

いふ場合に割れを発生せしめないで溶接が出来る様な事もあり得る譯であります。

マルテンサイトにする焼割れを生じて如何にもならんといふ場合でも、残留オーステナイトをうんと多くして硬度を低くして置けば割れを発生しないで済むのでありますから、さういふ點の應用は狙ひ得るのであります。然しその残留オーステナイトは更に低温になつて、零下 40° とか 60° になると、今度はマルテンサイトに變るといふ危険性を持つてをりますから、安心は勿論出来ない譯であります。一つの應用方面は有るのであります。その外の方面にも、かういふ組織が應用し得られる所があるのではないと思ひまして、皆様に御披露して御利用の途を見出して戴き

度いと思ふのであります。

何しろフェライトは非常に軟く、今の組織は相當硬いのであります。更にその残留オーステナイトは、マルテンサイトになると、一層硬い組織が得られる譯でありまして、軟いフェライトの中にマルテンサイトが點在してをるといふ組織も出来るのでありますから、何か利用の途があるのではないと思ひます。皆様の御教示と御協力を切に御願ひ致します。

〔附記〕 鋼の變態理論に就ては更に検討を要する諸點を見出しましたので、十分考究の上發表する考へでありますから、この點御諒承を乞ふ次第であります。

呈色反應に依る鋼種簡易判別法

(日本鐵鋼協會第 30 回講演大會講演 昭 18. 10. 於大阪)

荒 木 逸 夫*

EINE EINFACHE METHODE ZUR FESTSTELLUNG DER STAHLSORTEN

Araki Ituwō

ZUSAMMENFASSUNG:—Zur einfachen Feststellung der Stahlsorten zweckmässig verwendete man die "Tüpfel Reaktion."

Danach die folgende Methoden sind anwendbar:

Ni: Nickellösung + Dimethylglyoxime → tief weinrote Lösung oder Niederschlag des komplexen Nickel-dimethylglyoxims.

Mn: Oxydation des Mangans zum roten oder violetten Permanganat mit Ammoniumpersulfat unter Zusatz von Silbernitrat als Katalysator.

Cr: Chroms + Kaliumpermanganat + Silbernitrat → Chromsäure
Chromsäure + Diphenylcarbazid → violette Lösung.

Mo: Eine saure Lösung von Molybdaten färbt sich nach Zugabe von Rhodanammon und Zinnchlorür rötlich-braun.

W: Eine saure Lösung von Wolframaten färbt sich nach Zugabe von Rhodanammon, überschüssigen Zinnchlorür und konz. Salzsäure blau-grün.

Cu: Reduktion des Fe "zum Fe" mit Natrium-thiosulfat (Rhodanammon als Indikator) wird unter Zusatz von Kupfersalz als Katalysator beschleunigt.

Si: Kieselsäurelösung + Ammoniummolybdätlösung + Benzidinlösung → blau Lösung oder Niederschlag.

V: Bildung eines rotbraunen Verbindung löslich in Chloroform mit O-Oxychinolin.

Co: Bildung eines rotbraunen Niederschlag mit α -Nitroso- β -Naphthol.

Al: Bildung eines roten Niederschlag mit Alizarin S.

目 次

I 緒 言

II 研究の詳細

1. 検出成分
2. 器具及び試薬
3. 試料調製
4. 實 験

III 結 言

I 緒 言

鋼種の簡易な判別法は、例へば製鋼原料や半製品等が、混り合つて區別がつかぬ場合(これは特に最近の様に特殊鋼の種類が多くなり又仕事が繁忙を來すと起り易い)、或は機械構成材料を解體したり、又は大きな疵をつけたりしないで、その鋼種の大略を知

りたい場合等に特に必要を感じる。

從來これ等の目的に對しては、火花に依る判定法が實用化されてゐるが、火花試験は個人の所謂勘に依る事が多く、相當の熟練を要し、又その他種々の點で未だ不十分と考へる。著者は所謂點滴反應に依る呈色をこの問題に適用し、相當好結果を得たので、その結果を報告する事とする。

尙この反應を應用するに當り、石橋博士¹⁾ F. Feigl 博士²⁾ I. Mellan³⁾ 等の著書に負ふ處が多かつたが、問題が鐵鋼中の主として特殊鋼元素の簡易檢出法、即ち分析化學的には、多量の鐵の存在下に於ける Ni, Cr, Mo, Mn, Si, Cu, W, V, Co, Al 等の檢出といふ點、又簡易なるためには、器具試薬等も能ふ限り簡單にして、且時局柄入手し易きものを使用し得る方法を選定する必要がある點等に特色があるので、研究の重點も、主としてこれ等のものゝ上に置いた。

