酸・アルカリ溶液中のアルミニウムの滴定

（硫酸アルマイト浴、アルカリ脱脂浴中のアルミニウム定量法の比較検討および応用）

近畿大理工　原　　宏

酸およびアルカリ溶液中のアルミニウムの定量は種々研究されている。例えば、指示薬を用いて全酸と遊離酸の差から求める方法、アルミニウムのいんぺい剤を加え、塩酸の添加量より求める方法、ＰＨ滴定による変曲点から求める方法、カルボン酸類による導電率滴定等があるが、いずれも長短があり、存在量により相当の差が生じる。本報は硫酸および水酸化ナトリウム溶液中のアルミニウムの定量を指示薬法、いんぺい法、ＰＨ滴定法、導電率滴定法により比較検討を行つた。

1. 硫酸溶液の場合

水酸化ナトリウムおよび水酸化アンモニウムを用いて全酸、遊離酸の差からアルミニウムを定量する方法についてＰＨおよび導電率の変化より検討を行なう。

試料液は１４％硫酸溶液アルミニウム 2.09㎎/㎖（0.209％）含有したもの。

指示薬としてフエノールフタレイン（ＰＨ 8.2－10.0、酸・無色－アルカリ・赤色）、メチルオレンジ（ＰＨ3.1－4.4、酸・赤色－アルカリ・黄赤色）を用いた。

A. 水酸化ナトリウムによる滴定

試料液１０㎖を蒸留水をもつて１００㎖に希釈し、その５㎖を二個の三角フラスコにそれぞれ採り、蒸留水にて約１００㎖とし、一方にフエノールフタレインを１～２滴、他方にメチルオレンジを１～２滴加え、0.1388Ｎ－水酸化ナトリウム水溶液を用いて滴定を行い、フエノールフ

タレインの方は液が微赤色を呈した点、メチルオレンジは赤色から黄赤色に変化したところで滴定を止め、水酸化ナトリウムの消費量を記録した。フエノールフタレインが変色した点を全硫酸、メチルオレンジが変色した点を遊離硫酸と考え、両者の差がアルミニウムに消費された水酸化ナトリウムの量とする。

結果および計算

	水酸化ナトリウム消費量
フエノールフタレイン	8.04㎖（三回の平均）
メチルオレンジ	7.40㎖（三回の平均）
差	0.64㎖

0.1388N－水酸化ナトリウム水溶液1㎖は1.2478㎎のアルミニウムに相当する。

0.64 ×1.2478 ＝ 0.798（㎎）…… 5㎖中のアルミニウム

$0.798 \times \frac{100}{5} = 15.96$（㎎）…… 試料液10㎖中のアルミニウム

故に試料液1㎖中のアルミニウムは1.596㎎/㎖である。

実際のアルミニウム溶存量は2.09㎎／㎖で－23.54％の差が出た。

また、この場合のＰＨ滴定曲線は図１に示す通りで、点線は指示薬の変色域を示したものである。この図から前記の実験を考えると、フエノールフタレインの変色点8.04㎖とＰＨ8.2 は一致し問題はないが、メチルオレンジの場合、赤色から黄赤色という変色は視感ではかなりとらえ難いため、どうしてもＰＨ３．１ を過ぎた点（７．４０㎖付近）で変色が明確になる。また、個人差も考えられ光度計等で変色点を求めるのであれば溶存値に近い値を求めることが出来るが、この場合の指示薬を用いての視覚による滴定であれば、マイナスの値が出るのは避けられない。このためメチルオレンジのかわりにトロペオリン００（ＰＨ1.3－3.2、酸・赤色－アルカリ黄色）を用いる方が適当と思われる。

B. 水酸化アンモニウムによる滴定

この方法は水酸化アンモニウムが比較的濃度不安定のため、余り用いられないが、希溶液の場合は保存法を考えると充分標準液として用い得る。操作方法は先のAと同様に行つた。つまり、14%硫酸溶液10mlを蒸留水で100mlに希釈し、その5mlを採り、蒸留水で約100mlとし、それぞれフエノールフタレインおよびメチルオレンジを加え、0.1311N一水酸化アンモニウム水溶液を用いて滴定を行つた。

