

ホウフッ化カリウムの中和滴定

原 信

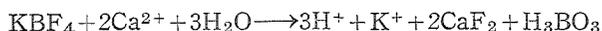
ホウフッ化カリウムをカルシウム塩と煮沸分解する反応は酸濃度の影響をうける。塩化カルシウム 1M. のとき約 0.02 N 塩酸酸性で 250 mg 以下のホウフッ化カリウムは定量的に分解され、その際遊離する酸を滴定すると間接にホウフッ化カリウムを定量できる。

ホウフッ化カリウムがこの量を越えると遊離酸の濃度増加の為分解は不完全となるが、一旦分解滴定してから酸濃度を調節し、再び未分解ホウフッ化カリウムの分解・滴定を継続すると、1000mg 以上にわたるホウフッ化カリウムを安定に定量することができる。

1. 緒 言

相互に影響するホウ素・フッ素の個別定量にはホウフッ化物の生成が利用され、微量の試料に対しては溶媒抽出法が適用されるが、マクロ量に対してはこれをホウフッ化カリウムとして沈澱する重量法が古くから試みられているにすぎない。沈澱分離したホウフッ化カリウムを容量法で処理できればホウ素・フッ素等の定量に適用して簡便法として有効と考えられる。

ホウフッ化物の分解—滴定法としては、¹⁾硝酸トリウムとともに煮沸分解して過剰のトリウムをフッ化ナトリウムで蛍光滴定する方法が報告されているが、筆者は更に簡便な方法としてホウフッ化カリウムをカルシウム塩で煮沸分解し、下記の反応



で遊離する酸を中和滴定する方法について、特に分解条件の詳細な検討を行なった結果、精度もよく安定な方法を確立し得た。

これをホウ素等の分析に適用するにはなおホウフッ化カリウムの定量的沈澱条件の検討を要するが、本稿ではまずホウフッ化カリウムの上記中和滴定法のみについて報告する。

2. 実験方法

2.1 実験操作法

ホウフッ化カリウム試料一定量を 300ml コニカルプラスチックにとり、適量のカルシウム塩を加えて水で液量を調節する。遊離した酸の揮散を防ぐ為還流冷却器をつけて一定時間煮沸分解し、冷后そのままメチルオレンジ指示で N/2 水酸化ナトリウム標準液で滴定する。

メチルオレンジ指示ではリン酸が滴定から除外されて当量は減ずるが、PH 約 5 以上になると導入されたカルシウムイオンやナトリウムイオンの妨害が出てくるし、又こうしてリン酸を滴定から除外すると后記 (3.6) の再分解に際して酸濃度調節に好都合となるので此の方法をとった。

2.2 試 薬

ホウフッ化カリウム試料・ケイフッ化水素酸の含量 0.005 % 以下のフッ化水素酸のやゝ過

量に特級ホウ酸を溶解長時間放置し、これに特級塩化カリウムを加えてホウフッ化カリウムを沈澱させ、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 以下で乾燥、最後に再び 100~150°C で乾燥して使用した。

カルシウム塩及び各種の酸・一級品を使用。

N/2水酸化ナトリウム標準液・炭酸イオン除去の目的で水酸化バリウムを添加してあるものはバリウムイオンの妨害があって使用できない。本実験では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。

2. 3 器 具

還流冷却器・外套長 30cm の球入冷却器を使用した。ホウフッ化カリウム 1000mg 相当量に及ぶ塩酸を実際の分解と同条件で煮沸した後の滴定値は直接の滴定値に比して変りなく、この程度のもので充分である。

3. 分解条件の検討

3. 1 分解時間の影響

一応カルシウム鹽は塩化カルシウムとして濃度 1 M, 液量は 50ml として、沸騰開始後の加熱継続時間を変えた結果を第 1 図に示した。

試料採取量に対する誤差曲線は一般にこの様に山型となり、試料の量のある小範囲だけがほぼ定量的に分解されるが、煮沸時間を 10 分に増すと煮沸 5 分の場合に比して曲線の山はほぼそのままの形で試料の少い方へ移動する。

この様な曲線の形及び分解時間の長短による曲線の移動関係から、分解による生成物が分解自体に効果を及ぼしていることが推察されるが、生成物のうちホウ酸に関しては予めこれを添加して分解を行ってみても結果に差異はないので結局適当な範囲の水素イオン濃度が分解に有効であることが知られる。