* 神戸製鋼所

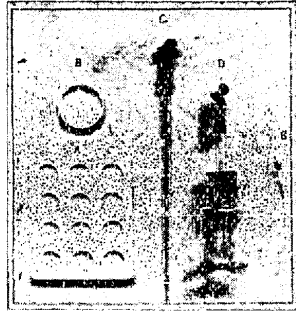
II 研究の詳細

1. 検出成分

一般特殊鋼成分である Ni, Cr, Mo, Mn, Si, Cu, W, V, Co, Al を選定した。

2. 器具及び試薬

(イ) 反応皿 第1圖 A に示す如きものが、反応皿として市販されてゐるが、内容が小さいので、容量約 20cc の磁製坩堝の蓋のつまみを取つた B の如きものが便利である。



第 1 圖

(ロ) 点滴器 C の如きものを硝子管にて作る。先端の口徑は 1 滴が 0.03~0.05cc になる様にする。

1 滴の容量を知るには、10cc のメスシリンダーを用ひ、その 1cc を満たすに、何滴加へるかを知ればよい。

沸化水素酸を用ひ、硝子表面に 1 滴の容量を記して置けば便利である。これは試薬用以外に 5~6 本あれば都合がよい。

(ハ) 試薬 試薬は第 1 表に示すものを調製し、D の如く 50cc 位の小壺に入れ、栓の真中に穴を開け、上記の点滴器を差込んで置けば便利である。尙前述の如く、時局柄出来得る限り特殊の試薬の使用を避ける如き方法を選んだので、これ等はどれも現在の市場に於て入手し易く、且一般の分析室に於て常備せるものが多いと考へる。

(ニ) 秤 成分の有無の検定のみならば不要であるが、やゝ定量的に知りたい場合には、あれば便利である。

但し試料採取の量は 0.01g 程度でよいから、有すればトルシヨンバランスが最適である。

然し慣れれば目測に依り大略の見當がつくし、又 E の如き硝子製の計量器を作れば便利である。

(ホ) 濾紙 Al, Si, V の場合にのみ必要であるが、1 回の使用量は約 15mm 圓のもの、1 枚である。

(ヘ) 硝子管 V の場合に、徑 5~6mm、長さ 50mm 位の一端を封じたもの 2 本が必要である。

(ト) 鍍 後述の如く試料を削り取る場合は、鍍(組鍍が適當)が入用である。

以上 (イ), (ロ), (ハ), (ニ), (ホ), (ヘ), (ト) の器具試薬の他は一切不要である。

3. 試料調製

点滴反應では、常に試料を、一旦溶液にする必要がある。これは一見非常に面倒の様に思はれるが、實際行つてみると案外簡単である。

即ち單に成分の有無を知りたい時は、試料の清潔な部分に適當な溶解劑(鐵鋼の場合は、溶解速度の迅速なる點から、王水が最適と考へる)を滴下し、數 mn 間溶解するのを待ち、次に点滴器でそれを吸ひ取り、反應皿に移せばよい。實驗に依れば、1 成分につき、1 滴の容量 0.039cc の点滴器より、4 滴滴下し、試料を溶解、その 2 滴を反應皿に移す程度が適當である。

更に成分を定量的に知りたい場合は、鍍粉(鍍のかゝらぬものは、タングステンカーバイド系チップで掻き取るとよい)約 0.01g を採り、秤量後反應皿に移し、溶劑で完全に溶解し、(王水なれば 10~12 滴、即ち 0.5~0.7cc) 水を以て液量を約 1cc に稀釋して試料溶液とする。(1cc の試料溶液で以上 10 成分の檢出は十分である)。

この容積を簡単に測るには、1 滴の容量の判つてゐる点滴器にて溶液を吸上げ、それを靜に滴下して見て何滴であるかを見、1cc になる様に同じ点滴器で水を加へればよい。

