マンガン(III) イオンを用いるニオブの外部発生クーロン滴定

鈴木 繁 喬*

外部発生法によるクーロン滴定を拡張する目的で、標準酸化還元電位の高いマンガン(III) イオンを滴定試薬とする外部発生クーロン滴定法について実験した。電解液の組成、電解条件などに検討を加えニオブの定量を行なった。外部発生セルに硫酸酸性の硫酸マンガン溶液を一定流速で流しながら定電流電解を行ない、発生したマンガン(III) イオンで、亜鉛アマルガムであらかじめ還元したニオブ(III) を滴定した。電位差測定法で終点を求め良好な結果でニオブを定量できた。この結果マンガン(III) イオンが外部発生法の新しい滴定試薬として用いることができるのを確かめた。

1 緒 言

クーロン滴定法は滴定試薬を電解によって発生させる方式からながめて、これを二つに分けることができる。一つは被滴定物質を含んだ滴定溶液中で滴定試薬を電解発生させる方式であって内部発生法と呼ばれている。他方は滴定溶液外に外部発生セルを設け、このなかで電解発生させた滴定試薬を滴定溶液に加える外部発生法である。外部発生法では滴定試薬の添加法は通常の滴定操作とほとんど同じであり、ただ電解によって滴定試薬を発生させる点だけが異なっている。

内部発生法によるクーロン滴定法は滴定反応を行なわせても滴定溶液の量が増加しない利点があるが、発生電極で副反応を起すような物質が滴定溶液中に共存するときには用いることができない¹⁾。外部発生法は内部発生法のこの欠点をおぎないクーロン滴定法の適用範囲を拡張する目的で考案された方法²⁾である。

外部発生法に従来用いられた滴定試薬としては、水素イオン³⁾、水酸イオン⁴⁾のほか酸化剤として塩素⁵⁾、臭素⁶⁾、ヨウ素⁷⁾、還元剤として Ti^{3+} が主なものである。著者は外部発生クーロン滴定法を拡張する目的で、酸化剤として塩素よりも標準酸化還元電位の高い Mn^{3+} ^{8,9)} を用いる外部発生法について検討を加えた。被滴定物質としてニオブを選び、ニオブを亜鉛アマルガムで還元したのち定電流電解によって発生させた Mn^{3+} で滴定し、終点までの時間を測定して電解電気量を求め、ニオブの定量を試みた。実験条件に検討を加え、ニオブが良好な結果で定量できることを知り、 Mn^{3+} が外部発生クーロン滴定法の滴定試薬として用いられることを確かめた。なお鉄鋼中のニオブをこの方法を用いて定量した。

2 試薬および実験装置

2.1 試 薬

電解液：硫酸酸性の硫酸マンガンとして 0.4M、硫酸として 6N になるように調製した。この溶液は窒素を通じて溶存酸素を除去したのち電解液タメのなかに入れた。

ニオブ溶液：五酸化ニオブ約 0.34g をとり、ピロ硫酸カリウム約 5g を加え白金ルツボ中で約 700°C で 5 分間加熱して融解させた。冷却後融塊を 6N 硫酸中に溶解し、6N 硫酸で 250ml に希釈して約 N/50 溶液を調製した。この溶液の濃度は重量法¹⁰⁾で求めた。

タンタル溶液：金属タンタル 0.250g をとり、白金ルツボ中に入れ硝酸 (1+1) およびフッ化水素酸を加えて長時間弱く加熱して溶解した。溶解後硫酸 2ml を加え強熱し硫酸白煙を発生させたのち 6N 硫酸で 250ml に希釈した。

用いた試薬はすべて特級品である。

2.2 実験装置

実験装置の概略を Fig. 1 に示した。

2.2.1 発生系回路 発生極を陽極、発生対極を陰極に接続した。電解電流の断続は S によって行ない、 R_2 をあらかじめ発生電極間の抵抗に等しくなるように調節しておくことによって電解電流の調節を容易にした。電解電流値は標準抵抗 R_1 の両端の電圧を電位差計で測定して正確に求めた。時間の測定は 1/10 秒積算型ストップウォッチ (Elsevier 製) を用いて行ない、時計は S (押しボタンスイッチ) と連動するようにした。

定電流電源は交流を電源とし、その回路を Fig. 2 に示した。この電源は 240V までの直流電圧を得ることができ、入力電圧の変動に対して出力電圧の変動は 0.01% 程度である。

* 東京都立大学工学部：東京都世田谷区深沢町

2.2.2 指示系回路および滴定容器 終点を電位差測定法で求めるため、指示電極には 5mm×5mm の白金板、参照電極には 1N 硫酸第一水銀電極を用いた。電位差測定には真空管電圧計を用いた。