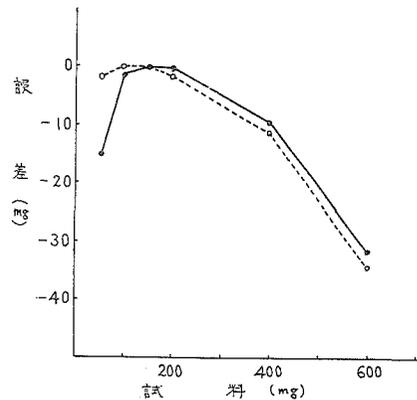
3. 2 分解時の液量の影響

第 2 図は塩化カルシウム濃度 1 M, 煮沸時間 10 分として液量を変えて比較した結果である。

このように液量が倍になると定量的に分解される処はほぼ試料の 2 倍量の位置に移動し、且その範囲もほぼ 2 倍の広がりをもつようになり、3. 1 での考察と同様に、分解で遊離した水素イオンが同じ濃度範囲に達した処で定量的な分解が行なわれていることが見られる。

更に以上の実験結果から、例えば液量 50ml の場合定量的に分解されるホウフッ化カリウム量の下限を 100mg とみて、これに対応する遊離酸の濃度を算出すると、分解に適当な酸濃度の下限は大凡 0.02N 附近となることが知られる。

3. 3 カルシウムイオン濃度

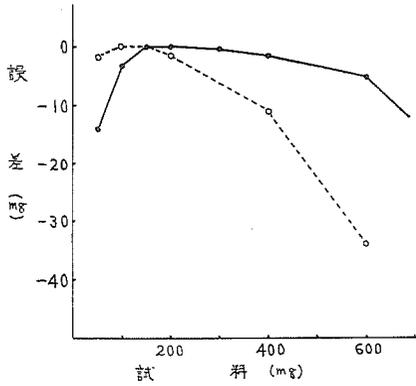


第 1 図 煮沸時間による影響

—— 5分間煮沸

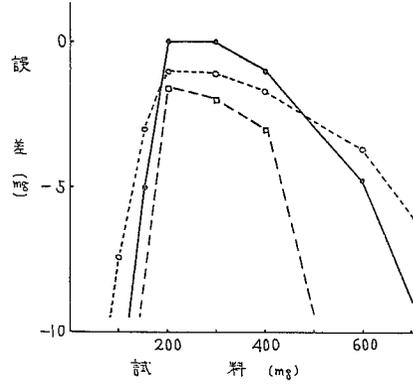
----- 10分間 "

液量: 50ml, [Ca²⁺]=1M



第2図 液量による影響

----- 液量 50ml
 ———— “ 100ml
 煮沸時間：10分， $[Ca^{2+}] = 1M$



第3図 カルシウム濃度の影響

----- $[Ca^{2+}] = 0.5M$
 ———— “ 1.0
 - · - · - “ 1.5
 液量：100ml，煮沸時間：5分

液量 100 ml，煮沸時間 5 分として塩化カルシウム添加量を変え，カルシウムイオン濃度による影響を検討した結果は第3図の様に 0.5M 付近では全般に測定値が低く濃度不足であり，1.5M 程度になると頂上の平坦部の範囲は広まるがカルシウムの妨害が出て肝心の頂上部でも常に数mgの誤差を生じ，カルシウム濃度が更に増すにつれて急激にこの妨害は増大する。

1 M 程度で最良の結果が得られ，曲線頂上部での誤差はなくなる。

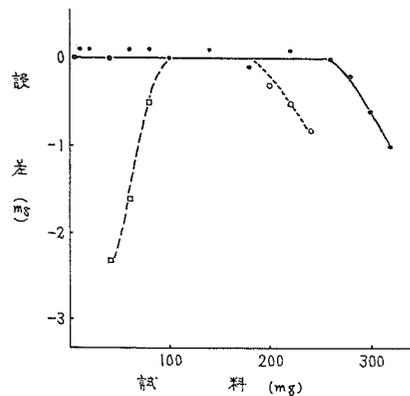
3. 4 酸を添加した分解

以上の結果からカルシウム濃度を 1M とし，あらかじめ必要下限の濃度となるように一定量の酸を添加しておいて分解をおこなえば 0~数100mg にわたる試料の定量的分解が可能と考えられる。あらかじめ添加した酸に対しては空試験をおこない滴定値から差引けばよい。

