HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アルミン酸とシュウ酸の反応に関する平衡論的研究 : 電位差滴定法によるアルミン酸の定量への応用
Author(s)	四ツ柳, 隆夫; 山田, 勝; 青村, 和夫
Citation	北海道大學工學部研究報告, 55, 73-83
Issue Date	1970-03-20
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/40973
Type	bulletin (article)
File Information	55_73-84.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

アルミン酸とシュウ酸の反応に関する平衡論的研究

── 電位差滴定法によるアルミン酸の定量への応用 ──

四ツ柳隆夫*
山田　勝**
青村和夫*

(昭和44年8月30日受理)

A Study on the Reaction Equilibrium of Aluminate and Oxalate

— Application to the Potentiometric Determination of Aluminate —

Takao YOTSUYANAGI
Masaru YAMADA
Kazuo AOMURA

(Received August 30, 1969)

Abstract

The equilibrium of the reaction of aluminate with oxalate was studied in alkaline solution by the potentiometric titration method and the 8-quinolinolate extraction method. It was found that, after neutralization of free alkali is completed, aluminate commences to react with oxalate and liberates four moles of hydroxide ion per mole of aluminum in a pH range of 8 to 9. The reaction is expressed as:

$$Al(OH)_4^- + 3C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Al(C_2O_4)_3^{3-} + 4OH^-$$

and the equilibrum constant is about 10^{-17}.

Based on the above findings, a new potentiometric titration method for the rapid determination of aluminate is proposed.

Recommended procedure: To a sample solution containing 0.02 to 0.2 m mole of aluminum, 15 mℓ of 0.5 M potassium oxalate solution is added and diluted to 100 mℓ with distilled water. The titration of the mixture with 0.1 N hydrochloric acid is carried out in a nitrogen atmosphere. Free and total alkali are determined by the first and the second equivalent points respectively and the aluminum can be calculated from the difference of total alkali and free alkali.

The average error for free alkali in a range of 0.5 to 1.4 meq/100 mℓ was 0.007 meq/100 mℓ and that for aluminum in the range of 0.1 to 0.16 m moℓ/100 mℓ was 0.003 m moℓ/100 mℓ.

* 工業分析化学第二講座
** 東芝総合研究所勤務

1. 緒 言

アルカリ溶液中のアルミン酸イオンとアルカリとを迅速に定量する新たな電位差滴定法を確立するための基礎として，シュウ酸イオンとアルミン酸イオンとの反応の平衡について詳細な検討を行なった。

アルカリ溶液中のアルミン酸の定量法は，アルミン酸溶液からのアルミナの製造工程，ウラン燃料のアルミニウム被覆の溶解工程，金属アルミニウムの表面処理工程などにおいて使用されている重要な分析法である。この種の方法としては，これまでに，塩酸による直接滴定法(電位差滴定法)[1]，フッ化カリウム[2]，フッ化カリウムと酒石酸ナトリウム[3]，およびトリエタノールアミン[4),5)]をマスキング剤として使用する中和滴定法が提案されていた。しかし，これらの方法は，いずれも十分に満足できるものではなかった。たとえば，トリエタノールアミン法[4),5)]では，遊離アルカリ (OH^- イオン) しか定量できない点に，フッ化カリウムや酒石酸ナトリウムを使用する方法[2),3)]では，一度生成した沈殿の再溶解に時間がかかる点に，また，直接滴定法[1)]では，滴定の終点がアルミニウムイオンの重合体の生成のために不明確となる点に，それぞれ難点があった。

そこで著者らは，前報[6)]に引続き，マスキング剤としてシュウ酸イオンの利用を検討した。シュウ酸イオンは，アルミニウム塩の酸性水溶液中の遊離酸の定量[7)]に使用されていたが，アルカリ性 pH 領域において，シュウ酸イオンとアルミン酸イオンとの反応を詳細に検討し，これをアルミン酸イオンと遊離アルカリの定量に応用した例は見当たらない。検討の結果，pH 8～9 の領域において，アルミン酸イオンはシュウ酸イオンと反応して，アルミニウム 1 モル当たり 4 モルの水酸化物イオンを放出することを見い出した。本報においては，以下にその反応の詳細を報告すると共に，これらの結果を応用して，アルミン酸イオンを電位差滴定法によって，迅速かつ精度よく定量するための諸条件について検討した結果を報告する。

