

コロンバイトからニオブの製造に関する二、三の実験

松井寛次* 鈴木弘毅* 松島知夫** 小野健二**

Studies on the Production of Niobium from Columbite. By Kanji MATSUI, Koki SUZUKI, Tomoo MATSUSHIMA, and Kenji ONO.

In this paper a method for producing niobium from columbite was proposed by the authors.

The columbite used contained 51.20 Nb₂O₅, 16.53 Ta₂O₅, 6.06 TiO₂, 2.50 WO₃, 2.62 SnO₂, 1.08 SiO₂, 14.79 FeO, and 5.21 wt. % MnO.

Before producing the metal niobium, it was necessary to extract pure niobium compound from ore.

The first step of decomposing the ore to prepare a mixture of niobium and tantalum pentaoxide was attempted by means of the fusion with alkali fluxes. The second step of separating niobium from tantalum was proposed for the solvent extraction. Niobium pentaoxide obtained was converted to pure compound such as K₂NbF₇.

The last step of producing of niobium was carried out by electrolysis of the fused salt mixture.

The conditions to be preferred for the above step are given as follows:

(1) Fusion with sodium hydroxide and sodium peroxide.

It was preferred to use a mixture of sodium hydroxide and sodium peroxide as flux for columbite. The optimum fusion mixture was found to be 1 part of -100 mesh ground ore, 2 parts of NaOH, and 0.5 part of Na₂O₂. The alkali mixture was preliminarily heated in a nickel crucible to above the melting temperature and the ground ore was added in small portions so that a gentle reaction might proceed. After the addition of the ore the temperature was kept at 600°C for 40 to 60 minutes. The solidified melt was digested with hot water. The insoluble sodium niobate and tantalate were separated from most of soluble impurities, particularly, tungsten and tin. The niobate and tantalate were decomposed by hydrochloric acid which dissolved manganese and iron eventually. It was relatively difficult to remove titanium.

The yield of the mixture of niobium and tantalum pentaoxide from columbite was about 90 %.

(2) Solvent extraction with MIBK-HF-H₂SO₄.

The preparation of the pregnant solution was made by dissolving the mixture of both pentaoxides in 56% HF solution. The pregnant solution composed of 20.40 Nb₂O₅, 5.48 Ta₂O₅, 1.20 TiO₂, 0.42 SnO₂, 0.45 FeO+MnO, and 22.89g HF per 100g of solution. This solution was adjusted to contain 100g of total pentaoxides with various acidities of HF and H₂SO₄.

The equilibrated MIBK phase with 6.8N HF-7 N H₂SO₄ solution was capable of extracting 62.81g Nb₂O₅, and 22.28g Ta₂O₅ per liter.

The stripping solution adjusted to 0~2 N HF and 0~2 N H₂SO₄ was used for recovering niobium and tantalum in the usual manner.

The niobium pentaoxide extracted contained 8~9 % Ta₂O₅, and tantalum pentaoxide 20~40 % Nb₂O₅.

Therefore it was necessary to repeat the extraction for preparing pure niobium com-

pound.

(3) Electrolysis of K_2NbF_7 with alkali halides.

Pure niobium metal was prepared by the electrolysis of fused salts of K_2NbF_7 and NaCl, and the eutectic mixture of NaCl and KCl.

Before the electrolysis, the liquidus curves of pseudo-binary system of K_2NbF_7 and KCl, and that of K_2NbF_7 and NaCl were determined.

Thereafter the electrolysis was performed on the composition of 20% K_2NbF_7 in NaCl at 800°C, and in NaCl-KCl eutectic mixture at 750°C.

In a run of NaCl mixture the dendritic cathode deposit was obtained for 450-600A/dm² of the cathode current densities.

On the other hand a coarse deposit was obtained from the eutectic mixture of NaCl and KCl on the same condition as above.

The general trend in the electrolysis showed that the current efficiency was about 20% for 20% K_2NbF_7 in NaCl at 800°C, and 10% for 20% K_2NbF_7 in NaCl-KCl eutectic mixture at 750°C.

(Received Dec. 1962)

1. 緒 言

ニオブは耐熱性, 耐蝕性, 電気的性質等に優れた諸性質を示し, 最近の製錬法および加工法の進歩に伴って漸く量産金属として, 原子力, 航空, 化学, 電子工業等の広い分野に利用の途が開けて来た。

コロンバイトからニオブを製造する製錬の各工程については多くの方法¹⁾が提案されているが, 工業的に適当と考えられる(1)アルカリ熔融法による鉍石の疎解, (2)溶媒抽出法によるニオブとタンタルの分離, 回収, (3)熔融塩電解法によるニオブの製造の各工程について種々の処理条件を明らかにする目的で実験を行なった。

本報告はこれらの概要を述べる。

2. 実験および実験結果

2.1 アルカリ熔融法による鉍石の疎解

本実験に使用したコロンバイトの組成を第1表に示す。表から分るように先づ鉍石からタングステンおよび錫を除去する必要がある。従来の方法の中鉍石の疎解を充分行う目的で過酸化ソーダを併用した苛性ソーダによる処理法^{2),3)}はタングステンの全部および錫の大部分を水溶性のナ

第1表 鉍石の組成

成 分	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	WO ₃	SnO ₂	SiO ₂	FeO	MnO
wt. %	16.53	51.20	6.06	2.50	2.62	1.08	14.79	5.21

