

することを得へきも櫻類は之を集め難きを以て獨り樺木類のみ囑望の木炭となすべく、其の他の潤葉樹の木炭に至つては何れも含有燐量多きに過ぐるを以て僅に含有燐量少き木炭と混用し得るに過ぎざるものとす、茲に於て此等潤葉樹中含有燐量少く、且つ蓄積大なるものに就て其の木炭の含有燐量を遞減する方法の研究を必要とす、然して此方法にして成功するに於ては潤葉樹のみにて二三千萬貫の良木炭を純銑鐵製造事業に供給することは實に易々たるなり、故に此等の方案に就て目下研究を怠らすと雖も、假りに此方法が最近に完成し難しとなすも尙ほ含有燐量の少なる點に於て瑞典産木炭に優る良木炭を熱帶地には紅檜及檜より寒帶地には蝦夷松、椴松及樺木より製し得るを以て方策宜を得れば此等の木炭と内地産針葉樹の木炭とを合して一千萬貫内外の純銑鐵製造用木炭を集むることは現時にあつても敢て困難ならずと云ふを得へし。(終)

鐵及鋼中モリブデンの定性試験に就て

井 上 克 己

モリブデンは銑鐵中には含有せらるゝ事極めて稀れにして主としてモリブデン鋼、クロームモリブデン鋼、タングステン、モリブデン鋼、クローム、タングステン、モリブデン鋼、クローム、ヴァナヂウム、モリブデン鋼の如き特殊合金鋼及び之等の製造に必要なフェロ、モリブデン中に含有せらる。

各種鋼中諸元素の定量分析に當りては豫め定性分析によりて各元素の有無を検出し、然る後適當なる順路を経て進行するものなれば之が定性分析に關する一般智識は須臾も忽にすへからざる所、茲に掲ぐるモリブデンも他元素の定量試験に際してその存否如何に依り影響を與ふる事少々にあ

らされは茲に余か實驗を行ひて確めたるモリブデンの檢出法に就て略述し初學者のための參考に資せんとす。

モリブデンに對する定性試驗として比較的鋭敏なる檢出法として一般に知られたる方法は種々ありと雖も余は先づ左記の方法によるを最も簡單にして實際的なりと推思す。

即ち試料を稀鹽酸に溶解して得たる弱酸液に硫化水素(SH_2)瓦斯を通してモリブデンを銅、アンチモン、砒素の存在に於ては同時に沈澱す(暗褐色の硫化モリブデン MoS_2 の状態に沈澱せしめ之れをとりて直ちに次の諸法によりて檢出せんとす。

一、吹管分析による方法、即ち木炭上に小孔を穿ち之れに硫化モリブデンの少許を入れプロパイプを以て強熱酸化せしむれば酸化モリブデンの銅赤色の薄層を生成すへし。

此の方法は熟練を積む時は容易にその結果を認むるを得へけれども微量のモリブデン含有量に對しては鋭敏ならず。

二、或は又硫化モリブデンを硝石(KNO_3)と共に白金坩堝中に於て溶解せしめて後水に溶解し不溶解物と分離したる濾液を鹽酸を以て弱酸性となし之に銅の少片を加せしむれば暫時にして美麗なる濃青色を得へし、此方法はレーデブル氏の呈出せられし方法にして勿論正確なる檢出法なりと雖も只白金坩堝にて熔融すへき不便あり。

三、硫化モリブデンを硝酸にて溶解し之を蒸發乾固に至らしめたる後鹽酸に溶解せしめ得たるモリブデン酸(H_2MoO_4)即ち此の酸性溶液を硫青化物($\text{KCN}_2\text{S Rhodan Kalii}$)にて處理し亞鉛の極少片(或は鹽化第一錫液)を加ふる時は數秒間にして深紅色(Crimson Odor)を呈すへし、此の方法は極めて鋭敏なる檢出法として廣く知らるゝ所にして今若し鐵の存在に於ては硫青化物の添加に依り溶液は同様血紅色(Blood red)を呈すへくモリブデンの特有なる深紅色を妨くるか如き恐れあれとも

實際は然らず、即ち亞鉛の小片を加ふる時は鐵は還元作用を受け還元の進行すると共に第一鐵の狀態となり第二鐵鹽として存在せるものは全部第一鐵の無色を呈すべく然るに第一鐵鹽は硫青化物により血紅色を呈せざるを以てモリブデンは何等鐵の影響を受くる事なく數秒にしてその特有なる深紅色を呈す、此際溶液にして強酸性なる時はその色眞の赤色となり却つて鈍敏ならず、又殆ど中性溶液なるときは過滿俺酸鹽の如き美麗なる色を呈すへし、何れにしても此の硫青化物により得らる紅色は *Molybdenum Sulpho cyanide* $\text{Mo}(\text{SCN})_3$ なる化合物生成に依るなるへし。

更に亦鐵とモリブデンと同時に共存せる場合に於ては鹽化第一錫(SnCl_2)を以て第一鐵に還元したるものを前同様に處理するも同一の好果を得へし、即ち第二鐵鹽存在する場合には黃橙色の恰度消ゆる度迄酸性溶液に鹽化第一錫液を加へて完全に第一鐵鹽と化したる後硫青化物を加ふる時は同様 $\text{Mo}(\text{ONS})_3$ の紅色を呈すへし。

