

フルオロホウ酸塩中和滴定法による カリウムの定量

原 信

5°C以下において、70% tert-ブチルアルコール及び0.2N 塩酸存在のもとにフッ化水素酸の過量を含むフルオロホウ酸を5%程度に添加すると、カリウムはナトリウムが多量に共存しても単独にフルオロホウ酸カリウムとして定量的に沈澱する。これに分解-中和滴定法を適用して迅速にカリウムを定量することが出来る。

1. 緒 言

マクロ量のカリウム定量には、これをフルオロホウ酸塩として沈澱する重量法が試みられているが、フルオロホウ酸カリウムは Ca^{2+} で分解し中和滴定によって定量することができ(2)るので、これを重量法に代って適用し迅速且つ経済的な方法を確立するのが本研究の目的である。

カリウムをケイフッ化物として中和滴定する類似の方法もあるが、この方法では特にナトリウムの妨害が甚しいのに対し、フルオロホウ酸塩の溶解度からみて共存イオンによる妨害の程度もかなり減じ得ることも予期できる。

カリウムをフルオロホウ酸塩として捕捉するには、メチルアルコールを添加し、0°Cで1時間程度の熟成が必要とされている(1)ので、更に効果ある添加物の選択等特に短時間で定量的沈澱を得る条件を中心として詳細な検討を行ない、所期の結果を得たので報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 実験操作法

沈液の選定(3.1)以外の実験はすべて下記の操作によった。

カリウム試料溶液5mlをポリビーカーに採り条件温度に冷却、別のポリビーカーに沈澱条件に応じてフルオロホウ酸及び酸・アルコールに水を加えて総量45mlに調製した沈澱剤をとり同温度に冷却したものをこれに添加し、総液量50mlで沈澱を生成させ、時々攪拌しながら同温度に保持して沈澱を熟成させる。沈澱熟成時間は一応10分に切って、これに適合する条件を求めた。

沈澱を室温にて No.5B ロ紙を用いて吸引口過し、常温のメチルアルコール・n-ブチルアルコール1:2混液(3.1参照)約100mlで洗滌、沈澱はロ紙ごと300mlコニカルフラスコに移し、カリウム量が80mg以下(KBF_4 として約250mg以下)の場合は一回、それ以上の場合は二回、分解滴定法にしたがって定量した。

2.2 試 薬

カリウム試料溶液・特級カリウム塩をカリウム10.0mg/mlの水溶液として使用した。

フッ化水素酸・・49%，ケイフッ化水素酸の含量0.005%以下のものを使用。

フルオロホウ酸・・市販のフルオロホウ酸は遊離フッ化水素酸の存在をおさえる為かなりの程度にオキシフルオロホウ酸を含み，又ケイフッ化水素酸をも狭雑するおそれがあるため使用できない。上記フッ化水素酸442mlに対し，氷冷しつつ特級硼酸156gを少量宛添加，フッ化水素酸約10%過量として24時間以上放置して製したものを使用した。

フルオロホウ酸カリウム・・上記フルオロホウ酸に特級塩化カリウムを加えて沈澱させ冷水で充分洗滌した後，50°C以下で乾燥，最後に再び100~150°Cで乾燥したものを使用した。⁽⁴⁾

その他の塩類及び各種の酸・アルコール類・一級品を使用。

N/2水酸化ナトリウム標準液・・水酸化ナトリウム溶液に少量の石灰乳を加え，上澄みを稀釈して使用した。

3. 実験結果

3.1 沈澱の洗液の選定

沈澱生成の為に加えられた過量のフルオロホウ酸は充分に洗滌し除去しておかなければならない。この場合溶け易いフルオロホウ酸カリウムの溶解を實際上無視出来るような洗液を次のようにして選定した。

200メッシュ以下の微粉にしたフルオロホウ酸カリウム100mgを秤取し，各種の処理液100mlを加え，定温で20分攪拌しながら保持した後ろ過し，不溶分をろ紙ごととの容器に戻して分解一滴定を行い減量を求める。

結果は表1の様にメチルアルコール・n-ブチルアルコール1:2混液が常温でも使用でき，且つ最も経済的でもあるので，以下これを洗液として使用する。

第1表 各種溶媒中のKBF₄の溶解

| 処 理 液 | 室温処理の減量 (%) | 5°C以下処理の減量(%) |
|---------------------------|-------------|---------------|
| 水 | | 90 |
| KCl 飽和水溶液 | 68.4 | 24.9 |
| メチルアルコール | 100 | |
| エチルアルコール (99.5%) | 0.8 | 0.0 |
| n-ブチルアルコール+メチルアルコール (1:1) | 0.9 | 0.1 |
| 〃 (2:1) | 0.0 | |
| n-ブチルアルコール+エチルアルコール (1:5) | 0.6 | 0.0 |