2. 実 験 方 法

2·1 試薬および装置

シュウ酸カリウム水溶液 (0.5 M): 特級シュウ酸カリウム (一水塩) 92.1 g を水に溶解して 1 ℓ とした。

塩酸標準溶液 (0.1 N): 炭酸ナトリウムで標定した。

水酸化ナトリウム標準溶液 (0.1 N): フタル酸水素カリウムで標定した。

硝酸アルミニウム水溶液 (0.01 M): 特級硝酸アルミニウム (9 水塩) 3.57 g を水に溶解して 1 ℓ とした。アルミニウム濃度はキレート滴定法[8)]により，遊離酸濃度はアルミニウムイオンをシュウ酸錯体としたのち水酸化ナトリウムで pH 滴定する法[7)]によりそれぞれ標定した。

pH の測定: 東亜電波 K.K 製 HM-5 A 型ガラス電極 pH メーターを使用した。

吸光度の測定：　日立製101型分光光度計を使用した。

2·2　pH 滴定曲線

アルミン酸イオンを含む溶液を200 mℓ トールビーカーに所定量採取し，0.5 M シュウ酸水溶液を所定量加えたのち，水を加えて全液量を100 mℓ とする。窒素ガスを通気し，マグネチックスターラーでかきまぜながら，0.1 N 塩酸標準溶液で滴定し pH 滴定曲線を作成する。

2·3　pH～単核アルミニウム錯体モル分率曲線

分液ろ斗に蒸留水10 mℓ を入れ，これに8-キノリノール溶液 (1%) 2 mℓ と酢酸アンモニウム緩衝溶液 (pH 9.4) 3 mℓ を加えてよくかきまぜる。クロロホルム10 mℓ を静かに加え，ただちにアルミニウムとして60 γ 以下の単核錯体を含む試料溶液 (5～20 mℓ) を加えて水層をかきまぜ10秒後に5秒間はげしくふりまぜて生成した8-キノリノール塩を抽出する。クロロホルム層を分離し，無水硫酸ナトリウムで脱水したのち，波長410 mμ において吸光度を測定する。

上述の操作[12]により，種々の pH およびシュウ酸イオン濃度において単核アルミニウム錯体濃度 $[Al]_M$ を測定し，そのモル分率 ($[Al]_M/[Al]_{Total}$) と pH との関係を求める。

3.　実験結果および考察

3·1　pH 滴定曲線について

3·1·1　当量点に関する検討

種々の条件における pH 滴定曲線を **Fig. 1** に示す。曲線1はアルミニウムとアルカリとの混合溶液の滴定曲線であり，点 A は遊離アルカリの，点 B は不明確ではあるが，反応 (1) の，また点 C は反応 (2) の当量点である。

$$Al(OH)_4^- + H^+ \rightleftharpoons Al(OH)_3\downarrow + H_2O \qquad (1)$$

$$Al(OH)_3\downarrow + 3H^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + 3H_2O \qquad (2)$$

点 A から点 C に至る過程の全反応式は上述の (1) および (2) 式により表わされるが，その内容は極めて複雑であり，水酸化アルミニウムの生成とその再溶解の過程において多核アルミニウム錯体 $[Al_n(OH)_m]^{\alpha\pm}$ を形成する[9),10)]。この多核錯体はかなり安定な化合物であり，室温におけるその解重合速度は比較的小さい[9),11),12)]。このため，反応 (2) の完結には，Bushey[2)] も指摘しているように，かなりの時間を要する。したがって，直接滴定法は簡便ではあるが高い精度は望めない。

Fig. 1 曲線2は，シュウ酸イオンを添加した場合の滴定曲線である。その第1当量点は遊離アルカリの当量点 A と一致し，かつ，第2当量点は全アルカリの当量点 D とよく一致した。したがって，シュウ酸イオンを適当量共存させることにより，全アルカリと遊離アルカリとを迅速に定量できることがわかった。