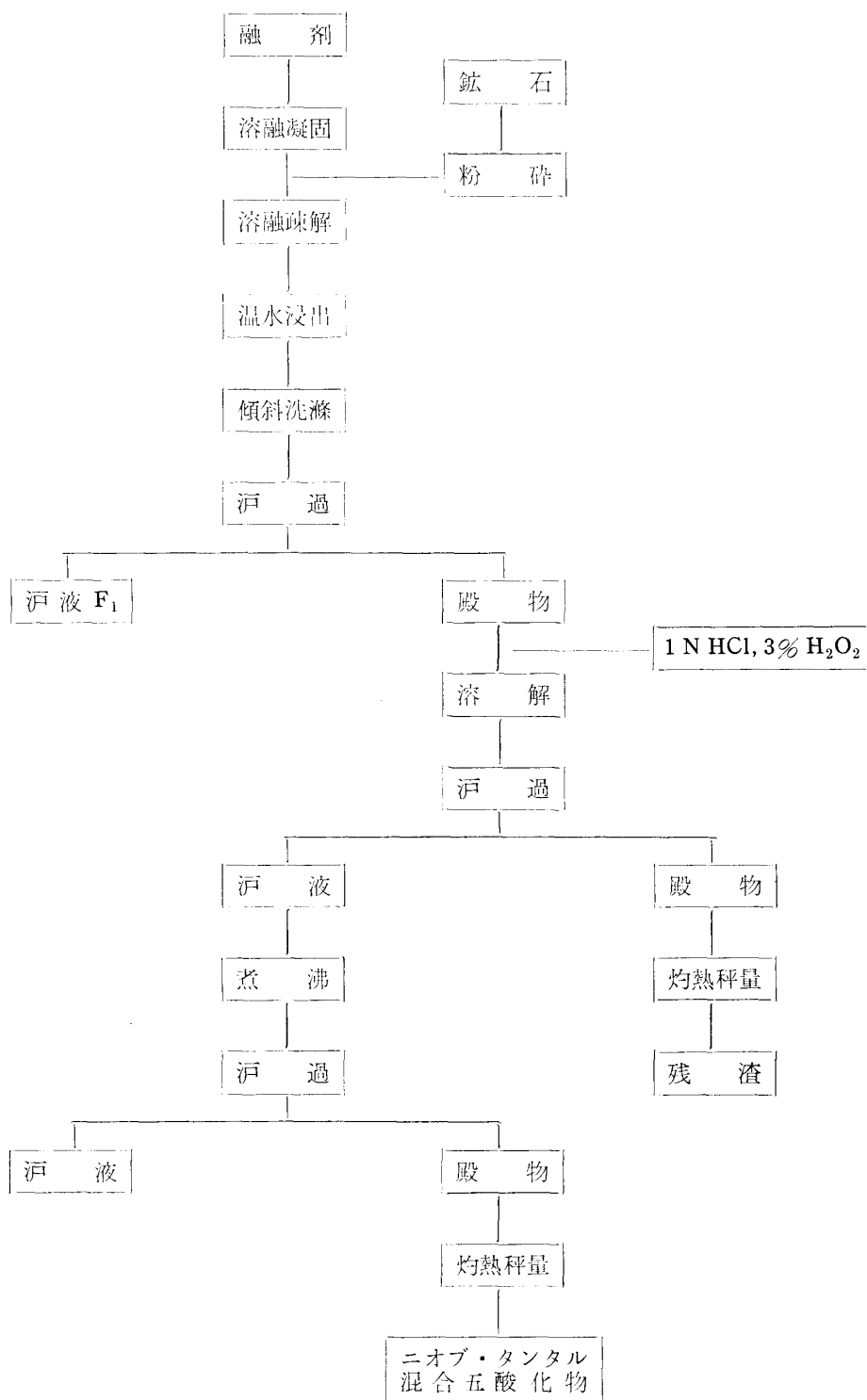
トリウム塩として, 不溶性のニオブおよびタンタルのナトリウム塩と分離する上に有効であると考えられた。

1) Miller, G. L: Tantalum and Niobium (1959)

2) 岡好良, 宮本正俊: 電化, 17 (1949), 63, 114.

3) Schoeller, W. R. and C. John: Analyst, 52 (1927), 506.

また、ニオブとタンタルの損失を防ぐことに留意して^{2),4),5)}第1図に示す処理系統図に従つて



第1図 コロンバイトの処理系統図

鉍石にアルカリ溶融を試み、ニオブとタンタルの混合五酸化物を得た。

- 4) Lapitskii, A. V.: Vestnik Moskov, Univ. Ser. Met. Mekh. Astron. Fiz. Khim. 13, No. 6 (1958), 121.
- 5) Starik, I. E. and I. A. Skulskii: Radiokhimiya, 1 (1959), 77.

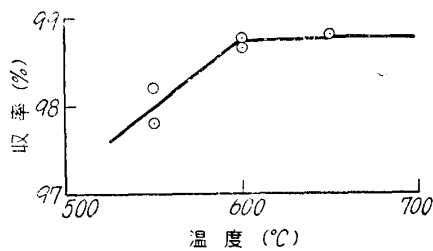
鉍石の疎解に適当な条件を求める目的で疎解温度, 時間, 鉍石の粒度, 融剤の配合等の諸影響を求めた。

ニッケル坩堝に予め苛性ソーダに過酸化ソーダを添加した後溶融凝固し, 更にこれに鉍石試料を添加し所要温度で疎解を行う。疎解後溶融物を冷却し温水で抽出を行いタングステンと錫の大部分を除去する。抽出液のアルカリ濃度は約 0.5N であり, 傾斜洗滌を行うので更に稀釈される。Lapitskii によると五酸化タンタルは 1.78N NaOH 溶液には 1.53g/l, 0.91N NaOH 溶液には 1.66g/l の溶解度を持つと報告されているが, 本実験では後述のニオブ, タンタル混合五酸化物の収率からも知られるように, タンタルナトリウム塩の溶解度は同氏の報告程大きくないと考えられた。しかしながら, この工程でタンタルとニオブの損失を少なくするためには抽出液, 洗滌液等のアルカリ濃度の高いことが好ましいといえよう。更に殿物は塩酸, あるいは硫酸で処理して, 鉄, マンガンの大部分を除いてタンタルの水和物を得る。タンタル, ニオブの水和物はコロイド状になり易いので塩化アンモン, 硝酸アンモン塩等の電解質を加えた洗滌液を使用した。

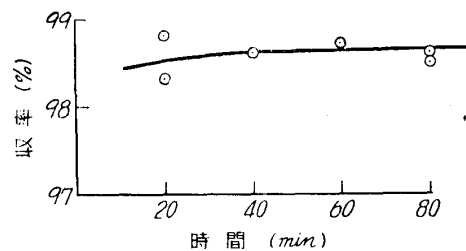
岡, 宮本等は上の工程中タンタル, ニオブのナトリウム塩の溶解に過酸化水素の塩酸溶液への併用はニオブの収量に好ましくないと述べているが 3% H_2O_2 , 1N HCl 溶液を使用した結果は特に著しい影響を認めなかった。