上記の如き方法では、試料が極微量でよいので、機械部品等を解體したり、或は大きな傷をつけたりする事なしに、その鋼種の判定が出来る長所がある。

4. 實 驗

(I) ニツケル

檢出成分名	試薬名	備考
Ni	(1) 王水	
	(2) デメチルグリオキシム	1% アルコール溶液
	(3) 酒石酸ソーダ	飽和水溶液
	(4) 濃アンモニア水	
	(5) 臭素水	
Mn	王水	
	(6) 過硫酸アンモン (7) 硝酸銀	2% 水溶液
Cr	王水	
	過硫酸アンモン 硝酸銀	2% 水溶液
Mo	(8) デフェニルカルバチッド	1% アルコール溶液
	王水	
W	(9) ロダンアンモン	30% 水溶液
	(10) 鹽化第一錫	10% 水溶液
Cu	王水	
	ロダンアンモン 鹽化第一錫	30% 水溶液 10% 水溶液
	(11) 濃鹽酸	
	王水	
	(12) チオ硫酸ソーダ	30% 水溶液 5% 水溶液

檢出成分名	試薬名	備考
Si	王水	
	(13) ペンチデン	鹽酸ペンチデン 5g を 10% 醋酸に溶解
	(14) 苛性ソーダ	2N 水溶液
	(15) モリブデン酸アンモン	モリブデン酸アンモン 5g を 100cc の水に溶かしその上に 25% 硝酸 35cc を加ふ飽和溶液
	(16) 醋酸ソーダ	
V	王水	
	(17) 苛性ソーダ	30% 水溶液
	(18) 醋酸	2N 水溶液
	(19) クロロホルム	
	(20) オキシシ	オキシシ 2.5g を 6% 醋酸 100cc に溶解
	王水	
Co	(21) α=トロンβ ナフトール	1g を氷醋酸 50cc に溶かし 100cc に稀む
	(22) 正磷酸ソーダ	飽和水溶液
Al	王水	
	苛性ソーダ	2N 水溶液
	(23) 氷醋酸	1:1 水溶液
	(24) アリザリンスルフォン酸ソーダ	0.1% 水溶液

溶解：王水が最適

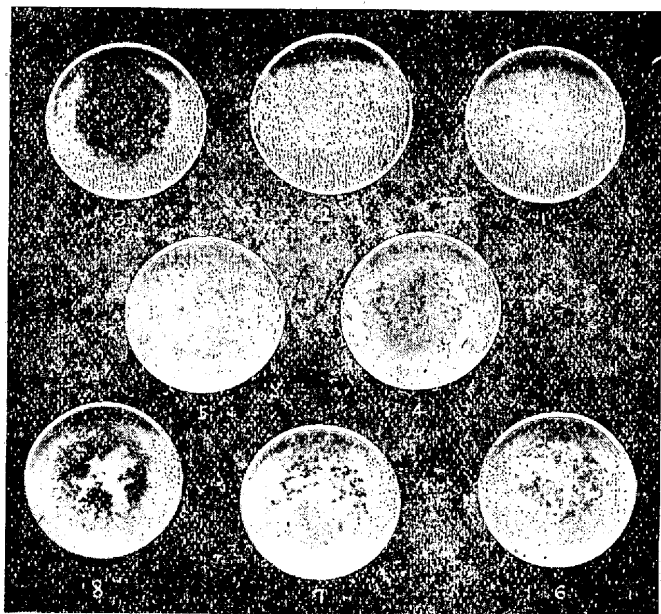
操作：反應皿上に試料溶液，酒石酸ソーダ溶液(各試薬調製法は第1表参照)各々2滴を加へ合せ，更にアムモニア水を加へアルカリ性となし，次にジメチルグリオキシム溶液を加へる。

Fe⁺⁺の酸化のため，空氣中に數mn放置するか，又はBr₂蒸氣に觸れしめると，鐵の赤色は消失し，Niの存在量に從ひ美麗な赤色の沈澱を生ずる。

實例：第2表に示す如き試料より，それぞれ0.01gを秤取し，王水約0.5ccに溶かし，液量を1ccとなし，その中2滴を

第2表

試料 番號	鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
1	Ni鋼	.20	.08	.59	.011	.020	0	—
2	"	.36	.43	.48	.022	.014	.69	—
3	"	.31	.32	.40	.020	.011	1.06	—
4	"	.34	.43	.51	.021	.016	1.65	—
5	Ni-Cr鋼	.34	.45	.57	.020	.014	2.19	.05
6	"	.14	.45	.59	.014	.015	3.28	.38
7	Ni鋼	.32	.43	.51	.016	.015	3.67	—
8	不銹鋼	.11	.58	.22	.019	.018	9.66	18.46



第2圖

取つて，上記の操作を行ひ，得たる赤色沈澱の寫眞を第2圖に示す。

考察：Niの検出は，ジメチルグリオキシムを用ひる上記の如き方法が最適と考へる。これは中性，醋酸性或はアンモニア性溶液に於てNi鹽と反應し，赤色の分子内錯鹽を作る反應を利用せるものである。