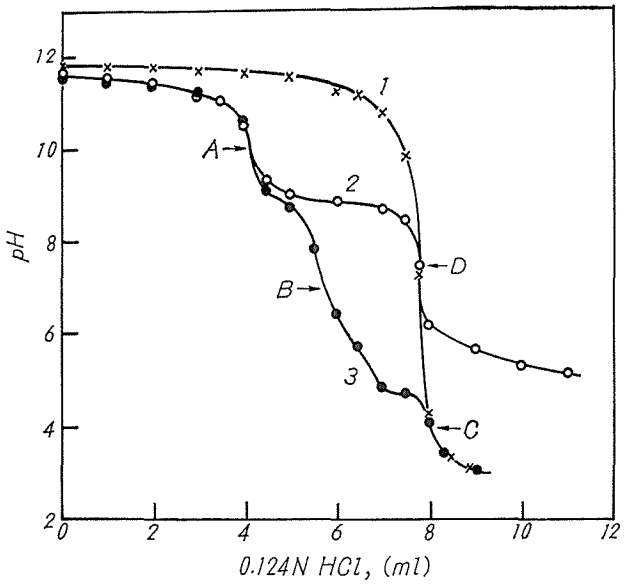

Fig. 1 Potentiometric titration curves of alkaline solutions with hydrochloric acid. 1; NaOH: 0.970 m moℓ, Al: 0.107 m mol, 2; NaOH: 0.970 m moℓ, Al: 0.107 m moℓ, $C_2O_4^{2-}$: 5.0 m moℓ, and 3; NaOH: 0.970 m moℓ per 100 mℓ, respectively.

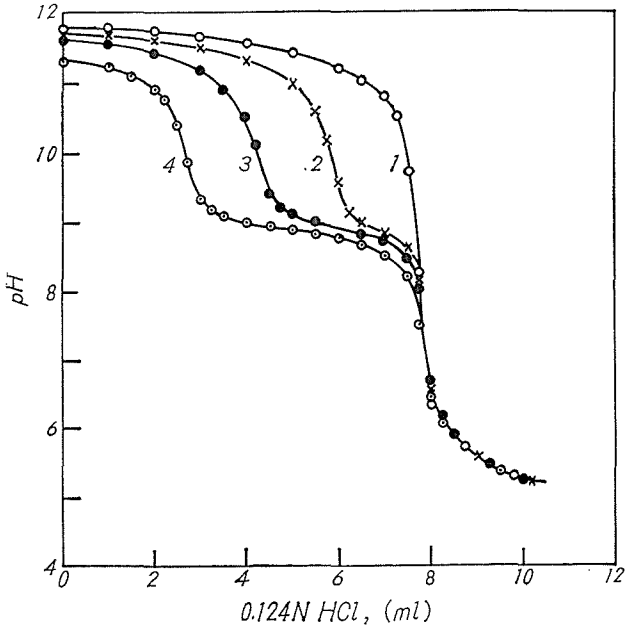

Fig. 2 Potentiometric titration curves of solutions containing various amounts of aluminum.

Al; 1: 0.0, 2: 0.054, 3: 0.107, 4: 0.160 m moℓ per 100 mℓ and NaOH: 0.970 m moℓ and CO_4^{2-}: 5.0 m moℓ per 100 mℓ, respectively.

3·1·2 アルミン酸イオン濃度の影響

全アルカリ濃度を一定とし，アルミニウム濃度を0から0.160 m mol/100 mℓ まで変化させて実験した。結果を **Fig. 2** に示す。**Fig. 2** の各曲線において，pH 9 付近の緩衝帯の幅はアルミニウム濃度に比例し，この緩衝帯で消費された塩酸とアルミニウムとのモル比は 4.0±0.1 であった。したがって，この緩衝帯の全反応は，次式で表わせるものと考えられる。

$$Al(OH)_4^- + 3C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Al(C_2O_4)_3^{3-} + 4OH^- \qquad (3)$$

3·1·3 シュウ酸イオン濃度の影響

pH 滴定曲線の形状に対するシュウ酸イオン濃度の影響について検討した。実験条件および結果を **Fig. 3** に示す。シュウ酸イオン濃度が低い場合には（曲線 1），滴定の途中で濁りを生じ，かつ，第 2 当量点が不明確となった。これに対して，シュウ酸イオン濃度が 5×10^{-2}M 以上の場合には，濁りを生ぜず，かつ，第 2 当量点も明確であった。しかし，シュウ酸イオン濃度の増大とともに，緩衝帯の pH は次第に大となる傾向を示し，第 1 当量点 A における pH 変化量は減少した。このような緩衝帯の挙動については以下の項（**3·2** および **3·3**）において考察する。

