

## キレート滴定とアルカリ滴定による金属ホウ化物 中の金属とホウ素の逐次定量

高橋 保夫， 東 以和美， 阿刀田徹三\*

(1975年10月7日受理)

金属ホウ化物の主成分，金属とホウ素とをキレート滴定とアルカリ滴定により逐次定量する迅速分析法を開発し，ホウ化マンガ，ホウ化鉄，ホウ化銅及びホウ化アルミニウムの分析に応用した。すなわち金属ホウ化物の化学的性質に応じて，試料を酸又はアルカリ融解により分解して溶液とした後，過剰の CyDTA 又は EDTA を加えて金属イオンをマスクすると同時に過剰のキレートを逆滴定することにより定量し，続いてマンニットを加えてホウ素をアルカリ滴定により定量する。ホウ素のアルカリ滴定に対してマンガ(II)，鉄(III) 及び銅(II) の CyDTA キレートの存在は妨害しない。又，アルミニウムの場合は EDTA を用いれば妨害は少ない。

本法により上記4種の金属ホウ化物の金属とホウ素を逐次定量した結果は他の方法により個別的に定量した結果とよく一致した。又，個別的な方法では2成分の定量に数時間を要するに比べ，本法では約40分であった。

### 1 緒 言

金属ホウ化物は結晶学的に複雑な構造を持ち，又特異な物性を示すものもあるため，種々の金属ホウ化物が合成され，それらの構造と物性の研究が行われている。これらの研究に当たって，合成した金属ホウ化物の組成を知ることは不可欠なので，正確で迅速な化学分析法が必要である。著者らは既に二ホウ化ジルコニウム及び二ホウ化ハフニウムの分析法を報告した<sup>1)</sup>。本報では新たに合成したホウ化マンガ，ホウ化鉄，ホウ化銅及びホウ化アルミニウムの分析法を研究した結果を報告する。

一般に金属ホウ化物の分析において重要な点は金属とホウ素の分離法にある。これまでホウ化物の分析に応用された分離法としては沈殿法<sup>2)</sup>，蒸留法<sup>3)</sup>，イオン交換法<sup>4)</sup>，電解法<sup>5)</sup>及び熱加水分解法 (pyrohydrolysis 法)<sup>6)~8)</sup>がある。各々特色ある分離法であるが，種々の難点もあり，直ちに採用し難い。例えば，沈殿法では試料を分解して塩酸酸性溶液とし，これに炭酸バリウムを加えて中和して金属イオンを沈殿分離するが，試料がホウ化マンガの場合にはマンガイオンは完全には沈殿しない。又，蒸留法では試料を分解して硫酸酸性とし，メチルアルコール蒸気を通じてホウ素をホウ酸メチルとして分離するが，多量のアルミニウム又は鉄が存在するとホウ素

の完全回収には長時間を要すると報告されている。熱加水分解法は試料を直接水蒸気気流中で高温加熱{(1000~1400)°C}し，ホウ素をホウ酸として留出させる方法であるが，燃焼管(ニッケル又は石英製)の劣化が速く，耐熱性ホウ化物の試料は分解が不完全になるといわれる。総じてこれらの分離法は操作が煩雑である点，分析に長時間を必要とする点，及び金属を完全回収し定量することが困難である点に問題があると思われる。

Kugai<sup>9)</sup>及び Tereshko<sup>10)</sup>は金属ホウ化物を分析する際，金属の分離を行わず，キレート試薬(EDTA 又はチロン)により金属イオンをマスクした後，マンニットを添加し，アルカリ滴定法によりホウ素を定量した。著者らはこの方法は操作が簡単なうえ，各種の金属ホウ化物に広く応用しうることに着目し，更にこれを発展させてキレート滴定法により金属イオンを定量すると同時にマスクし，続いて中和滴定法によりホウ素を定量する逐次分析法を考案した。この分析法を上記4種の金属ホウ化物に応用した結果，従来の方法よりも分析時間は短縮され，試料の使用量も少なくてすむなどの利点を認めた。