この際Fe⁺⁺も可溶性の赤色の化合物を生ずる。従つて試料が鐵鋼である場合には，普通の方法では，この妨害を受ける事が甚しい。然るに著者の行へる如く，數mn間空氣中に放置するか，或はBr₂の瓶を傾けて，その蒸氣を僅に觸れしめ酸化させると，鐵のために生じた赤色は消失し，Niの存在を確認する事が出来る。

又K. Heller, P. Krumholz⁴⁾等は，鐵共存時のNiの検出法として，反應皿上に試料溶液，酒石酸ソーダ飽和溶液，各1滴を

加へ，更に炭酸ソーダ飽和溶液2滴，ジメチル溶液1滴を加へてゐるが，炭酸ソーダを用ひると，鐵鋼の如き鐵含有量の多量のものに對しては，ジメチルを加へた際，茶褐色の物質が生じ檢出を妨げる。然るに上記の如くアンモニアを用ひると，この惧れなく確實に檢出する事が出来る。

尙この反應に對する妨害物質として，文獻¹⁾³⁾には，Pd, Ptが擧げられてゐるが，鐵鋼中にはこれ等のものは存在しないからその憂無く，又酸化劑が多量存在する時は，ニッケルグリオキシムの沈澱は妨害を受けるので，上記の如く，Br₂蒸氣を觸れさせず際は，餘り長時間觸れさせてはならない。

又Coの含有量がNiに比し多量で，且Feを共存せる場合には，檢出が不可能となるとの記載がある。然しながら普通特殊鋼中Coを含有するものは，高速度鋼或は特殊耐熱鋼の他は稀であるから，その憂も無いと考へるが，實際，Ni 4.68%，Cr 0.95%，Mo 0.42%，Co 0.26%の如き試料も全然影響を受けぬ事を確めた。

(2) マンガン

(3) クロム

溶解：稀硫酸に溶解するのが理想であるが，時間を要するので王水を用ひる。

濃硫酸及び硝酸は鐵を不動態化するので，使用せぬがよい。

操作：試料溶液，1~2滴を反應皿に取り，硝酸銀溶液を，鹽化銀の沈澱の生じなくなる迄加へ，直ちに過硫酸アンモンの結晶を少量加へる。MnO₄⁻の桃色乃至赤紫色の發色に依り，先づMnを検し，次いで2~3mn放置後デフェニルカルバチッド溶液1滴を加へる。Cr存在せばその量に從ひ直ちに淡濃堇色に着色し，暫く放置すれば褪色する。

實例：第3,4表に示す如き試料より，それぞれ0.01gを採取し，王水約0.5ccに溶解1ccとなし，その中2滴を反應皿に取り，上記の操作を施し發色せる狀況は，この例に示す如き溶液のみの着色反應は原色の記載不可能に付き省略す

第3表

試料 番號	鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
1	C鋼	.20	.08	.59	.011	.02	.11	—	—
2	Cr-Mn-Mo鋼	.17	.27	.98	.026	.006	.12	—	2.23 Mo.32
3	Cr-Mn鋼	.16	.20	1.51	.029	.015	.19	—	.98
4	Mn鋼	.26	.15	1.70	.019	.019	.07	—	—
5	"	.42	.25	2.04	.014	.005	.08	—	—
6	高Mn鋼	1.0	.30	13.00	.020	.020	—	—	—

第4表

試料 番號	鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
1	C鋼	.34	.45	.57	.02	.014	—	2.19	0
2	Ni-Cr鋼	.14	.45	.59	.014	.005	.16	3.28	.38
3	Cr鋼	.34	.22	.12	.029	.015	.11	—	1.45
4	Ni-Cr鋼	.31	.27	.48	.016	.016	—	.72	1.70
5	Cr-Mo鋼	.17	.27	.98	.026	.006	.12	—	2.23 Mo.32
6	Cr鋼	.38	.17	.56	.025	.006	.13	—	3.02
7	高速度鋼	.70	.59	.68	.035	.006	.34	—	4.38
8	不銹鋼	.15	.21	.20	.021	.010	.12	—	13.00
9	"	.11	.58	.22	.019	.018	.34	9.66	18.46