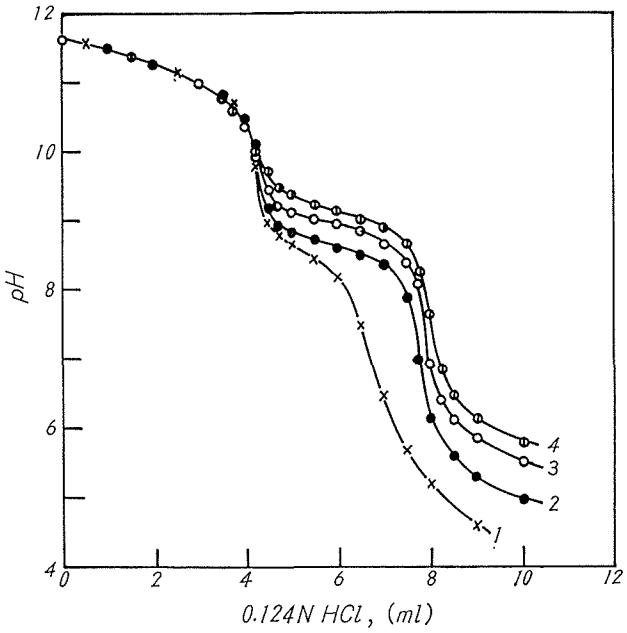

Fig. 3 Effect of oxalate ion concentration.
$C_2O_4^{2-}$: 1: 1.0, 2: 5.0, 3: 10, 4: 20 m moℓ per 100 mℓ and NaOH: 0.970 m moℓ and Al: 0.107 m mol per 100 mℓ, respectively.

3·2 アルミニウム錯体の溶解平衡

Fig. 3 の各曲線の挙動を理解するためには，シュウ酸イオンの共存する場合のアルミニウ

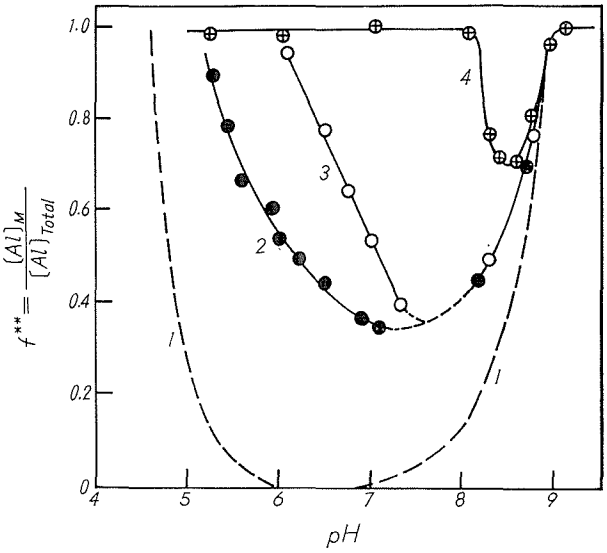

Fig. 4 Plots of molar fraction of mononuclear aluminum complexes* against pH for various oxalate ion concentrations.

$[C_2O_4^{2-}]=1:0\,M$, $2:4\times10^{-4}\,M$, $3:8\times10^{-4}\,M$, $4:1.0\times10^{-2}\,M$. $[Al]_{Total}=4\times10^{-4}\,M$.

* Determined by 8-quinolinolate extraction method[12], after aged for min at 20.0±0.1°C.

** $f=\left\{[Al^{3+}]+\sum_1^2[Al(OH)_n^{(3-n)+}]+[Al(OH)_4^-]+\sum_1^3[Al(C_2O_4)_n^{(3-2n)+}]\right\}\Big/[Al]_{Total}$

ムイオンの溶解平衡を知る必要がある。この溶解平衡に関するデータは全く報告されていない。そこで，著者ら[12]が開発した単核アルミニウム錯体定量法（8-キノリノール法）を使用して，pH～単核アルミニウム錯体モル分率曲線を作成し，この曲線に対するシュウ酸イオンの影響について検討した。実験結果を **Fig. 4** に示す。なお，この方法により測定される単核アルミニウム錯体濃度 $[Al]_M$ は次式で与えられる。

$$[Al]_M=[Al^{3+}]+\sum_1^2[Al(OH)_n^{(3-n)+}]+\sum_1^3[Al(C_2O_4)^{(3-2n)+}]+[Al(OH)_4^-] \qquad (4)$$

水酸化物の生成を伴なう反応が平衡に達するためには，極めて長い時間を要するとされている。著者らは，アルミニウムイオンの加水分解重合反応を単核錯体の消失速度を測定する方法によって検討した結果，アルカリ添加後10分間以内に，初期の速い重合反応は完了し[13),14)]，以後，この予備的な平衡状態を保ちながら，徐々に2次的な熟成反応が進行することを明らかにした[15),16)]。したがって，本報において必要な知見は，系を長期間熟成したのちの平衡に関するものではなく，初期の重合反応の平衡に関する知見である。