系統図中その操作に注意すべき二, 三の問題について述べた。

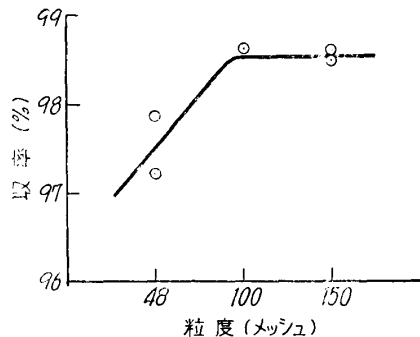
実験結果を第2図~第6図に示す。これ等の結果から混合五酸化物の収率におよぼす疎解温



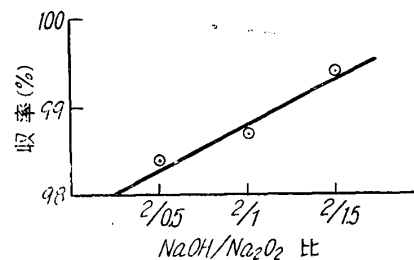
第2図 疎解温度と混合五酸化物収率
鉍石粒度: -100メッシュ
鉍石/NaOH/Na₂O₂ = 1/2/1
時間: 60分



第3図 疎解時間と混合五酸化物収率
鉍石粒度: -100メッシュ
温度: 600°C
鉍石/NaOH/Na₂O₂ = 1/2/1



第4図 鉍石の粒度と混合五酸化物収率
温度: 600°C
鉍石/NaOH/Na₂O₂ = 1/2/1
時間: 60分



第5図 融剤の配合と収率
鉍石/NaOH = 1/2
鉍石粒度: -100メッシュ
温度: 600°C
時間: 60分

度, 時間, 鉍石の粒度, 融剤の配合量等の諸影響が明かになった。これより -100メッシュ程度に

粉碎した鉬石1部を苛性ソーダ2部と過酸化ソーダ1部を加えて、600°Cで60分溶融することによつて約99%のニオブタンタル混合五酸化物が鉬石から疎解回収される。ここで収率は第1図の工程図に示す最後の混合五酸化物量と原鉬中ニオブ、タンタル混合五酸化物との重量百分率で示す。

従つて後の第2表からも分る通り、チタン、錫、鉄、マンガン等の酸化物の不純分を考慮する必要がある。これ等不純分を考慮するとニオブ、タンタル混合五酸化物の収率は約90%となる。

2.2 溶媒抽出法

ニオブ、タンタルの溶媒抽出法に就いては従来多くの報告^{6)~9)}が見出されるが、本実験では弗酸—硫酸—MIBK系について、特に弗酸および硫酸濃度の影響について検討した。

第1表の組成のコロムバイトを第1図の系統図に従つて処理して得られた水和物は容易に弗酸に溶解する。

水和物を56%弗酸に溶解し溶媒抽出の実験の原液とした。原液の組成を原液1gにつき第2表に示す。

第2表 弗酸原液の組成

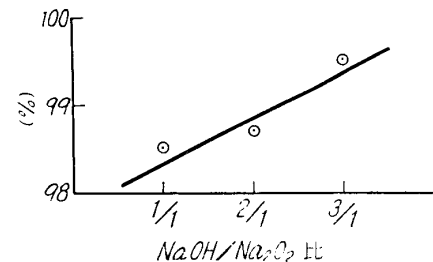
	$(\text{Nb}\cdot\text{Ta})_2\text{O}_5$	Nb_2O_5	Ta_2O_5	TiO_2	SnO_2	$(\text{FeMn})\text{O}$
(g/g原液)	0.2588	0.2039	0.0548	0.0120	0.0043	0.0045
原液成分比 ($(\text{Nb}\cdot\text{Ta})_2\text{O}_5$ を100)	100	70.78	21.19	4.65	1.65	1.73

共抽出はこの原液に、水、硫酸および弗酸を加えニオブ、タンタル混合五酸化物濃度を100g/lになるよう調整し実験に使用した。この水溶液を予め所要酸度と平衡させたMIBKの等量とポリエチレン瓶にて15分間振盪した後、ポリエチレン分液ロートに移し二相を分離する。水溶液相にアンモニアを添加し、沈澱から抽残量を求め、その一部をタンニン法¹⁰⁾によるニオブとタンタルの分析に使用した。

逆抽出は共抽出の際得られた有機溶媒を集め弗酸6.8N硫酸7Nの水溶液と平衡せしめて得た有機溶媒を原液とした。原液100ml中に五酸化ニオブ6.281g、五酸化タンタル2.228gを含有する。

共抽出の実験結果を第7図～第9図に示す。これ等は硫酸、弗酸濃度が、共抽出、ニオブの抽出およびタンタルの抽出におよぼす影響を示している。

Tews等⁶⁾および久島等⁷⁾の実験結果を比較のため併せ記した。試料溶液中の酸化物濃度が各



第6図 融剤の配合と混合五酸化物収率
鉬石/Na₂O₂=1/1
鉬石粒度：-100メッシュ
温度：600°C

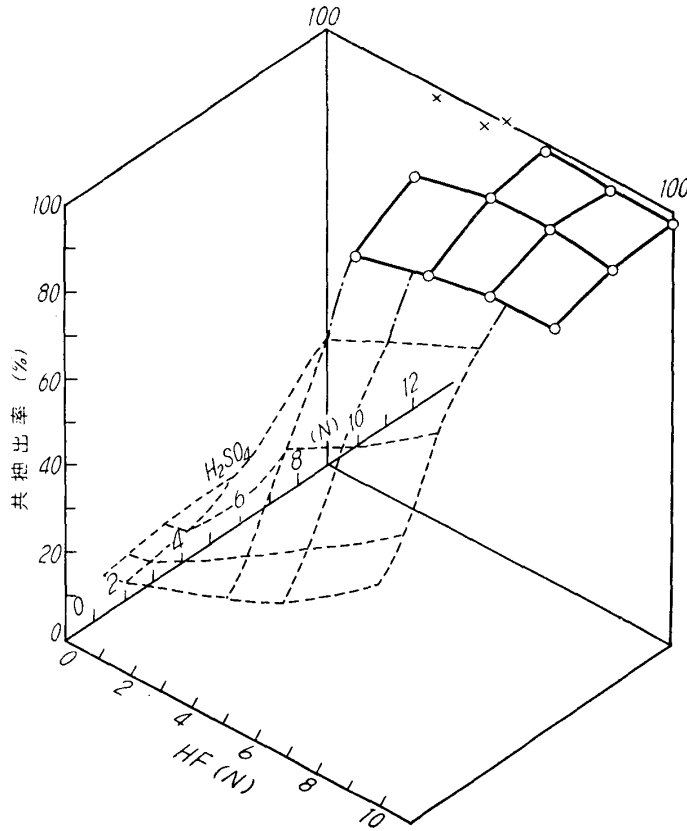
6) Tews, J. L. and S. L. May: Technology of Niobium, (1958).