Mo 2.05

考察：Mn及びCrは，上記の如くAg⁺を觸媒として，過硫酸アンモンを以て，Mn⁺⁺をMnO₄⁻にCr⁺⁺⁺をCrO₄⁻⁻

に酸化し、前者は MnO_4^- の色を以て、後者はこれにヂフェニルカルバチッドを添加し、生ずる堇色に依り、それぞれ検出し得る。

この原理に依る方法は、Mn と Cr とを、同時に検出し得る利點が有るので、特に注目したのであるが、最初ヂフェニルカルバチッドに依る堇色が、 MnO_4^- の呈色に依る妨害を受けぬかと惧れた。然し兩者の色の區別は判然としてをり、且その堇色は少時間で褪色するが、 MnO_4^- の色はその儘残るので、注意すれば毫も差支へない事を認めた。

次に Mn^{++} 或は Cr^{+++} を、 Ag^+ を觸媒として、過硫酸アンモンに依り、 MnO_4^- 或は CrO_4^{--} に酸化させるのは、硫酸酸性溶液中が最も順調に進行する。然るに、溶解時間を短縮するため上記の如く試料を王水で溶解せる際は、溶液中に Cl^- があるので、硝酸銀を加へると鹽化銀の沈澱を生ずる。

この沈澱は、検出の妨害とならぬので差支へないが、 Cl^- を完全に除去するために、硝酸銀のやゝ過剰を加へ、更に過硫酸アンモンで酸化する際に、硫酸酸性の時のみの如く、酸化が順調に進まぬ事がある。著者はこの點を吟味せる結果、硝酸銀を加へ生じた鹽化銀が、光變化を受け變色した後に、過硫酸アンモンを加へると、酸化が進まぬ事及び Cr の酸化は、 MnO_4^- の色を生じてから少時放置せぬと、完全に進まぬ事等を確めたので、操作は必ず上記の如く、鹽化銀が光變化を受けぬ中に、速かに過硫酸アンモンを加へる事及び、ヂフェニルカルバチッドは MnO_4^- に依る着色後 2~3mn 経過してから加へる事が必要である。

又 Cr の含有量が多くなると、何れも濃紫色を呈し、識別が困難となるが、この際は、一旦生じた色が脱色した際再びヂフェニルを加へると、Cr の含有量の多いもの程、再三着色するから、これに依つて判別する事が出来る。

尙上記の方法以外に、Mn に対しては所謂銀アミン法⁵⁾、Cr に対しては、クロム酸鉛法、クロム酸銀法等を試みたが、銀アミン法は反應は鋭敏であるが、黑色沈澱に依る目測定量がやゝ困難であり、又 Cr に対する後二者の方法は鋭敏度が悪く、何れも上記の方法に劣る事を認めた。

(4) モリブデン

(5) タングステン

溶解：王水

操作：試料溶液 1 滴を反應皿に取り、ロダアンモン溶液 1 滴を加へ、次に鹽化第一錫を滴々加へ、ロダン鐵の赤色を消失せしめた時、Mo が存在すれば、 $(NH_4)_2(Mo(SCN)_6)$ の橙色が生ずる。

更に鹽化第一錫を 2~3 滴加へ、濃鹽酸 1 滴を加へ、Mo に依る橙色が消失し、青綠色が生ずれば、W の存在を示す。

實例：第 5 圖(本誌上では省略)は、第 5 表に示す如き試料 0.01g を王水約 0.5cc に溶解し、水を加へて 1cc としその中 2 滴を取り、上記の操作を行ひ、Mo の検出を行つた實例、又第 6 圖(省略)は第 6 表に示す如き試料 0.02g を溶解し、0.5cc としたのものから 1 滴を採り W の検出を行つた實例である。

考察：Mo は上記の如く、還元劑に依つて Mo^{+++} となり、これはロダアンモン又は加里に依り、錯化合物 $K_2(Mo(ONS)_6)$ を作り、その色に依つて検出できる。この際 W も還元劑に依つて、青色の酸化物に還元されるが、これは強鹽酸性でないことと起り難く、又生じた酸化物は Mo に比し、過剰の鹽化第一錫に安定で

第 5 表

試料 番號	鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo
1	Cr 鋼	.31	.27	.48	.016	.016	—	1.70	0
2	Ni-Cr-Mo 鋼	.33	.23	.49	.016	.006	.10	2.74	.22 Ni .72
3	Cr-Mo 鋼	.17	.27	.98	.026	.006	.12	2.23	.32
4	"	.79	.19	.20	.020	.010	.11	4.29	.40 W 18.34, Co .17, V .89
5	不銹鋼	.11	.58	.22	.019	.018	.10	18.46	2.05 Ni 9.66

