

化學的方法에 依한 鑛物의 鑑定과 有用成分의 檢出法

朴 東 吉*

本 原稿 “化學的方法에 依한 鑛物의 鑑定과 有用成分의 檢出法”은 大韓地質學會 初代會長이시었고 現在 大韓地質學會와 大韓鑛山地質學會의 名譽會長으로 계시는 朴東吉博士께서 일찌기 京城鑛山 專門學校 教授로 계시던 1940년 당시 “朝鮮鑛業”會誌에 發表되었던 論文을 朴東吉博士님의 許可를 얻어 번역하여 소개하는 것이다. 本 論文은 地球化學探査와 그實驗 鑛物分析 分野等に 많이 參考될 뿐만 아니라 現地에서 簡單히 鑛物을 鑑定할수 있으므로 專門家아닌 사람들에게도 큰 도움이 되리라고 믿어 特히 게재한다.

以下에 記載하는 方法은 各成分의 極微量 또는 거의 痕跡에 가까운 量까지를 檢出코자하는 方法들이다. 本 原稿를 번역하는데 수고를 한 國立地質調查所 地化學科 李奕雨 研究官에게 아울러 감사를 드린다.

<편집자 註>

目 次

- | | |
|--------------------|--------------|
| 1. Al(알루미늄) | 12. Pb(납) |
| 2. Sb(안치모니) | 13. Mg(마그네슘) |
| 3. Ba, Sr(바륨및스트론튬) | 14. Mn(망간) |
| 4. Bi(비스머스) | 15. Hg(수은) |
| 5. Ca(칼슘) | 16. Mo(모리브덴) |
| 6. Cd(카드뮴) | 17. Ni(니켈) |
| 7. Cu(동) | 18. Ag(은) |
| 8. Co(코발트) | 19. Sn(주석) |
| 9. Cr(크롬) | 20. W(텅스텐) |
| 10. Au(금) | 21. Zn(아연) |
| 11. Fe(철) | |

1. 알루미늄

(1) 試驗하려고 하는 鑛物의 粉末 少量을 取하여 炭酸나트륨과 같이 잘 섞어서 도가니에 넣고 熔融한다음 묽은 鹽酸에 녹이고 여기에 醋酸 암모늄을 넣은다음 이 용액의 2~3방울을 자제(磁製) 접시 또는 자제판(磁製板)위에 떨어뜨리고 Arine-tricarboxylic acid (0.1%)의 알칼리성(암모니아)水溶液 1~2방울을 가 하면 붉은색으로 변한다. 이때 着色이 不完全할 때는 암모니아

水 1~2방울을 加하여 본다.

(2) 鑛物 및 粘土類中の 遊離알루미늄을 檢출할 때는 試料粉末을 少量 取하여 試驗管에 넣고 arizarine red의 alcohol 용액을 가하여 끓인다음 濾過하고 殘渣를 硼酸의 飽和熱水溶液으로서 洗滌하면 붉은 색으로 着色된다. 舍水알루미늄鑛物인 Diaspore와 같은 경우는 試料를 미리 加熱한 후에 이 방법으로 試驗한다.

2. 안치모니

* 本學會 名譽會長·學術院會員·工學博士.

試料의 粉末少量을 試驗管에 取하여 진한 鹽酸에 녹이고 酒石酸을 넣어 加熱한다음 물로서 묽게(稀釋)하여 硫化水素를 통하든가 또는 多硫化암모늄을 가하면 주황색의 침전이 생긴다.

3. 바륨 및 스트론튬

試料를 처음부터 묽은염산에 녹이든가 또는 不溶性일때는 도가니에 炭酸나트륨과 같이 熔融한다음 묽은염산에 녹인다. 이 液을 濾紙위에 떨어뜨리고 Rhodizonic acid의 묽은水溶液 2~3방울을 가하면 赤褐色의 斑點이 생기며 염산산성이 강하면 붉은 색으로 나타난다. 그리고 바륨이나 스트론튬이나 하는 것은 前記한 묽은鹽酸溶液을 使用하여 一般分析때와 같이 焰色反應으로 識別할 수 있다.

4. 비스머스

試料粉末을 도가니에 넣고 炭酸나트륨을 섞어서 熔融한다음 묽은염산에 녹이고 이 液을 磁製板위에서 Thiourea 水溶液(10%) 1~2방울과 같이 혼합하면 진한 황색을 나타낸다.

5. 칼슘

粉末試料를 醋酸에 녹이든가 또는 必要하면 炭酸나트륨으로 熔融한다음 醋酸에 녹여서 試驗한다 試藥으로는 picrolonic acid의 飽和水溶液이나 혹은 醋酸으로서 弱한산성으로 하여 쓰면 된다. 이 액과 試料液을 몇방울씩 슬라이드 硝子위에서 混合하여 잠시 가열한다음 현미경하에서 檢査할 때 칼슘鹽은 長方形의 結晶(正方)이며 바륨鹽, 스트론튬鹽은 각각 針狀 및 柱狀結晶이 생긴다.