7) 久島, 森山, 西村: 水曜, 14 (1960), 144.

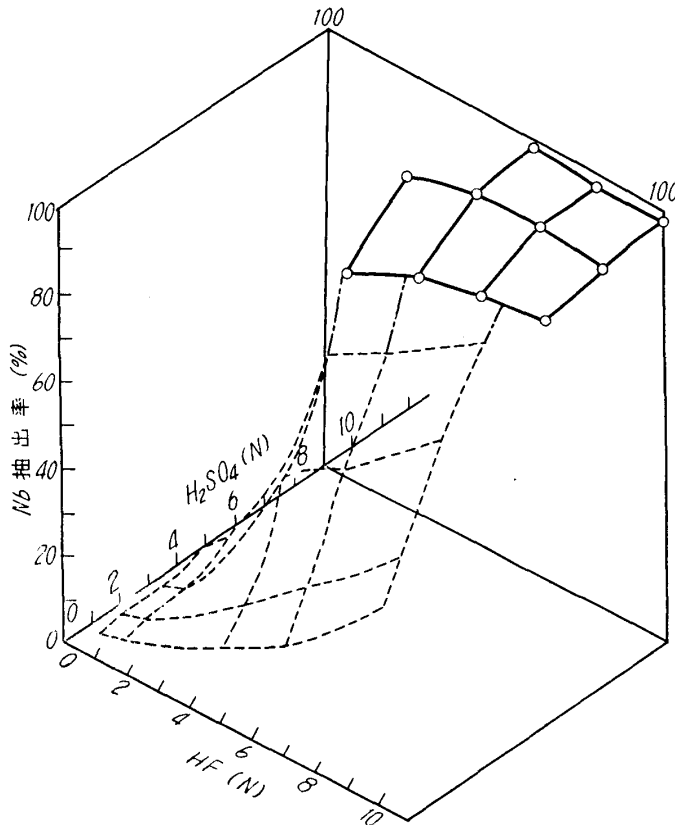
8) Koerner, E. L. et al: Separation of Nb and Ta, AICE Chicago Meeting, Dec., 1957.

9) Milner G. W. et al: Analyst, 80 (1955), 380.

10) Wirtz, H. and H. Rothman: Erzmetall. 11 (1958), 465.

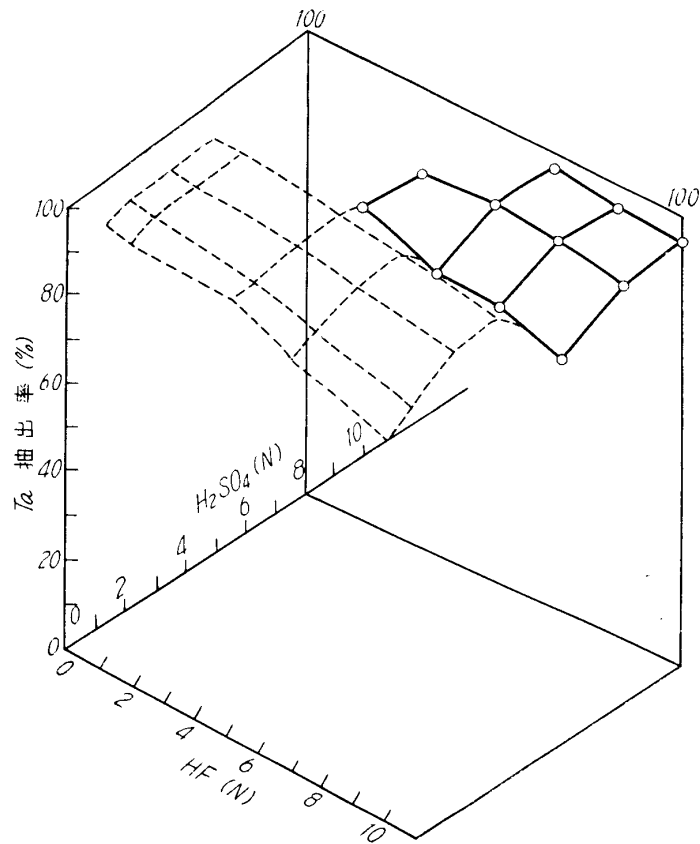


第7図 共抽出に及ぼす硫酸, 弗酸濃度の影響
 酸化物濃度 (NbTa)₂O₅ Ta/Nb比 (Nb/Ta比) 報告者
 ● 40g/l 1/5.74 (1/0.17) 久島 等
 ○ 100g/l 1/3.7 (1/0.27) 本 実 験
 × 80 or 100g/l 1/9 (1/0.11) Tews and May



第8図 ニオブの抽出に及ぼす硫酸, 弗酸濃度の影響

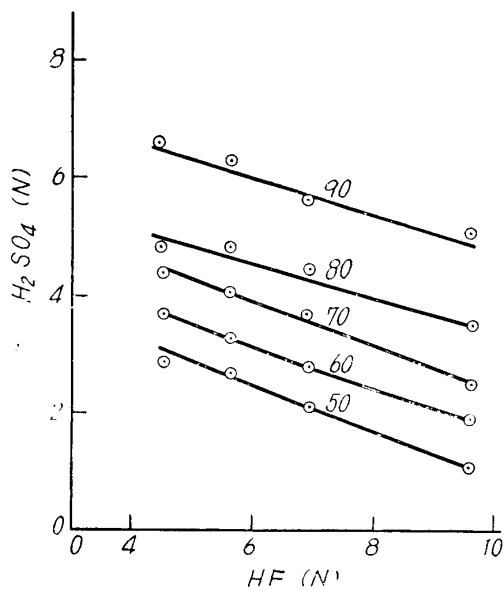
報告によつて異なるが、実験結果からは一部の結果を除いて硫酸と弗酸の広い濃度範囲に亘つて畧



