

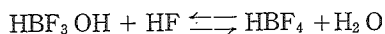
# オキシフルオロホウ酸塩とフルオロホウ酸塩の 分別定量法

原 信 ・ 高 山 公 子

オキシフルオロホウ酸イオンは室温においてカルシウムイオンによって定量的に分解され、この際遊離する酸を滴定することによって間接に定量できる。又フルオロホウ酸のカルシウムイオンによる分解は室温では無視できる程度である。両者の混合物をまづ室温で分解・滴定し、次いでこれを煮沸して分解・滴定すれば確実に両者を分別して定量することができる。

## 1. 緒 言

フッ素の共存する試料中のホウ素については、これをカリウム等のフルオロホウ酸塩となして分離定量する方法が古くから行われて居るが、フルオロホウ酸の生成は例えば次式



のように二段階で進行する為、反応初期にはかなりの量がオキシフルオロホウ酸塩として存在し、實際上完全にフルオロホウ酸塩となるには室温で6時間以上放置するか、或は60°C位の温度にする必要<sup>(1)</sup>があって不便である。

オキシフルオロホウ酸イオンは室温でメチルオレンジを指示薬として滴定できるし、又フルオロホウ酸イオンはカルシウムイオンとともに煮沸分解し遊離した酸を滴定して間接に求めることができる<sup>(4)</sup>ので、これ等の方法を組み合わせて両者を夫々別々に定量することができればフルオロホウ酸塩の生成が完了するまで待つこともなく常温・短時間で処理できて、マクロ量のホウ素定量方法として有用であろう。

生成したフルオロホウ酸及び特にオキシフルオロホウ酸の塩を定量的にとり出すにはかなり困難な条件の検討を要するので、本稿ではまづ両者の分別滴定の可能性について検討し所期の結果を得たので報告する。

## 2. 実験方法及び実験結果

### 2.1 試 薬

フルオロホウ酸カリウム試料・ケイフッ化水素酸の含量が0.005%以下のフッ化水素酸のやむ過量に特級ホウ酸を氷冷して少量宛溶解、24時間以上放置し、これに特級塩化カリウム飽和溶液を加えてフルオロホウ酸カリウムを沈澱させてろ過、冷水で充分洗滌した後、加水分解の進行をおさえる為最初50°C以下、最後に100~150°Cで乾燥して使用した。<sup>(5)</sup>

オキシフルオロホウ酸カリウム試料・フッ化水素カリウムに当量のホウ酸を加えるとオキシフルオロホウ酸カリウムの沈澱<sup>(3)</sup>が得られるが、これを約50°Cで乾燥しデシケーター中

に貯えたものは乾燥中に加水分解が進行するらしく満足な結果が得られないので、実験の都度計算量のフッ化水素カリウムと当量より数%過量のホウ酸とを別々に秤取混合して水 5 ml に溶解させたものを直ちにそのまま試料として使用した。

フッ化水素カリウム・・市販の特級品を 2 回再結晶して用いた。

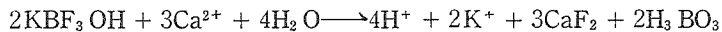
ホウ酸・・特級品使用。

塩化カルシウム溶液・・一級品を 4 M 水溶液とし、塩酸でメチルオレンジ中性として使用。

N/2 水酸化ナトリウム標準液・・特級水酸化ナトリウム溶液に少量の石灰乳を加えて数日放置した上澄みを稀釈して使用した。

## 2.2 オキシフルオロホウ酸イオンの分解温度

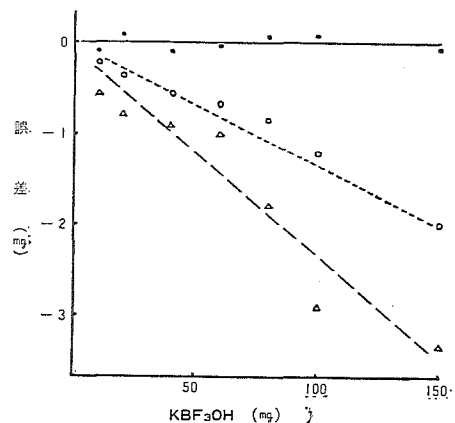
試料として上記オキシフルオロホウ酸カリウムを用いた。この水溶液をそのまま常温でメチルオレンジを指示薬として滴定しても最初から色変化が極めて不明瞭であって測定はできない。やはりカルシウムイオンを加えて