そこで，**Fig. 4** に示す条件において，熟成時間12分間後の単核錯体濃度を測定した。**Fig. 4** において，酸性側の溶解平衡曲線はシュウ酸イオン濃度の増大とともに次第にアルカリ性側へと移動するが，アルカリ性側の曲線はほとんど移動しないこと，したがってシュウ酸イオン

濃度が高くなると，ついには多核錯体や沈殿を全く生じなくなること，などが明らかとなった。

Fig. 4 曲線1のアルカリ性側の溶解平衡曲線の傾斜 $\alpha=\partial\log[\mathrm{Al}]_M/\partial\,\mathrm{pH}$ は1.0であり，この平衡は，アルミン酸イオンの溶解平衡反応(1式)の $[\mathrm{Al(OH)_4^-}][\mathrm{H^+}]=10^{-12.23}$ (20.0±0.1°C, $\mu=0.1$, $\mathrm{KNO_3}$)[15] で表わされる。**Fig. 4** 曲線2～4がいずれも曲線1に収斂していることは，点Aにおいて(**Fig. 1**)は，シュウ酸イオンの共存する場合でもアルミニウムはすべてアルミン酸イオンとなることを示すものである。一方，**Fig. 4** 曲線2～4の酸性側溶解平衡曲線のpH依存性は，$\alpha>-2$ であり，水酸化アルミニウムと $\mathrm{Al^{3+}}$ イオンまたは $\mathrm{Al(C_2O_4)_n^{(3-2n)\pm}}$ イオンとの平衡では，$\alpha=-3$ であることを考えると，単核錯体と平衡にある化合物は，単純な水酸化アルミニウムではなく，多核アルミニウムイオンとシュウ酸イオンとの錯体，たとえば，Sillénら[10]がその存在を推定している $[\mathrm{Al_6(OH)_{15}}]_2(\mathrm{C_2O_4})_3$ であると考えられる。したがって，この種の化合物を生成する条件(**Fig. 4** 曲線4，**Fig. 3** 曲線1)では，アルミン酸イオンの4個の水酸化物イオンは，その一部しか放出されない。このため，緩衝帯の幅は小さくなり，かつ，第2当量点も不明確となるものと考えられる。

3·3　シュウ酸錯体の生成平衡

多核錯体や塩基性塩を生じない場合について，pH=8(反応式(3)に相当する緩衝帯の酸性側の端)におけるアルミン酸イオンおよびシュウ酸錯体 $[\mathrm{Al(C_2O_4)_n^{(3-2n)\pm}}]$ の存在割合(モル分率)を計算した。計算の条件および結果を **Fig. 5** に示す。

Fig. 5 から，シュウ酸イオン濃度 5×10^{-2} M 以上の条件では，$\mathrm{Al(OH)_4^-}$ イオンは定量的に $\mathrm{Al(C_2O_4)_3^{3-}}$ 錯体へ移行することがわかる。**Fig. 5** は，多核錯体の生成を考慮しない場合の結果であり，シュウ酸濃度の低い条件では，**Fig. 4** の結果からも明らかなように，多核錯体を生じ，実際の溶液組成とは一致しない。しかし，$[\mathrm{C_2O_4^{2-}}]\gtrsim5\times10^{-5}$ M では，$[\mathrm{Al(OH)_4^-}]$ は極めて小さ

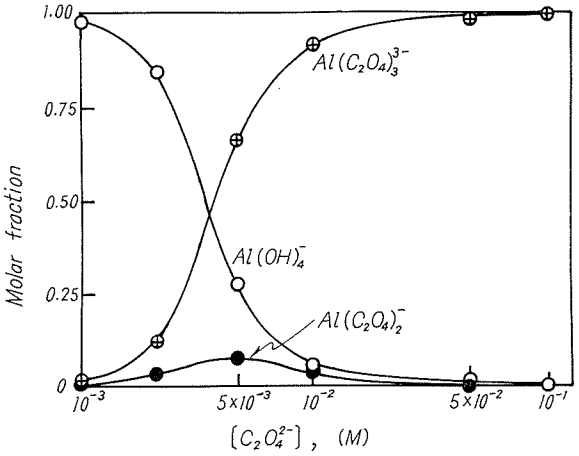

Fig. 5　Plots of molar fraction of aluminum complexes against oxalate ion concentration. Calculated from the constants[17]: $[\mathrm{Al^{3+}}][\mathrm{OH^-}]^3=10^{-31}$, $[\mathrm{Al(OH)_4^-}][\mathrm{OH^-}]=10^{-12}$ and $\beta_2=10^{13}$ and $\beta_3=10^{16.3}$ for $\mathrm{Al(C_2O_4)_n^{(3-2n)+}}$.

