

磷灰ウラン鑛の水分 Water Content of Autunite.¹

中西正城 (Masaki Nakanishi)
 Laboratory of Chemistry, Faculty of Science,
 Ochanomizu University

Résumé

The former analyses of autunite have not given the definite value of water content. In this paper the microgravimetric estimation of the water content of autunite from Nagatare (Fukuoka District) is reported. A small amount (11.573 mg) of the pure mineral was dehydrated by desiccating agents and by heating at increasing temperatures. Losses of each procedure were determined with the micro-chemical balance.

Table 1. Loss of autunite in weight after being dehydrated by desiccating agents and by heating at various temperatures.

Treatment	Time of treatment (hour)	Loss		Moles of dehydration
		mg	%	
CaCl ₂	22	0.594	5.13	2.71
„	22 more	0.587	5.07	2.68
„	26 „	0.596	5.15	2.72
conc. H ₂ SO ₄	23	0.584	5.05	2.66
„	24 more	0.595	5.14	2.71
„	25 „	0.586	5.06	2.67
Heating				
at 70°C	5	1.021	8.82	4.65
„	3 more	1.018	8.80	4.64
at 105°C	5	1.147	9.91	5.23
„	4 more	1.128	9.75	5.14
at 120°C	2	1.240	10.71	5.65
„	5 more	1.241	10.72	5.65
at 140°C	5	1.270	10.97	5.78
„	5 more	1.247	10.78	5.68
Moderate ignition	$\frac{1}{2}$	2.126	18.37	9.69
„	$\frac{1}{2}$ more	2.169	18.74	9.88
„	$\frac{1}{2}$ „	2.179	18.83	9.93
„	$\frac{1}{2}$ „	2.218	19.17	10.11
„	1 „	2.209	19.09	10.07
Vigorous ignition	1	2.217	19.15	10.10

Sample taken : 11.573 mg

¹ Contributions from Department of Chemistry, Faculty of Science, Ochanomizu University, No.4

The results obtained are shown in Table 1. The ignition with a burner expelled the total content of water amounting to 19.15%, which corresponds to 10.12 moles of water in the sample.

The formula of autunite is therefore assumed to be $\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, which derives the moles of dehydration in each procedure as shown in the same table.

The fluorescent property of the mineral too was observed through the treatments.

磷灰ウラン鑛は $\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の組成を持ちウラン鑛物の分解により二次的に生成した鑛物で、その顕著な放射能と蛍光性で知られている。この鑛物は産出の乏しい鑛物であるが、各地産の磷灰ウラン鑛の分析値は水分について一致した値を與えておらず、例えば Autun (フランス) 産 20.33%¹⁾, Madagascar 産 22.08%²⁾, Beira Alta (ポルトガル) 産 18.27%³⁾ 等の水分がある。わが國では本鑛物は極めて稀に産するに過ぎないが分析値の知られたものゝ中水分のみを列記すれば、石井 (山口縣) 産 H_2O (+) 9.4%, H_2O (-) 12.6%⁴⁾, 金武 (福岡縣) 産 18.2%⁵⁾, 長垂山 (福岡縣) 産 [12.3%]⁶⁾ の3者である。いまこの鑛物が10分子の水を含むものとするれば水分の計算値は 18.96% となり吸着水を加えれば若干これよりも大きくなるべきである。上記石井産及び金武産のものではこの値に近く10分子の存在を豫想せしめる。

Hallimond⁷⁾ は12分子を以て磷灰ウラン鑛の水分となし、水分の値のみ相違する Bassetite 及び Uranospatite の2變種を區別しているが、一方人工磷灰ウラン鑛に就いての研究からこの鑛物には8水和物及び10水和物の存在の可能なことが知られている。⁸⁾ 兩水和物は互によく溶解し、また8水和物と無水物との固溶体もあると言われており、この事實からも磷灰ウラン鑛の水分の不定性が説明されるであろう。

筆者は九州大學理學部岡本要八郎教授の好意により福岡市長垂山のペグマタイト中に産する磷灰ウラン鑛の寄贈を受けたので、この全分析を行うに先立つて水分の定量、分光分析及び紫外線による蛍光の觀察を行つた。

試料鑛物はペグマタイトの母岩に鱗片狀に附着しているので、日光又は紫外線で照射しつゝ顯微鏡下にこれを針の先で剥がし取り、長石、石英、白雲母及び柘榴石等と分離して20mg 餘の純粹に近い試料をえた。この一部で分光分析を行つたが銅は檢出されず、従つて銅ウラン鑛 (Torbernite) の混入はなきものと認める。

水分 従來の水分の測定値が一致しなかつたのは主として常量分析に必要な量の試料が得難かつたためと考えられる。筆者の今回分析に供しうる試料は約 10mg でこの中水分としては 2mg 前後と推定されるので、 ± 0.05 mg 以下の誤差で測定する必要がある。

いまもし熱天秤の如きもので加熱しつゝ脱水せしめて秤量してゆけば、温度による脱水過程を連続的に追跡してゆくことが出来るが、熱天秤では上述の精度が期待し難い。そこで筆者は微量天秤を利用し、脱水處理としては不連続的に乾燥劑及び加熱處理を行い、試料の減量を求めて水分とした。