滴定容器は 100 ml ビーカーと同じ大きさで、指示電極、参照電極、窒素導入管、試料導入口（窒素排出口をかねる）および外部発生セルを付けたゴムセンで密セン

Fig. 1 Block Diagram

A : Voltage stabilizer	B : Constant current source
C : Syringe	D : Electrolyte reservoir
E : Potentiometer	F : External generating cell
G : Vacuum-tube voltmeter	R ₁ : Standard resistor (10Ω)
S : Push-button switch	R ₂ : 3kΩ

Fig. 2 Constant current source

V ₁ : KX-80	C ₁ , C ₂ : 10μF	R ₄ : 10MΩ	R ₁₀ : 50kΩ
V ₂ : 6Y6G	C ₃ : 20μF	R ₅ : 2.2MΩ	R ₁₁ : 220kΩ
V ₃ , V ₄ : 12AX7	C ₄ , C ₅ : 0.1μF	R ₆ : 40MΩ	R ₁₂ : 100kΩ
V ₅ : 5651	C ₆ : 0.5μF	R ₇ : 1MΩ	R ₁₃ : 3kΩ
V ₆ : 6L6	R ₁ : 2.2kΩ	R ₈ : 68kΩ	R ₁₄ : 100Ω
CH : 100mA, 30H	R ₂ , R ₃ : 1MΩ	R ₉ : 100kΩ	

した。滴定溶液のかきまぜは磁気カキマゼ機を用いて行なった。

2.2.3 外部発生セル 外部発生セルの形状を Fig. 3 に示した。発生極は 16mm×18mm の白金板を内径約 5mm の円筒状にしたものを用いた。発生対極室は内径 10mm のガラスろ過器 (G4) で、その底部にガラスの細粉をおき液の透過速度を遅くし、6N 硫酸を入れた。電解液タメは 2 l のビンを用い、空気と接触を断つ目的で窒素を満たした大型注射筒を直立させてこれに接続した。電解液の流速は電解液タメの高さおよびコックを調節して行なった。

3 実験操作

3.1 ニオブの滴定

後述の実験条件の検討から Mn^{3+} によるニオブの滴定をつぎのような操作で行なった。

ニオブ溶液の一定量をアマルガム還元器中にとり、6N 硫酸を適当量加え、亜鉛アマルガム 10 ml を加えて窒素気中で激しくふりまぜてニオブを還元⁷⁾した。なお、アマルガム受器中にも窒素を通じ溶存酸素を除去した 6N 硫酸を入れた。

ニオブ溶液は還元が進むにつれて青色、緑黒色、緑色、茶色の順に変色し、薄い茶色になったとき還元が終了したものとした。ニオブが 1 mg 以下のときは還元に約 15 分、2 mg 程度のときは 20~25 分を要した。還元後アマルガムを除き、5% 硫酸第二鉄溶液 2 ml を加えよく

Fig. 3 External generating cell

Dimensions : mm

ふりまぜたのち、あらかじめ窒素で空気を置換しておいた滴定容器の中に入れた。還元器の内部を溶存酸素を除いた 6N 硫酸で 2, 3 回手早く洗浄し、洗浄液も滴定容器の中に入れた。

電解液を 0.05~0.1 ml/sec の流速で流下しはじめ、10 mA 程度 (電流密度約 3.5 mA/cm²) の定電流で電解を開始し、Mn³⁺ を発生させ Nb³⁺ を滴定した。滴定中は電流値を測定するための電位差計の検流計を監視し、必要があれば電解電流を調節した。指示電極の電位が上昇するのが認められたならば電解電流を断ち、電解時間と電位差を記録した。ついで一定時間 (2~3 秒) ずつ電解を行ない時間および電位差を記録した。電解時間および電位差の測定値から通常の電位差滴定法と同様にして終点を求めた。

別にブランク試験を同じ操作で行なって終点の補正時間を求めた。

終点までに要した時間から補正時間を差し引いて、滴定に要した時間を求め次式によってニオブを定量した。

$$\text{ニオブ (mg)} = 0.480 \times 10^{-3} \times I \times T$$

I : 電流値 (mA) T : 時間 (秒)

3.2 鉄鋼中のニオブの定量

ニオブ (タンタルを含む) の分離は JIS 法⁶⁾ にしたが

って行なった。すなわち試料 1 g を正確にはかりとり、塩酸 20 ml, 硝酸 10 ml を加えて加熱し溶解した。これに過塩素酸 15 ml を加えひきつき加熱し十分に白煙を発生させたのち放冷した。冷却したのち塩酸 15 ml を加え、水で 200 ml にうすめ、10% 亜硫酸ナトリウム溶液 100 ml およびタンニン 1 g を加えてよくかきまぜ、加熱煮沸してニオブを沈殿させた。沈殿をろ過し、希塩酸で洗浄したのち白金ルツボ中で灰化した。冷却後これに硫酸 (1+1) 3 ml, フッ化水素酸 5 ml を加えて加熱して沈殿を溶解し、硫酸白煙が発生するまで加熱を続けた。これを塩酸 15 ml を加えた 200 ml の水中に洗い移し、上記と同様にしてニオブを再沈殿させた。沈殿は灰化したのち、再び硫酸およびフッ化水素酸を用いて溶解し、加熱してフッ化水素酸を除いたのち 6N 硫酸で 50 ml メスフラスコ中に洗い移した。標線まで 6N 硫酸で希釈してニオブの試料溶液とした。