結果および計算

	水酸化アンモニウム消費量	
フエノールフタレイン	14.80ml	(三回の平均)
メチルオレンジ	13.10ml	(三回の平均)
差	1.70ml	

0.1311N一水酸化アンモニウム水溶液1mlは1.179 mgのアルミニウムに相当する。

$1.70 \times 1.179 = 2.004$ (mg) …… 5ml中のアルミニウム

$2.004 \times \frac{100}{5} = 40.08$ (mg) …… 原液10ml中のアルミニウム。

故に試料液1ml中のアルミニウムは4.008 mg/mlである。しかし、この滴定は弱塩基一強酸の滴定であるため、

$4.008 \times \frac{1}{2} = 2.004$ (mg) …… 原液1ml中のアルミニウム。故に溶存量に対して−4.12%である。この結果より、水酸化ナトリウムで滴定するより、水酸化アンモニウムで滴定する方が良いが、濃アンモニア水を用いたり、相当過剰量を加えると錯塩生成により正の誤差が大になる危険がある。この場合のPH滴定曲線を図2に示す。

また、この組成で試料液20mlについて導電率滴定を行つた滴定曲線を図3に示す。

滴定はⓐ→ⓑへ中和滴定が進み、ⓑ(52.35ml)→ⓒ(55.95ml)の間は遊

離硫酸、つまり、アルミニウムに相当する水酸化アンモニウムの量3.60 mlと考えられる。

指示薬法では52.40 ml のところでメチルオレンジが変色、59.20 ml でフエノールフタレインが変色する。この差は6.80 mlであるが、実際にはこの半分3.40 mlが遊離硫酸と考えられる。

この結果よりアルミニウムの定量値を比較すると、

溶存量	0.209 × 20	=	4.180 (mg)
導電率滴定法	1.179 × 3.60	=	4.240 (mg)
指示薬法	1.179 × 3.40	=	4.008 (mg)

となる。

指示薬法では－4.12%、導電率滴定法では＋1.43%で、導電率滴定の方が更に良い結果である。

2. 水酸化ナトリウム溶液の場合

8%水酸化ナトリウム水溶液の0.2%（2.0mg/ml）および2%（20.0mg/ml）アルミニウムを含有したそれぞれの試料液について検討した。アルミニウムはアルミン酸ナトリウムを溶解して用いた。

上記試料液5mlを採取し、フエノールフタレインを加え、0.932 N－塩酸を用いて滴定を行い、赤色が無色に変化したところを第一変色点とし、この時フツ化ナトリウムを過剰に加え、更に塩酸で滴定を行い、再び赤色→無色になつた点を第二変色点とする。この差よりアルミニウムの量を求める。

A. 0.2% アルミニウムを含有する場合

結果および計算

塩酸の消費量

第一変色点	10.76 ml	（三回の平均）
第二変色点	11.57 ml	（三回の平均）
差	0.81 ml	

$$\frac{26.95 \times 0.932 \times 0.81}{2} = 10.18\ (mg)$$ …… 5 ml中のアルミ

ニウム。故に2.03㎎/㎖ のアルミニウム。誤差＋1.50 %である。

B. 2%アルミニウムを含有する場合

結果および計算

塩酸の消費量

第一変色点	14.44㎖	（三回の平均）
第二変色点	21.44㎖	（三回の平均）
差	7.00㎖	

$$\frac{26.98 \times 0.932 \times 7.00}{2} = 87.95\ (mg)$$ …… 5㎖中のアルミニウム。故に17.59㎎/㎖ のアルミニウム。誤差－12.05%である。

