オキシンの容量法によるフェロニオブ中のニオブ定量法*

梶山 緑郎, 渡辺 正雄, 山口 勝正**

ニオブは pH4.5 の酒石酸アンモニウム溶液からオキシンのにより定量的に沈殿し、タンタルと分離することができる。試料をピロ硫酸カリウムで融解し、加水分解法によりニオブ、タンタルを水酸化物として予備分離する。沈殿は水酸化カリウム溶液と過酸化水素水とに溶解し、煮沸して過酸化水素を分解後、酒石酸アンモニウムを加え、一定量に希釈する。適量 (ニオブ 20~30 mg) を分取し、EDTA、酒石酸アンモニウムを加え、溶液の pH を 4.5 に調整し、オキシンを加えてニオブを沈殿させる。沈殿は塩酸に溶解し、常法により臭素滴定してニオブを定量するが、沈殿の組成は $\text{NbO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{ON})_3$ と推定され、臭素酸カリウム溶液 (0.1 N) 1 ml は 0.7742 mg のニオブに相当する。普通共存する不純物、すなわち、7.5% 以下のアルミニウム、マンガ、スズ 5% 以下のチタン、タングステンは、いずれも妨害とはならない。

1 緒 言

フェロニオブ中のニオブ定量法としては重量法、容量法などが考えられるが、まだ確実な方法は定まらず良法を見いだしたい¹⁾²⁾。たとえば重量法である JIS 原案法³⁾では、加水分解による沈殿法によりニオブ、タンタルおよび付随してくる一部のチタンを含量として求め、この含量中のタンタル、チタンを別法により定量し、これを差し引いてニオブとする方法が行なわれ、操作が非常に複雑で長時間を要する。また、最も一般的な容量法と考えられる酸化還元滴定法、すなわち、亜鉛アマルガムなどによりニオブ(V)をニオブ(III)に還元し、過マンガン酸カリウムなどにより滴定する方法^{3)~5)}にしても、ニオブ(V)の場合にはニオブの還元のみずかしさ、ニオブ塩の不安定さのため問題が多いとされている⁶⁾⁷⁾。そこで著者らは、ニオブが酒石酸溶液からオキシンの塩として沈殿し、タンタルと分離しうることに着目し⁸⁾、ニオブオキシンの塩を塩酸に溶解して臭素酸カリウムにより滴定する方法⁹⁾とあわせて、フェロニオブ中のニオブ定量に用いることを考えた。

定量条件を検討して分析方法を確立し、数種の試料につき定量を行なった結果は、操作も迅速簡単でありじゅうぶん満足しうるものであった。

2 試薬および装置

ニオブ溶液 (1 mg Nb/ml) : 横沢化学製特級五酸化

* 製鋼原材料分析法の研究(第6報)。第5報は梶山緑郎, 山口勝正: 本誌, **16**, 908 (1967)

** 日本冶金工業株式会社川崎製造所: 神奈川県川崎市大師河原

ニオブをピロ硫酸カリウムを用いて融解後、いったん、水酸化物として沈殿させ、これを温水酸化カリウム溶液に溶解する¹⁰⁾。本溶液の正確なニオブ量はタンニン重量法などにより定める。

タンタル溶液 (0.5 mg Ta/ml) : 横沢化学製特級五酸化タンタルを用い、ニオブ溶液と同様にして調製する。

オキシンの溶液 (2%) : オキシンの 10 g を酢酸 30 ml に加温して溶解し、水で 500 ml に希釈してかっ色びんに保存する。不溶解残留物があれば濾過する。

インジゴカルミン溶液 (0.25%) : インジゴカルミンの粉末 0.25 g を熱水 100 ml に溶解する。冷却後もし不溶解残留物があれば濾過する。

N/10 臭素酸カリウム標準溶液 : 臭素酸カリウム 2.8 g と臭化カリウム 10 g とを水に溶解し 1 l に希釈する。この溶液の標定は常法¹¹⁾により N/10 チオ硫酸ナトリウム標準溶液により滴定する。