四、或は試料より最初に鹽酸に溶解せしめたるものを硝酸を以て充分酸化し、蒸發乾固せしめ再び鹽酸に溶解し不溶解物(例へはタングステン、及び硅酸等の如き)と濾過分離したる後濾液を濃硫酸を以て處理し(試薬罎の口より一滴落す位を適度とす)蒸發皿中にて蒸發乾固せしむ、完全に硫酸氣の蒸發せる後充分に冷却し之にアルコールを注く時は美麗なる藍色を呈す。

此の藍色はアルコールを加へざるもモリブデンの量比較的多きフェロモリブデン、或水鉛鋼の如きに對してあらはるゝもモリブデン一%以内の鋼に對してはアルコールを加へされはあらはれ難き事あり、此の方法は比較的熟練を要すべく特に硫酸を徐々に蒸發せしめたるものを完全に冷却する事絶対に必要なり。

五、鐵の存在せざる場合に於てはモリブデン酸に對する今一つの檢出法は無機酸の存在に於て黃

血鹽 (Potassium Ferro cyanide) を加ふる方法なり、即ち赤褐色の沈澱生成す、之れ亦鋭敏なる検出法たるを失はず、之れ Potassium Ferro cyanide は弱き還元劑なるを以てモリブデン酸は還元せられて Molyb dane cyanide なる化合物となれるなり。

Potassium Ferro cyanide の弱還元性あるを利用してモリブデンの検出に用ひらるゝ事は極めて鋭敏なる方法としてその微量をも検出し得へしと雖も只鐵の存在に於ては鐵の青色を混し來るを以て特有なる赤褐色沈澱を認むる能はず従つて此の方法を用ふる前には豫め鐵を分離せざるへからずモリブデン含有量多き時は前記の沈澱を得へけれと微量のモリブデン含有量に於ては沈澱は膠状態となり溶液は單に赤褐色を呈するのみなり。

此の Potassium Ferro cyanide と同じく弱還元性を有する有機酸例へはタンニン (Tannin $C_{12}H_{10}O_9 + 2OH$) 没食子酸 (Gallic acid $C_6H_3(OH)_3COOH$) の如きは醋酸の存在に於てモリブデン酸を還元し同様赤褐色の沈澱或は溶液を與ふ此の際如何なる状態に迄モリブデンか還元さるゝや不明なり。

近時雜誌 Chemical News 1916. Vol. 113 にタンニンを代りに焦性没食子酸 (Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$) 又は焦性カテコル (Pyrocatechol) を使用して好結果を得たりと發表せるあり、即ち豫め醋酸曹達にて處理したるモリブデン酸溶液に上記何れかの試薬を加ふるときは甚だ鋭敏なる橙黄色を呈すと云ふ、但し余は此の焦性没食子酸及焦性カテコル何れをも目下得る事能はさししかば實際實驗せしに非ざるを遺憾とす。

一般にモリブデン酸溶液を硫化水素或は發生機の水素に依つて還元する際最初には濃赤色 (blue color) を生し、此者は漸次還元の進行するに従ひ綠色となり遂には暗褐色のものを得るに至る事は既知の事なるか此の暗褐色を呈するは充分なる酸と亞鉛との存在に於て還元したる際に生成する反應にしてタングステンは同一の状況の下に於て實驗を行ふ時は青色沈澱を生ずるも溶液には着色

を與へざるなり。

此のモリブデン酸の還元により受くる濃青色は實際如何なる状態のものなるか未だ研究せられざるものなるか James Moir 氏は此の青色の深き事を推思して(氏は此の青色を Mo_2O_3 の生成に依るとなせり)還元を Mo_2O_3 の點に於て止むる方法を得るときはモリブデンに對する好檢方法として一般に採用し得へしとなし種々の試験を行はれたり、今左に雜誌 Chemical News (1916 Vol 113—No. 2590 p. 268) より拔萃して分析家の參考に供せん、氏はヒドラジン N_2H_4 を以て好試薬となせり。

モリブデン酸アルカリの微量を含有する溶液を醋酸にて酸性となしたるものに少量の硫酸ヒドラン(Hydrazine Sulphate $\text{N}_2\text{H}_4(\text{SO}_4)$)を加へたる後溶液を煮沸したるに急にして濃青色をあらはし然も此色相は煮沸を繼續せしも何等の變化を來さざりしと、ヒドラジンの代りにヒドロキノン(Hydroquinone)を以て處理するも殆と同様の結果を得たり、又フェニール、ヒドラチン(Phenyl-hydrazine)も同様モリブデン酸に對する還元劑として使用し得へきも唯此の際は青色を得る事なく赤色を與ふるを異にす。右のヒドラジン其他茲に掲ぐる有機酸は何れも工科大学實驗室に得る事不可能にして實驗するを得ず、且つ之等は價格も極めて高價なるを以て實際諸工場に於ける分析用としては左程賞用すへきものには非らざるへし、只參考として掲げしのみ。

此の青色反應を能ふる事は沃度加里を以て處理するも同様の結果を認むるを得へし、即ち余はモリブデン鋼をとり鐵分を分離したるモリブデン酸の弱鹽酸液に稍過剰の沃度加里を加へ數十分煮沸したるに沃度は徐々に遊離し來り溶液は青色に變ずるを見たり、されと一パーセント以下のモリブデン含有量に對しては鋭敏ならざるか如く試料不足のため數多くの實驗を行ふを得ざりしは遺憾なりとす。