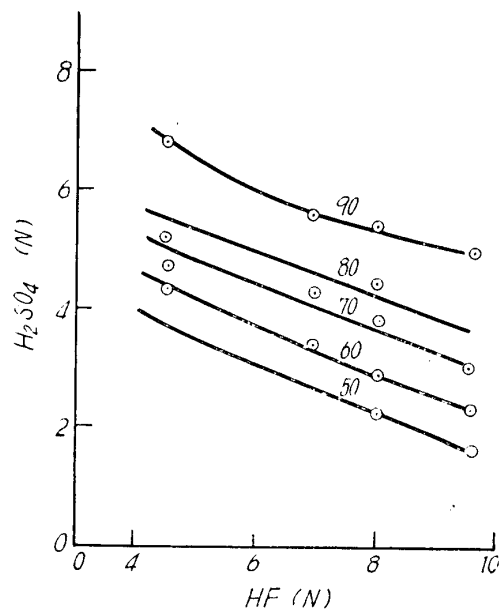
第9図 タンタルの抽出に及ぼす硫酸，弗酸濃度の影響

滑らかな抽出率の曲面が得られている。

以上の諸結果を考慮して共抽出，タンタルおよびニオブの抽出について等抽出率線を硫酸と弗酸濃度について求めると第10図～第12図の結果が得られる。共抽出，およびニオブの抽出は同



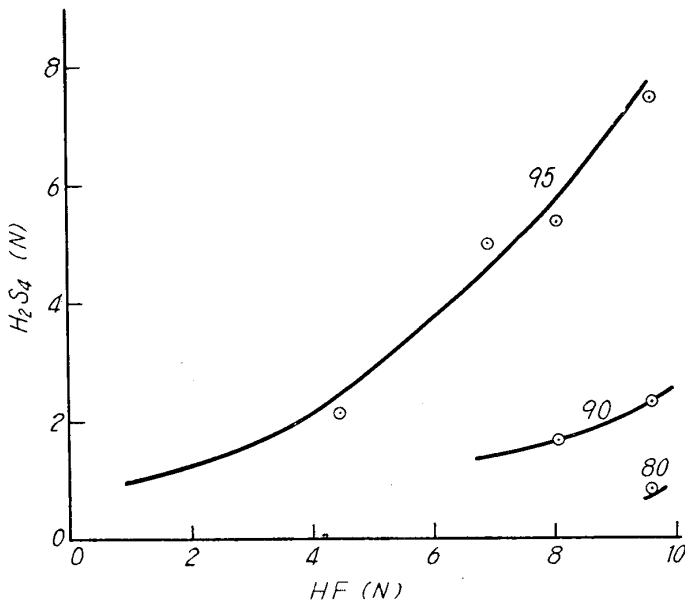
第10図 等共抽出率曲線と硫酸，弗酸濃度



第11図 等ニオブ抽出率曲線と硫酸，弗酸濃度

様の傾向を示し同一の弗酸濃度では硫酸濃度の高い程抽出が良好で、また同一の硫酸濃度では弗

酸濃度の低い程抽出が良好となる。ニオブの抽出率を90%以上とすると弗酸4~9Nの範囲で



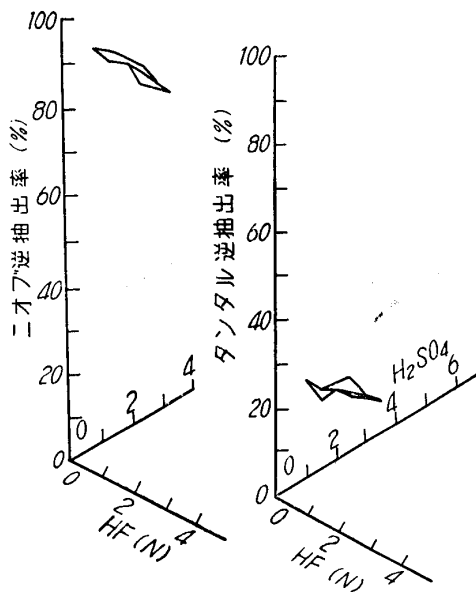
第12図 等タンタル抽出率曲線と硫酸, 弗酸濃度

は硫酸7~5Nの条件で行うとよい。しかしながらタンタルの抽出は以上と逆の傾向を示すので, ニオブとタンタルの選択的な抽出の条件は限られてくる。

次に逆抽出の結果を第13図に示す。ニオブの逆抽出は弗酸, 硫酸の濃度が低くなると増加する。またタンタル逆抽出は硫酸濃度が低くなると共に減少するが弗酸濃度の影響は明らかでない。久島等の実験結果の中, 酸の濃度の低い場合に予想されるよりも低いニオブの逆抽出, 高いタンタルの逆抽出の結果が得られている。この理由は溶媒中の弗酸, 硫酸が水溶液中に移ることおよび溶媒中の酸化物含有量が約2.5倍と著しく高い条件の差異が原因

であると考えられる。

逆抽出でえられたニオブ酸化物は7~9%のタンタル酸化物を含有しており, またタンタルはニオブ酸化物を20~40%含有するので純度の高いニオブを得るためには抽出を繰返す必要がある。



第13図 ニオブとタンタルの逆抽出と硫酸, 弗酸濃度

2.3 溶融塩電解によるニオブの製造

ニオブの溶融塩電解に関する報告^{12), 13)}は極めて少い。実用に供せられると考えられる電解浴は弗化ニオブカリとアルカリハライドの混合浴であるが, Kolk等が K_2NbF_7-NaCl 系の K_2NbF_7 濃度の低い側の状態図を報告している程度で明かでない。