の分解を起させないと滴定にはかからない。

フルオロホウ酸塩との混合試料を分別定量する実際操作を考慮すると、低温でも進行するオキシフルオロホウ酸イオンの分解滴定は高温で行われるフルオロホウ酸イオンの分解滴定に先だつてなされることが必要であり、フルオロホウ酸イオンの分解は液量 100 ml、カルシウムイオンは塩化カルシウムとして 1 M (フルオロホウ酸カリウムとしてその量が 250 mg を越えるときは一次分解時の液量 50 ml、カルシウムイオン濃度 2 M) の条件で行われるので、オキシフルオロホウ酸イオンの分解滴定が液量 50 ml 前後、塩化カルシウム濃度 2 M で遂行できれば引き続きフルオロホウ酸イオン分解の条件に移すことが容易で便利である。このように条件を定め、実験温度に保った 10~150 mg の範囲の試料に同温度にした 4 M 塩化カルシウム水溶液 25 ml 及び水を加えて 50 ml とし、時々攪拌しながら引き続きこの温度に 5 分間保持した後、直ちに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滴定、空試験値を差引いてオキシフルオロホウ酸カリウム量を算出、比較した結果を第 1 図に示す。

低温の場合ほど分解は不完全となり、滴定終点附近の色変化も不明瞭となって滴定値のバラつきも多く、一般に低値をあたえるが、室温附近以上になると滴定終点も明瞭となり測定誤差も  $\pm 0.1\text{mg}$  と滴定誤差の範囲内に収まり満足な結果をあたえることが知られる。



第 1 図 KBF<sub>3</sub>OH 分解における温度の影響

- 18~20°C
- - -○- - 11~13°C
- - -△- - 4~6°C

## 2.3 フルオロホウ酸イオンの低温における分解

フルオロホウ酸イオンの分解は先にオキシフ

ルオロホウ酸イオンの分解を行った後に行われるので、2.2における条件に加えてオキシフルオロホウ酸イオンの分解によって遊離する酸の濃度がフルオロホウ酸イオンの分解に最適な0.02N附近になっても實際上分解しないことが必要となる。

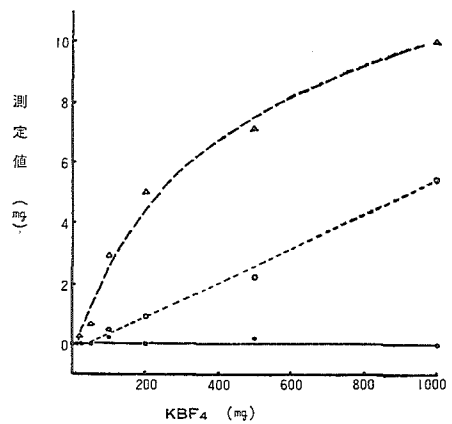
フルオロホウ酸カリウム試料を5~1000mgの範囲でコニカルフラスコに秤取し、M/4塩酸を正しく5.0mlと4M塩化カルシウム溶液25mlを加え水で総量50mlとし、時々攪拌しながら実験温度に10分間保持した後水冷し、メチルオレンジを指示薬として滴定、空試験値を差引いて分解したフルオロホウ酸カリウムの量を算出した。

結果は第2図の如くかなり温度が低くても一部分解は起るが、20°C以下ならば試料の多少にかかわらず實際上無視できる。

### 2.4 オキシフルオロホウ酸イオンとフルオロホウ酸イオン混合物の分別定量

2.2及び2.3の結果から、室温に於て混合試料を分解して先づオキシフルオロホウ酸イオンを、次いでこれを煮沸分解してフルオロホウ酸イオンを測定することが可能とみられる。

オキシフルオロホウ酸カリウム試料10~150mg、フルオロホウ酸カリウム試料10~1000mgの範囲で種々の割合で300mlコニカルフラスコに秤取混合し、水にて充分溶解させた後、3(分析操作法)のように処理して測定すると、第1表の如く全く満足すべき結果が得られる。