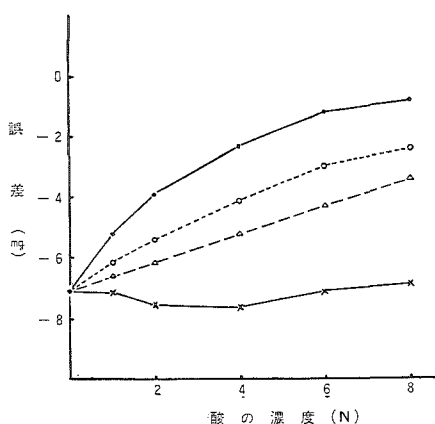
3.2 フルオロホウ酸カリウム沈澱条件の検討

フルオロホウ酸カリウムの沈澱を完全にする為に類似のケイフッ化カリウムの場合と同様に添加が必要と考えられる酸，及びアルコール等の有機物質の種類と濃度の効果の他，遊離フッ素イオンの影響，フルオロホウ酸の必要量等について検討した。

3. 2. 1 酸の種類と濃度による効果 フルオロホウ酸の添加量を一応 10ml として、硝酸・硫酸・塩酸の如き実際試料分解の際導入される鉍酸類並びに重金属に対する陰蔽作用をもつサク酸・クエン酸（溶解度の少いシユウ酸と、カリウムとともに酸性難溶物質をつくる酒石酸は除外）を $1\sim 8\text{N}$ の範囲に変化させて加え、 15°C で沈澱を生成せしめてその結果を比較した。カリウム試料は夫々添加する酸の塩を用い、カリウムとして 50mg を採った。

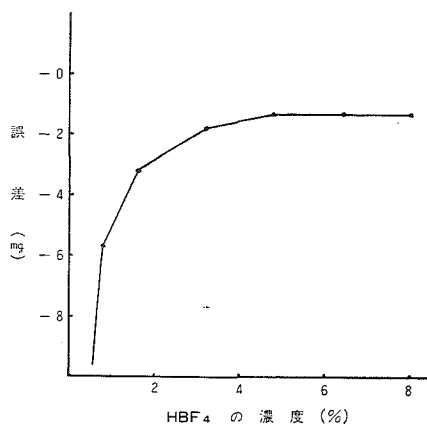
結果は第1図の如く硝酸及びクエン酸（図省略）の場合はむしろ負の効果を示すが、塩酸・硫酸・サク酸の場合は濃度が大きい程効果的で、中でも塩酸が最も有効である。

3. 2. 2 フルオロホウ酸添加量 カリウム（塩化カリウムとして） 50mg について、3. 2. 1の結果から塩酸濃度を 6N とし、フルオロホウ酸を約 $0.4\sim 8\%$ （添加量 $0.5\sim 10\text{ml}$ ）の範囲で変化して 15°C で沈澱を生成させると、第2図の如く 4.8% （添加量 6ml ）以上ではほぼ一定値となる。総液量 50ml の場合フルオロホウ酸は最小限 6ml の添加が必要であるが、安全を見越して以下の実験では 8ml を加えることとした。