この試料溶液の一定量を取り、3.1 の操作にしたがってニオブの定量を行なった。

4 検討および実験結果

4.1 電解条件

電解液の組成、流速をかえて、電解電流密度と発生極の電位との関係を調べた。硫酸濃度および硫酸マンガ

Fig. 4 Anodic current density-anode potential curve

Curve	MnSO ₄	H ₂ SO ₄	Flow rate
a	0.4M	6N	0. ml/sec
b	0.4M	6N	0.05 ml/sec
c	0.2M	6N	"
d	0.4M	4.5N	"
e	0.2M	4.5N	"

の濃度をかえた電解液を調製した。この電解液を一定の流速で流しながら電解電流の大きさを変え、そのつど硫酸第一水銀電極を基準として発生極の電位を測定した。その結果を Fig. 4 に示した。この結果から硫酸および硫酸マンガン濃度を増すほど、また流速を速くするほど大きな電流密度で Mn^{3+} を発生させることができるのが認められた。

しかしながら、流速を速くするとそれだけ滴定液量が増し好ましくないので電解液の流速は $0.05 \sim 0.1 \text{ ml/sec}$ とした。また電解液は硫酸マンガンとして $0.4M$ 、硫酸として $6N$ になるように調製した。電解液の組成および流速を上記のようにきめ、電流密度 5 mA/cm^2 以下の電流で電解することとした。

4.2 ニオブの定量

ニオブ溶液を一定量とり、亜鉛アマルガムで還元したのち鉄 (III) 溶液を加えないで、ただちに Mn^{3+} でクーロン滴定を行なってニオブを定量した結果を Table I に示した。

Table I Coulometric titrations of niobium

Niobium		Error	
Taken(mg)	Found(mg)	mg	%
0.459	0.449	-0.010	-2.2
	0.437	-0.022	-4.8
	0.432	-0.027	-5.9
	Average 0.439		
1.84	1.76	-0.08	-4.4
	1.80	-0.04	-2.2
	1.82	-0.02	-1.1
	Average 1.79		

Table I によれば数%の負の誤差が認められる。これは Nb^{3+} が空気酸化されやすいので、還元器から滴定容器に移す際および洗浄するときに酸化されたために起った誤差と考えられる。

そこで3.1に述べた操作にしたがって還元が終了したのち鉄(III)溶液を加えて、 Nb^{3+} を Fe^{2+} におきかえて滴定を行なった。その結果 Table II に示したように良好な結果でニオブを定量することができ、 Mn^{3+} は外部発生クーロン滴定法において滴定試薬として用いられることを確かめた。

ニオブはタンタルと共存することが多いので、ニオブ溶液にタンタル溶液を加えて試料とし、タンタルと共存するニオブの定量を行なった結果を Table III に示した。

Table II Coulometric titrations of niobium

Niobium		Error	
Taken(mg)	Found(mg)	mg	%
0.275	0.273	-0.002	-0.73
	0.276	+0.001	+0.36
	0.270	-0.005	-1.82
	Average 0.273		
0.459	0.453	-0.006	-1.31
	0.460	+0.001	+0.22
	0.457	-0.002	-0.44
	Average 0.457		
0.918	0.916	-0.002	-0.22
	0.910	-0.008	-0.87
	0.913	-0.005	-0.54
	Average 0.913		
1.84	1.83	-0.01	-0.54
	1.84	0	0
	1.86	+0.02	+1.09
	Average 1.84		

Table III Coulometric titrations of niobium in the presence of tantalum

Tantalum (mg)	Niobium		Error	
	Taken(mg)	Found(mg)	mg	%
1	0.459	0.455	-0.004	-0.9
		0.456	-0.003	-0.7
5	0.459	0.464	+0.005	+1.1
		0.460	+0.001	+0.2
20	0.459	0.465	+0.006	+1.3
		0.455	-0.004	-0.9

タンタルは亜鉛アマルガムで還元されないが、タンタルの量が増すにつれて滴定値のバラツキが増大する傾向がみられた。またタンタルとの量が増すにつれてニオブの還元に長時間を要するようになる。たとえば、タンタルが 20 mg 共存するときは約 0.5 mg のニオブの還元に約 30 分を要した。