本実験では先づ K_2NbF_7-KCl 系, および K_2NbF_7-NaCl 系の状態図から液相線を求め, 電解実験を行う上に参考とした。

熱分析の方法は従来著者等が実施した方法を改良し, 試料 20gm を白金坩堝に採取し, 乾燥アルゴン

気流中で熱分析を行なった。

熱分析に用いた K_2NbF_7 は Kawecki Chem. Co. 製で, KCl と $NaCl$ は市販の特級品である。

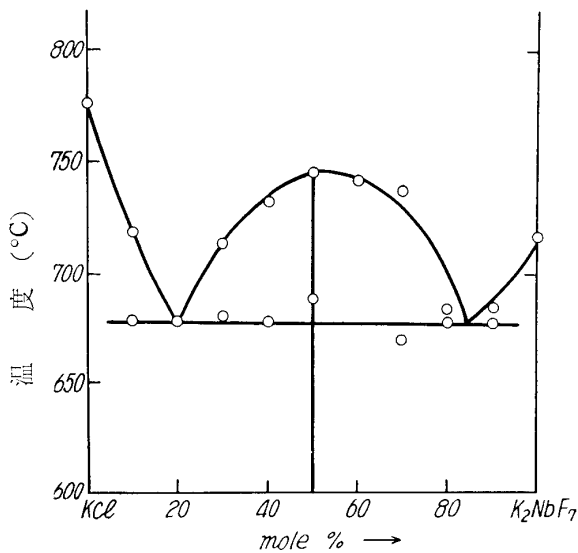
実験結果を第14図と第15図に示す。

12) Blake, C. W.: *Electrochem. Soc.* 85 (1944), 89.

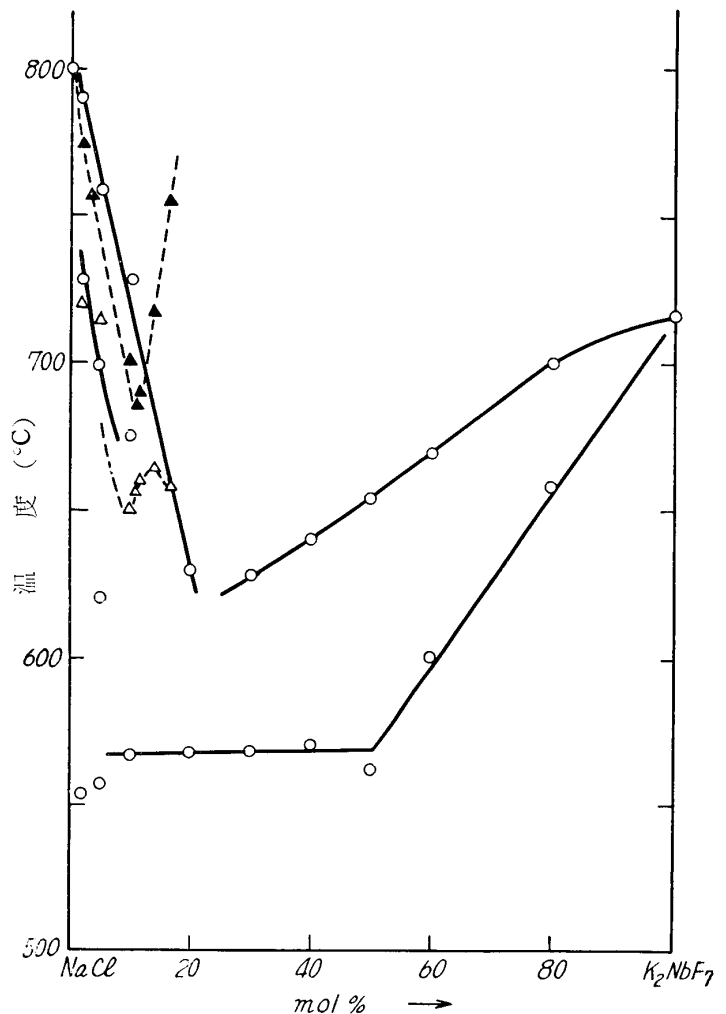
13) Kolk J. A., M. E. Siebest, and M. A. Steinberg: *Technology of Columbium.* (1958), 44.

KCl-K₂NbF₇ 擬二元系に認められた折点および停点を第14図に示す。KCl 50 mol %、K₂NbF₇ 50 mol % に約 754°C の融点を示す複塩が生成しその両側に K₂NbF₇ 約 20 mol % および 80 mol % の組成に最も低い融点 685°C を示す共晶型の状態図が得られた。

第15図は NaCl-K₂NbF₇ 系の擬二元系状態図を示す。Kolk 等は NaCl 50~90 wt. % の範囲に亘つて測定を行い同図中に破線で示すような液相線お



第 14 図 KCl-K₂NbF₇ 系状態図



第 15 図 NaCl-K₂NbF₇ 系状態図
○ 実測値 △, ▲ 融点および停点 (Kolk et al)

よび固相線を得ている。同氏等の結果からは K₂NbF₇ が約 11 mol % の組成を越えると急激に融点の上ることが認められた。また K₂NbF₇ 0~10 mol % の組成範囲では固相線は液相線に略平行し、固溶体を生成するようにも考えられる。実験結果からは、このような相の変化を明かにする事が出来なかつたが、液相線は K₂NbF₇ 約 23 mol % の組成まで下る。更に K₂NbF₇ の組成が増加すると明瞭に固溶体の生成が認められる。

従来この系を利用した電解では K₂NbF₇ 10~40 wt. %, すなわち 2~15 mol % の組成の浴が用いられており、上の状態図から明らかな通り電解浴の温度は約 750°C 以上に保てば融体の得られることが知られる。本系の状態図の研究から多くの考慮すべき問題がえられたがこれについては別に報告する。

次に電解実験の結果を述べる。

電解装置は第 15 図に示されるような密閉炉を用い、中性ガス雰囲気中で電解が行えるよう考慮されている。

高純度黒船坩堝を陽極とし、これに 500 g の試料を採取した。陰極には径 8.4 mm の不銹鋼およびタンタル板 (巾 25mm, 厚 0.18mm) を使用した。

所要組成の K_2NbF_7 および支持塩の混合物を先づ $200 \sim 250^\circ C$, アルゴン気流中で充分乾燥しついで $800^\circ C$ で熔融した後所要温度に保つ.

アルゴンは電解中 $80cc/min$ と一定の流量に保つた.