第1図 酸の種類と濃度による効果

○——○ 塩酸
 ○- - -○ 硫酸
 ×——× 硝酸
 △- - -△ サク酸
 K = 50mg 15°C

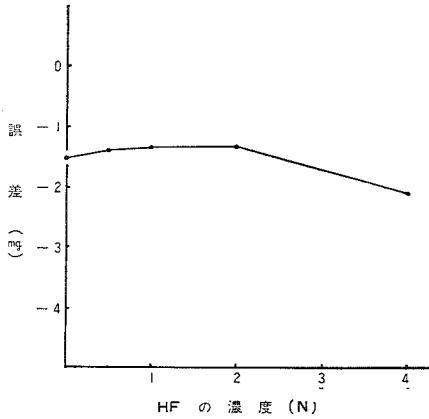


第2図 HBF₄添加量の効果

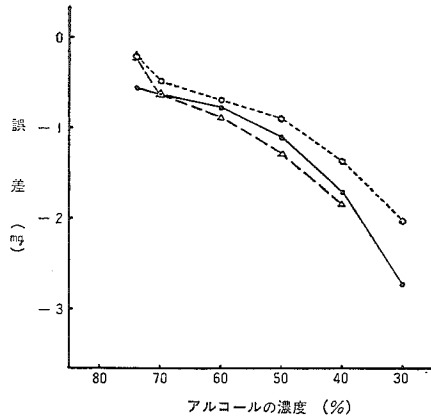
HCl (6N) 添加
 K = 50mg 15°C

3. 2. 3 遊離フッ素イオンの影響 オキソフルオロホウ酸カリウム (KBF_3OH) の生成を防ぐ為沈澱剤として用いるフルオロホウ酸にはフッ化水素酸を過剰に加えてある。上記3. 2. 1~3. 2. 2の結果からみて過剰フッ化水素酸によるフッ素イオンの影響は殆んど無視してよいと思われるがなお念の為此の点の検討を行った。

3. 2. 2と同じくカリウム量 50mg に対して塩酸 6N 、 15°C で沈澱を生成することとし、用いるフルオロホウ酸にはフッ化水素酸の過量を $0.5\text{N}\sim 4\text{N}$ になる範囲で変化してその結果を比較したところ、第3図の如く 4N 程度に多くなると負の影響が出るが 2N まで程度の存在は差支なく、フッ化水素酸を約 10% 過剰に含むフルオロホウ酸を3. 2. 2のように 8ml 用いた場合、遊離フッ素イオンによる影響は無視できる。



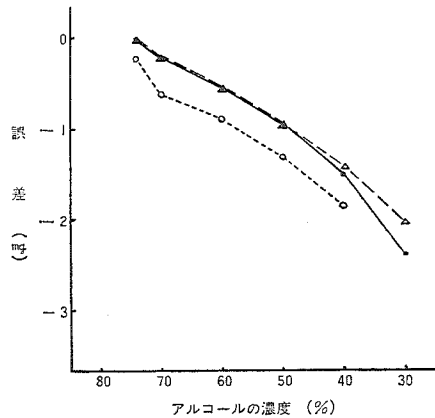
第3図 遊離フッ素イオンの影響
HCl (6N) 添加
K = 50mg 15°C



第4図 アルコール類の種類と濃度による効果(1)
K = 50mg 15°C

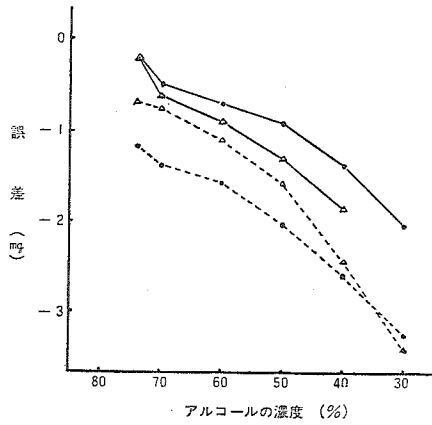
3. 2. 4 アルコール類等添加の効果 すでに報告されている⁽³⁾メチルアルコールの他, 水溶性アルコールとしてエチルアルコール, n-プロピルアルコール, iso-プロピルアルコール, tert-ブチルアルコール, エチレングリコール, グリセリンの他アルコール以外の水溶性有機物質アセトン, サク酸メチル等について, 夫々条件の許す範囲の74~30%に添加量を変えて実験し, その効果を比較した。その他の条件は3. 2. 3と同じである。

先づ添加物のみの効果を見る目的で酸は加えずに行った結果は第4~6図の通りであり, 何れも濃度が大きい程いちよるしく沈澱効果を増すが, 概してアルコール類では高級度・構造には殆んど無関係に1価アルコールでは殆んど類似している中でも, 全域にわたって最も効果的なtert-ブチルアルコール, 高濃度域で良好なiso-プロピルアルコール, 低濃度域でtert-ブチルアルコールに匹敵するエチルアルコールの3者が今後の検討の候補として選定される。多価アルコールでは沈澱が膠状となり, 明らかに効果は少い。アルコール以外の物質は何れも甚しく低い為省略した。