### 2 試 料

分析に供した4種の金属ホウ化物の合成法及び生成物の X線回折と不純物の分析結果を Table 1 に示した。

\* 理化学研究所：埼玉県和光市広沢 2-1

Table 1 Metal borides used in the experiment

Method of preparation		Phase identified by X-ray diffraction	Impurities (%)	
Mn-boride	Sintering of manganese-boron mixture at 1300°C	MnB Orthorhombic	O: 1.2 Fe: 0.16 Si: 0.023	Al: 0.007 Mg: 0.002 Cu: 0.0006
Fe-boride	Sintering of iron-boron mixture at 1200°C	FeB Orthorhombic	O: 0.70 Si: 0.01 Mg: 0.0003	Cu: 0.0009
Cu-boride <sup>11)</sup>	Crystallization by cooling copper-boron melt at 1500°C	Rhombohedral	O: 0.036 Fe: 0.40 Al: 0.14	Si: 0.11 Mg: 0.019
Al-boride <sup>12)</sup>	Crystallization by cooling aluminum-boron melt at 1600°C	$\alpha$ -AlB <sub>12</sub> Tetragonal $\beta$ -AlB <sub>12</sub> Orthorhombic	O: 1.8 Fe: 0.18 Si: 0.052	Mg: 0.001

マンガン及び鉄のホウ化物は焼結生成物を約 50 メッシュの粉末にして試料とした。ホウ化銅は銅インゴット中に生成しているの、硝酸により銅を溶解し、残分よりホウ化銅の黒色結晶 {(1~2) mm} を選別してそのまま試料とした。ホウ化アルミニウムも同様にアルミニウムインゴット中に生成しているの、塩酸によりアルミニウムを溶解し、残分より赤黒色結晶 {(3~5) mm} を選別し、これを鋼鉄製乳ばちにより (0.5~1) mm の片に碎き試料とした。

### 3 試薬及び装置

マンガン(II), 鉄(III), 銅(II) 及びアルミニウムのそれぞれ 1mg/ml 標準溶液及び 0.01M 亜鉛標準溶液はすべて Jonson Mathey 製金属より調製し, EDTA と CyDTA 標準溶液及び金属指示薬 (BT, ジンコン, PV, PAN, MTB, XO) は常法<sup>13)</sup>に従ってドータイト試薬より調製した。ホウ素標準溶液は特級四ホウ酸ナトリウムを水に溶かして 1mg/ml の溶液とした。0.05N 及び 0.1N 水酸化ナトリウム標準溶液は特級水酸化ナトリウムの飽和溶液を希釈して調製した。これらの溶液の標定はホウ素標準溶液を用い, 4.1 のホウ素の中和滴定操作に従って行った。標定の結果, 0.05N 及び 0.1N 水酸化ナトリウム標準溶液 1 ml はそれぞれホウ素 0.51mg 及び 1.07mg に相当した。その他の試薬はすべて特級品を使用した。

試料分解のためのフラスコ及び滴定用ビーカーは石英製品を用い, pH の測定には日立堀場製滴定用 pH メーター T3 を使用した。

### 4 分析操作

#### 4.1 ホウ化マンガン, ホウ化鉄及びホウ化銅

試料 (10~30) mg に 3N 硝酸 3 ml, 3N 硫酸 3 ml 及び 10% 過酸化水素水 0.3 ml を加え, 還流冷却器付き石英フラスコ中で加熱溶解する。得られた溶液を石英製ビーカーに移し, 0.02M CyDTA 溶液を過剰に加え, 2N 水酸化ナトリウムを滴下して pH 3 とし, 5 分間煮沸してキレート生成を完結させ, 常温まで冷却する。次

に 0.5M 炭酸水素ナトリウム溶液を滴下し pH を 6.6~6.8 に調節し, MTB 指示薬約 30mg を加え, 0.01M 亜鉛標準溶液により過剰の CyDTA を逆滴定する。滴定後, 2N 硫酸を加え pH 3 とし, 煮沸して炭酸を除去する。常温まで冷却した後, 0.1N 水酸化ナトリウム溶液により正確に pH 7.0 とし, マンニット 5g と 0.1% フェノールフタレイン溶液を 10 滴加え, 0.05N 水酸化ナトリウム溶液によりフェノールフタレインの赤変点 (pH 8.2) まで滴定する。

