

論 說

砂鐵に存在するコバルトに就て

(日本鐵鋼協會第23回講演大會講演 昭15.4)

上野 建二郎*

ON THE EXISTENCE OF COBALT IN THE IRON SAND

Kenzirō Ueno

SYNOPSIS.— From the geological consideration and also from the observation of the periodic law of elements the author presumed the existence of cobalt and nickel in the iron sand, and investigated them by chemical analysis.

The existence of cobalt was proved at first by quantitatively and nickel was subsequently proved by qualitatively.

It is a very interesting fact that the elements unknown in the iron sand were presumed from the table of the periodic system.

I. 緒 言

砂鐵には鐵の外にチタニウム、ワナヂウム等の貴重な元素が含有されて居る事は既に我々の熟知せる所である。

併し砂鐵は我々研究者がその研究の對象としてこれを取扱つて見ると何となく神秘的な所が存在するもので實際これを用ひて鋼を作つて見た場合、ワナヂウム、チタニウムは含有しないやうな精鍊方法によつても出來た鋼が優秀である事は何人も認める所である。これは近頃良く云はれる鋼の處女性の問題に歸すべきものかも知れないが併し砂鐵中に何か未だ貴重な元素が存在して居つてこれが良い影響を與へるのではないかと云ふ事も考へられる所である。筆者もこの點に就て數年來研究上の興味深きものが有つたのであるが何分にも金屬元素はその數が甚だ多い爲、唯當も無く一々分析しても大變であるので久しくその着手に躊躇して居り何かこの未知元素推定上の指針になるものは無いかと考へて居つた。

然るに幸にして考へつたのが地球構造論及び週期率表であり、これによつてコバルト、ニッケル等が砂鐵中に存在する可能性あることを推定し、分析の結果先づコバルトの存在を見出した。次にニッケルを微量ではあるが定性的に見出し得たのである。次にその研究の結果を述べる事と

する。

II. 地球構造論

筆者は砂鐵中の未知元素發見の指針たるべきものを得る爲、鑛物學、岩石學、地球物理學等に關する著書を調査し Goldschmidt の地球構造論に於て大なる收獲を得た。即ち Goldschmidt の論によれば地球は金屬鐵よりなる最深部を取りかこみ、順次硫化物帶、珪酸帶、大氣帶の3帶が存在し此等3帶間には相隣れる帶成分が互に溶け合ひ一種の平衡を保つ。而して各累帶に夫々優位を占むる元素を親鐵元素、親銅元素、親岩元素、親氣元素と名付けた。かくして元素は次の4種に分類せられる事となる。

親鐵元素 $Fe, Ni, Co, P, C, Mo, Au, Pt$ 及び白金屬元素

親銅元素 $S, Se, Te, Cu, Zn, Cd, Pb, As, Sb, Bi, Ag, Hg, Pd.$

親岩元素 $O, Si, Ti, Zr, F, Cl, Br, I, B, Al, Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, V, Cd, Mn, W, U, Sn.$

親氣元素 $H, N, He, Ne.$

即ち砂鐵の場合には親鐵元素、並に親岩元素を考へれば良い譯である。従つて若干存在可能の元素が限定されて來た形になる。

III. 火成岩中に於ける元素の分布

次に筆者は木下博士の著書鑛床學上卷に於て有用なる火

* 日本砂鐵工業會社

成岩中に於ける元素の分布なる題下に H. S. Washington, F. W. Clark 等の研究結果を綜合されて次の如く分類して居られる事を知り貴重なる指針の一つとなす事を得た。

- a) 1. 酸性若くはソーダ質の岩石に *Si, K, Na, Li, Ge, B, Ra, Ce, Yt, Ta, Zr, U, Th, Mo, F, Sn, Zn?*
- 2. 鹽基性の岩石に *Mg, Ca, Fe, Pt, Cr, Ti, Mn, Ni, Co, Cu, V, P, S.*
- b) ソーダに富む岩石に *Li, Cs, Gl, B?, Ti, Zr, Ce, Th, Co, Ta, U, F, Cl,* 時に *Cb, Ta, W?*
- c) カリに富む岩石に *Ba, Ra?*
- d) 鐵に富む岩石に *Ti, Mn, V, Ni, Co, Cu.*
- e) 苦土に富む岩石に *Cr, Pt, Ni.*

砂鐵の生成はその根本は火成岩的のものである。而して分析によれば鹽基性のものが大部分である。従て鹽基性岩石中の金屬元素並に鐵に富む岩石中の金屬元素が存在するは明かである。従て砂鐵中に存在可能なる元素は自ら限定された觀がある。即ち從來既知の元素たる *Ti, V, Mn, Cu* 等の外のものとして *Ni, Co* 存在の可能性が餘りにも濃厚である。