6. 카드뮴

鑛粉을 炭酸나트륨으로 熔融하여 醋酸에 녹여 두고 試藥으로 알콜과 醋酸 9:1의 比率로 混合한 용액에 Diphenyl Carbazide를 飽和되도록 溶解한 溶液 1~2방울과 前記 試料液 1~2방울을 여지위에서 混合하여 여기에 암모니아 증기를 쪼이면 점차로 紫色이 된다.

但 이 때 銅이 存在하면 呈色反應을 妨害한다.

7. 銅

試料의 粉末을 炭酸나트륨으로 熔融한다음 묽은염산에 녹인다. 試藥으로는 2% α -Benzoinoxime의 알콜액을 만들어 이 몇방울을 여지 위에 놓고 前記試料液을 떨어뜨린다음 암모니아증기를

쪼이면 綠色을 띤다.

8. 코발트

(1) 鑛粉을 炭酸나트륨으로 熔融하고 묽은염산에 녹인다. 이 용액 몇 방울을 磁製板에 놓고 α -nitroso β -naphthol의 알칼리성(가성소다)묽은水溶液을 가하면 褐色으로 着色한다.

(2) 鑛粉을 진한질산에 용해하고 증발건고 한다음 少量의 묽은염산에 녹인다. 이 液에 치오시아화칼륨(硫靑酸加里)을 가하면 붉은색이 되고 試料中에 鐵이 存在하면 反應이 不明確하게 되므로 이 때는 次亞황산나트륨액을 붉은색이 없어질때까지 가하여 여과한 후 Ether와 Ethyl-alcohol과의 混合液을 다시 加한 後 흔들어서 방치하면 잠시후에 上層이 靑色을 띄게된다. 卽 코발트의 Doppelrhodanid가 생겨서 이것이 에틸-알콜의 混合液에 溶解되기 때문이다.

9. 크롬

試料粉末을 도가니에 담고 炭酸나트륨으로서 熔融한 다음 醋酸에 녹인다. 試藥은 알콜 9분과 醋酸 1분의 비율로 混合한 液에 대하여 0.2%의 Diphenyl Carbazide의 溶液을 만들고 磁製板위에서 試料의 液 몇 방울과 混合하면 紫色을 나타낸다.

10. 금

금의 檢出法은 從來부터 「카시어스」紫金法 등 여러가지 方法이 있으나 近來에는 다음과같은 方法이 있다. 蛋白質의 分解生成物인 아미노酸(例: 프로탈민酸)의 微量을 포르마린 및 苛性칼륨의 混合溶液에 녹여서 使用한다. 例컨데 포르마린 20ml를 3% 苛性칼륨액 80ml와 混合하고 여기에 微量(0.5mg)의 프로탈민酸을 가한다음 여과하여 使用한다. 이 액에 鹽化金을 가하면 還元作用에 의하여 生成되는 金微粒子는 바로 아미노酸의 保護作用에 의하여 安定한 赤紫色을 띄는 親水膠質液을 生成하고 그 感度는 約 10^{-5} g/ml의 金까지 着色되므로 金の 比色定量에도 쓸수 있다. 그리고 上記試藥은 調製하여 2~3일 경과한 후에 염화금을 가하면 紫色의 膠質液이 된다. 이 때 使用하는 鹽化金液은 試料鑛粉을 玉水에 處理하여 증발건고 후 묽은염산을 가하여 浸出한다음 물로 묽게하여 쓴다.