#### 4.2 ホウ化アルミニウム

試料 (10~30) mg を炭酸ナトリウム 1.5 g と硝酸カリウム 0.3 g と混合し, ニッケルるつぼ中で 500°C 30 分, 1000°C で 30 分加熱し融解する。放冷後, 融解物を水 50 ml に溶解し, 主として酸化ニッケルからなる不溶物を 5B 沓紙により沓別し, 0.5M 炭酸ナトリウム溶液 30 ml で洗浄する。不溶物中に未分解試料が存在する疑があるときは炭酸ナトリウム 0.5 g を加えて再融解する。沓液と洗液を合一し, 2N 硫酸を加えて pH 3 とし, 0.01M EDTA 溶液を過剰に加え 5 分間煮沸する。以後の操作は 3.2 と同様である。

### 5 定量条件の検討

#### 5.1 試料の分解

4 種の金属ホウ化物の酸による溶解性と炭酸ナトリウムとの反応性を Table 2 に示した。

Table 2 Reactivities of metal borides to reagents

Reagents	Conditions	Mn-B	Fe-B	Cu-B	Al-B
3N HCl	Just before boiling	○†	○	×	×
3N HNO <sub>3</sub>	"	○†	○	○	×
3N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	"	○†	○	×	×
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +KNO <sub>3</sub>	Fusion at 1000°C	○	○	○	○
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	"				△

○ Completely dissolved or decomposed; × Partially dissolved; △ Decomposed with violent reaction; † The solution obtained was turbid, and became clear by an addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

この結果から、マンガン、鉄及び銅のホウ化物の溶解には少量の過酸化水素を添加した硫酸と硝酸の混合溶液を用いた。ホウ化アルミニウムは酸には難溶なので、炭酸ナトリウムと硝酸カリウムの混合融剤により融解した。

### 5.2 キレート滴定による金属の定量条件

本法ではキレート滴定により金属を定量した後、アルカリ滴定によりホウ素を定量する。従って通常キレート滴定に用いられる緩衝剤や補助錯化剤はアルカリ滴定を妨害するので使用できない。このため、キレート滴定には直接滴定法を採用せず、亜鉛標準溶液による逆滴定法により金属を定量した。逆滴定は pH 6.6~6.8 で行うが、炭酸水素ナトリウムを緩衝剤として用い、滴定後試料溶液を酸性として煮沸することにより炭酸を除去した。

キレート滴定の金属指示薬として BT, ジンコン, PV, PAN, MTB 及び XO の 6 種を比較検討した。この結果、BT, ジンコン及び PAN はマンガンが存在すると退色し、又 PV はホウ酸と反応するので使用できなかった<sup>14)</sup>。XO は pH 7 以上では桃色となり、ホウ素のアルカリ滴定の際、フェノールフタレインの発色が不明りょうとなった。MTB はこのような欠点はなく、pH 6.6~6.8 でキレート滴定を行えば、変色は最も明りょうであり、又 pH 7 以上では黄色なのでアルカリ滴定の妨害とはならなかった。

### 5.3 金属キレートのアルカリ滴定曲線

キレート滴定によって金属を定量した後、ホウ素は試料溶液を pH 7.0 とし、マンニットを加え、フェノールフタレインの赤変点 (pH 8.2) までアルカリ滴定することにより定量するが、この pH の範囲 (pH 7.0~8.2) において試料溶液中の金属キレートがアルカリを消費するような反応があれば、ブランクが多くなり、終点も不明りょうとなる。このような点を検討するために、亜鉛、マンガン(II)、鉄(III)、銅(II) 及びアルミニウムのキレート溶液をそれぞれ pH 3 からアルカリ滴定し、Fig. 1~3 の中和滴定曲線を得た。マンガン(II)-EDTA と銅(II)-EDTA では Fig. 1 から明らかなように当量点における pH の上昇は急激であり、pH 7.0~8.2 の間の 0.1N 水酸化ナトリウム溶液の消費量は 10mg の金属に対して 0.05 ml であった。図示しなかったが、亜鉛-EDTA の場合も同様であった。これに反して鉄(III)-EDTA は Fig. 2 に示すように pH 6.5~8.5 の間で pH の上昇は緩慢となり、このため pH 7.0~8.2 にお

