

N-13

硫酸カルシウム半水和物とリン酸水素二アンモニウムの反応による 複塩アーディアライト ($\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) の合成

Synthesis of the double salt ardealite ($\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) by the reaction of
calcium sulfate hemihydrate and diammonium hydrogen phosphate

○中西晋伍¹, 遠山岳史², 西宮伸幸²

*Shingo Nakanishi¹, Takeshi Toyama¹, Nobuyuki Nishimiya²

Abstract: Ardealite ($\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) is a double salt of calcium sulfate dihydrate (gypsum) and hydrogen phosphate dihydrate (DCPD), however, natural ardealite has impurities; further, the properties of original ardealite are unidentified, and there is no established synthesis method. We succeeded in developing a new synthesis process for single-phase ardealite: accordingly, a mixture solution of gypsum hemihydrate and diammonium hydrogen phosphate is aged, and then, gypsum produced as an impurity is washed away with pure water. Furthermore, this study reveals that ardealite dehydrates in a single step at about 215°C.

1. 目的

複塩とは 2 種以上の陽イオンまたは陰イオンが規則正しく配列し形成された結晶であり、ミョウバン ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) やドロマイト ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) などが挙げられる。これらの結晶は天然に豊富に存在しており、容易に合成することも可能である。一方、二水セッコウ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) とリン酸一水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPD) の複塩としてアーディアライト ($\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) が存在するが、天然での存在はまれであり、寒河江らが結晶構造解析のために 40 日以上をかけて合成した例もあるが^[1], DCPD を不純物として含有しているため、純粋なアーディアライトの合成法はいまだ確立されていない。さらに、化学的・熱的性質の検討は不純物を含む天然鉱石を用いて行われているため、アーディアライト本来の性質は明らかになっていないのが現状である。したがって、アーディアライトの性質を明らかにするためには、不純物を含まないアーディアライトの合成法を確立する必要がある。そこで、演者らは半水セッコウ ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) - リン酸水素二アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 系水溶液を熟成するだけの単純なプロセスに注目した。半水セッコウは低温では高い溶解度を示すが、加熱することにより溶解度が低下するため、溶液を加熱熟成することで生成物を析出させることができる。さらに、リン酸水素二アンモニウムを用いることで熟成時にアンモニアは系外に放出されるため、不純物を含まないアーディアライトの合成が期待できる。そこで、本研究ではアーディアライトの単一相を得ることを目的とし、溶液の pH, 熟成温度, 初期 HPO_4/SO_4 モル比の影響および洗浄による不純物の除去について検討を行った。

2. 方法

実験は、水温 3°C の純水に半水セッコウを濃度 $0.098 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, リン酸水素二アンモニウムを濃度 $0.059 \sim 0.098 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ となるようそれぞれ溶解させた。これら水溶液を HPO_4/SO_4 モル比 0.6~1.0 となるよう混合させ、pH を 4~6 に調整し、半水セッコウ-リン酸一水素アンモニウム系水溶液を得た。その後、40~90°C のウォーターバス内で溶液を 200rpm で攪拌させながら 1 時間熟成して結晶を析出させ、ろ過、乾燥を行い試料を回収した。一方、この方法で得られた生成物には不純物として二水セッコウを含有している場合があるため、洗浄によるアーディアライトの単離についても検討を行った。なお、得られた試料のキャラクタリゼーションは X 線回折および熱分析 (DTA) により測定を行い、生成物の HPO_4/SO_4 モル比についてはイオンクロマトグラフィーを用いて測定を行った。

3. 結果

アーディアライトの生成に及ぼす pH の影響について検討を行ったところ、pH 5~6 の範囲でアーディアライトの生成が確認でき、pH 5.2 のとき最もアーディアライトの生成が顕著に見られた。そこで、この pH でのアーディアライトの生成に及ぼす熟成温度と初期 HPO_4/SO_4 モル比の影響について検討を行ったものを Figure 1 に示す。低温度かつ初期 HPO_4/SO_4 モル比が高いときは生成物の HPO_4/SO_4 モル比は高くなり、主生成物として DCPD が生成した。また、熟成

1: 日大理工・院・応化, 2: 日大理工・教員・応化

温度の上昇および初期 HPO_4/SO_4 モル比の減少に伴い生成物の HPO_4/SO_4 モル比は減少する傾向が見られ、高温かつ初期 HPO_4/SO_4 モル比が低いときの主生成物は二水セッコウであった。これは、DCPD の溶解度が温度の上昇に伴い増加すること、二水セッコウの溶解度が減少することにそれぞれ起因しているものと考えられる。