11. 鐵

鐵鑛石 및 其他 含鐵鑛物과 그리고 鑛物中の 微量의 鐵의 存在를 試驗하려면 一般化學分析書籍에 있는 方法 即 例를들면 黃血鹽을 使用하는 方法 또는 치오시안산칼륨을 使用하는 方法等을 應用하여도 좋지만 이것은 單只 鐵의 存在를 알 수 있을 뿐이며 이들의 鐵分이 어떠한 形 即 第一鐵(Fe⁺⁺)의 形으로 存在하는 것인지 혹은 第二鐵(Fe⁺⁺⁺)의 形으로 存在하는 것인지를 알기에는 이러한 方法으로는 不可能하다. 뿐만아니라 鑛物岩石中の 鐵分이 어떠한 形으로 存在하는가를 識別한다는 것은 研究上 그 必要性을 느끼는 바이다. 물론 從來부터 第一鐵을 直接 試驗하는 方法 例를들면 過탄강酸칼륨液을 使用하는 方法도 있으나 다음과 같은 간단한 方法이 있으므로 이에 記載한다. 이러한 方法에 使用하는 試料溶液을 만들려면 鑛物 岩石의 種類에 따라 각기 다른 方法을 택하지 않으면 안되지만 大體的으로 金屬鑛物로서 酸에 溶解하는 것이면 少量의 粉末을 진한 鹽酸에 가능한 한 빨리 溶解하여 곧 使用하며 또 珪酸鹽鑛物 혹은 岩石의 경우에는 다음과 같은 方法을 쓰지만 어떠한 경우이든 만약 溶液을 만들어서 空氣中에 放置할 때는 그中の 第一鐵은 점차로 산화되어 第二鐵로 變化하므로 注意하지 않으면 안된다. 우선 試驗하고자 하는 試料의 새로운 部分을 取하여 마노 절구에서 가능한 限 부드러운 粉末로 한다. 이때 절구안에 無水알콜을 넣고 試料를 고루 적시면서 粉末로 하는 便이 좋다. 即 酸化를 막기 위해서이다. 이렇게 하여 얻어진 粉末이 珪酸鹽일 경우에는 이를 弗化水素水로서 分解한다. 이것 역시 一般分析書籍에 있는 것처럼 炭酸가스의 氣流中에서 行하는 方法等은 操作이 복잡하므로 筆者는 다음과 같은 方法으로 하였다.

그리고 이 方法은 從來의 方法과 比較할때 定量的으로 比較해도 거의 差異가 없으며 또 간단하다. 미리 約 300ml의 비커에 증류수 100~150ml를 넣고 끓이며 백금 도가니에 少量의 試料를 取하여 진한 堽산 또는 진한 황산을 滴加하여 고루 적신 후 弗化水素水를 適當히 加하여 즉시 뚜껑을 덮고 前記의 끓은 물중에 浸지러지지 않게 注意하며 넣고 비커도 시계접시로 덮고 4~5분간 加熱하면 대체로 完全히 分解되며 第一鐵의 酸化를

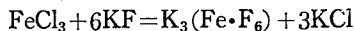
막을 수 있다. 即 이것은 水蒸氣의 發生에 依하여 비커 안에 空氣가 流入함을 막을 수 있고 더욱 必要하면 이때 비커에 少量의 炭酸소다를 넣고 시계접시의 틈으로 湄은 堽산 또는 湄은 堽산을 서서히 滴加하여 炭酸가스를 發生시키면서 加熱하면 더욱 좋다. 이때 비커의 上部와 시계접시가 弗化水素水로서 多少 浸漬될때도 있으나 시험결과에는 지장이 없으며 미리 와세린을 얇게 발라두면 더욱 좋다. 다음 分解가 끝나면 도가니를 유리막대로서 옆으로 누고 비커의 물에 녹이든가 혹은 직접 도가니를 끓는 증류수에 녹여서 使用한다.

筆者는 試料가 珪酸鹽鑛物의 경우 炭酸나트륨으로서 熔融하여 分解하는 方法만을 過去 發表한바 있으나 實際로 이 方法은 時間을 要하므로 백금도가니에 弗化水素水를 使用하여 分解하는 便이 簡單하며 第一鐵을 檢出하지않는 限 上記한 操作을 쓸 必要는 없다.

上述한바와 같이하여 얻은 金屬鑛物의 용액 및 珪酸鹽鑛物의 溶液中の 第一鐵(Fe⁺⁺)을 檢出하려면 그 鹽酸酸性溶液 몇 방울을 磁製板위에 떨어뜨리고 이에 2% α-α' dipyridyl의 鹽酸酸性溶液 한방울을 加하던가 혹은 試料溶液 한방울을 여지에 놓고 1% α-α' dipyridyl의 알콜용액을 떨어뜨리면 붉은색 또는 담홍색을 나타낸다. 혹은 試驗管中에 多量의 試料溶液을 넣고 試藥을 加하여도 좋으나 이때 溶液中에 多量의 哈로겐化合物이 또는 黃酸鹽이 共存할때는 붉은 색 침전이 생기므로 注意를 要한다.

다시말하면 이 試藥은 第一鐵(Fe⁺⁺)과 第二鐵(Fe⁺⁺⁺)이 共存할때도 第二鐵과는 反應하지 않으며 第一鐵만에 反應하여 담홍색의 着色體 Ferrodipyridyl의 錯化合物이 생기기 때문이다. 이리하여 第一鐵만이 檢出되나 多量의 第二鐵(Fe⁺⁺⁺)中에 極少量의 第一鐵(Fe⁺⁺)이 存在할 境遇 더욱이 鹽酸酸性溶液일 때는 FeCl₃의 색 또는 이의 一部分이 加水解離에 依하여 생기는 Fe(OH)₃의 색 등으로 溶液이 갈색 또는 황색으로 變한다는 것은 周知의 事實이며 이 색으로 因하여 上記의 着色反應이 不明瞭하게 될 경우가 있으므로 이때에는 미리 試料溶液中에 弗化칼륨 또는 弗化나트륨을 넣으면 다음의 反應에 依해 錯化合物이 形

成되어 無色の 溶液으로 變한다.