第 6 表

試料 番號	鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	W
1	Ni-Mo-W 鋼	.20	.30	.50	.015	.010	.10	1.5	1.0 Ni 4.0, Mo .20
2	高速度鋼	.79	.19	.20	.020	.010	.11	4.29	18.34 Mo .40, Co .17, V .89

あるから、上記の如き方法で判別出来る。

唯 W に対しては、この方法は感度がやゝ悪いので、實例に示した如く、試料溶液の濃度を、他のものに比し約 4 倍に取る方がよい。(勿論高速度鋼の如き W 含有量の高いものにはその必要がない)。

又 Mo 検出の際、鹽化第一錫に依り、ロダン鐵の色を消す際、Mo を含有せぬ試料は速かに褪色するから、その様な試料を用ひて比較のための一種の空實驗を行へば、更に確實に判定出来る。

(6) 銅

溶解：王水

操作：試料溶液、ロダアンモン溶液、各 1 滴を反應皿に加へ合せ、濃赤色のロダン鐵を生ぜしめる。次にチオ硫酸ソーダ溶液 2 滴を加へる。銅の含有量に應じ、脱色時間が速かとなるので、その時間を測定し判別する。

實例：第 7 表に示す如き試料 0.01g を、王水 0.7cc に溶解し、水を加へて 1cc とし、この溶液 1 滴 (0.039cc) を採り、上記の如き操作を行ひ、その脱色時間を比較すれば、第 8 表の如し。

第 7 表

試料 番號	鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cu
1	C 鋼	.85	.21	.60	.02	.01	tr
2	"	.26	.15	1.70	.019	.019	.07
3	Cr-Mo 鋼	.40	.29	1.46	.026	.005	.21 Cr 1.98, Mo .25
4	高速度鋼	.82	.45	.78	.023	.001	.35 W 19.03, Cr 4.38, Ti 1.24

第 8 表

試料番號	Cu %	脱色時間
1	tr	約 30 mn 以上
2	.07	約 10 mn
3	.21	約 2 mn
4	.35	約 1 mn

考察：銅の検出は、有機試薬を用ひる種々の方法が報告されてゐるが、試薬の入手上及び多量の鐵鹽の存在下に於ける、最も簡易なる検出法として上記を選んだ。

この方法の原理は、 Fe^{+++} が $S_2O_8^{--}$ に依り Fe^{++} に還元される際の、還元速度に對する、銅鹽の反應促進作用を利用せるものであるが、(ロダン鹽は主として Fe^{+++} の存在を示すインディ

ケーターとなる)。この速度は、鐵、ロタン、チオ硫酸の三者の濃度の比の、僅かの變化、試料溶液の酸含有量及び温度等に依り、著しく影響されるので、その操作を常に同様の條件で行ふ事が必要である。

(7) 珪素

溶解：王水

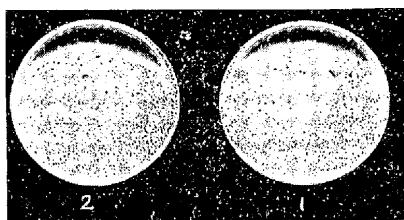
操作：試料溶液 2 滴を、反應皿に移し、苛性ソーダ溶液を、鐵の水酸化物の沈澱完了迄加へ、次に徑約 15 mm 大の濾紙で覆ひ、溶液を濾紙に吸ひ取らせる。次に点滴器にて濾紙の上面を軽く抑へ、濾紙に吸はれた液のみを出来るだけ吸上げ新しい反應皿に移す。次にこれにモリブデン酸アンモン溶液 2 滴を加へ、少時放置後、ベンチデン溶液 2 滴を加へ、更に醋酸ソーダ溶液 2 滴を加へる。

珪素量に従ひ、青色の溶液又は沈澱を生ずる。

實例：第 9 表に示す試料、0.01g を、王水約 0.5cc に溶解し、1cc となし、その中 2 滴 (0.078cc) を反應皿に取り、上記の操作を行つた實例を、第 7 圖に示す。

第 9 表

試料 番號	鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cu
1	Cr 鋼	.17	.27	.98	.026	.006	.12 Cr 2.23
2	鑄鐵	3.00	2.16	.80	.14	.08	tr



第 7 圖

考察：珪モリブデン酸は、ベンチデン、又は、ハイドロキノンに依り、鋭敏にして鮮明なる青色溶液又は沈澱を生ずる。

檢出法は、この反應を利用せるもので、ハイドロキノンをを用ひる場合は、同じくモリブデン酸アンモン溶液を加へ珪モリブデン酸となし、これにハイドロキノン溶液 (ハイドロキノン 5g を水 100cc に溶かし、硫酸に依り微酸性とせるもの) を加へ、數 mm 間放置後、亜硫酸ソーダ粉末を少し加へると、ベンチデンの場合と同様な青色溶液となる。