第5図 アルコール類の種類と濃度による効果(2)
K = 50mg 15°C

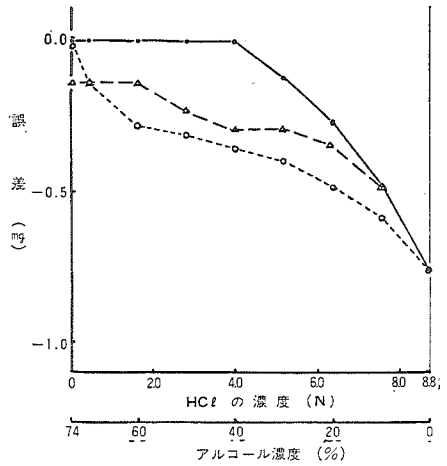
3. 2. 5 塩酸及びアルコール同時添加の効果 3. 2. 1及び3. 2. 4の結果から何れも良好な効果のある塩酸及びアルコールの両方を同時に添加すれば更に相乗的な効果が期待され



第6図 アルコール類の種類と濃度による効果 (3)

- エチルアルコール
- エチレングリコール
- ▲— n-プロピルアルコール
- ◆--- グリセリン

K=50mg 15°C



第7図 アルコール及び塩酸の濃度の影響

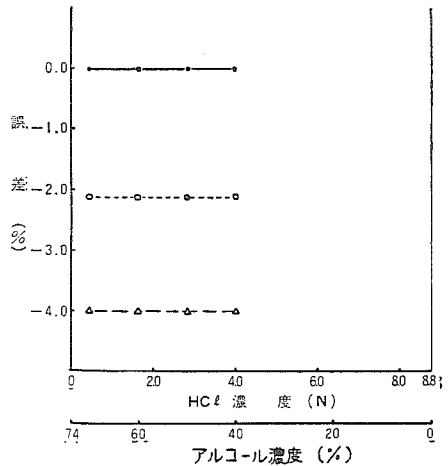
- tert-ブチルアルコール
- iso-プロピルアルコール
- ▲— エチルアルコール

K=50mg 15°C

る。

塩酸もアルコールも共に高濃度となる程効果的ではあるが、総液量を50mlにおさえたとき、試料溶液量5ml及びフルオロホウ酸の必要量8mlを差引いた37mlを両者に割振らねばならない。この限度内でアルコールの添加量を変え(0~74%の範囲)、これに応じて塩酸の添加量も変化して(8.8~0N) 実験し最も良好となる条件を求めた。アルコールとしては3.2.4の結果からtert-ブチルアルコール、iso-プロピルアルコール、エチルアルコールを夫々単独に用い、15°Cで沈澱を生成させた。結果は第7図の如くtert-ブチルアルコール40~74%、塩酸0~4Nの範囲に限り、ほぼ定量的な沈澱が得られた。

併しこの条件でもカリウム量を減ずるとなお沈澱は不完全となる。(第8図)



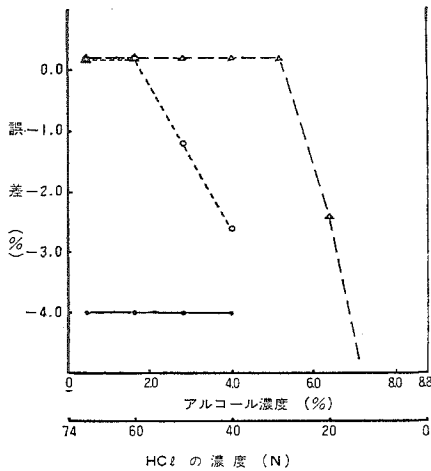
第8図 K量変化に対する測定誤差

- K=50mg
- K=20mg
- ▲--- K=5mg

15°C tert-ブチルアルコール使用

3.2.6 沈澱生成温度 以上は15°Cで沈澱を生成させた場合であるが、更に低温で行えばより良好な結果が期待できる。

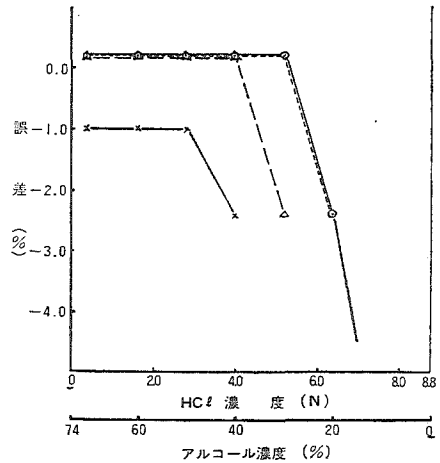
カリウム 5mg について tert-ブチルアルコールと塩酸を添加し、 10°C 及び 5°C に冷却して行った結果は第9図の如く、 10°C でアルコール60%以上、 5°C では30%以上あれば沈澱は完全となることが確かめられた。又、再び iso-プロピルアルコール、エチルアルコールについても 5°C 以下ならば夫々30%、40%以上の濃度があり、塩酸が共存すれば定量的沈澱が得られる。(第10図) メチルアルコールについては 5°C 以下に冷却しても充分な結果は得られなかった。



