標準溶液で滴定してゆくと、Th-EDTA ができるにつれ H^+ が遊離して pH が少し低くなり、それにつれて赤味がうすれてき、終点では黄色→赤紫色の変色をした。この pH 調整法によると、終点における溶液の pH 実測値はつねに大体 3.2 前後に一定し、それに応じて結果の再現性も改良された。ただわが国では残念ながらキナルディン・レッドの良好な市販品がもとめにくく、筆者の用いた製品はエタノールにとけきらない残査をかなり含んでいたので、stock solution の濃度は通常 0.1% であるのに³⁾ 0.2% の割にとかし、しかも不溶解物を濾去した濾液の 10 滴を毎回用いた。良好な製品をもとめうる人は、0.1% 溶液をつくつてその適当な滴数を用いるとよい。

4.1.5 最後に注意すべきことは、滴定終了後数分間以上たつと赤紫色が赤色に変わること、これは Al-EDTA よりも安定な Al-XO の形成されるためであるから、(2.2.5) の操作は連続しておこない、しかも滴定は磁気攪拌しながら後流誤差を生じない限度の速さで終了する必要がある。

4.2 実験結果についての考察

4.2.1 第 1 表の実験 I から実験 IV までは、Al だけでもまた Mn が共存しても、またそれぞれの場

合抽出操作をへてもへなくても、Al についてほぼ一致した定量値がえられることを示している。実験 V は、Mn のほかに Fe と Ti が共存するとき、抽出によつて Fe と Ti を除去したのちに、やはり Al についてほぼ同じ定量値がえられることを示している。

4.2.2 第1表の脚注*1 に示してある Al 標準溶液の濃度 10.00 ml (20°C) $\equiv$ 7.04 mg Al は、カリウム・アラムの秤取量からもとめた計算値である。第2表の実験VIは、それが重量分析値と実際上一致したことを示している。

4.2.3 (Al+Int.) 溶液 (3.2.3) の組成: Al 7 量・Fe 7 量・Ti 2 量および Mn 1 量は、Al₂O₃ 13.2 量・Fe₂O₃ 10.0 量・TiO₂ 3.34 量および MnO 1.29 量に相当する。林野土壌やその粘土中の MnO 含量は、一般に Al₂O₃ 含量に対してこの割合より十分小さいであろうから、本報の操作法はこれら実験結果にかんがみて土壌分析に寄与するところがあるものと信ずる。

5. 結 言

土壌・土壌粘土あるいは土壌抽出液中のアルミニウムの直接定量法として、PRIBIL とその門下の提案する硝酸トリウムによるアルミニウムの逆 EDTA 滴定法²⁾ が応用できるかどうかをしらべた。鉄・チタン等をクベロン・クロロホルム抽出によつて除去したのち、この方法によりマンガンの共存においてアルミニウムを定量しうることを知つたので、第I報においては、まず、土壌またはその粘土の溶液に分析上類似の組成をもつ溶液を調製したものについて、操作法の詳細と二、三の実験結果を記述した。ただし、もとの操作法²⁾ 中の pH 調整のしかたを一部改変し、キナルディン・レッドを中和の内部指示薬として用いて pH 3.2 ぐらいまで中和してから pH 3.6 の緩衝液を加え、それからキシレノール・オレンジ指示薬を加入して滴定しはじめることを案出した。第II報においてさらに、実際の土壌試料溶液に対する応用を記述するつもりである。