磷灰ウラン鑛の場合には主成分中加熱によつて重量變化を與えるものとしては水分以外になく、且つ試料は相當純粹なものであるから不純物の變化による減量又は増量も少いと

考えられるので、加熱による減量をほぼ本礦物の水分として差支ない。

なお有機微量元素分析の水素定量法を應用して、加熱脱水による水分を吸収管に吸収せしめて定量することも試みたが、加熱温度が不足で満足すべき結果がえられなかつた。

充分不純物を分離した燐灰ウラン鑛の風乾試料 11.573 mg を小型白金坩堝に採り、後述の脱水處理を順次ほどこして夫々の場合の減量を微量天秤によつて測定した。實驗がかなり日数を要するのでタラとしては白金メッキ付の分銅を使用し、この分銅は別に濕氣を避けて保存した分銅と時々比較して補正を加えることとした。微量天秤のタラとして一般に使われるガラス容器に鉛散彈を入れたものは濕度の影響を受け易くて補正值が大となる。例えば清淨にして乾燥したガラス容器を使つたときは漸次増量し、ほぼ一定値 ($\pm 5\gamma$ 程度) に達するまでに2週間近くを要し、ある場合にはこの期間に約 80% の増量をみた (10月に於ける實驗)。

脱水處理としては先ず鹽化カルシウム次いで濃硫酸の如き乾燥劑による脱水、その後空氣浴中で 70°, 105°, 120°, 140°C (各 $\pm 3^\circ\text{C}$) に加熱し、ついでバーナーにより白金坩堝の下半分が暗赤色になる程度に加熱し、最後にはテクルバーナーの最高温度で加熱し、夫々の場合の減量を求めてこれを水分とした。測定結果は Table 1. に示す如くである。

最後にバーナーで強灼熱した場合の減量 19.15% より計算すると減量を全部水として 10.12 分子となる。風乾試料の吸着水も多少あるものと考えて鑛物本來の水分は10分子と見做してよい。この結論は前記石井産及び金武産の燐灰ウラン鑛からえられた値と一致する。いま燐灰ウラン鑛の組成を $\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ とし、各脱水處理に於いて減量としてえられた値を水分として計算すると表の脱水分子數 (moles of dehydration) の欄に記した値となる。各處理に於ける減量はほぼ一定した値がえられているにも拘らず脱水分子數は整数値になつていない。また測定された水が鑛物内に於て本質的に如何に結合しているかはこの實驗のみからは明かにされない。

螢光性 燐灰ウラン鑛は紫外線を照射すると顯著な黄綠色の螢光を發することが知られているが、この螢光を Adam Hilger 製不變轉換角分光寫眞器によつて撮影してみると (スリット 0.3 mm, 露出16時間, バンクロ乾板), 5本の螢光帯が觀察され、その波長は 505, 527, 551, 576, 605 m μ である。この波長は福島縣逢隈産の燐灰ウラン鑛に就いてえられた値⁹⁾の一部と全く一致するが、筆者の場合には他の帯は觀察されなかつた。恐らくスリットの幅が廣すぎたためと解される。

次に上述の脱水過程によつてこの螢光が如何なる影響を受けるかを肉眼的に觀察した。最初に乾燥劑によつて脱水を行つた際には肉眼的には螢光の變化は認められず、70°C より高温に空氣浴中で加熱すると螢光は幾分弱まつた様に思われ、高温に至る程弱くなるがバーナーで強く熱すると始めて螢光性を失う。

脱水過程中に漸次螢光が弱くなる事實を先に述べた脱水分子數が整数値にならないことと合せ考えると、乾燥劑及び低温度加熱の場合には試料全体が均一な變化を受けていなかったことが推測される。試料は微細結晶であつたため磨碎しなかつたが、低温度の加熱では結晶塊の内部は表層ほど變化を受けていなかったことも考えられる。また螢光性に關與しない水分が相當量あることも豫想してよい。

この研究の費用の一部を文部省科學研究費に仰いだことを記して感謝する。

文 献

- 1) Church, A.H., J. Chem. Soc., **28**, 109 1875.
 - 2) Jannetaz, E., Bull. Soc. Min., **10**, 17 1887.
 - 3) Herich, F., Ber., Chem, **55**, 1212 1922.
 - 4) 木村健二郎, 飯盛武夫, 日化 **53**, 1144 昭和12.
 - 5) 木村健二郎 黒田和夫, “日本鑛物誌” 上巻, 316頁 昭和22.
 - 6) 樋口敏一郎, 同上書
 - 7) Hallimond, A.F., Min. Mag., **17**, 221 1913/1916.
 - 8) Bergman, A.G., J. Russ. Phys. Chem. Soc., **56**, 226 1925. Fairchild, J.G., Am. Mineral., **14**, 265 1929.
 - 9) Iimori, S., Iwase, E., Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research Tokyo, **34** 372 1938.
-