第9図 冷却による効果

●———● 15°C
○- - - -○ 10°C
△- - - -△ 5°C

K = 5mg tert-ブチルアルコール使用



第10図 5°C 以下におけるアルコール類の効果

●———● tert-ブチルアルコール
○- - - -○ iso-プロピルアルコール
△- - - -△ エチルアルコール
×———× メチルアルコール

K = 5mg

3.3 妨害成分

3.3.1 ナトリウム 实际上最も問題となるナトリウムについて、3.2.6に求めた沈澱条件のうち最も受ける妨害の少ないものを選定する為、試料にナトリウム(塩化ナトリウムとして)を加えて夫々の条件で沈澱させて測定し、第2表の結果を得た。tert-ブチルアルコール70%の場合が最良で、カリウム最大量 300mg あっても、ほぼ等量以上のナトリウムの存在には無関係に定量できる。

3.3.2 その他の陽イオン tert-ブチルアルコール70%として沈澱生成させるとき、主要陽イオンによる妨害状況は第3表ようになる。

Ba^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} による妨害はない。

NH_4^+ , Mg^{2+} はカリウムの $1/30$ 量まで差支ない。

Mn^{2+} は少量存在しても常に過大値をあたえる。

Ca^{2+} , Al^{3+} は分析操作自体を不能にする程の妨害がある。これはフルオロホウ酸に含まれる遊離フッ素イオンによるフッ化物の形成が原因と考えられ、今後検討の余地がある。

第2表 Na⁺ の 妨 害

| K採取量 沈澱条件 | 0 | | 5 mg | | 50mg | | 300mg | |
|--------------------------|-----------------|-------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|-------------|
| | Na 添加 量 (mg) | 誤 差 (mg) | Na 添加 量 (mg) | 誤 差 (mg) | Na 添加 量 (mg) | 誤 差 (mg) | Na 添加 量 (mg) | 誤 差 (mg) |
| エチルアルコー ル 40% | 100 | 0.72 | | | 200 | -0.02 | | |
| | | | | | 300 | -0.67 | | |
| | | | | | 350 | 180以上 | | |
| " " 70% | 200 | 0.07 | | | 100 | -0.02 | | |
| | 300 | 166 | | | 200 | -0.67 | | |
| | | | | | 300 | 43 | | |
| iso-プロピル アルコール 40% | 100 | 0.07 | | | 50 | -0.02 | | |
| | 200 | 58 | | | 100 | 16 | | |
| " " 70% | 100 | 0.02 | | | 50 | -0.02 | | |
| | 200 | 0.13 | | | 100 | 0.20 | | |
| tert-ブチル アルコール 40% | 100 | 0.00 | | | 50 | -0.02 | | |
| | 200 | 0.00 | | | 100 | -0.09 | | |
| | 300 | 2.09 | | | 200 | 3.45 | | |
| " " 70% | 100 | 0.07 | 50 | -0.09 | 50 | -0.02 | 300 | 0.04 |
| | 200 | 0.00 | 500 | -0.02 | 500 | 0.05 | 400 | -0.09 |
| | 300 | 12.28 | 600 | 0.05 | 600 | -0.02 | 500 | 1.27 |
| | | | 700 | 不溶 Na Cl 残る | 700 | 不溶 Na Cl 残る | | |

3. 3. 3 陰イオン NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ は何れも多量に存在しない限り妨害しないとみ
てよい (第3表)

4. 分 析 操 作 法

以上の結果から分析操作法を次のように定めた。

試料溶液 5ml をポリビーカーにとり 5°C 以下に冷却しておく。別のポリビーカーにフルオ
ロホウ酸 8ml, 塩酸 2ml, tert-ブチルアルコール 35ml を混合して沈澱剤を作り, これも同
温度に冷却しておく。試料に沈澱剤を加えて攪拌して沈澱を生成させ, 引続き時々攪拌しな
がら約 10 分間同温度に保った後, 吸引口過し, 沈澱を n-ブチルアルコールとメチルアルコ
ールとの 2 : 1 混液約 100ml で洗滌する。沈澱をろ紙ごと 300ml コニカルフラスコに移し, カリ
ウム量が 80mg 以下の場合には 2 M 塩化カルシウム溶液 50ml と N/2 塩酸を正しく 5.0ml 加え温水
で総液量 100ml とし, 30cm 球入り還流冷却器を付して 5 分間煮沸して分解し, 冷後メチルオ
レンジを指示薬として N/2 水酸化ナトリウム標準液で黄色を得るまで滴定する。