文 献

- 1) HARA, R. and P. W. WEST: High-frequency titrations involving chelation with ethylenediaminetetraacetic acid. IV. Complexation of thorium nitrate. *Anal. Chim. Acta*, **13** (1955), pp. 189~194.
- 2) HOUDA, M., J. KÖRBL, V. BAZANT und R. PRIBIL: Kompleksometrische Titrationsen (Chelatometrie) XXXV. Über die indirekte Bestimmung von Aluminium gegen Xylenolorange. *Collection Czech. Chem. Commn.*, **24** (1959), pp. 700~707.
- 3) KOLTHOFF, I. M. (tr. by C. ROSENBLUM): *Acid-Base Indicators*. The MacMillan Co., New York (1937), p. 108, p. 110 and p. 156.
- 4) 本島健次: オキシンを用いる分析法, *分析化学*, **8** (1959), pp. 66~73.
- 5) NIINA, K.: The direct photometric determination of aluminum with oxine. Application to soil analysis. I. The determination of iron and aluminum by the modified Sprain and Banks' method. *Govern. Forest Exp. Stat., Japan, Bull.*, **100** (1957), pp. 95~110 (In Japanese with English résumé).
- 6) NIINA, K.: The direct photometric determination of aluminum with oxine. Application to soil analysis. II. The determination of aluminum in clays after the removal of iron, titanium, vanadium and zirconium by cupferron extraction. *Govern. Forest Exp. Stat.*,

- Japan, Bull., 108 (1958), pp. 67~82 (In Japanese with English résumé).
- 7) PRIBIL, R.: *Komplexometrie*, Bd. 1. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1960), S. 42 und S. 79.
- 8) SANDELL, E. B.: *Colorimetric Determination of Traces of Metals*. Interscience Publishers, Inc., New York, 3rd ed. (1959), p. 873.
- 9) 1958年頃までの主要な業績は、上野景平：キレート滴定法，南江堂(1960)中に review されているが，特にわれわれに関係の深い事項はつぎの諸頁に見られる：pp. 256~259, pp. 262~264, pp. 372~373 および pp. 374~375.
- 10) 上野景平：キレート滴定法，南江堂(1960)，p. 206.
- 11) VRESTAL, J., J. HAVIR, J. BRANDSTETR und S. KOTRLY: *Komplexometrische Titrationen (Chelatometrie) XXXIII. Urstoffe in der Chelatometrie. Collection Czech. Chem. Commn.*, 24 (1959), pp. 360~369.

Complexometric Determination of Aluminum—I.

—Application to soil analysis—

Back titration of aluminum in the presence of manganese after removal of iron and titanium by cupferron-chloroform extraction.

Kinnosuke NIINA

(Résumé)

The applicability of HOUDA et al.'s methods of back titration of aluminum²⁾ to soil analysis were considered. As back titrating ions HOUDA et al. used lead, zinc and thorium ions. The author preferred thorium ions to the others, as back titration with thorium nitrate was found to be not influenced by the presence of an appreciable amount of manganese.

The author employed a cupferron-chloroform extraction technique to remove iron and titanium before titration, and modified HOUDA et al.'s thorium nitrate method in that quinaldine red³⁾ is used as an internal indicator for neutralizing a solution to be titrated to pH 3.2 instead of pH 7 as in the original method²⁾.

PROPOSED PROCEDURE

a) Removal of iron and titanium by cupferron-chloroform extraction:

An aliquot of a sample solution in a 50- or 100-ml beaker should contain about 10 mg of Al and not more than about 10 mg of Fe and Ti and should be ca. 1.2 N in HCl. Transfer the solution to a 250-ml pear-shaped separatory funnel for extraction (shown in Fig. 1 of the previous report⁵⁾), three stopcocks of which are lubricated with water, using (1+9) HCl to wash the beaker. Bring the total volume to about 50 ml with the same HCl solution. Add 4 ml of 6% freshly prepared and filtered cupferron solution to it, mix well and add 10 ml of chloroform. Shake vigorously for 1 minute, allow to separate, and run off and reject the chloroform layer. Wash with a few ml of chloroform, without mixing, to displace the drops of strong solution of cupferrates remaining on the surface of the aqueous layer and in the stem of the funnel. Then wash the solution with two 10-ml portions of chloroform successively, shaking for 1 minute each time.

Transfer the aqueous layer to a 300-ml conical beaker and wash the funnel thoroughly with small amounts of water at least three times. Evaporate the solution to wet dryness on

a boiling water bath or a hot plate at 120°C~130°C under hood. Treat the residue with 5 ml of HNO₃ and then evaporate the solution to wet dryness (not to complete dryness).

b) Back titration of aluminum by modified Houda et al.'s thorium nitrate method.