IV. 元素週期率表

元素週期率表が屢々未知元素發見の動機になつた如く、

第1表 元素週期率表

週期	元素族															
	ヘリウム族	アルカリ族	銅族	アルカリ土族	亜鉛族	スカンジウム族	アルミニウム族	チタン族	炭素族	バナジウム族	窒素族	クロム族	酸素族	マンガン族	ハロゲン族	鉄 & 白金族
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII							
		a	b	a b	a b	a b	a b	a b	a b							
I	1	H														
II	2	He	Li	Be	B	C	N	O	F							
III	3	Ne	Na ₂₃	Mg ₂₄	Al ₂₇	Si ₂₈	P ₃₁	S ₃₂	Cl _{35.5}							
IV	4	A	K	Ca ₄₀	Sc ₄₅	(Ti ₄₈)	(V ₅₁)	(Cr ₅₂)	(Mn ₅₅)	(Fe ₅₆)	(Co ₅₈)	(Ni _{58.7})				
	5		(Cu ₆₃)	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br							
V	6	Kr	Rb	Str	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	RuRhPd						
	7		Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I							
VI	8	Xe	Cs	Ba	Rare Earth	Hf	Ta	W	Re	OsIrPt						
	9		Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po								
VII	10	Rn		Ra	Ac	Th	Pa	U								
		原子價	0	1	2	3	4	3.5	2.6	1.7	8					

これが砂鐵中の未知元素探求の指針たり得るのではないかと筆者は考へた。そしてこれを良く調査して見ると第1表に示すやうに實に面白い關係が見出されるのである。即ち砂鐵中に存在する *Ti, V, Fe, Mn, Cu* 等が皆この週期 IV 及び V に來て居る。元素番號 22 の *Ti*, 23 の *V*, 24 の *Cr*, 25 の *Mn*, 26 の *Fe* が皆存在し、それから 27 の *Co*, 28 の *Ni* が飛んで 29 の *Cu* が存在する。即ち圖中○印を附した通りである。すると 27 の *Co* 及び 28 の *Ni* だけがぬける事が不思議である位で、これによつても *Ni, Co* の存在の可能性は又餘りにも濃厚である。

V. 砂鐵中のコバルトの分析

こゝに於て筆者は砂鐵中のコバルト並にニッケルに白羽の矢を立て、これを分析研究する事になり桑原技師の協力を得て先づコバルトの檢出を行つた。するとこの豫想的の中し少量ではあるがコバルトの存在を見出すことが出來たのである。

その分析方法は次の通りである。

砂鐵を鹽酸に溶解し不溶性殘渣はこれを炭酸ソーダにて熔融して後これを鹽酸にとかし鹽酸酸性溶液を得、これを濾過して沈澱物を除去した後アンモニヤを以て大略中和しおき次に酸化亞鉛を加へ、鐵、チタニウム等を沈澱さす。

この沈澱を除去した後 α-ニトロソ β-ナフトールにてコバルトの沈澱を出し、これを洗滌焙燒してコバルトを定量する。即ちコバルト分析の普通公知の方法によつたものである。

$$\frac{Co_3O_4 \times 73.42}{\text{試料の重量}} = Co\%$$

最初は二三の砂鐵につき行つたが結局全国各地産のものに就て行ひ同時に他の成分たる *Fe, Ti, V, Mn* 等に就ても参考に分析を行つた。その結果は第2表に示す通りである。第2表によれば皆多少の差こそあれ 0.02 ~ 0.09% の *Co* を含有して居ることが分る。而してその含有量は低チタン砂鐵、中チタン砂鐵、高チタン砂鐵に於て餘り大差はないやうであり、この點 V が中チタン砂鐵に於て多く、低チタン砂鐵、高チタン砂鐵に於て少いのと少しく趣を異にして居る。分析によつて得た酸化コバルトが確かにコバルトなることを證する爲これを取り硼砂球反應を試みると明白にコバルト色を顯現しそのコバルトなる事は一點の疑もない事である。