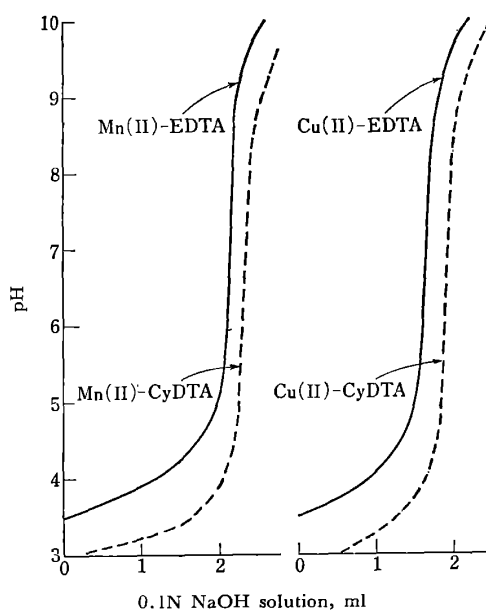


Fig. 1 Titration curves of Mn(II) and Cu(II)-chelates

Mn : 9.8 mg; Cu : 9.6 mg

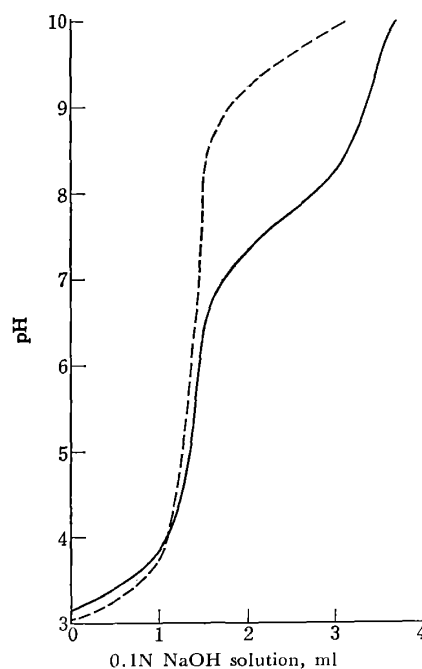


Fig. 2 Titration curves of Fe(III)-chelates

— Fe(III)-EDTA (Fe : 9.4 mg); ---- Fe(III)-CyDTA (Fe : 9.4 mg)

ける 0.1N 水酸化ナトリウム溶液の消費量は鉄 10mg に対して 1.2 ml となった。この緩衝領域では鉄(III)-EDTA が加水分解し、ヒドロキソ錯化合物となると考えられる<sup>15)</sup>。アルミニウム-EDTA では Fig. 3 に示すように緩衝領域は鉄(III)-EDTA の場合よりも低い pH

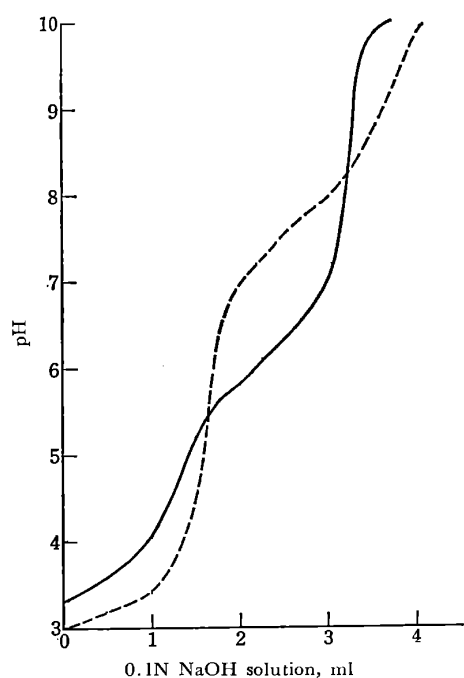


Fig. 3 Titration curves of Al-chelates

— Al-EDTA (Al: 4.9 mg); ---- Al-CyDTA (Al: 4.9 mg)