然しながらこの方法は、ベンチデン程鮮明でなく、檢出はやゝ困難で、且 SO₂ の悪臭を發するので、ベンチデン法の方が勝つてゐると考へる。

(8) バナジウム

溶解：王水

操作：試料溶液 1~2 滴を、反應皿に移し、苛性ソーダ溶液を、鐵の水酸化物の沈澱完了まで加へ、次に徑約 15 mm 大の濾紙で覆ひ、溶液を濾紙に吸ひ取らせる。次に点滴器にて濾紙の上面を軽く抑へ、濾紙に吸はれた液のみを、出来るだけ吸上げ、これを内徑約 5 mm の一端を封じた硝子管に移す。

次いでこれに醋酸溶液を加へ、酸性となし、オキシソル溶液 1 滴及びクロロホルム 2 滴を加へ良く振盪する。

クロロホルム層に褐藍色が着けば、V の存在を示す。

實例：第 8 圖 (本誌上では省略) は第 10 表に示す試料 0.01g

を王水約 0.5cc に溶解し、1cc となし、その中 2 滴を取り、上記の方法にてクロロホルム層に着色せしめたものを示す。

第 10 表

試料 番號	鋼種	C	Si	Mn	P	S	V
1	Ni-Cr-Mo 鋼	.15	.28	.55	.015	.010	0 Ni 3.8, Cr 1.8, Mo .3, W 1.0
2	Cr-V 鋼	.46	.24	.62	.008	.007	.20 Cr 1.1
3	高速度鋼	.91	.85	.23	.010	.002	1.35 W 19.8, Cr 4.94, Co 14.7

考察：V の檢出は、文獻に依り、過酸化水素法、即ち硫酸酸性ヴァナヂン酸溶液に、過酸化水素を加へ、赤褐色乃至赤色を呈する反應を利用するのが、最も簡易と考へ行つたが、この反應は感度甚だ悪く不十分であつた。

従つて上例の如く、オキシソル法に依つた。この方法は、オキシソルが醋酸酸性溶液に於て、ヴァナヂン酸と反應し難溶の種々の組成を持つ、綠より暗黒褐色の添加化合物を生じ、このクロロホルムに對する溶解性を利用したものである。

この方法に於ける妨害物質として、Mo, W, Ti 等が擧げられてゐるが、Ti は上記の如く、NaOH の處理で除去出来るし、Mo, W は實例に示す如く、この範圍のものでは妨害とならぬ事を確めた。

尙 微量の際は、空實驗を行へば、一層確實である。

(9) コバルト

溶解：王水

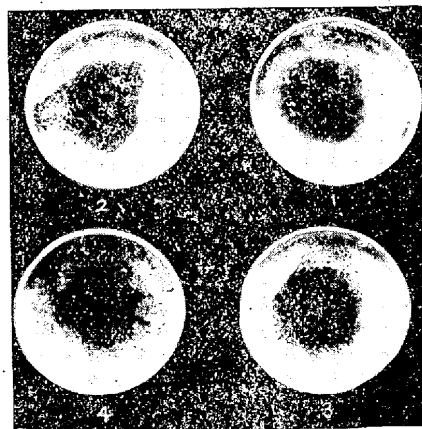
操作：反應皿の上に、試料溶液 1~2 滴を取り、正磷酸ソーダを Fe⁺⁺⁺ の色が消えるまで加へる。次に αニトロβナフトール溶液を 1~2 滴加へる。Co が存在すれば、その量に應じて赤褐色の沈澱が生ずる。

實例：第 9 圖は、第 11 表に示す試料 0.01g を、王水約 0.5

第 11 表

試料 番號	鋼種	C	Si	Mn	P	S	Co
1	C 鋼	.20	.08	.59	.019	.019	0 Cu .08
2	高速度鋼	.91	.85	.23	.002	.002	.74 W 19.79, Cr 4.94, V 1.35, Mo .86, Cu .07
3	"	.91	.85	.23	.002	.002	1.5
4	"	.91	.85	.23	.002	.002	14.76