다음 이용액을 백금 도가나나 백금板위에 한 두방울을 떨어뜨리고 여기에 前記 試藥을 滴加하면 붉은색 혹은 담홍색을 나타내므로 多量の 第二鐵中の 微量의 第一鐵까지도 檢出할수있다. 그리고 第一鐵은 보통 Ni 檢出에 쓰이는 Dimethyl glyoxime 과 反應하여 붉은색의 錯化合物이 생성되므로 니켈을 檢出할때는 이點 注意하지 않으면 안된다. 이와 같이 하나의 試藥에 對하여 一種以上の 成分이 비슷한 着色反應을 할때는 어떤 方法으로 識別할수있느냐 하는것은 심히 困難한 問題이지만 이에 關하여는 後日에 機會있을 때 記述하고자 한다. Dimethyl glyoxime 을 써서 第一鐵을 檢出할때에 萬若 第一鐵이 第二鐵과 共存할 때는 試料溶液을 試驗管에 取하고 여기에 固體酒石酸을 過量넣어 잠시 가온한 後에 Dimethyl glyoxime 의 alcohol 용액 (1%)를 넣고 암모니아水로서 弱알카리性으로 하면 붉은색으로 着色하게 된다. 그러나 오래동안 空氣中에 放置해두면 붉은색의 着色體인 第一鐵錯化合物이 酸化되어 퇴색된다.

12. 납

粉末試料를 炭酸나트륨과 같이 熔融한 다음 棼은 질산에 녹이고 이의 몇 방울을 取하여 암모니아性 過酸化水素水로 적신 여지에 떨어뜨리고 수증기를 쪄이면서 1% Galloyamine 수용액 한 방울을 가하면 靑色으로 着色한다.

13. 마그네슘

마그네슘의 檢出法에는 다음의 두가지 方法이 있다.

(1) 試驗하려고하는 試料가 珪酸鹽鑛物일 때는 試料의 粉末을 백금도가나에 取하고 少量의 鎭한황산 및 弗化水素水 또는 弗化칼륨 혹은 弗化나트륨으로서 分解하고 물에 녹여 수용액으로 한다. 試藥으로는 試驗管에 Diphenyl Carbazide를 少量 넣고 여기에 試驗管의 約半 程度까지 알콜을 넣어 溶解할 때까지 加温한다. 다음 25%가성소다 또는 가성칼륨용액을 가하여 알칼리性으로 하면 Diphenyl Carbazide의 나트륨鹽 또는 칼륨鹽이 生成되어 溶液은 靑色을 띄게된다.

다음에 前記 試料의 水溶液에 이 試藥을 넣고

2~3분간 가온하면 赤紫色으로 着色하지만 萬一 着色이 不完全할때는 試料의 水溶液을 다른 試驗管에 取하고 여기에 炭酸암모늄 또는 苛性칼리를 넣어 白色沈澱이 생기게 하고 여기에 上記試藥을 넣어 加温하면 銳敏한 赤紫色反應을 하게된다. 萬一 마그네슘鑛物이 珪酸鹽鑛物이 아니고 菱苦土石과 같은 炭酸鹽鑛物일때는 試料의 粉末에 直接 試藥을 넣고 處理하면 濃淡 여러가지의 赤紫色을 나타낸다.

이 事實에 대해서는 過去 “白雲石中の 마그네슘이온”이라는 題目으로 紹介한 바 있다. 다시 말해서 白雲石中の 마그네슘은 錯이온으로 存在하므로 이와같은 색갈반응은 일어나지 않는다.

(2) 試驗할 鑛粉을 棼은염산에 녹이든가 또는 炭酸나트륨으로서 熔融하고 棼은 棼산에 녹여서 이것을 슬라이드硝子위에 한 방울을 놓고 0.5%의 p-nitrobenzen azoresorcinol 의 알칼리性(苛性소다)水溶液 한 방울을 섞고 다시 苛性소다 水溶液으로서 알칼리性으로 하여 鑛查하면 靑色 또는 靑色沈澱을 만든다.

14. 만 강

만강鑛石 및 만강을 含有하는 鑛物 岩石에서 試料溶液을 調製하려면 그 粉末을 酸에 녹이거나 혹은 弗化水素水로 處理 또는 炭酸나트륨으로 處理해도 된다.