3. 2 で求めた濃度 0.02N を中心として酸の初濃度を変えて試みた結果を第4図に示す。液量 100ml とし，塩化カルシウムに合せて添加する酸には塩酸を使用した。必要な酸初濃度があたえられているので分解時間は長くする必要はなく，5分とした。

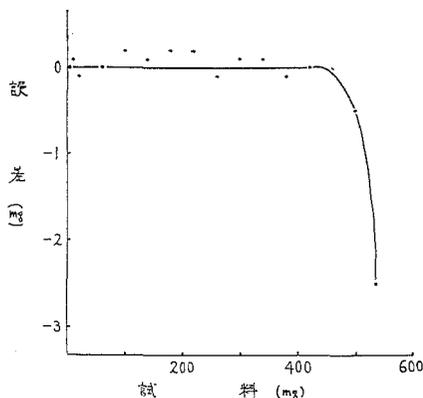
結果は予想のように 0.02N 附近が最適で 0~約 250mg の範囲にわたる測定が可能である。0.04N では試料 200mg ですでに遊離酸の濃度が上限を越え，完全分解範囲は狭くなる。

尚，同じ条件で液量を 150ml に増して分解すると，3. 2 から予想されるように測定範囲

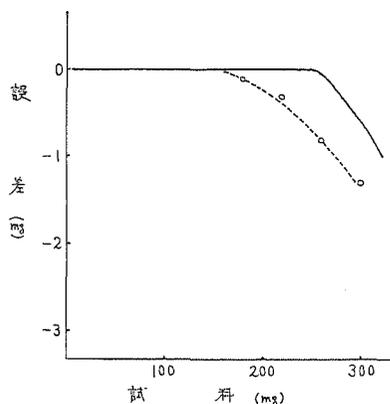


第4図 酸の初濃度による変化

----- 酸初濃度 0.01N
 ———— “ 0.02
 - · - · - “ “ 0.04
 液量：100ml，HCl 使用



第5図 液量 150ml における分解



第6図 陰イオンの影響

— Cl⁻
 - - - NO₃⁻

は広がり約 400mg まで可能となる (第5図)。併し液量が多くなると終点の色変化が不明確となる他、空試験値の増加、加熱・冷却時間の増大等のトラブルが増し、實際上必ずしも適当ではなくなる。液量 100ml 程度が限度であろう。

3.5 陰イオンの影響

以上は塩化カルシウム及び塩酸を用いた場合であるが、硝酸カルシウム及び硝酸を用いて同条件で陰イオンの効果を比較すると、硝酸イオンでは測定上限が狭くなり、塩素イオンの方が好結果である (第6図)。その他の陰イオンは、カルシウム塩の溶解度が不足したり水溶液がメチルオレンジに対し中性でなかったりして用いることはできない。

3.6 再分解

3.4の分解条件で約 250mg までのホウフッ化カリウムの定量が可能となるが、更に此の方法をかなり多量のホウ素等の定量にも応用しようとするにはもっとその測定範囲を広げておきたい。

定量上限を一応ホウフッ化カリウム 1000mg と見込んだ場合、勿論一回だけの分解では不十分であるが、もしこの際未分解のまま残るホウフッ化カリウムが 250mg 以内に収まれば、これを一旦滴定して中和した後、引き続いて前記の分解条件に調整して再分解し滴定を続行すれば定量可能と考えられるので、此の可否について検討を行った。

3.6.1 一時分解の条件

再分解の際の条件を調えるため、一次分解は多くとも 50ml の液量でおこない滴定後の液量が 100ml 以内にとどまるようにせねばならず、したがってカルシウム濃度も 2M となるし、又出来るなら酸の初濃度も 0 として空試験値の不用の増大をおさえたい。

以上の条件で 5 分間煮沸した結果は第 2 表のように試料 1000mg に対する未分解残留は 100mg 程度となり、これを再分解すれば充分測定可能となることが分る。

3.6.2 ナトリウム及びカリウムイオンの影響

再分解にあたっては、なお一次分解で遊離したカリウムイオンや、その滴定で導入された

第1表 Na⁺ 及び K⁺ の影響

NaCl 及び KCl 添加量			測定結果		
NaCl (g)	KCl (g)	相当するKBF ₄ (mg)	試料 (mg)	測定値 (mg)	誤差 (mg)
2.8		2000	100.3	100.5	+0.2
	1.2	"	100.1	100.2	+0.1
1.4	0.6	1000	100.0	100.1	+0.1
2.1	0.9	1500	100.0	100.0	0.0
2.8	1.2	2000	100.1	100.0	-0.1