(1) Reagents:

Water...Deionized water is always used.

Lead nitrate, as a primary standard...Purify analytical grade lead nitrate according to VRESTAL et al.¹¹⁾

Standard Pb(NO₃)₂ solution, 0.02 M...Dissolve 3.312 g of purified lead nitrate in 200 ml of water to which 2 ml of 1N HNO₃ has been added. Dilute the solution to 500 ml in a measuring flask. Calculate the molarity from the amount of lead nitrate weighed. Prepare this standard solution freshly when required and do not store it.

Xylenol Orange indicator⁷⁾...Mix 0.5 g of Xylenol Orange with 50 g of KNO₃ and mix thoroughly by pulverizing together.

Quinaldine red indicator⁸⁾...0.1 % solution in 70 % alcohol.

Acetate buffer, pH 3.6...0.2 M NaOAc, with pH adjusted to 3.6 with HOAc.

EDTA solution, 0.05 M...Dissolve 37.2 g of disodium EDTA in 2 liter of water and standardize as follows: Dilute a 10-ml aliquot of the EDTA solution in a 300-ml conical beaker with 1 ml of 1N HNO₃ and 150 ml of water. Magnetically stirring it, add a small amount of Xylenol Orange indicator (0.05~0.1 g) and 0.5~1 g of hexamethylenetetramine. Titrate the mixture with a standard Pb(NO₃)₂ solution from a 50-ml burette until the color changes from lemon yellow to reddish violet. Calculate the molarity of the EDTA solution from the average value of triplicate titrations.

Th(NO₃)₄ solution, 0.015 M...Dissolve 16.8 g of Th(NO₃)₄ · 4H₂O in 2 liter of water and standardize as follows: Dilute a 10-ml aliquot of the EDTA solution standardized as above in a 300-ml conical beaker with 1 ml of 1N HNO₃ and 50 ml of water. Magnetically stirring it, add a small amount of Xylenol Orange indicator (0.05~0.1 g) and then 1N NaOH drop by drop until the color changes to reddish violet. Turn back the color to yellow with 3 or 4 drops of 1N HNO₃ and add 10 ml of acetate buffer and 100 ml of water. Titrate the mixture with a Th(NO₃)₄ solution from a 50-ml burette until the color changes from lemon yellow to reddish violet. Calculate the molarity of the Th(NO₃)₄ solution from the average value of triplicate titrations.

(2) Procedure:

Dissolve the residue after removal of Fe and Ti and HNO₃ treatment in 50 ml of water and immediately add 10-ml aliquot of 0.05 M EDTA solution. Boil the solution for 2 minutes and wash in the cover with a small amount of water. Magnetically stirring it, add 100 ml of water and 10 drops of quinaldine red indicator. Add 1N NaOH until the color changes to pale blood red and then add 10 ml of acetate buffer and a small amount of Xylenol Orange indicator (0.05~0.1 g). Titrate with 0.015 M Th(NO₃)₄ solution from a 50-ml burette until the color changes to reddish violet. Calculate the Al content as follows:

$$mg \text{ Al} = \left\{ \left(\frac{\text{molarity} \times ml}{\text{of EDTA}} \right) - \left(\frac{\text{molarity} \times ml}{\text{of Th(NO}_3)_4} \right) \right\} \times 26.98$$

$$mg \text{ Al}_2\text{O}_3 = \left\{ \left(\frac{\text{molarity} \times ml}{\text{of EDTA}} \right) - \left(\frac{\text{molarity} \times ml}{\text{of Th(NO}_3)_4} \right) \right\} \times 50.98$$

Back titrations of Al in synthetic solutions were carried out by the proposed procedure as shown in Table 1. Tables 1 and 2 show that Al can be determined accurately in the presence of Mn. In the next report determinations of Al in soils, soil clays and soil extracts by this method will be described.