にあり, 従ってアルカリ滴定に対する影響も少なく, pH 7.0~8.2 の間の 0.1N 水酸化ナトリウム消費量はアルミニウム 4.9mg に対して 0.24 ml であった. キレート安定化定数の大きな CyDTA をキレート試薬として使用すると, マンガンと銅では Fig. 1 のように EDTA を使用したときと変わらないが, 鉄(III)-CyDTA では Fig. 2 に示したように緩衝領域は pH 9 以上にあり, このため pH 7.0~8.2 の水酸化ナトリウム消費量は鉄(III)-EDTA の場合よりも減少し, 0.07 ml となった. これに反して, アルミニウム-CyDTA では緩衝領域は pH 7~8 の間にあり, このため水酸化ナトリウム消費量は 1.1 ml に増大した. なお, マンガン(II)-EDTA は金属指示薬 MTB を退色させる作用があるが, マンガン(II)-CyDTA ではこのような作用はほとんどなかった. 以上の結果から, ホウ化マンガン, ホウ化鉄及びホウ化銅の分析にはキレート試薬として CyDTA を用い, ホウ化アルミニウムには EDTA を用いた.

## 6 結 果

### 6.1 金属とホウ素の混合標準溶液の分析

マンガン(II), 鉄(III), 銅(II) 及びアルミニウムの各標準溶液とホウ素標準溶液から実際に金属ホウ化物を分解して得られた試料溶液の組成に近い溶液を作り, 2.1 と 2.2 の操作に従って金属とホウ素を逐次定量し, その結果を Table 3 に示した.

Table 3 Analytical results on synthetic solutions

Metal present (mg)	Boron present (mg)	No. of detns.	Metal found (mg)		Boron found (mg)	
			Mean	S	Mean	S
Mn: 17.3	4.00	5	17.2	0.07	3.79	0.066
Fe: 21.6	5.00	5	21.5	0.11	4.99	0.044
Cu: 4.60	20.0	5	4.61	0.073	20.1	0.19
Al: 4.86	20.0	6	4.81	0.039	20.0	0.13

S: Standard deviation

この結果から金属とホウ素の回収率は 100% に近く, 再現性も良好であることが分かった.

### 6.2 本法及び他の方法による金属ホウ化物の分析結果の比較

分析の標準となる金属ホウ化物の入手は現在不可能なので, 本法の正確度を測定することは困難である. 従って, ここでは 4 種の金属ホウ化物を本法と他の方法により分析し, その結果を比較検討した. このために各金属ホウ化物試料を分解した後, (1) 本法による金属とホウ素の逐次定量, (2) Table 4 に示した通常行われている方法による金属の定量, (3) 電解法又はイオン交換法により金属を分離した後, アルカリ滴定によるホウ素の定量を行った. これらの結果を Table 4 に示した.

Table 4 Comparison of results obtained by the present and other methods

Sample	Method	Metal (%)	Boron (%)	B/Metal
Mn-boride	Present method	81.4	16.2	1.01
	Permanganate method <sup>16)</sup>	81.1		
	Mn separation by ion exchange method <sup>4)</sup>		16.4	
Fe-boride	Present method	77.7	21.9	1.45
	Permanganate method <sup>16)</sup>	78.0		
	Fe separation by mercury cathod electrolysis <sup>5)</sup>		21.9	
Cu boride	Present method	21.6	77.9	21.2
	Electrogravimetry <sup>16)</sup>	21.4		
	Cu separation by ion exchange method <sup>5)</sup>		77.7	
Al-boride	Present method	16.4	81.0	12.3
	Gravimetry as 8-hydroxyquinolate <sup>16)</sup>	16.2		
	Al separation by ion exchange method <sup>4)</sup>		80.7	

Table 4 から明らかなように, 本法による金属ホウ化物中の金属とホウ素の逐次定量的結果はそれぞれ個別的に定量した結果とよく一致した. 本法の特徴は迅速性にあり, 試料分解後約 40 分で金属とホウ素の定量が可能であり, これに対して, 個別的な方法では 2 成分の定量

に (4~6) 時間を要した。又、試料の使用量も個別的な方法に比べ半分ですむという利点がある。

(1974年11月, 本会第23年会において発表)