N/10 チオ硫酸ナトリウム標準溶液 : チオ硫酸ナトリウム 25 g と無水炭酸ナトリウム約 0.2 g とを炭酸を含まない水 1 l に溶解し、イソamilアルコール 10 ml を加えてよく振り混ぜ、2日間放置してから使用する。この溶液の標定は常法¹¹⁾により標準試薬の銅をでん粉を指示薬としてヨウ素滴定する。

pH 調整液 : 酒石酸アンモニウム 40 g, 酢酸ナトリウム 40 g を水に溶解し、酢酸 (1+1) 40 ml を加え、水で希釈して 1 l とする。本溶液 50 ml を試料溶液に加え、さらにオキシンの溶液を加えたとき溶液の pH は約 4.5 になる。

pH メーター : ベックマン社製 H-2 型。

3 実 験

3.1 ニオブ (タンタル) オキシンの塩の生成と溶液の pH

ニオブ (タンタル) 溶液の一定量 (約 25mg) を酒石酸アンモニウム 3 g を溶かした水約 50 ml 中に注加す

る. 酢酸 (1+4) 5 ml, EDTA 溶液 (5%) 5 ml およびオキシシ溶液 15 ml を加え, 液量を約 100 ml とし, pH メーターを用い, アンモニア水 (1+1) を加えて溶液の pH を 3~9 の範囲に調整し, ニオブ (タンタル) オキシシ塩を生成させる. 50~60°C に約 30 分間加温して沈殿を熟成し濾紙 (No. 5) を用いて濾過する. 沈殿は同じ pH に調整した酒石酸アンモニウム溶液 (1%) でじゅうぶんに洗浄し, さらに水で数回洗浄する.

塩酸 (1+2) 40 ml を濾紙上から注いで沈殿を溶解し熱水で洗浄する. 冷後 $N/10$ 臭素酸カリウム標準溶液を滴加し, 終点近くになってからインジゴカルミン溶液 3~4 滴を加え, さらに青色が消えるまで滴加し, なお過剰に 1~2 ml を加える. これにヨウ化カリウム溶液 (10%) 10 ml を加え, 遊離したヨウ素を $N/10$ チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し, ヨウ素の残色が薄くなったときでん粉溶液 (0.1%) 5 ml を加え, ヨウ素でん粉の青色が消失するまで滴定する.

この結果は Fig. 1 に示すように, ニオブは pH 4 以上でオキシシ塩を生成して完全に沈殿するが, タンタルは pH 5.5 まではオキシシ塩を生ぜず, 6 以上になると組成の一定しない, したがって沈殿率不定の不完全な沈殿を生じた. これは沈殿を強熱灰化し五酸化物として求めた結果とも一致した.

3.2 ニオブオキシシ塩の組成

ニオブオキシシ塩の組成については, $NbO(C_9H_6ON)_3$

Fig. 1 Precipitation of niobium and tantalum oxinate at various pH

① Nb, ② Ta

$ON)_3$ ¹²⁾ $Nb_2O_5 \cdot 5.5(C_9H_7ON)4H_2O$ ⁹⁾, $Nb_2O_5(C_9H_6ON)_6$ ¹³⁾などが示されている. 著者らも臭素酸カリウムのニオブ当量を求める必要上, 沈殿をガラスフィルターを用いて濾過し 120°C で 1 時間乾燥してひょう量し, そのニオブ量とオキシシ量とから組成を検討した. その結果は Table I に示すように, ニオブとオキシシのモル比は 1:3 となり, 組成は $NbO(C_9H_6ON)_3$ であることが確認され, したがって, $N/10$ 臭素酸カリウム標準溶液 1 ml はニオブ 0.7742 mg に相当する.