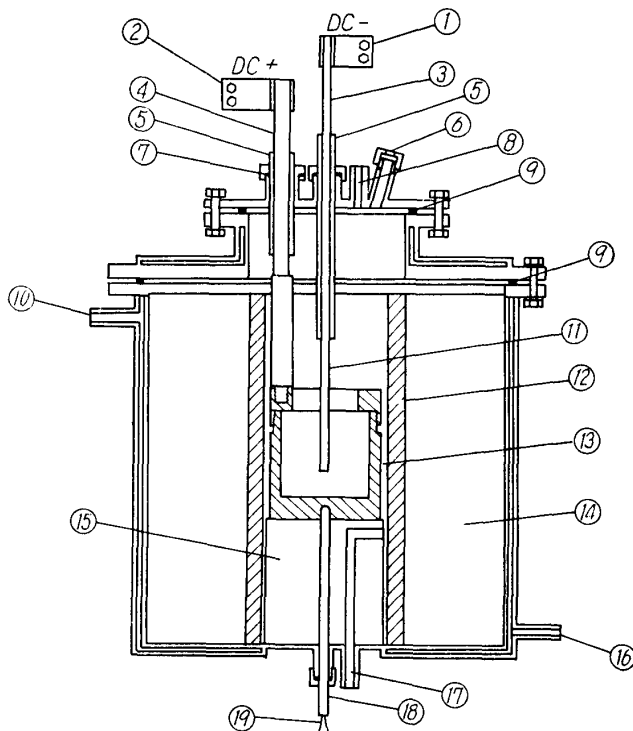
予備電解を行うことなく陰極を塩浴に挿入し直ちに電解を行つた. また電解の進行に伴い K_2NbF_7 の塩浴中の組成の変化が, 陰極面へのニオブの析出状態, 電流効率等への影響を出来るだけ少なくするため, 予め, 塩浴中のニオブの 20% が電流効率 60% で析出するに要す電氣量に相量する時間で電解を終つた.

電解後, 陰極を浴から引上げ, 炉体が $300^\circ C$ に下つた後電析物を採取した.

電析物は温蒸溜水で傾斜洗滌を行つた後, 濃塩酸で 10 min 処理し, 再び温蒸溜水で水洗し乾燥した.

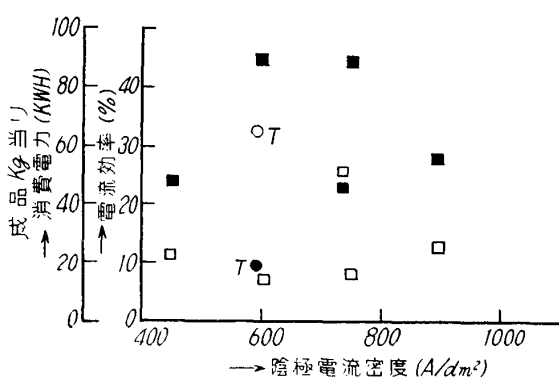
実験結果を第17図~第19図に示す.

電解は $400 \sim 900\text{ A/dm}^2$ の範囲で行つた.



第16図 電 解 装 置

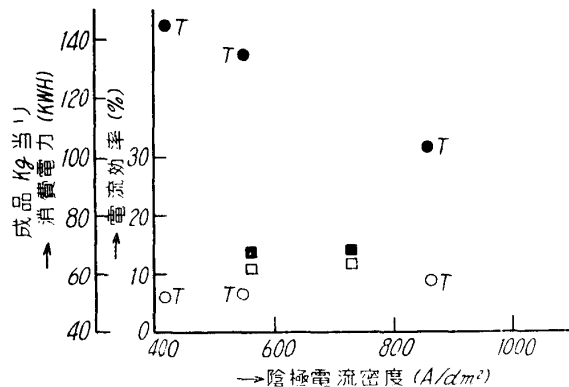
- | | |
|-----------------|------------------|
| 1 陰極ターミナル | 11 陰極 |
| 2 陽極ターミナル | 12 炉芯管 |
| 3 陰極リード (ステンレス) | 13 黒鉛ルッポ (陽極) |
| 4 陽極リード (黒鉛) | 14 アスベストおよび耐火レンガ |
| 5 絶縁管 | 15 耐火レンガ |
| 6 のぞき窓 | 16 冷却水入口 |
| 7 ゴムパッキング | 17 ガス送入口 |
| 8 ガス出口 | 18 保護管 |
| 9 鉛パッキング | 19 電熱対 |
| 10 冷却水出口 | |



第17図 $NaCl-K_2NbF_7$ 系の電解

電解浴総量 $500g$, K_2NbF_7 $20\text{ wt.}\%$, 電解温度 $800^\circ C$

- | | |
|--------|------------|
| ○ 電流効率 | 陰極 ○ タンタル板 |
| □ 消費電力 | ● ステンレス棒 |



第18図 $KCl-NaCl-K_2NbF_7$ 系の電解

電解浴総量 $500g$, K_2NbF_7 $20\text{ wt.}\%$, 電解温度 $750^\circ C$

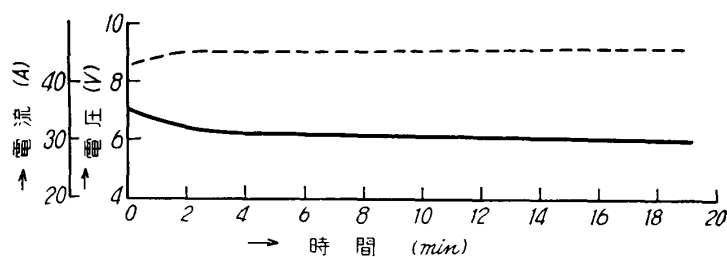
- | | |
|--------|----------|
| ○ 電流効率 | 陰極 ○ Ta板 |
| □ 消費電力 | ● ステンレス棒 |

K_2NbF_7 $20\text{ wt.}\%$ - $NaCl$ 塩浴の電解結果は第17図に示すように陰極電流密度と電流効率の間

に、はつきりした関係が認められない。しかし写真1および2に示すように電流密度が高くなると粗い樹枝状の結晶となつて発達する。以上の結果からは電流効率は20%前後と考えられ、500~600 A/dm² 前後の陰極電流密度がニオブの析出に適當であると考えられた。