アルミニウムの%が0・2% 前後であれば上記の式で良いが、濃度が高くなるとこの式を用いるのは適当でない。

また、導電率滴定曲線により求めると図4の様になる。第一変色点14.44㎖ から第二変色点21.44㎖ をわずかに過ぎた直線の交点21.54㎖をアルミニウムに対する塩酸の消費量と考えると、その差は7.12㎖である。この場合 $A\ell(OH)_3 + 6NaF \rightarrow A\ell F_6^{3-} + 2OH^-$ なる反応と思われ、$2OH^-$ と塩酸が反応すると考えれば、塩酸1モルは½アルミニウムに相当する。故に0.932N－塩酸1㎖は12.57㎎ のアルミニウムに相当し、

12.57 × 7.12 = 89.49 (㎎) …… 5㎖中のアルミニウム。

故に17.89㎎/㎖のアルミニウム。誤差－10.55%となる。

アルミニウムの濃度が高いと、この滴定法は不適当である。

結　　語

硫酸溶液中のアルミニウムの滴定は、水酸化ナトリウムを用いるよりも水酸化アンモニウムを用いる方が定量に適しているようであるが、溶液中の溶存アルミニウムの定量法中、容量法は方法、滴定液の種類により相当の差を生じ、含有量に適した方法を選択すべきであり、アルミニウム1％以上の通常の場合における最適な分析法の出現を望みたい。

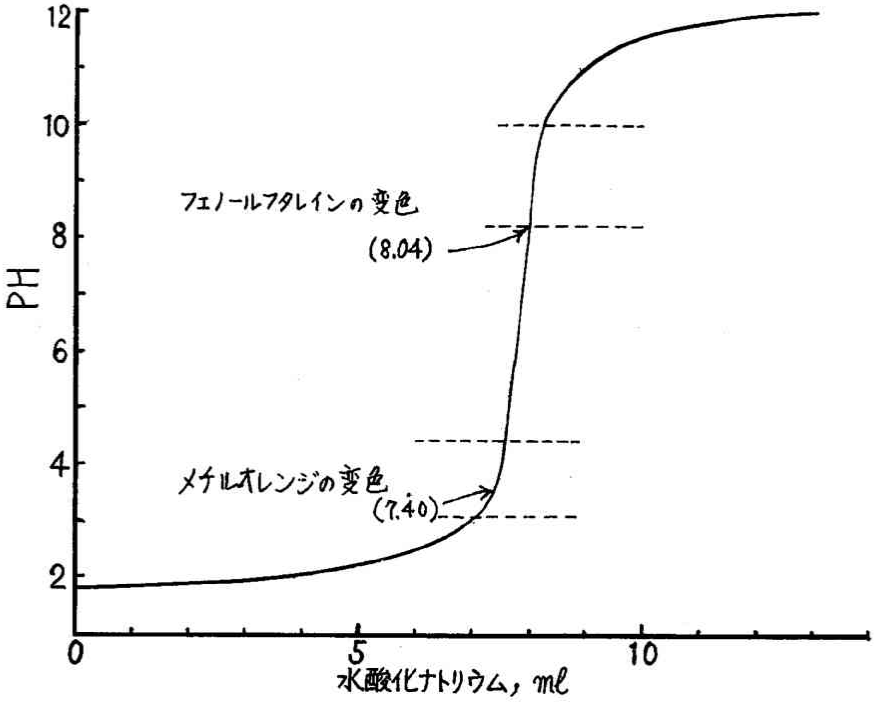

図 1. 水酸化ナトリウムによる硫酸溶液中のアルミニウムのPH滴定曲線.

