

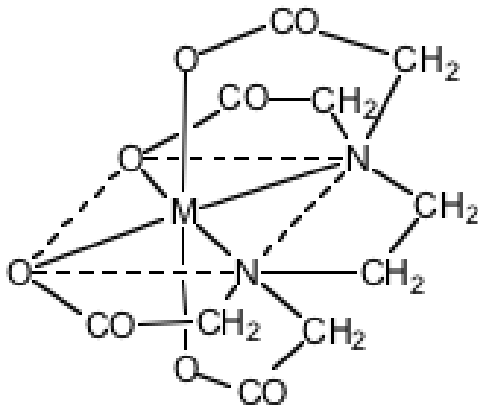


## キレート滴定法の原理

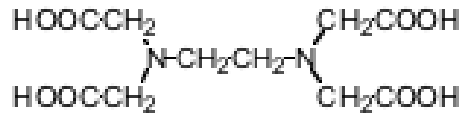
金属イオンへの配位により金属を含んだ環状構造(キレート環)を形成する有機化合物をキレート試薬という。分子内に酸素(O)、窒素(N)、イオウ(S)を複数個もつ化合物に優れたものが多い。キレート環の大きさは5~6員環のときが安定で、7員環以上の大きなキレート環は通常みられない。たとえば、典型的なキレート試薬であるエチレンジアミン、アセチルアセトン、オキシンなどは金属イオンに数分子配位し、5員環構造のキレートを作る。エチレンジアミン四酢酸のように配位原子を多数持つ多座配位子では1:1の化学量論で反応が進行し、しかも一挙に多数のキレート環が形成するので、安定な錯体となる。

配位原子が分子骨格のπ電子系と共役していて、金属イオンとの生成反応によって吸収スペクトルが大きく変化する場合には、金属イオンの比色定量試薬として有効である。

金属イオンの周りを有機分子が包み込み、しかもイオンの荷電が中和されると、水に不溶のキレート錯体となる。これらは沈殿剤や抽出液として金属イオンのすぐれた分離精製的手段としてしばしば用いられる。



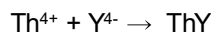
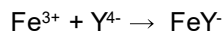
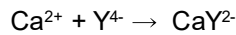
(II) EDTAキレート化合物



(I)

エチレンジアミン四酢酸(EDTA)は(I)の構造のアミノポリカルボン酸で、2価以上の金属イオンと安定な水溶性のキレート化合物(II)を生成する。

金属イオンとの結合はイオンの電荷に関係なく1モル対1モルで反応する。いま完全に酸解離したEDTA陰イオンを $Y^{4-}$ であらわすと、



のようになる。そして各金属イオンについては、その金属に適したpH領域を選べば上記キレート生成反応は定量的に→の方向に進み、金属イオンに対して加えられたEDTA( $Y^{4-}$ )標準溶液の量から、金属イオンを定量することができる。この反応の当量点を知る簡単な方法は、金属指示薬を用いる目視法である。金属指示薬もいわば弱いキレート錯体を作る色素であって、溶液中の金属イオンと反応して呈色している。当量点でEDTAと置換反応することによって、鋭敏な呈色変化が起こる。数多くの金属指示薬が知られており、滴定しようと思う金属イオンの種類及び滴定時のpHによって選択することができる。EDTAが広範囲の金属イオンとキレート化合物を生成するという性質は、EDTAを用いるキレート滴定法の汎用性を意味すると同時に選択性に乏しいことも意味している。したがって、2種以上の金属イオンが共存する場合、その中の特定の成分だけを滴定するためには、適当なpH領域を選択したり、隠蔽剤を用いるなどの工夫が必要である。滴定用キレート試薬として、ドータイト2NA(EDTA2ナトリウム塩)、その他ドータイト金属指示薬、キレート滴定用補助試薬など、キレート滴定に必要な試薬類は全部とりそろえているので、ご利用いただきたい。

応用の如何を問わずもっとも広く用いられているキレート試薬は、EDTA(エチレンジアミン四酢酸)である。構造式から明らかなように、四塩基性酸であるからアルカリで中和すると、1~4アルカリ塩が生成する。遊離酸ないし2~4ナトリウム塩の主な性質を示すと次表の通りである。

表 EDTA およびその塩の性質

	遊離酸	2Na 塩	3Na 塩	4Na 塩
ドータイト名称	ドータイト 4H	ドータイト 2NA	ドータイト 3NA	ドータイト 4NA
組成	$H_4Y$	$Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$	$Na_3HY \cdot 3H_2O$	$Na_4Y \cdot 4H_2O$
分子量	292.24	372.24	412.23	452.23
外観	白色粉末	白色粉末	白色粉末吸湿性	白色粉末潮解性
溶解度(水) *	0.034(25℃)	11.1(21℃)	46.5(22℃)	60(22℃)
g/100 ml	0.94(100℃)	27.0(98℃)	46.5(80℃)	61(80℃)
融点	240℃ (分解)			

\* 武井信典, 分析化学, **1973**, 22, 137.

Y.Yoshino, I.Iguchi, M.Kojima, K.Mizumachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1958**, 31, 892.