弗化水素水로 處理할 때는 處理後 남은 弗化水素를 充分히 �여서 完全 除去하지 않으면 안된다. 만강의 檢出方法에는 다음의 여러가지 方法이 있다. 卽 試料溶液의 몇 방울을 자제도가나에 놓고 鎭한황산 한 두 방울을 加한후 硝酸銀溶液 (0.1%) 한 두방울을 加하여 混合한 다음에 過黃酸암모늄의 結晶을 少量 넣고 加温하면 보라색으로 변한다. 이것은 銀이온의 接觸의酸化作用에 依한 것이며 만강(Mn⁺⁺)에서 過만강산 (MnO₄⁺⁺)으로 변하기 때문이다. 그러므로 이 때 重要한 것은 試料溶液中에 할로겐 및 其他 銀이온과 作用하여 銀의 침전이 생기게하는 成分이 共存해서는 안되는 것이다. 이것은 銀이온의 接觸酸化作用을 減退시키기 때문이다 이 외에 만강의 檢出法에는 다음과 같은 方法이 있다.

(1) 試料溶液(酸性) 몇 방울을 試驗管에 넣고 여기에 1%의 黃酸銅溶液 約 2ml를 가하고 다시

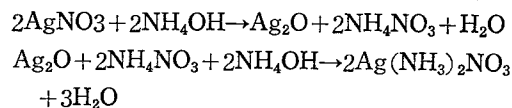
次亞臭素酸소-다 또는 次亞臭素酸카리 溶液(0.1 N) 約 10ml를 加하여 잠시 加溫하여 放置하면 上層液이 赤紫色으로 된다. 萬一 微量의 탄강을 檢出하려면 試料溶液(酸性) 約 10ml를 試驗管에 取하고 飽和黃酸銅溶液 몇방울을 넣고 브롬산칼륨(또는 브롬산나트륨) 0.4g와 브롬화칼륨(또는 브롬화나트륨) 0.6g와의 混合物 約 0.7g을 넣은 다음 過剩의 가성소다를 加하고 加熱하면 過탄강酸鹽이 생겨서 붉은색으로 着色된다. 이것 역시 銅이온의 接觸的酸化作用에 基因하는 것이다.

(2) 탄강을 前述한 次亞브롬산나트륨 代身에 過요드酸칼륨(KIO₄)를 使用해도 檢出된다. 그러나 이때는 탄강을 相當量 含有할 때에만 適用할 수 있는 方法이며 微量일 때는 不適當하다. 따라서 過요드酸칼륨과 p-Tetramethyl-diamino diphenylmethane(一名 Arnold's base)를 共用하면 微量의 탄강까지 檢出할 수 있으므로 이 方法의 概要를 記述한다. 試驗하려고하는 溶液 1~2방울을 자체판 또는 자체도가니에 놓고 過요드酸칼륨의 飽和溶液 한 방울과 2N-醋酸 한 방울을 加하고 여기에 上記의 Arnold's base의 chloroform 溶液(1%)를 방울로 떨어뜨리려 진한 靑色으로 着色된다. 여기서 注意할 點은 크롬도 이 方法에 依해 같은 着色反應을 나타내므로 試料溶液에 대하여 미리 그 存在如否를 試驗해들 必要가 있다. 이경우도 一種의 接觸作用에 依한 着色反應이지만 前述한 경우와 多少 차이가 있다. 即 試料中의 탄강은 먼저 요드酸칼륨에 依해 酸化되어 過탄강酸이 되고 이것이 Arnold's base를 酸化하여 靑色을 띄게 되는 것이므로 말하자면 間接的接觸作用에 依한 檢出法이라고 말할수 있을 것이다.

(3) 여지에 試驗溶液을 充分히 적시어 두고 다음에 苛性소다 또는 苛性칼륨의 묽은 溶液을 加하여 徐徐히 乾燥하고 여기에 Benzidine 溶液(Benzidine base 或은 Benzidine hydrochloride 0.1g를 20ml의 醋酸에 녹이고 이것을 200ml의 물에 타서 여과하여 씌) 1~2방울을 떨어뜨리면 靑色으로 着色된다. 이色은 乾燥하면 退色된다. 그러나 다시 Benzidine 溶液을 加하면 다시 着色된다. 但 이 檢出方法은 탄강이 單獨으로 存在할 경우에 한해서 適用되는 方法이며 다른 成分

예를들면 코발트, 동, 은, 셀륨, 탈륨 등이 存在할 때는 각각의 경우에 따라 多少 그 方法을 변경하지 않으면 안된다.