### 文 献

- 1) 高橋保夫: 本誌, **13**, 193 (1964).
- 2) H. Blumenthal: *Anal. Chem.*, **23**, 992 (1951).
- 3) J. G. van Raaphorst, W. A. Ligerak: *Z. Anal. Chem.*, **267**, 26 (1973).
- 4) J. R. Martin, J. R. Hayes: *Anal. Chem.*, **24**, 182 (1952).
- 5) J. C. Neace: *Chemist-Analyst*, **49**, 71 (1960).
- 6) W. R. Wiederkehr, G. W. Goward: *Anal. Chem.*, **31**, 2102 (1959).
- 7) L. Morgan: *Analyst*, **89**, 621 (1964).
- 8) G. J. McKinley: *Anal. Chem.*, **37**, 947 (1965).
- 9) L. N. Kugaj, T. N. Nazarcuk: *Zh. Anal. Khim.*, **16**, 205 (1961). (AA, **8**, 4966).
- 10) J. W. Tereshko: *Anal. Chem.*, **35**, 157 (1963).
- 11) I. Higashi, Y. Takahashi, T. Atoda: *J. Less-Common Metals*, **37**, 199 (1974).
- 12) I. Higashi, Y. Takahashi, T. Atoda: *International Conference on Crystal Growth, Collected Papers*, p. 673 (1974).
- 13) 上野景平: “キレート滴定法”, p. 191 (1960), (南江堂).
- 14) K. Hiuro: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **34**, 1743 (1961).
- 15) von G. Schwartzbach, J. Heller: *Helv. Chim. Acta*, **34**, 576 (1951).
- 16) W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell, H. A. Bright, J. I. Hoffman: “*Applied Inorganic Analysis*”, 2nd Ed., p. 443, 390, 247, 507 (1953), (John Wiley & Sons, Inc.).

☆

**Successive determinations of metals and boron in metal borides by chelatometric and alkalimetric titrations.** Yasuo TAKAHASHI, Iwami HIGASHI and Tetzuzo ATODA (The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-shi, Saitama)

Based on the investigation of chemical reactivities of metal borides and of the metal chelate effects on the alkalimetric titration of boron, a method of successive determinations of metals and boron of Mn-, Fe-, Cu- and Al-borides has been developed. The

procedure is as follows:

(1) Mn-, Fe- and Cu-borides: Dissolve 10 to 30 mg of a sample in a mixture of 3 ml of 3N HNO<sub>3</sub>, 3 ml of 3N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.3 ml of 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by heating in a quartz flask equipped with a reflux condenser. Cool the solution obtained, add 0.02M CyDTA solution in excess and neutralize to pH 3 with 2N NaOH solution. Boil the solution for several minutes to ensure the formation of the metal chelate. After cooling, adjust the pH exactly to 6.7 with 0.5M NaHCO<sub>3</sub> solution, and then determine the metal concentration by back-titrating the excess CyDTA with 0.01M ZnSO<sub>4</sub> solution using MTB as an indicator. After the titration is over, make the solution to pH 3 with 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and boil for several minutes to expel CO<sub>2</sub>. Cool the solution, adjust the pH exactly to 7.0 with 0.1N CO<sub>2</sub>-free NaOH solution and add 5g of mannite and ten drops of 0.1% phenolphthalein solution. Finally, titrate the mannite-boric acid complex with 0.05N NaOH solution until the pink tinge is observed (pH 8.2).

(2) Al-boride: Fuse 10 to 30 mg of a sample with a mixture of 1.5 g of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and 0.3 g of KNO<sub>3</sub> in a nickel crucible. Digest the melt with water and filter off the residue (nickel oxide). Add 0.01 M EDTA solution in excess to the filtrate and make it to pH 3 with 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Determine Al and boron by the same method as described in (1).

Analytical results obtained by the present method agree well with those by other methods. The present method takes only 40 minutes, whereas several hours are required to determine metal and boron by other methods.

(Received Oct. 7, 1975)

### Keywords

Alkalimetry  
Aluminum boride  
Boron determination  
Chelatometry  
Copper boride  
Iron boride  
Manganese boride