くなるので，その加水分解重合はほとんど無視できるものと考えられる。これらの結果は，**3·1·3** 項の **Fig. 3** の結果とよく一致する。したがって，pH 8～9 の緩衝帯の全反応式として，(3) 式は妥当であることが明らかとなった。

本研究は，(3) 式をアルミン酸イオンの定量に応用することを目的とするものであるので，その詳細な機構は別に検討することとし，その平衡定数の概略値を知るために，つぎのような計算を行なった。

Fig. 2～Fig. 3 の各滴定曲線において，(3) 式に相当する緩衝帯の pH 範囲が極めて小さいことは (Δ pH≈1)，$Al(OH)_4^-$ から $Al(C_2O_4)_3^{3-}$ イオンに至る各段階の錯体

$$Al(OH)_4^- \rightleftharpoons Al(OH)_{4-x}(C_2O_4)_x^{x\pm} \rightleftharpoons Al(C_2O_4)_3^{3-}$$

の間の平衡定数が極めて接近した値をもつものであることを示す。そこで，$Al(OH)_4^-$ イオンを，極めて狭い pH 範囲において 4 個の水酸化物イオンを放出する塩基とみなし，緩衝帯の中点においては，アルミン酸イオンの半数がシュウ酸錯体に転化したものと考え，$[Al(OH)_4^-] \fallingdotseq [Al(C_2O_4)_3^{3-}]$ であると近似すれば，(3) 式の平衡定数は次式で与えられる。

$$\beta = \frac{[Al(C_2O_4)_3^{3-}][OH^-]^4}{[Al(OH)_4^-][C_2O_4^{2-}]^3} \fallingdotseq \frac{[OH^-]^4}{[C_2O_4^{2-}]^3} \qquad (5)$$

各滴定曲線 (**Fig. 3** 曲線 2, 3 および 4) において，$[C_2O_4^{2-}]_{Total} \gg [Al^{3+}]_{Total}$ であるから，(5) 式の分母のシュウ酸イオン濃度は $[C_2O^{2-}] \fallingdotseq [C_2O_4^{2-}]_{Total}$ と近似できる。各々の条件において β の値を計算した結果を **Table 1** に示す。すなわち，(3) 式の平衡定数は 10^{-17} のオーダーをもつことがわかった。

Table 1. Over all equilibrium constant (β) of the equation (3)

$[C_2O_4^{2-}]_{Total}$, M	Ionic Strength	$-\log \beta$
0.05	0.3	16.9
0.10	0.6	17.4
0.20	1.2	17.5

また，(5) 式から，ただちに次式を導びくことができる。

$$\beta_4^{Al(OH)_4^-} = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[Al^{3+}][OH^-]^4} = \beta \times \frac{[Al^{3+}][C_2O_4^{2-}]^3}{[Al(C_2O_4)_3^{3-}]} \qquad (6)$$

したがって，(3) 式の平衡定数 β の値と，シュウ雑錯体の生成定数とから，アルミン酸イオンの生成定数 $\beta_4^{Al(OH)_4^-}$ を決定することができる。アルミン酸イオンの生成反応，

$$Al^{3+} + 4OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^- \qquad (7)$$

は，その中間に水酸化アルミニウムを生成するため，直接的な方法では測定できないものである。$\beta_4^{Al(OH)_4^-}$ の値については，酸性側およびアルカリ性側において，Al^+ または $Al(OH)_4^-$ イオンと平衡にある固相が全く同一の特性をもつ水酸化物であると仮定することによって，それぞれの溶解度積のデータから計算できるが，

$$\beta_4^{Al(OH)_4^-} = \frac{K_{[Al(OH)_4^-][H^+]}}{K_{[Al^{+3}][OH^-]^3} \cdot K_W} \qquad (8)$$

(6) 式は全く仮定を含まずに $\beta_4^{Al(OH)_4^-}$ を決定できる利点をもっている。(6) 式および (8) 式による $\beta_4^{Al(OH)_4^-}$ の値は共に 10^{33} のオーダーであり，以上の取り扱いが妥当であることが確かめられた。