第2表 再分解処理による測定結果

試料 (mg)	一次分解		二次分解	測定値合計 (mg)	誤差 (mg)
	測定値 (mg)	未分解残量 (mg)	測定値 (mg)		
5.4	2.7	2.7	2.7	5.4	0.0
9.5	6.9	2.6	2.7	9.6	+0.1
20.9	16.2	4.7	4.8	21.0	+0.1
50.2	49.9	0.3	0.4	50.3	+0.1
100.6	99.9	0.7	0.8	100.7	+0.1
200.2	198.7	1.5	1.7	200.4	+0.2
300.2	298.2	2.0	2.1	300.3	+0.1
400.1	394.1	6.0	5.9	400.0	-0.1
600.2	578.7	21.5	21.7	600.4	+0.2
800.7	747.3	53.4	53.7	801.0	+0.3
1000.4	896.9	103.5	103.4	1000.3	-0.1
1200.0	1032.2	167.8	167.7	1199.9	-0.1

ナトリウムイオンによる影響の有無が懸念されるが、試料100mgに対しホウフッ化カリウム2000mg相当量にも及ぶ塩化ナトリウム・塩化カリウムをあらかじめ添加して分解滴定をおこなっても塩化カリウム添加の場合だけ若干終点の変色が緩慢となる程度で、殆んど支障なく測定が可能である(第1表)。

3.6.3 再分解結果

上記にもとづいて再分解処理を行った結果を第2表に示す。優に1000mg以上に及ぶ試料について安定且つ良好な結果を得ることができる。

4. 分析操作法

3.4及び3.6の結果から、分析操作法を次のように定めた。

4.1 ホウフッ化カリウム250mg以下の場合

試料を300mlコニカルラフスコにとり、2M塩化カルシウム溶液50mlとN/2塩酸を正しく5.0mlとを加え、温湯で液量を100mlに調節する。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する。別に、同一条件で空試験をおこな

なって滴定値から差引き，次式によってホウフッ化カリウム量を算出する。

$$\text{KBF}_4 (\text{mg}) = (\text{N}/_2 \text{ NaOH 滴定値}) \times 20.986$$

4. 2 ホウフッ化カリウム 250 mg 以上の場合

試料に 2M 塩化カルシウム溶液 50 ml を加え，4.1と同様5分間煮沸し，冷后メチルオレンジを加えて $\text{N}/_2$ 水酸化ナトリウム標準液で滴定する。ほぼ終点に達したら滴定を中断して $\text{N}/_2$ 塩酸を正しく 5.0 ml 加え，温湯で液量を 100 ml に調節し，再び前と同様に5分間煮沸，冷后 $\text{N}/_2$ 水酸化ナトリウムによる滴定を継続する。前後の滴定値の合計から空試験値を差引き，4.1と同じくホウフッ化カリウム量を算出する。

5. 結 び

カルシウムによるホウフッ化カリウムの分解条件を検討して安定な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法が得られるものと考えられる。

(昭和42年10月，日本分析化学会第16年会において講演)

文 献

- 1) K. L. Ponomareva, G. N. Sharapova : C. A. **64** p.1339 (1965)
- 2) 日本化学会編：実験化学講座 9 巻 丸善 東京 (1964) p. 443

Summary

Acidimetric determination of potassium borofluoride.

Shin HARA

A rapid method for the determination of potassium borofluoride, which involves the decomposition of potassium borofluoride using calcium chloride solution with the formation of slightly soluble calcium fluoride and which involves too the subsequent titration of liberated acid with a sodium hydroxide solution using methyl orange as indicator, is presented here.

The conditions for the complete decomposition of potassium borofluoride are: (1) initial concentration of acid; 0.02N HCl, (2) concentration of calcium chloride; 1M, (3) total volume of aqueous solution; 100 ml , (4) time of boiling; 5 minutes.

The amount of hydrochloric acid previously added is subtracted from titration, thus less than about 250 mg sample can be determined.

When more than 250 mg sample is treated, the decomposition is incomplete because the concentration of the liberated acid exceeds the suitable range for

the decomposition. Then, after the first decomposition and titration, the conditions are adjusted again and the second decomposition and titration is continued, thus more than 1000mg sample can be determined.