第 2 表 本邦各地の砂鐵分析表

No.	産地名	Co	Fe	TiO ₂	V	P	S	SiO ₂	MnO
1	鹿児島縣種子島花里	0.07	59.08	13.18	0.23	0.120	0.165	0.50	0.26
2	同上石寺	0.04	58.41	12.85	0.30	0.068	0.132	1.42	0.40
3	同上長濱	0.04	60.31	12.19	0.28	0.094	0.115	0.26	0.43
4	同上國上	0.04	59.25	13.43	0.27	0.106	0.092	0.26	0.22
5	鹿児島縣志布志	0.02	59.19	10.22	0.22	0.170	0.206	2.60	0.49
6	同上有明灣打出	0.05	60.33	10.71	0.25	0.168	0.125	1.50	0.41
7	鹿児島縣揖宿郡山川村	0.06	61.00	7.41	0.30	0.314	0.191	1.18	0.44
8	同上垂水	0.03	61.39	7.91	0.26	0.137	0.133	1.26	0.34
9	同上川内	0.05	61.22	7.25	0.27	0.424	0.148	1.30	0.63
10	熊本縣天草郡本戸	0.06	59.99	11.12	0.23	0.235	0.167	1.98	0.40
11	福岡縣糸島郡北崎村地内	0.05	69.97	0.49	0.28	0.112	0.176	0.72	0.29
12	大分縣下毛郡大楠村榮濱	0.06	57.97	14.99	0.27	0.203	0.235	0.58	0.39
13	廣島縣比婆郡小奴可村	0.04	63.24	4.20	0.22	0.094	0.154	3.70	0.27
14	鳥取縣東伯郡由良村地盤海岸	0.04	62.34	7.74	0.18	0.076	0.198	1.82	0.29
15	島根縣仁多郡阿井村上地内	0.04	58.29	1.24	0.13	0.101	0.131	1.18	0.26
16	同縣同郡島上村竹崎細谷	0.03	66.21	1.98	0.15	0.090	0.153	2.56	0.45
17	同縣飯石郡吉田村栗原	0.04	61.22	7.41	0.34	0.087	0.107	3.34	0.39
18	新潟縣刈羽郡石地町海岸	0.04	61.34	9.72	0.29	0.084	0.161	0.72	0.46
19	秋田縣仙北郡田澤村玉川筋床	0.02	61.45	8.24	0.44	0.083	0.243	3.12	0.35
20	宮城縣加美郡色麻村大字四釜荒川	0.05	59.20	9.56	0.38	0.097	0.141	2.32	0.44
21	岩手縣久慈水無六番坑	0.06	—	—	0.35	—	—	—	—
22	岩手縣久慈長内村元山一番坑	0.09	54.20	12.58	0.19	0.040	0.025	6.38	0.09
23	青森縣市川村第1號ノ1	0.07	58.71	13.48	0.23	0.066	—	1.00	—
24	同上2	0.07	58.82	14.08	0.28	0.069	—	1.14	—
25	同上3	0.07	58.79	16.26	0.29	0.126	—	1.34	—
26	同上4	0.05	59.06	14.08	0.32	0.090	—	1.02	—
27	同上5	0.05	60.94	11.39	0.34	0.054	—	1.28	—
28	同上6	0.06	62.27	11.30	0.34	0.048	—	0.86	—
29	北海道根室國標津村茶支骨地内	0.06	58.30	13.65	0.25	0.168	0.295	—	—
30	北海道釧路國昆布村地内海濱	0.06	62.43	9.56	0.31	0.096	0.082	—	—
31	北海道北見國斜里郡斜里村	0.09	58.52	12.69	0.30	0.084	0.270	—	—
32	福島縣相馬郡小高町	0.04	41.77	30.86	0.17	0.042	0.010	4.44	0.52

VI. 砂鐵中のニツケルの分析

コバルトの分析着手と同時にニツケルに就ても又分析を行つた。併しながら通常の分析装作に於てはニツケルを見出し得なかつた。最初は存在せずと迄思つたのであるが併し色々考察して見ると分析操作中にニツケルが逃げて行く道が澤山存在する事が分明した。そして或る特殊な方法を採り定性的に検出すると存在する事が明かである。併し未だ定量的に明白な數値を出す事が出来ず遺憾であるが、存在は事實である。將來この定量値を發表出来る事が有らうと思ふ。

これにて大體先の存在豫想の Ni₂Co が實在性を有するに到つた譯であり先の地質學的推測と週期率表よりの憶測は誠に當を得たものと云ふ事が出来、更に他の新元素發見の指針となり得るや明白である。

VII. 岩漿鑛床説よりの考察

砂鐵は海岸に埋積されたものであるがその根源は前述せる如く火成岩的のものである。

木下博士によれば瑞典の Rautivara, Taberg, 諸威南岸の Ekersund-Soggendal, 又加奈陀 Quebec の St. Urbain, 北米合衆國 New York 州の Lake Sanford に近い Adirondacks 山脈地方が世界的に有名なチタン鐵鑛床であり、又本邦に於ても朝鮮に於ては京畿道漣川郡の古南山、仁川の西北海上にあるボルム島の江華鐵山、黃海道海州郡松林面の小延平島鐵山、又京畿道江華郡の高麗山等は皆大なるチタン鐵鑛床なりとされて居る。今その中の分析の記述せられてあるものを表に示せば第3表に示した通りである。

第3表によれば砂鐵と大體に於て同一成分である。すると砂鐵はこれと同様の岩漿が海中に噴出するか又はこの鑛床が二次的に砂襲されるかしてこれが海波の作用にて細碎され又その作用にて海岸に堆積されるに到つたものである。