4. アルカリ溶液中の遊離アルカリとアルミン酸イオンの定量への応用

4·1 定量条件の検討

Fig. 3 の結果に基づき，第1および第2当量点の双方を，同時に，明確に判定できる条件 (**Fig. 3** 曲線 2～3) を選び，これを定量条件とした。以下，0.5 M シュウ酸カリウム溶液 15 mℓ/100 mℓ とし，種々の試料溶液の滴定を試みた。実験結果を **Table 2** に示す。試料溶液は硝酸アルミニウム標準溶液 (遊離硝酸濃度 0 および 1.14×10^{-2} N のもの) に水酸化ナトリウム標準溶液を種々の割合で添加して調製した。なお，**Table 2** に示す各理論値は，アルミン酸イオンの生成反応を考慮した (9) 式に基づいて，全アルカリ濃度は $(\alpha-x)$，遊離アルカリ濃度は $(\alpha-x-4y)$，アルミニウム濃度は y により，それぞれ計算したものである。

$$x\,H^+ + y\,Al^{3+} + \alpha\,OH^- \longrightarrow y\,Al(OH)_4^- + (\alpha-x)\,H_2O + (\alpha-x-4y)\,OH^- \qquad (9)$$

合成試料の調製法として，他に，高純度アルミニウムを水酸化ナトリウムに溶解する方法[4),5)]

$$Al + NaOH + H_2O \longrightarrow NaAlO_2 + 1.5\,H_2 \qquad (10)$$

や，実際の核燃料被覆アルミニウムを硝酸ナトリウムの存在下で水酸化ナトリウムに溶解する

Table 2. Determination of aluminum, free alkali and total alkali in synthetic solutions

No.	Total alkali (meq)†			Free alkali (meq)†			Aluminum (m mol)†		
	added	found	error	added	found	error	added	found	error
1	0.291	0.290	−0.001	0.076	0.067	−0.009	0.054	0.053	−0.001
2	0.970	0.968	−0.002	0.756	0.741	−0.015	0.054	0.059	+0.005
3	0.970	0.968	−0.002	0.542	0.541	−0.001	0.107	0.108	+0.001
4	0.970	0.980	+0.010	0.542	0.540	−0.002	0.107	0.110	+0.003
5	0.970	0.961	−0.009	0.542	0.540	−0.002	0.107	0.105	−0.002
6	0.970	0.968	−0.002	0.542	0.529	−0.013	0.107	0.112	+0.005
7	0.970	0.969	−0.001	0.330	0.334	+0.004	0.160	0.158	−0.002
8	1.94	1.91	−0.03	0.660	0.720	+0.060	0.320	0.298	−0.022
9	2.43	2.39	−0.04	0.720	0.710	−0.010	0.427	0.419	−0.008
10	0.836	0.837	+0.001	0.405	0.400	−0.005	0.108	0.109	+0.001
				0.405	(0.413	+0.008)††			
11	1.31_1	1.30_5	−0.006	0.880	0.874	−0.006	0.108	0.108	0.000
				0.880	(0.890	+0.010)††			
				0.880	(0.874	−0.006)††			
12	1.78_6	1.78_0	−0.006	1.35_5	1.34_4	−0.011	0.108	0.109	+0.001
				1.35_5	$(1.33_7$	−0.018)††			

†: in 100 mℓ ††: by triethanolamine method[5)]

脱被覆工程のフローシートに従う方法[5]などがある。

$$Al+0.85\,NaOH+1.05\,NaNO_3 \longrightarrow NaAlO_2+0.9\,NaNO_2+0.15\,NH_3+0.2\,H_2O \tag{11}$$

これらの方法はいずれも酸化還元反応を伴う溶解法である。したがって，遊離アルカリ量の理論値を決定するためには，その真の反応式(化学量論)がわかっていなければならない点に問題がある。過去の研究者の報告においても[5]，時に，(11)式の妥当性に疑問がもたされている。そこで，著者らは(9)式を採用して検討を行なった。

Table 2 から明らかなように，アルミニウム濃度が0.16 m mol/100 mℓ までは，測定値はそれぞれの理論値とよく一致した。その平均誤差を **Table 3** に示す。

Table 3. Average error of the determination

	Concentration*	Average error*
Free alkali	0.5～1.4 meq	0.007 meq
Total alkali	0.3～1.8 meq	0.004 meq
Aluminate	0.1～0.16 m moℓ	0.003 m moℓ