Table I Composition of niobium-oxinate

No.	Nb taken (mg)	Nb-oxinate found (mg)	In Nb-oxinate		$C_9H_6ON : NbO$ (molar ratio)
			NbO (mg)	C_9H_6ON (mg)	
1	22.3	130.5	26.1	104.4	3.02
2	"	128.4	"	102.3	2.96
3	"	129.9	"	103.8	3.01
4	"	130.8	"	104.7	3.03
5	"	130.7	"	104.6	3.03
6	"	130.1	"	104.0	3.01
average					3.01

3.3 ニオブ, タンタルの分離

市販されているフェロニオブは一般にニオブ量の 10% 程度のタンタルを共存している. Beleker ら⁸⁾は pH 6.0 においてオキシシ塩によるニオブ, タンタルの分離がなされるとしているが, 著者らの実験では前記のように Fig. 1 の結果が得られ, pH 4~5.5 の範囲においてニオブを沈殿させることによりタンタルと分離しうることが予想される. そこで, ニオブ溶液の一定量にタンタル溶液の種々量を加え, 3.1 の操作に準じて処理し pH 4.5 においてニオブを沈殿させタンタルとの分離について検

Fig. 2 Separation of niobium from tantalum
pH: 4.5

討した。その結果は Fig. 2 に示すようにニオブ 20mg に対してタンタル 20 mg までの共存は影響なくニオブを沈殿させた。

3.4 共存元素の影響

フェロニオブ中に存在するおもな金属元素としてはニオブ、タンタル、鉄のほかに、それぞれ数%のケイ素、マンガン、アルミニウム、スズ、1% 以下のチタン、タングステンを含む。これらの不純物については、あらかじめ加水分解法によりニオブ、タンタルを予備分離することにより、その大部分を除去することができるが、スズ、チタン、タングステンなどは、これを完全に除くことはむずかしい。よって前記の諸元素を添加し、その挙動について検討した。

その結果は Table II に示すように

(1) スズ、マンガン、タングステンはオキシニにより沈殿を生ぜずなんらの影響もない。

(2) 鉄、アルミニウムはオキシニと沈殿を生じ、添加量にしたがって高値となるが、EDTA の共存により

Table II Effect of coexisting elements

Nb taken (mg)	Elements (mg)	Added as	Nb found(mg)	
			None	EDTA added
26.3	Al 3	Al ₂ (SO ₄) ₃	34.9	26.5
"	Fe 3	Fe ₂ (SO ₄) ₃	30.5	26.0
"	Mn 3	MnSO ₄	25.9	26.0
"	Sn 3	SnCl ₄	26.3	26.1
"	Ti 2	Ti(SO ₄) ₂	25.9	26.2
"	W 2	Na ₂ WO ₄	26.0	26.0

Fig. 3 Precipitation of titanium oxinate at various pH

① Ti, ② Nb

その影響を除きうる。EDEA の添加量は 5% 溶液 50 ml までニオブの定量に影響しない。

(3) チタンはオキシニによりとう赤色の沈殿を生じ、EDTA を添加してもいんぺいできない。

しかし、チタン-オキシニ塩の生成は Fig. 3 に示すように pH 4 から始まり 5.5 以上で沈殿率 100% となるが、本法においてニオブを沈殿させる pH 4.5 ではチタンはわずかに沈殿を生じて溶液がこん濁する程度であり、Table II のように 2 mg までの共存は無視できた。

以上の結果から加水分解による予備分離を行ない、かつ EDTA をいんぺい剤として用いることにより、共存元素の影響は実際上無視してさしつかえないことが判明した。

4 分析操作と定量結果

4.1 分析操作

試料 0.2 g を磁器をつぼにはかりとり、ピロ硫酸カリウム 5 g を加えて静かに加熱融解し¹⁴⁾、硫酸 (1+1) 5 ml、過酸化水素水 (30%) 3 ml を含む水約 250 ml 中に浸出する。塩酸 10 ml、亜硫酸ナトリウム溶液 (20%) 50 ml を加えてよくかき混ぜ、加熱して約 10 分間煮沸する。しばらく放置して沈殿が沈降したのち濾紙 (No. 5c) を用いて濾過し、熱塩酸 (2+100) で洗浄する。