カリウム量が 80mg 以上のときはフラスコ中の沈澱に 2M 塩化カルシウム溶液 50ml を加え,
直ちに上記と同様 5 分間煮沸して滴定し, ほぼ終点に達したら滴定を中断して N/2 塩酸を正
しく 5.0ml 加え, 温水で液量を 100ml に調節し, 再び前と同様に 5 分間煮沸, 冷後滴定を続行
し, 前後二回の合計を以て滴定値とする。

第3表 主要イオンの妨害

| イオン名 | K採取量 | | 0 | | 300mg | |
|-------------------------------|----------------|---------|----------------|---------|----------------------|---------|
| | イオン添加量 (mg) | 誤差 (mg) | イオン添加量 (mg) | 誤差 (mg) | イオン添加量 (mg) | 誤差 (mg) |
| NH ₄ ⁺ | 50 | 0.00 | | | 10 | 4.38 |
| | 100 | 19.94 | | | | |
| Mg ²⁺ | 20 | 0.00 | | | 10 | 0.01 |
| | 50 | 0.30 | | | 20 | 0.50 |
| | 100 | 0.64 | | | | |
| Ca ²⁺ | | | | | 沈澱多量, 口過不能 | |
| Ba ²⁺ | | | | | 400 | 0.07 |
| | | | | | 500 | 1.34 |
| Al ³⁺ | | | | | 沈澱凝膠し洗滌不能 終点の変色不明 | |
| Pb ²⁺ | | | | | (飽和) | -0.05 |
| Mn ²⁺ | 20 | 0.00 | | | 10 | 0.29 |
| | 50 | 0.30 | | | 20 | 0.57 |
| Fe ³⁺ | | | | | 500 | -0.07 |
| NO ₃ ⁻ | | | | | 200 | 0.00 |
| | | | | | 300 | 0.20 |
| | | | | | 400 | 8.69 |
| SO ₄ ²⁻ | | | | | 500 | 0.07 |
| PO ₄ ³⁻ | | | | | 200 | 0.00 |
| | | | | | 300 | 0.30 |
| | | | | | 500 | 1.92 |

何れの場合も別に同一条件で空試験をおこなって滴定値から差引き、次式によってカリウム量を算出する。

$$K (mg) = (N/2 \text{ Na OH 滴定値}) \times 6.517$$

5. 定量限度

フルオロホウ酸カリウムの中和滴定は二回分解を行っても約1000mg(カリウム換算約300mg)が限度である。したがって本法の適用可能なカリウム量の範囲は5~300mgである。

6. 結 び

カリウムをフルオロホウ酸塩として定量的に沈澱させる条件を検討し満足すべき結果を得、これにフルオロホウ酸カリウムの中和滴定法を適用してカリウムの安定な迅速分析法を確立し得た。本法によればカリウムと等量又はそれ以上のナトリウムが共存しても差支な

い。

文 献

- 1) H. M. Manasevit, Anal chem. 27. p. 81 (1955)
- 2) 原 信, 信州大学教養部紀要 (第2部) 2. p. 9 (1968)
- 3) 原 信, 信州大学教育学部研究論集 14. p. 9 (1963)
- 4) 日本化学会編, 実験化学講座 9巻 丸善 東京 (1964) p. 443

Summary

Determination of potassium by the acidimetric titration of its tetrafluoroborate

Shin HARA

A rapid method for the determination of potassium, which involves the precipitation of potassium as tetrafluoroborate and the subsequent titration of liberated acid by the decomposition of it, is presented in the present study.

Below 5°C, potassium is quantitatively precipitated in the solution containing any one of the tert-butyl alcohol, iso-propyl alcohol, or ethyl alcohol in the concentration of 70%, and 0.2N hydrochloric acid, when the tetrafluoroboric acid is added to the concentration of about 5%. In this case the tetrafluoroboric acid must contain a small excess of the free hydrofluoric acid. This precipitate is filtered and may be decomposed and titrated easily by the process established before. When the tert-butyl alcohol is used, sodium does not interfere even if its quantity is equal to potassium.