* in 100 mℓ

なお，遊離アルカリの定量に関しては，比較のため，トリエタノールアシン法[5]による測定値も示した(**Table 2**，試料番号10～11)が，本法による測定値とよく一致している。

アルミニウム濃度が0.3 m mol/100 mℓ 以上(試料番号8, 9)では，アルミニウムの測定値が理論値よりも小さくなる傾向を示した。この原因は，シュウ酸イオンの過剰量が減少したため，アルミニウムの一部が多核錯体となったことによるものと考えられる。したがって，本法の適用範囲の上限は，アルミニウム濃度に関して，約0.2 m mol/100 mℓ であり，これを目安として試料の採取を行なわなければならない。

4·2 定　量　法

以上の検討の結果に基づいて確立した定量操作を以下に述べる。

0.02～0.2 m mol のアルミニウムを含む試料溶液を200 mℓ のトールビーカーに採取し，0.5 M シュウ酸カリウム溶液15 mℓ を加えたのち，水で全液量を約100 mℓ にする。窒素ガスを通気しながら，0.1 N 塩酸標準溶液で滴定し，pH 滴定曲線を作成する。第1当量点は遊離アルカリ量に，第2当量点は全アルカリ量にそれぞれ相当する。第1当量点と第2当量点との間で消費された塩酸の当量の4分の1は，アルミニウムのモル数に相当する。

この方法は，既存の諸方法[1)~5)]に比べて，その操作は極めて簡単であり，その精度も高い。したがって，一般に広く利用できる方法であるが，特に，核燃料の脱アルミニウム被覆工程のように遠隔操作によって迅速に分析する必要のある場合の，有効な管理分析法となるであろう。

5. 総　　括

シュウ酸イオンとアルミン酸イオンの反応について種々の検討を行なった。その結果，遊離のアルカリの中和が完了したのちに，pH 8～9の領域で，アルミン酸イオンはシュウ酸イオンと反応してアルミニウム1モル当り4モルの水酸化物イオンを放出することを見い出した。

$$Al(OH)_4^- + 3C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Al(C_2O_4)_3^{3-} + 4OH^-$$

なお，この反応の平衡定数は約 10^{-17} である。この反応を利用することにより，アルカリ溶液中のアルカリとアルミン酸イオンとを逐次定量できる新らたな電位差滴定法を確立した。この方法は，核燃料の脱被覆工程の管理分析など，アルカリ溶液中のアルミン酸の定量を必要とする諸工程に広く応用できるであろう。

参 考 文 献

1) 横山　友・辻　信雄・鈴木　進：分析化学, **15**, 20 (1966).
2) A. H. Bushey: *Anal. Chem.*, **20**, 169 (1948).
3) H. L. Watts, and D. W. Utley: *ibid.*, **25**, 864 (1953).
4) 石渡名澄・大西　寛：分析化学, **11**, 206 (1962).
5) 江村　悟・河野信昭：分析化学, **17**, 355 (1968).
6) 四ツ柳隆夫・山田　勝・青村和夫：分析化学, **18**, 1108 (1969).
7) C. Brosset: *Acta Chem. Scand.*, **6**, 910 (1952).
8) R. Pribil, and V. Vesely: *Talanta*, **9**, 23 (1962).
9) 後藤克己・四ツ柳隆夫：工業用水, No. **47**, 18 (1962).
10) C. Brosset, G. Biederman, and L. G. Sillén: *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1917 (1954).
11) M. E. Shishniasshuili, A. L. Batsandzl: *Chem. Abs.*, **53**, 4871 (1959).
12) 後藤克己・四ツ柳隆夫：日化誌, **89**, 49 (1968).
13) T. Okura, K. Goto, M. Murai: *Mem. of Fac. Eng. Hokkaido University*, **11**, 25 (1960).
14) 四ツ柳隆夫・岩瀬政吉・後藤克己・永山政一：工化誌, **72**, 1932 (1969).
15) 永山政一・後藤克己・四ツ柳隆夫：旭ガラス工業奨励会研報, **12**, 403 (1966).
16) 四ツ柳隆夫・青村和夫：日化第21年会予稿集, (2), 1162 (1968).
17) L. G. Sillén, A. E. Martell: "*Stability Constants of Metal-Ion Complexes*", *Section I*; *Inorganic Ligands*, pp. 65-66, *Section II*; *Organic Ligands*, p. 369 (1964), (Bulington Hous, London).