沈殿は水で元のビーカーに洗い移し、濾紙上から熱水酸化カリウム溶液 (5%) 25 ml、および過酸化水素水 (1+1) 10 ml を数回に分けて注いで溶解し、熱水で洗浄する。水を加えて約 100 ml とし、数分間煮沸して過酸化水素を分解する。これに酒石酸アンモニウム 5 g を加え、メチルレッドが赤変するまで硫酸 (1+1) を滴加して中和し、冷後メスフラスコを用いて 250 ml に希釈する。

これより 50 ml を分取し、EDTA 溶液 (5%) 10 ml、pH 調整液 50 ml およびオキシニ溶液 15 ml を加え 50~60°C に約 30 分間保持してニオブ-オキシニ塩の沈殿を完成させる。以下 3.1 の操作により処理してニオブを定量する。

4.2 定量結果

4.1 の操作に従って実際の試料を分析した結果を

Table III Analytical results

Samples	Gravimetric ¹⁾ (%)	Proposed method
1	58.8	58.1, 59.2, 59.8
2	60.8	61.6, 60.2, 60.3

Table III に示す.

(昭和 41 年 10 月, 本会第 15 年会において発表)

文 献

- 1) JIS G 1319 (1965) (案).
- 2) H. Green : *Metallurgia*, **71**, 199 (1965).
- 3) F. J. Metzger, C. E. Taylor : *Z. Anal. Chem.*, **59**, 240 (1920).
- 4) 萩原久人 : 日化, **69**, 129 (1948).
- 5) V. Shwarz : *Angew. Chem.*, **46**, 552 (1933).
- 6) 岡 好良, 宮本正俊 : 日化, **69**, 133 (1948).
- 7) O. Tomiček, K. Spurný : *Chem. Listy*, **46**, 6 (1952).
- 8) G. K. Beleker, V. T. Athavale : *Analyst*, **82**, 630 (1957).
- 9) P. Süe : *Compt. Rend.*, **196**, 1022 (1933).
- 10) 学振 19 委員会編 : “鉄鋼化学分析全書” (新版), 7 巻, p. 70 (1963), (日刊工業新聞社).
- 11) 学振 19 委員会編 : 同上, 2 巻, p. 101 (1963), (日刊工業新聞社).
- 12) L. Kosta, M. Dular : *Talanta*, **8**, 265 (1961).
- 13) 学振 19 委員会編 : “鉄鋼化学分析全書” (旧版), 上巻, p. 180 (1951).
- 14) 梶山緑郎, 山口勝正 : 本誌, **16**, 908 (1967).

☆

Volumetric determination of niobium in ferro-

niobium with oxinate method. (Study on analytical methods of steelmaking materials. VI.) Rokuro KAJIYAMA, Masao WATANABE and Katsumasa YAMAGUCHI (Kawasaki Plant of Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd., Daishigawara, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken)

Niobium was separated from tantalum by precipitating quantitatively with oxine from a solution of pH 4.5 containing ammonium tartrate. A sample was fused with potassium pyrosulfate, and niobium and tantalum were separated from the matrix elements as their hydroxides by hydrolysis method. The precipitate was dissolved into a potassium hydroxide solution with hydrogen peroxide. Ammonium tartrate was added after the decomposition of hydrogen peroxide by boiling, and the whole was diluted with water to a definite volume. An appropriate aliquot (corresponding to ca. 25 mg of Nb) was taken, EDTA and ammonium tartrate were added, and the pH was adjusted to 4.5. Niobium was precipitated by adding oxine. The precipitate was dissolved in hydrochloric acid, and niobium was determined by conventional bromate titration. The precipitate was assumed to have a composition $\text{NbO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{ON})_3$, 1 ml of 0.1 N potassium bromate solution corresponding to 0.7742 mg of niobium. Common impurities, i. e., less than 7.5% of aluminum, manganese and tin, and less than 5% of titanium and tungsten did not interfere.

(Received Jan. 30, 1967)

☆

☆