(4) 탄강의 檢出法에는 다음과같은 方法도 있어 比較的 簡單하므로 차체에 記載한다. 即 먼저 암모니아性질산은(AgNO₃) 溶液을 만든다. 이것은 질산은의 진한溶液에 진한암모니아水를 加하면 처음에는 褐色 또는 灰黑色의 酸化銀의 침전이 생기나 암모니아水를 過剩으로 加하면 다음의 反應에 依해 다시 溶液이되므로 생긴 沈澱이 完全溶解될때까지 암모니아의 과잉을 加한다.



이렇게하여 溶解된 溶液을 여지에 적시고 여기에 試料溶液을 떨어뜨리면 黑色의 斑點이 생기며 약간 가온하면 한층 明白하게 나타난다.

15. 수 은

시험할 粉末試料를 묽은 염산에 녹이거나 또는 炭酸나트륨과같이 熔融하고 묽은 염산에 녹여 암모니아水로서 弱알칼리性으로 하여 試驗한다. 다음에 Diphenyl Carbazone의 飽和알콜용액을 만들고 이 용액으로 充分히 적신 여지위에 시료액을 滴加하면 紫靑色의 斑點이 생긴다.

16. 모리브덴

(1) 모리브덴을 檢出하려면 먼저 試料가 輝水鉛鑛인가 아닌가를 試驗하기爲해서 少量의 粉末에 진한질산을 가하여 加熱分解하고 殘餘질산을 蒸發하여 거의 除去한다음 수산화칼륨의 진한용액을 가하여 모리브덴을 浸出하고 물을 加하면 鐵分等은 침전하므로 여과분리하고 여액을 묽은 황산 또는 묽은 염산으로 弱酸性으로하고 여기에 次亞황산나트륨액을 加하면 靑色 또는 靑色沈澱이 생긴다. 이때 酸性이 強하면 褐色의 침전이 생길때가 있으므로 注意를 要한다. 혹은 처음鑛粉을 자체접시에서 진한질산과 少量의 鹽素酸칼륨(고체)를 넣고 加熱分解하여 과잉의 酸을 蒸發除去한후에 묽은 염산에 녹여서 試驗한다. 이때 미리 鐵의 存在를 試驗하고 萬一 鐵이 存在하면 암모니아水를 加해서 鐵分을 완전 除去하고 다시 염산으로 弱酸性이 되게 한다. 다음에 試驗管에 치오시안화칼륨 또는 치오시안화암모

높(고체)을 少量 넣고 여기에 前記한 試料溶液을 어느것이든 1~2방울을 가하면 深紅色 $K_3[Mo(CNS)_6]$ 가 생긴다. 萬一 즉시로 着色反應이 일어나지 않을 때는 조금 加溫하면 점차로 着色된다. 이때 鹽化第一錫의 진한용액 1~2방울을 가하면 한층더 빨리 着色된다. 그리고 이 試驗은 다음과 같이 할수도 있다. 普通의 여지에 鹽化第一주석의 진한용액을 적시고 거기에 固體의 치오시안화칼륨 또는 치오시안화암모늄의 소량을 넣고 試料溶液 1~2방울을 떨어뜨리면 液이 퍼짐과 同時에 深紅色 環을 만든다. 萬一 모리브덴을 鐵의 共存下에서 檢出하려면 다음의 方法으로 한다. 여지를 鹽酸으로 充分히 적시어두고 試料溶液 한 방울과 鹽化第一주석 또는 次亞황산나트륨의 진한溶液 1~2방울을 加하고 다음 치오시안화암모늄 또는 치오시안화칼륨의 진한용액을 1~2방울 떨어뜨리면 深紅色의 斑點이 생기며 이때 鐵도 치오시안화칼륨에 依해 赤色을 띄게 되나 이것은 염화제일주석 혹은 次亞황산나트륨에 依해 褪色되므로 何等의 妨害를 받지 않는다. 但 텡스텐은 이때 靑色으로 變하므로 注意를 要한다. 그리고 이러한 方法은 輝水鉛에 국한되는 것은 아니며 모리브덴을 含有하는 他鑛物에도 應用되는 方法이다. 試料가 珪酸鹽인 경우에는 前記한 것처럼 弗化水素水로서 分解하든지 또는 炭酸나트륨으로 試料溶液을 調製한후 이러한 方法을 使用한다.

(2) 試料溶液(中性 또는 弱酸性) 1~2방울을 試驗管 또는 磁製도가니에 取하고 少量의 potassium xanthogenate(고체)를 넣어 混合한다음 몇 방울의 堊산(2N)를 가하면 약간 푸른색이 도는 붉은색으로 着色된다. 이때 모리브덴을 多量 含有하는 경우에는 거의 黑色에 가까운 油狀物質이 생기는 일이 있으나 이것은 벤젠, 二硫化炭素, 클로로포름과 같은 有機溶媒에 可溶性인 錯化合物 $MoO_3[SC(SH)(CO_2H_5)]_2$ 의 組成을 가지는 物質이다. 따라서 이런 경우에는 이들中에서 溶媒를 택하여 稀釋하면 된다.