一方、アーディアライトの理論組成比である HPO_4/SO_4 モル比 1.0 となる条件は図中の赤線上にあるが、この比におけるアーディアライトの生成率は最大でも 40% であり、不純物として DCPD と二水セッコウを多く含有していた。そこで、洗浄による不純物の除去を試みた。二水セッコウは水に対して可溶、DCPD は難溶性であることに着目し、DCPD を含有しない条件（熟成温度 90°C、初期 HPO_4/SO_4 モル比 0.60）の試料においては純水による二水セッコウの洗浄除去が可能であると考えられる。洗浄前の生成物の HPO_4/SO_4 モル比は 0.22 と低い値であるが、洗浄水量の増加に伴い生成物の HPO_4/SO_4 モル比は増加し、33 dm³ の水を流通させたとき生成物の HPO_4/SO_4 モル比は 1.08 となり、これ以上の生成物はアーディアライトの理論組成比 1.0 に近い HPO_4/SO_4 モル比を示した。そこで、洗浄により得られた生成物の X 線回折図形を Figure 2 に示す。洗浄前では $2\theta = 11.4^\circ$ と 23° にアーディアライト特有の回折ピークがわずかに観察されたものの、主に二水セッコウの回折ピークであった。しかし、洗浄後では二水セッコウの回折ピークは観察されず、鉱物アーディアライト (pdf#41-585) の回折ピークのみが観察された。つぎに、熱的性質を調べるために洗浄により得られた生成物の DTA 曲線を Figure 3 に示す。洗浄前では二水セッコウの脱水に起因する 140°C 付近の吸熱ピークが顕著に現れ、アーディアライトに起因する 215°C 付近の吸熱ピークはわずかであった。しかし、洗浄後のアーディアライト単一相では二水セッコウの吸熱ピークはわずかであり、アーディアライトの吸熱ピークが顕著に確認できた。これまでアーディアライトの結晶水は 2 段階で脱水すると報告されていたが^[2]、アーディアライト単一相を合成することにより、実際には 1 段階で脱水することが明らかとなった。

4. まとめ

半水セッコウリン酸水素二アンモニウム系水溶液を熟成し、得られた生成物を純水で洗浄することでアーディアライト単一相が得られた。また、鉱物アーディアライトは 2 段階で脱水すると報告されていたが、本実験により 1 段階で脱水することが明らかとなった。

5. 参考文献

- [1] T. Sakae, H. Nagata, T. Sudo, *American Mineralogist*, **63**, 520-527 (1978).
 [2] R. L. Frost, S. J. Palmer, R. Pogson, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **107**, 549-553 (2012).

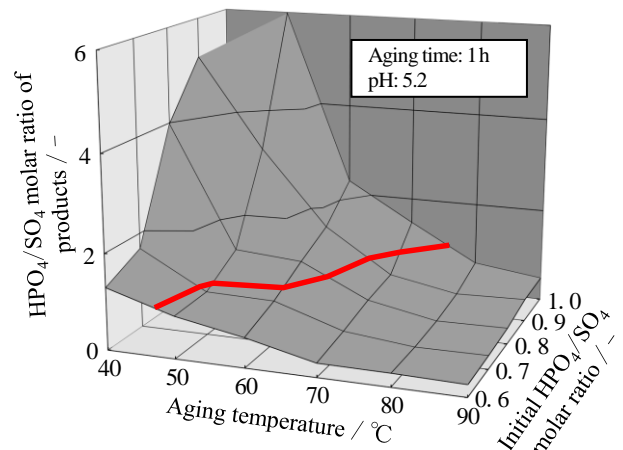


Figure 1. Effect of initial HPO_4/SO_4 molar ratio and aging temperature on HPO_4/SO_4 molar ratio of products

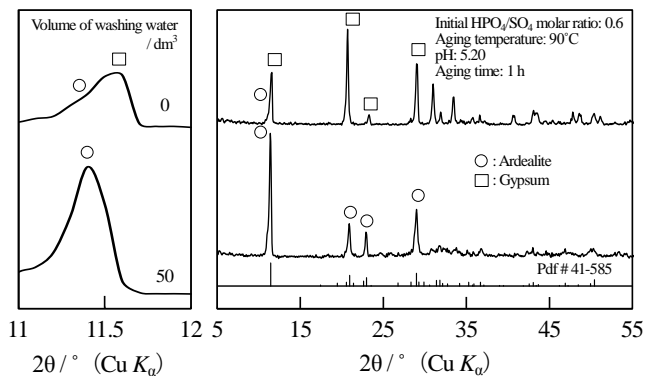


Figure 2. XRD pattern of ardealite obtained by washing

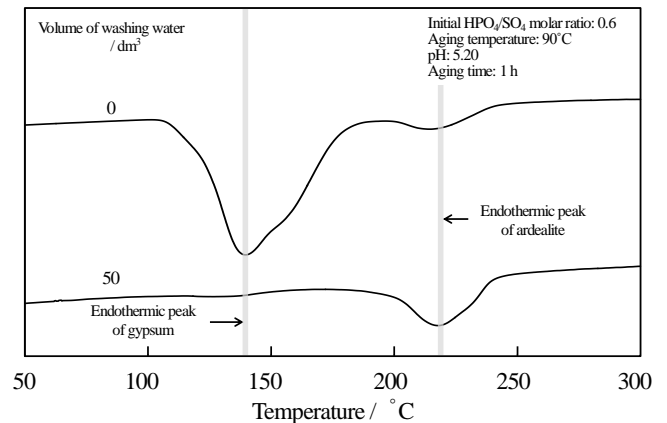


Figure 3. DTA curve of ardealite obtained by washing