第 3. 表

産 地	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Routivaare	14.25	34.58	33.43	—	0.45	4.08	6.40
Ekersund-Soggendal	36~40	—	—	36~38	—	—	—
Adirondacks	15	—	—	—	—	—	—
江華鐵山	Ti 10~12	—	—	45~51	—	—	—
小延平島鐵山	2~21	—	—	51~55	—	0.3~1.6	—
高麗山	Ti 13.5	—	—	47.05	—	—	—

事は明かな事である。そして岩漿鑛床なるが爲週期率表にて元素番號表、即ち原子量の近似なるものが一緒に熔融體中より結晶析出し來つたものであらうと考へても差支ないと思ふ。従て逆に砂鐵中に存在する未知元素はさう極端に原子番號のかけ離れたものは存在しないのではないかと考へられる。すると自ら Mo とか W とかは存在する可能性は無い事になつて來る。存在の可能性あるものは残り少なくなつて來る事になる。

VIII. 砂鐵製の鋼並に銑鐵中のコバルト

砂鐵のみを使用して電氣爐にて直接還元を行ひ製造せる原鐵又は砂鐵より一度海綿鐵を製造し、これを製鍊せる鋼中にコバルトが來るかどうかと思ひ分析して見ると第4表及び第5表に示すやうな結果を得た。

第 4 表 電氣爐にて砂鐵を直接還元して製造せる原鐵中のコバルト

No.	C	Si	Mn	P	S	Co
1	3.27	0.06	0.11	0.126	0.058	0.062
2	2.03	0.02	0.02	0.183	0.186	0.021
3	2.04	0.02	0.01	0.189	0.138	0.021
4	2.39	0.02	0.01	0.252	0.161	0.026
5	3.02	0.08	0.01	0.231	0.166	0.038
6	0.59	0.01	0.03	0.207	0.202	0.068
7	1.60	0.09	0.02	0.159	0.156	0.050
8	1.61	0.04	0.01	0.225	0.145	0.029
9	0.08	0.03	0.01	0.033	0.175	0.026
10	0.12	0.03	0.01	0.036	0.152	0.041

第 5 表 砂鐵製海綿鐵を電氣爐にて熔解せる場合生成せる鋼中のコバルト

No.	C	Si	Mn	P	S	Co
1	1.09	0.01	0.05	0.085	0.061	0.02
2	0.54	0.01	0.03	0.054	0.080	0.02
3	0.22	0.03	0.05	0.066	0.085	0.05
4	0.14	0.01	0.01	0.114	0.052	0.03

この熔解精鍊は弊社が 10 吨エルー式電氣爐に於て平素行つて居るもので研究の爲特に行つたものではない。電力

を成るべく少くする爲還元熔解も完全なもので無く媒熔劑たる石灰等も極度に少くして居る爲 P, S 多く又 V は分析には表示して居らぬが餘り入つて來てない。即ち強還元性の状態ではなく弱還元性の状態であるが、この状況の下に於ても Co が入つて來て居る事が分るのである。コバルトは鐵と合金したらニツケル、銅等と同じくぬけないものであるからこの點は V, Ti よりも面白い所である。

砂鐵中のこの微量のコバルトの抽出採取と云ふ事は採算的には不可能のやうに考へられる。たゞこのコバルトをワナヂウム、チタニウム等を採取する時副産物的に採取するやうな事でも出來れば或は採算がとれるかも知れない。このコバルトを成るべく完全に鋼中に入れて自然鋼としてコバルトの良性質を利用するのが一番有利な方法であらう。

IX. 結 論

a) 砂鐵中にニツケル、コバルトの存在する事を地球構造論、元素週期率表等より豫想し先づコバルトの存在を確認しその存在量を決定した。

b) 而してその存在は本邦砂鐵に普遍的であり高、中、低チタン砂鐵の何れにも存在しその量はチタン量とは無關係である。

c) ニツケルは未だ定量的には求め得ないが兎も角も定性的にはその存在を確認し得た。

d) 元素週期率表により砂鐵中の未知元素を求め得た事は非常に興味ある事であり、これは猶應用し得られる事である。

e) 砂鐵より製造せる鋼及び銑鐵中にはコバルトを含有して居る事を確認し得た。

附記 昭和 15 年 4 月の日本工學大會(日本鐵鋼協會第 23 回講演大會)に於て著者が本研究發表後同年秋の日本金屬學會講演大會に於て吉城肇蔚氏がスペクトル分析によつて砂鐵中のコバルト、ニツケルの存在を定性的に立證せられ又同時に W, Mo 等の存在せざる事も立證せられたのは誠に興味ある事であつた。これによつて元素週期率表による未知元素の發見方法は正確なる事が明白に立證せられた譯であり著者にとつて又と無い喜びであつた。吉城先輩の貴い御努力に對し敬意を表する次第である。