cc に溶解し、1cc となし、その中 2 滴 (0.078cc) を反應皿に移し、上記の操作を施し得た沈澱の狀況を示す。



第 9 圖

考察：Coの検出は、上記の如く、鐵鋼中のCoの定量に一般に用ひる、 α ニトロン β ナフトールに依る方法を試みた。

本方法に依る検出妨害物質としてU, Pd, Fe⁺⁺, Cu⁺⁺が挙げられてゐるが、U, Pdは鋼に含まれてゐないから顧慮する必要はないが、Fe⁺⁺は存在する恐れがあるから特別の注意が肝要である。即ちFe⁺⁺が存在すれば、試薬と反應して青色の沈澱を生ずるから、かかる場合はBr₂蒸氣に觸れしめ、Fe⁺⁺⁺となし且加へる磷酸ソーダは、必ず正(オルト)でなければならぬ。かうすればFe⁺⁺⁺は安定な磷酸鐵となり妨害しない。次に銅は通常の鐵鋼中には常に存在するが、0.2%以下なれば殆ど影響しない。然し銅鋼の如く、銅を多量に含むものに對しては、次の如く行へばよい。

反應皿に酸性試料溶液1滴、2N 鹽酸及び10% 沃化加里溶液各々1滴を加へ、銅を試薬に作用せぬ沃化銅に變じ置き以下同様の操作を行ふ。

(10) アルミニウム

溶解：王水

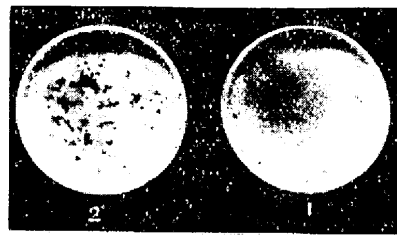
操作：試料溶液2滴を、反應皿に移し、苛性ソーダ溶液を鐵の水酸化物の沈澱完了まで加へ、次に徑約15mm大の濾紙で覆ひ、溶液を濾紙に吸ひ取らせる。次に點滴器にて濾紙の上面を軽く抑へ、濾紙に吸はれた液のみを出来るだけ吸上げ、それを別の反應皿に移し、アリザリンS1滴を加へ、更に醋酸を堇色が消失するまで加へ、尙1滴の醋酸を加へる。Alの存在量に従ひ、赤色沈澱乃至着色を生じ、これを長く放置すれば、色彩の濃さは漸次増加する。

實例：第10圖は、第12表に示す試料0.01gを王水約0.5ccに溶解1ccとなし、その中2滴(0.078cc)を反應皿に取り上記の操作を施せしものゝ實例を示す。

第12表

試料番號	鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo	Al
1	C鋼	.20	.08	.59	.011	.020	.11	—	—	—
2	窒化鋼	.43	.21	.54	.02	.01	.15	1.63	.23	.91

考察：Alの検出には、試薬として一般に入手し易いアリザリンスルホン酸ソーダを用ひた。上記の如く、アリザリンSの過剰が、アルカリに依つて生じた堇色は、酸性にすれば、黄色と



第10圖

なつて消失し、赤色のAl鹽の存在は明瞭となる。Fe, Co, Cuの多量存在する場合は、アリザリンSに依り一部酸に安定な色素を生ずる。然し上記の如き方法にて行へば、これ等は水酸化物となつて除去される故妨害とならぬ。更に注意すべきは、使用する苛性ソーダ中に屢々微量のAlを含有する事があるので、必ず空試験を行ふべきである。

實例に示す如く、窒化鋼と然らざるものとの區別は、この方法に従へば、甚だ容易である。

III 結 言

(1) 鐵鋼中のNi, Cr, Mo, Mn, Si, Cu, W, V, Co, Alの簡易検出法、即ち、分析化學的には、多量の鐵の存在下に於ける上記諸元素の、點滴反應に依る検出法を、詳細に検討した。

(2) この方法の特色とする點は、(イ)使用する器具が簡單である事、(ロ)大した熟練を要しない事、(ハ)時間を要しない事、(ニ)試料を殆ど傷けない事 等であつて、實用的な價値が大きいと考へる。

終りに臨み本研究の發表を許可せられた神戸製鋼所、終始御懇篤なる御指導を戴いた取締役川上義弘博士、及び熱心に實驗に従事された田中清一君に厚く感謝の意を表する。

文 獻

- 1) 石橋博士：定性分析化學 上卷
- 2) F. Feigl: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen
- 3) I. Mellan: Organic Reagents in Inorganic analysis
- 4) K. Heller, P. Krumholz: Mikrochemie, 7 (1929) 218
- 5) N. A. Tananaef: Z. Anorg. Allgem. Chem., 170 (1928) 118