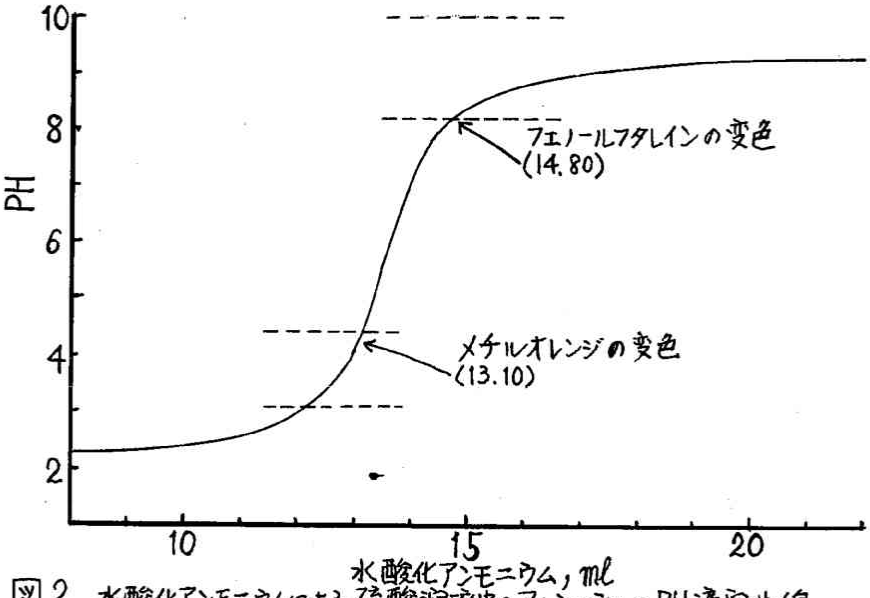

図 2. 水酸化アンモニウムによる硫酸溶液中のアルミニウムのPH滴定曲線

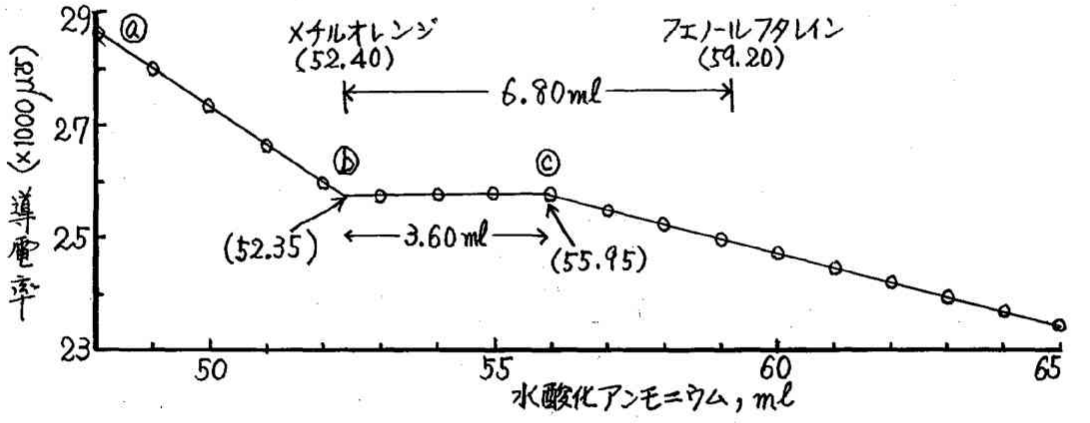

図3. 水酸化アンモニウムによる硫酸溶液中のアルミニウムの導電率滴定曲線

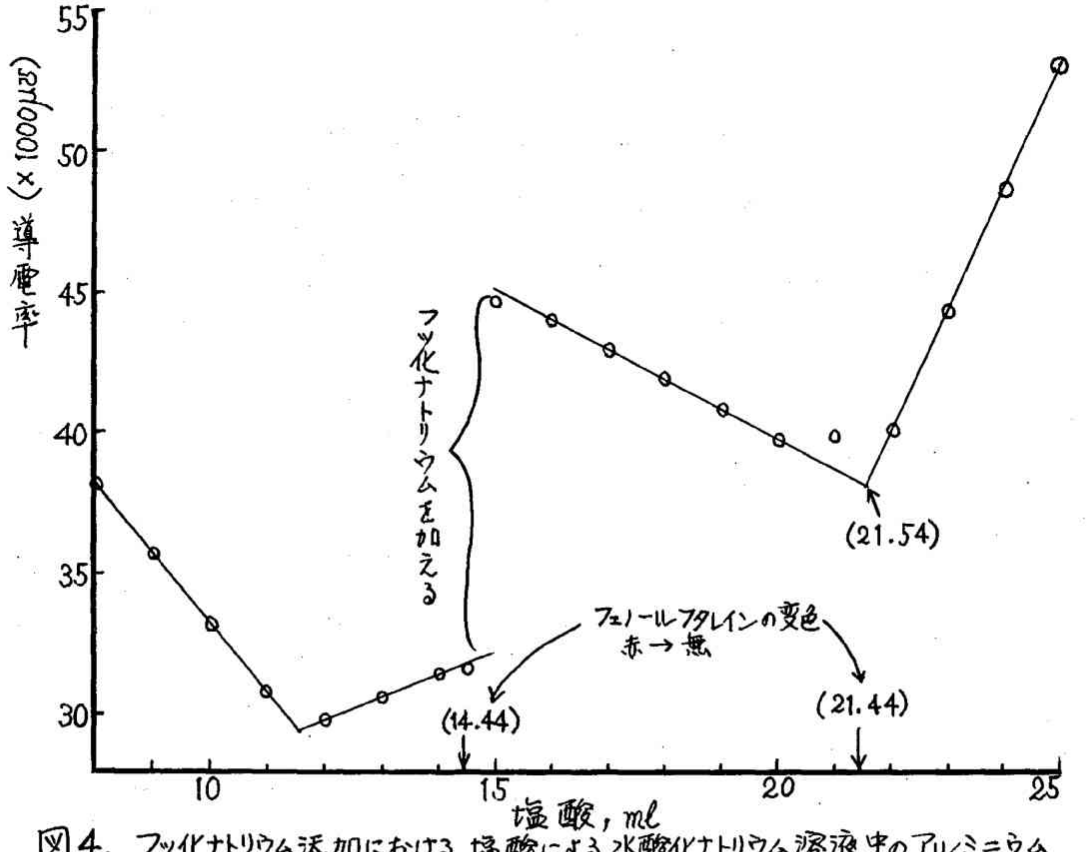

図4. フッ化ナトリウム添加における塩酸による水酸化ナトリウム溶液中のアルミニウムの導電率滴定曲線.

会　　告

無　料　講　習　開　設

当研究会事務局では会員の便宜を計る為、液管理及びその他付随試験の常時開講を行ないますので御利用下さい。

日・時・曜日：制限無し

料　　金：無　　料

場　　所：本学応用化学吉村研

尚、1日、2～3名位いにしておき度く思いますので、御相談の上、都合の良い日時を決定し度く存じます。申し込み方法は、電話または葉書でも結構ですが、連絡者名、連絡先、希望日時等を明記願います。

申し込み書式

連絡者名　　希望人員

連　絡　先　　希望日時

TEL

通　信　欄

備　考　　No. _____

（五十音順）

	運営委員氏名	所属
○	石田光男	㈱勝光社
○	石田米造	協和マーク製作所
	井上勉	日光アルマイト工業㈱
	大辻久男	日本アルミニウム㈱
	奥野義一	奥野製薬工業㈱
○	神崎伝一	岩住アルミサッシ㈱
	木村正三	東洋化学工業㈱
	倉智春吉	㈱日本電気化学工業所
○	佐々木一郎	山陽
	関口一雄	㈱ヤマト銘板製作所
	千田隆三	三菱レイノズルアルミニウム㈱大阪営業所
	中村章	ラサ化成㈱研究所
	花岡義之	花岡化学工業所
	原昌輝	
	藤田安彦	㈲藤田化成品商会
	水田和男	大阪府立工業奨励館　東大阪分館
○	吉村長蔵	近畿大理工応用化学教室
○	野口駿雄雄	研究会事務局　近大理工

○印　常任委員

☆　表面処理に関する御意見、御相談或は会に対する御意見等は、知り合いの委員に、又は事務局へ直接御連絡下さい。