



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

問題 3 ホウ素源としてのコールマン石（灰硼鉱）

ホウ素は、元素戦略的また工業的な観点から、世の中で重要な元素のひとつである。ホウ素は単体で使用されるわけではなく、ホウ素を含む化合物として、食品を除くほとんど全ての製造分野において、広く応用されている。ホウ素は酸素と結びつきやすく、それゆえ自然界では主に酸化物（ホウ酸塩）として存在する。ホウ酸塩鉱物は、世界でも限られた場所に存在する。ホウ素鉱物が最も多く埋蔵されているのはトルコ西部である。ホウ酸塩鉱物のうち最も重要なのは、 $2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の化学組成をもつコールマン石（灰硼鉱）である。ホウ酸(H_3BO_3)はトルコやヨーロッパにおいて、主にコールマン石と硫酸の反応によって生産されている。

この反応は 80°C 以上の温度で行われる。反応溶液中で結晶化した硫酸カルシウム二水和物(石こう, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を、高温溶液から熱濾過により分離する。続いて室温まで冷却する過程で、濾液からホウ酸が結晶化する。この結晶化は溶液中の不純物の影響を強く受けるため、高純度のホウ酸を効率良く製造するには、反応溶液から石こう結晶を濾別する作業は重要なプロセスである。コールマン石と硫酸の反応は次の二段階で進行する；最初のステップでは、コールマン石が硫酸中に溶解しカルシウム(II)イオンとホウ酸が生成する。次のステップでは、 Ca^{2+} と SO_4^{2-} イオンから生成した硫酸カルシウムが石こう結晶として沈殿する。

184.6 g のコールマン石 (37.71wt% の B_2O_3 と 20.79wt% の CaO を含有) を 80°C で硫酸水溶液に溶解させると、最初に 1.554 M のホウ酸が得られる。溶液の体積が一定となるように反応は閉鎖系で行う。この溶液中のカルシウムイオンの飽和濃度は 80°C で $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}} = 0.0310 \text{ M}$ である。

- コールマン石を硫酸に溶解させる反応を化学量論式で書け。
- 結晶化により生成する石こうの量を計算せよ。
- 溶液中に残存するカルシウムイオンの質量を計算せよ。
- この実験で得られるホウ酸の理論収量を計算せよ。



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

- e) 石こう結晶の熱処理後、溶液を室温まで冷却するとホウ酸の結晶が得られる。得られるホウ酸はまだ不純物として硫酸イオンを含んでいる。硫黄による汚染は、ホウ酸をボロシリケートガラスの製造など工業的に利用するには望ましくない。ホウ酸を水中で再結晶することにより、生成物中に混入した硫酸塩の不純物を取り除くことができるか、答えよ。