4.3 鋼中のニオブの定量

18-8 ニッケルクロム鋼中のニオブの定量を 3.2 の操作にしたがって行なった。得られた結果を Table IV に示した。吸光光度法⁶⁾で定量した値とよく一致するのが認められた。

Table IV Determination of niobium in stainless steel

Sample	Spectrophotometric method (%)	Coulometric titration (%)
18-8 Ni-Cr Steel	0.94	0.931
		0.922
		0.919
		0.925
		Average 0.924

クーロン滴定法では吸光光度法などにおけるような検量線は必要がなく、滴定に要した電気量から溶液中の絶対量を簡単に求めることができる。1回の滴定に要した時間は10~15分であって、微量成分の定量を正確かつ精度よく行なうことができた。

この実験を行なうにあたり、いろいろと御指導下さいました横浜国立大学河村教授に厚く感謝致します。

(1958年10月、本会第7年会にて一部講演)

文 献

- 1) D. D. DeFord, C. J. Johns, J. N. Pitts : *Anal. Chem.*, **23**, 938, 941 (1951).
- 2) J. N. Pitts, D. D. DeFord, T. W. Martin, E. A. Schmall : *ibid.*, **26**, 628 (1954).
- 3) J. S. Parsons, W. Seaman : *ibid.*, **27**, 210 (1955).
- 4) F. Kawamura, S. Suzuki : *Bull. Fac. Eng. Yokoyama Natl. Univ.*, **6**, 95 (1957).
- 5) R. G. Selim, J. J. Lingane : *Anal. Chim. Acta*, **21**, 536 (1959).
- 6) JIS G 1231 (1958).
- 7) 荻原久人 : 日化, **69**, 129 (1948).

- 8) 岡 好良, 宮本正俊 : 同上, **69**, 133 (1948).

☆

Coulometric titration of niobium with externally generated manganese(III) ion. Shigetaka SUZUKI (Faculty of Technology, the Tokyo Metropolitan University)

This investigation was undertaken to develop coulometric titration with externally generated reagents. Determination of niobium with externally generated manganese (III) ion was studied.

The electrolyte composed of 0.4*N* manganese sulfate and 6*N* sulfuric acid, was introduced into an externally generating cell, manganese(III) ion being generated with constant current electrolysis. Niobium which had been reduced with zinc amalgam was titrated, using potentiometric end point detection. The maximum anodic current density was 5 mA/cm. Micro quantities of niobium from about 0.3 mg to 2 mg were determined with an average error of about 1%.

The method was applied to the determination of niobium in stainless steel.

(Received Mar. 2, 1961)

アセチルアセトン塩抽出法による鉄鋼中 ベリリウムの吸光光度定量法*

前川 静弥, 米山 善夫**

試料を王水または過塩素酸で分解したのち、クエン酸と EDTA でマスクし、ベリリウムのみをアセチルアセトン錯塩として抽出し、その吸光度を測定した。妨害元素は多量のクロムと少量のアルミニウムであるが、前者は塩化クロミルとして揮散させればよく、後者も鉄鋼中に含有する程度では影響がない。妨害元素のマスクングおよび遊離アセチルアセトンの除去を詳細に検討した。本法は感度が高く、かつ他元素の予備分離が不要なので、高合金鋼中の微量ベリリウム定量法として、とくに有利である。

1 緒 言

金属材料にベリリウムを添加して、機械的強度を向上させる試みは古くから行なわれており、鉄鋼においては不銹鋼に適用され、いわゆる析出硬化型不銹鋼として知られている。鉄鋼中のベリリウム分析は Hill¹⁾ のエリオクロムシアニン R 法をはじめとし、アルミノン法²⁾、キナリザリン法³⁾ などが報告されている。これら一連のレーキ生成による吸光光度法は、pH その他の発色条件に

きびしい制約があるため、ばらつきを生じやすく、微量分析としては適当でない。Adam⁴⁾ はエチレンジアミン四酢酸の共存下において、アセチルアセトンがベリリウムおよびウラニウムの特異的な抽出剤になりうることを明らかにし、クロロホルムで抽出したベリリウムアセトン錯塩の 295 mμ の吸収を測定して光度定量した。この錯塩の抽出 pH について Steinbach⁵⁾ の研究がある。重松、田伏⁶⁾ はこの光度定量法をアルミニウム合金中のベリリウム定量に応用したが、アルミニウム自体の妨害が大きいため、くりかえし抽出をしなければならなかった。著者らは鉄鋼中の 0.05% 以下の微量ベリリ

* 鉄鋼中微量元素定量法の研究 (第 6 報)

** 日本製鋼所室蘭製作所 : 室蘭市茶津町