第2図 KBF<sub>4</sub>の低温における分解

- 15~20°C
- -○- - 30~35°C
- -△- - 45~50°C

### 3. 分析操作法

2.2及び2.3の結果と、フルオロホウ酸塩の中和滴定法とを組み合わせ(4)て分析操作法を次のように定める。

試料を300mlコニカルフラスコに採り、4M塩化カルシウム溶液25mlと水とを加えて液量を50mlとなし、時々攪拌しながら約5分間経過後N/2水酸化ナトリウム標準液でメチルオレンジを指示薬として滴定する——(滴定値A) 次いで、フルオロホウ酸イオン約150mg以下を含む場合は、これにN/2塩酸を正しく5.0ml加え温湯で液量を100mlに調節、30cm球入り還流冷却器を付して加熱し、沸騰が始まってから5分間加熱を続けた後室温附近まで水冷し、直ちに、再びN/2水酸化ナトリウム標準液で滴定する——(滴定値B) フルオロホウ酸イオン150mg以上を含む場合は、(A)の滴定が終わった後、N/2塩酸を加えずにそのまま上記と同様に5分間煮沸し、冷後N/2水酸化ナトリウムで滴定する。ほぼ終点に達したら滴定を中断してN/2塩酸5.0mlを正しく加え、温湯で液量を100mlに調節し、再び前と同様に5分間煮沸、冷後N/2水酸化ナトリウムによる滴定を継続し、前後の滴定値の合計を(滴定値B)とする。

何れの場合も、別に同一条件で空試験をおこなって夫々の滴定値から差引き、次式によってオキシフルオロホウ酸及びフルオロホウ酸量を夫々算出する。

第1表 混合試料の分別定量

試料		測定結果			
KBF <sub>3</sub> OH (mg)	KBF <sub>4</sub> (mg)	KBF <sub>3</sub> OH (mg)	誤差 (mg)	KBF <sub>4</sub> (mg)	誤差 (mg)
10.0	9.7	10.1	0.1	9.8	0.1
20.0	10.0	19.9	-0.1	10.2	0.2
40.0	10.1	39.8	-0.2	10.2	0.1
60.0	17.8	60.0	0.0	17.8	0.0
80.0	10.1	79.9	-0.1	10.1	0.0
100.0	10.5	100.1	0.1	10.5	0.0
150.0	10.2	149.7	-0.3	10.3	0.1
10.0	101.3	10.1	0.1	101.2	-0.1
20.0	100.2	19.9	-0.1	100.3	0.1
40.0	104.8	40.1	0.1	104.8	0.0
60.0	100.2	60.0	0.0	100.3	0.1
80.0	100.1	80.2	0.2	100.0	-0.1
100.0	99.7	99.8	-0.2	99.8	0.1
150.0	99.3	150.0	0.0	99.1	-0.2
10.0	1000.0	9.8	-0.2	1000.0	0.0
2.00	999.8	19.9	-0.1	999.8	0.0
40.0	999.7	40.1	0.1	999.8	0.1
60.0	999.6	60.0	0.0	999.5	-0.1
80.0	1000.9	80.2	0.2	1000.7	-0.2
100.0	1000.0	100.1	0.1	999.8	-0.2
150.0	1001.1	150.0	0.0	1001.1	0.0

$$\text{HBF}_3\text{OH (mg)} = (\text{滴定値A}) \times 21.455$$

$$\text{HBF}_4 \text{ (mg)} = (\text{滴定値B}) \times 14.636$$

#### 4. 結 び

カルシウムイオンによるオキシフルオロホウ酸イオンの定量的分解に必要な温度域、及び室温附近における同じくカルシウムイオンによるフルオロホウ酸イオンの分解状況を検討し、室温附近で前者は完結し、後者は分解しないことを確め、安定な分別容量分析法を確立し得た。この方法をホウ素等の分析に適用すればすぐれた迅速分析方法が得られるものと考えられる。

この研究に当たり、工学部小島林平教授から資料の提供と御助言をいただいた。ここに深く謝意を表する。

#### 文 献

- 1) R. M. Carison, J. L. Paul. Anal chem. 40. p. 1292 (1968)
- 2) H. S. Booth, D. R. Martin. Boron Trifluoride and its Derivatives. John Wiley & Sons,

- Inc., New York (1949) p. 238
- 3) H. S. Booth, D. R. Martin. Boron Trifluoride and its Derivatives. John Wiley & Sons, Inc., New York (1949) p. 162
  - 4) 原 信, 信州大学教養部紀要 (第2部) 2. p. 9 (1968)
  - 5) 日本化学会編, 実験化学講座 9巻 丸善 東京 (1964) p. 443

### Summary

#### **Discriminative determination of monohydroxyfluoroborate and tetrafluoroborate.**

Shin HARA and Kimiko TAKAYAMA

A volumetric method for the discriminative determination of monohydroxyfluoroborate and tetrafluoroborate in the presence of one another, has been developed in the present study.

The monohydroxyfluoroboric ion is quantitatively decomposed by the calcium ion at the room temperature, and the liberated acid may be titrated. On the other hand, the tetrafluoroborate ion is practically stable in this condition, but is decomposed by boiling. The mixture of monohydroxyfluoroborate and tetrafluoroborate is first treated at the room temperature and then at boiling; thus they are determined respectively.