(3) 모리브덴은 또 醋酸산성의 phenyl hydrazine은 써서도 檢出된다. 먼저 試料溶液(弱酸性) 몇 방울을 자체판 혹은 자체도가니에 넣고 phenyl hydrazine을 빙초산에 1:2의 比率로 녹인것을

1~2방울을 混合하면 深紅色을 나타낸다.

萬一 모리브덴이 微量일때는 미리 phenyl hydrazine 液 한 방울을 여지에 놓고 試料溶液을 떨어뜨리고 잠시 放置해두면 점차로 주위에 赤色고리모양이 나타난다. 以上은 모리브덴 檢出法의 대강에 대해서 言及한 것이며 다음에 모리브덴이 텡스텐과 공존할때의 檢出法을 略述한다. 試料粉末 約 0.5g을 자체도가니에 넣고 少量의 진한 苛性알칼리용액으로 溶解한다음 磷酸으로 磷酸酸性이 되게 하고 여기에 少量의 potassium Xanthogenate(고체)를 少量 加해주면 暗紫色을 나타낸다. 모리브덴이 微量일때는 赤色이 된다. 그러나 이色은 放置해두면 점차로 褪色된다.

17. 니 켈

니켈의 檢出法으로서 Dimethyl glyoxime을 使用하는 方法은 이미 널리 알려지고 현재 사용되고있는 方法이므로 여기에 記載한다. 試料의 粉末을 堊산 또는 王水에 녹이고 증발건고하여 酸을 구축하고 묽은堊산에 녹여서 試驗한다. 試料鑛物이 珪酸鹽酸物일때는 鑛粉을 炭酸나트륨과 같이 熔融한다음 묽은堊산에 녹여서 使用한다. 이들 鹽酸酸性溶液을 암모니아水로서 弱알칼리性으로하고 Dimethyl glyoxime의 알콜용액을 가하면 赤色의 침전이 생긴다. 또 前記 酸性溶液을 一旦 암모니아水로 알칼리性으로하고 다시 醋酸으로 弱酸性으로하여 前記試藥을 가하여도 赤色 침전이 생긴다. 이 方法에 依해서 미량의 니켈까지도 檢出할 수 있다.

18. 은

鑛物의 粉末을 질산에 녹인다음 물로 묽게하든가 또는 試料를 炭酸나트륨으로 熔融하고 묽은 질산에 녹여서 試驗한다. 이액을 磁製板上 또는 磁製접시에 놓고 여기에 p-Dimethyl amino-benzal-rhodanine의 acetone 또는 alcohol의 묽은 용액을 떠러뜨리면 赤褐色의 침전을 만들며 이 反應은 微量의 銀을 檢出할수 있는 特徵이 있다.

19. 주 석

粉末試料를 炭酸나트륨과 같이 熔融하고 鹽酸에 녹여서 여기에 니켈의 細片 또는 金屬아연을 가하고 加熱하여 還元한다음 이액 몇방울을 여지에 적시고 Cacotheline의 묽은 수용액을 떨어뜨리면 보라색을 띤다.

만약 試料가 錫石(Cassiterite)인가를 確認코자 할때는 試料表面에 직접 金屬 亞鉛片을 접촉 시킨다음 이에 鹽酸 한 방울을 加하여 2,3분 후에 물로 씻어낸후, 확대경 또는 현미경으로 觀察하면 錫石일때는 表面에 金屬주석이 보인다. 또 試料가 분말일 경우에는 Watch Glass 나 磁製도가니 內에 試料를 넣은다음 金屬亞鉛 분말을 넣어 混合한 후 鹽酸을 加하여 2,3분후에 물로 씻어서 현미경이나 확대경으로 觀察하면 錫石粒子表面이 金屬주석으로 變換것을 볼수 있다.

20. 텅스텐

從來 텅스텐의 檢出方法은 粉末試料를 진한염산에 녹이고 여기에 金屬주석 또는 金屬아연粒子를 가하여 加溫하면 鹽酸 또는 藍色의 침전이 생긴다. 이것은 다 아는 事實이지만 이때 주석을 가하기전에 試料溶液에 암모니아수를 가하고 미리 철 기타 다른成分을 침전 여별한후에 다시 酸性으로하여 주석 또는 아연을 加하는 편이 한층 明瞭하게 나타난다. 그리고 텅스텐은 다음과 같이 檢出하여도 된다. 磁製板 또는 試驗管에 少量의 鹽化第一주석(固體) 또는 진한鹽化第一주석용액(約 25%)를 넣고 여기에 強鹽酸性試料 몇방울을 가해주면 靑色 또는 靑色の 沈殿이 생긴다. 이때 즉시로 이런 反應이 일어나지않으면 잠시 放置하든가 또는 加溫하면 차차 靑色으로 着色된다. 勿論 前述한 바와 같이 試料中에 鐵 등이 있을 때는 미리 이들을 除去하고 다시 強鹽酸性으로하여 試驗하면 된다.