第18図は K₂NbF₇ 20 wt. % NaCl・KCl 共晶組成の塩浴の電解結果であるが NaCl のみを支持浴とする K₂NbF₇ の電解に比

べ、電流効率は極めて悪い結果を得た。また電解により析出したニオブの結晶は写真2および3に示すように NaCl 単独の塩浴から得られたものとは著しく異つている。



第19図 電流、電圧の時間による変化

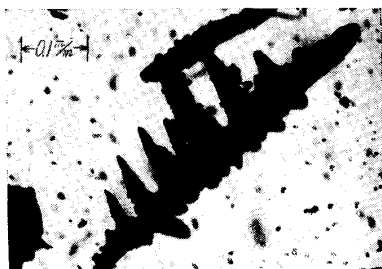


写真1 電析ニオブ
20 wt. % K₂NbF₇-NaCl 系
電流密度 450 A/dm²



写真2 電析ニオブ
20 wt. % K₂NbF₇-NaCl 系
電流密度 598 A/dm²

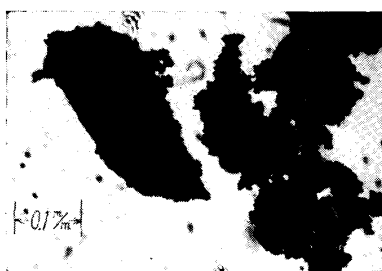


写真3 電析ニオブ
20 Wt. % K₂NbF₇-NaCl・KCl 共晶系
電流密度 417 A/dm²

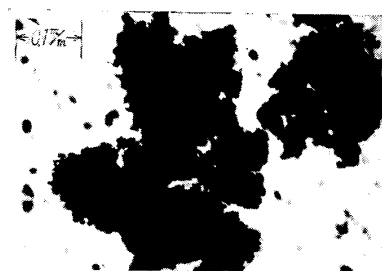


写真4 電析ニオブ
20 Wt. % K₂NbF₇-NaCl・KCl 共晶系
電流密度 860 A/dm²

以上の実験の結果は短時間の電解であるため浴組成が安定せず電流効率も低い結果を得たものと思われる。これは主として陰極における低原子価 Nb⁺³ の生成すなわち Nb⁺⁵ + 2e = Nb⁺³ の還元反応，陽極における酸化反応 Nb⁺³ - 2e = Nb⁺⁵ に基くものといえよう。この事は Kolk 等が電解の初期に塩の化学分析を行つた結果塩浴中 2.23 % Nb の約 10 % が Nb⁺³ であるという結果からも説明できよう。このことは同氏等の長時間の電解実験の結果から、一例を挙げると NaCl-K₂NbF₇ 浴では電流効率 30~50 % と本実験結果より若干よい結果を得ておることからも明らかであろう。

また、本実験の範囲内では第19図に示すように電流、電圧の時間による変化は認められない。

析出ニオブの分光分析例を示すと次の通りである.

分 光 分 析 結 果

Fe, Si, Mn, Al, Zn, Ni, Mg, Sn, Ti, Cu, Co, Cr, Pb, Ta
 ++ + ± - - - - - ± - - - ++

3. 結 語

南亜産コロンバイトを処理してニオブを製造するための各種処理条件を検討した. これ等を要約すると次の通りである.

(1) アルカリ溶融法による鉍石の疏解

Nb_2O_5 51.20, Ta_2O_5 16.53, TiO_2 6.06, WO_3 2.50, SnO_2 2.62, SiO_2 1.08, FeO 14.79, MnO_2 5.21 wt. % の組成のコロンバイトを -100 メッシンに粉碎し, この粉鉍 1 部を NaOH 2 部, Na_2O_2 0.5 部の融剤で溶融を行う. $600\sim 650^\circ\text{C}$ で約 $40\sim 60\text{min}$ 溶融することにより Nb と Ta は完全にナトリウム塩となり W, Sn 等の大部分は水溶性のナトリウム塩となり分離することができる. 鉍石の疏解は 98% 以上に達するが全操作を通じて最後に鉍石中の Nb と Ta の約 90% が混合五酸化物として回収される.

(2) 溶媒抽出法

前項の操作で得られた混合五酸化物を HF に溶解し, 溶媒抽出の原液とした. 原液 100gm につき Nb_2O_5 20.39, Ta_2O_5 5.48, TiO_2 1.20, SnO_2 0.43, $\text{FeO}+\text{MnO}$ 0.45, HF 22.89 g であつた. この原液に HF, H_2SO_4 , H_2O の適当量を加え混合五酸化物濃度 100 g/l の溶液を作り MIBK で共抽出を行い, 更に逆抽出を行つた.

一例を示すと 6.8 N HF, 7 N H_2SO_4 の酸度の水溶液から MIBK へ Nb_2O_5 62.81g/l, Ta_2O_5 22.28g/l が抽出される.

また, 逆抽出では Nb の Ta 含有量は 8~9% Ta_2O_5 , Ta 中の Nb 含有量は 20~40% Nb_2O_5 程度のものが得られた. 従つて純度の高いニオブを得るためには抽出を繰返す必要がある.

(3) 溶融塩電解

K_2NbF_7 の電解を行つたが支持塩の性質を明らかにする目的で, $\text{KCl}-\text{K}_2\text{NbF}_7$ 系, $\text{NaCl}-\text{K}_2\text{NbF}_7$ 系の擬二元系の液相線を明かにした.

前者は 1:1 複塩を生成し, その両側に単純な共晶反応を伴う. 後者の状態図に関しては更に検討が必要とされる.

K_2NbF_7 の支持塩として NaCl を用いた場合は $\text{NaCl}-\text{KCl}$ 共晶組成を用いた場合に比べ若干電流効率によい結果をえた.

しかし電流効率の低い原因は従来指摘されているように低原子価 Nb^{3+} の生成に基づくものであろう.

K_2NbF_7 20 wt. % - NaCl 浴の 800°C における電解の結果, 電流密度 $500 \text{ A}/\text{dm}^2$ 前後で樹枝状によく発達したニオブが得られる.

本研究は一部文部省科学研究費の補助に依つたことを附記し関係各位に謝意を表する.