例컨데 Wolframite 또는 Sheelite 中の 텅스텐을 試驗하려면 少量의 粉末을 試驗管에 取하여 強鹽酸을 가하고 加熱溶解한다음 이方法을 써도 좋으나 한번 물로서 冼게하고 암모니아수를 가하여 鐵等を 除去한다음 다시 強鹽酸性으로하여 試驗해도 좋다. 勿論 이 方法은 Wolframite 나 Sheelite에 限하지않고 다른 경우에도 試料溶液의 調製法을 그때 그때의 경우에 따라 多少 變更하기만 하면 適用할수 있다. 試料溶液이 弱酸性일 경우에는 試驗管의 鹽化第一주석에 直接強鹽酸 1~2 방울을 가하고 試料溶液을 滴加하여 試驗하면 된다.

21. 아 연

試料粉末을 鹽酸, 질산 또는 黃酸에 녹여서

使用하며 珪酸鹽鑛物일때는 鐵項에서 인금한 바와같이 弗化水素水로서 分解하든지 炭酸나트륨으로 溶融하여 묽은염산에 녹여서 使用한다. 이 酸性溶液을 試驗管에 取하여 苛性소다液을 가하여 처음의 백색의 침전인 水酸化亞鉛이 다시 溶解할때까지 加하든가 또는 염화암모늄을 미리 넣고 암모니아수로서 알칼리性으로하여 다음의 試驗을 한다. 그리고 알칼리性溶液에 醋酸을 넣어서 醋酸산성으로 해서 써도 된다. 이들 溶液에 Diphenyl Carbazone(一名 Dithizone)의 四鹽化炭素溶液(靑色)少量을 넣고 세계 흔들면 靑色の 액이 점차로 赤紫色으로 變한다. 이때 Dithizone은 極少量이다. 例컨데 四鹽化炭素 100ml 中에 約 2mg를 녹여서 쓴다. 그러나 동, 수은 등이 舍存하면 着色反應을 妨害할 우려가 있으므로 이들 元素는 미리 除去해야 한다. 即 試料의 酸性溶液에 유화수소를 通하여 除去한 후에 여액을 充分히 끓여서 유화수소를 完全 구축한다음 이 方法을 쓴다. 試料溶液이 少量일때는 시계접시에 溶液 1~2방울을 取하고 가성소다 또는 암모니아수로서 알칼리性으로 한다음 前記試藥 몇방울(이때는 CCl_4 100ml에 Dithizone 約 10mg를 녹여서 쓴다)을 넣고 유리막대로 교반하면서 蒸發시키면 赤色을 띄게된다. 그리고 이방법은 亞鉛이 다른成分과 共存할때도 應用할수 있다. 이러한 方法외에 아연의 檢出法에는 다음과 같은 方法이 있다. 이것은 從來부터 Rinmann's Green test로서 알려진 方法인데 여기에 使用되는 試藥으로서는 potassium Cobaltcyanide $K_3[Co(CN)_6]$ 4g 및 鹽化칼륨 1g을 100ml의 물에 녹인 것이며 이것을 여지에 充分히 浸透시켜서 乾燥한 것은 黃色을 띄고 普通 이것을 potassium Cobaltcyanide paper라고 한다. 이종이에 질산산성시료용액을 適加하여 말린후 자체도가니 또는 자체도가니덮개위에서 서서히 加熱하여 炭化하면 靑色の 재가 생긴다. 이때 亞鉛이 極히 微量일때는 肉眼으로는 不明瞭할 경우가 있으므로 현미경으로 檢査한다. 이외에 試料溶液 몇방울(酸性)을 자체도가니에 넣고 코발트용액 몇방울과 mercury thiocyanate 용액 몇방울을 混合하여 유리막대로도가니의 벽면에 따라 교반하면 점차로 靑色の 침전이 생긴다. 이때 使用하는 코발트溶液 및

mercury thiocyanate 溶液은 다음과 같이 調製한다. 황산코발트를 0.5N-HCl에 約 0.02%의 Co를 含有하는 比率로 溶解하여 만든다. mercury

thiocyanate 溶液은 鹽化第一水銀 4g 와 Ammonium thiocyanate 4.5g를 約 50ml의 물에 녹여서 數日放置後 使用한다.