CaSO₄·2/3 H₂O についての 2, 3 の観察

吉 田 雅

(福島大学 教育学部 地学科)

Some Studies of CaSO₄·2/3 H₂O

By

Masashi YOSHIDA

(Earth Science of Educational Department, Fukushima University)

It is ascertained without a contradiction that CaSO₄·2/3 H₂O composition corresponds to the primary peak at 75°C of D.T.A. curve.

The preparation of CaSO₄·2/3 H₂O sample is rather more difficult in the electric furnace installed with the thermostat apparatus than in collecting by the co-operation of thermal balance and D.T.A. equipment. Accordingly the author preferred to make use of the latter thermal analysis method.

The initial decisive assertion of existence about CaSO₄·2/3 H₂O thermal transformation was proposed by M. Sekiya⁷⁾. The fundamental notes relating to CaSO₄·2/3 H₂O amongs such as J.S. Dunn¹⁾, C.W. Bunn²⁾, and A. Debuissou³⁾ are discussed by K. Inô⁸⁾ with his original comparative interpretation. The transformation such as hemihydrate and anhydrite (α -type, β -type) was reported by S. Yamanouchi et al.⁶⁾, or P. Gay¹⁰⁾. The general description on CaSO₄·CaSO₄·2 H₂O system was realized by Flörke⁹⁾. Also, McConnell⁹⁾ discussed the reactive mechanics as follows: CaSO₄·1/2 H₂O=CaSO₄(β -soluble anhydrite)+1/2 H₂O.

Several observations on this study are performed employing the methods such as D.T.A., powder X-ray diffraction, infrared absorption and far-infrared absorption. The results from these experiments inform us that the lattice character of CaSO₄·2/3 H₂O belongs to a hexagonal system $P6mm(C_{6v}^1)$ with consulting international tables for X-ray crystallography (Henry et al.¹¹⁾).

[Received May 12, 1973]

1. 序 言

本研究において最も困難な作業は、効果的な純粋の試料を準備することであった。恒温装置付電気炉中において、二水石膏 (CaSO₄·2 H₂O) を加熱して CaSO₄·2/3 H₂O の試料をつくることは、炉内温度勾配の均一性と恒常性を保持することが容易でないために、多くの場合に、半水石膏 (CaSO₄·1/2 H₂O) が混在してあらわれることが、粉末X線回折法の適用の結果から判明した。したがって、試料の調製方法として、熱天秤と示差熱分析の両方法を反復併用して、熱吸収の第1次ピークのところをとらえて捕集した。

二水石膏の加熱によって生ずる脱水現象は、半水石膏の組成に至るまでに、途中において、CaSO₄·2/3 H₂O の組成を示す転移過程が認められることについては、関谷⁷⁾の論文がある。さらに、稲生⁸⁾は、Ⅲ型無水石膏の風化過程の検討について、Gregg ら⁹⁾の 25°C における水蒸気の吸着・脱着の結果を、図-1⁹⁾において論じてい

Fig. 1. Adsorption isotherm of water vapour at 25°C. (Gregg & Willing⁹⁾)

る。結局、D点における残留水は、いかなる状態の水分であるかについて議論がわかれる。論者の見解では、Dunn¹⁾の説によれば、B-Dは $\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ の一連亜水化物の化合水を示すことになり、Bunn²⁾の説によれば、ゼオライト型に固執できる水分の許容範囲ということになる。Debuisson³⁾によれば、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ なる化合物の化合水といえる。

また、二水石膏から加熱脱水によって生ずる変態には、半水石膏、無水石膏 (α 型, β 型) などが存在することについて、山内ら⁴⁾や Gay¹⁰⁾の報文がある。 CaSO_4 - $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 系全般にわたる記載については、Flörke⁵⁾の著作がある。 CaSO_4 (β -soluble anhydrite) と $1/2 \text{H}_2\text{O}$ との反応理論については、McConnell⁹⁾の論文がある。

本研究において 2, 3 の観察とは、D.T.A. 実験、粉末X線回折法による格子形態の解明を始めとして、赤外線吸収分析ならびに遠赤外線吸収分析の両スペクトル分析による定性実験をしたことである。

2. H_2O 成分の性格

H_2O 成分の性格について 2, 3 異なる見解があることは、序言において図-1 について紹介した。著者の実験による D.T.A. curves の結果は図-2 に示してある。

Fig. 2. D.T.A. curves of several hydrates.

$\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ の H_2O 成分が化合水であることは、容易に推定できる。議論の分岐点となっている沸石水 (Zeolitic water) の存在は、風化過程や脱水過程における過渡的現象としては、否定は困難であるとしても、化合水の性格論としては、消極的にならざるを得ない。図-2 に示すとおり、石膏の結晶水は配位水 (Co-ordinated water) の性格をもっている。図-2 において $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Cupric sulfate) の curve をみると、 $[\text{Cu}(\text{OH})_4] \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の構造を推定させるもので、四配位水の存在が認められる。Zeolite の D.T.A. の curve は、明らかに Cupric sulfate の curve と異なっていることが理

解できる。したがって、石膏の curve と Zeolite のそれとの間にも差異があり、石膏はむしろ Cupric sulfate に類似していることがはっきり認められる。

3. 粉末 X 線回折法による格子形態の解明

粉末X線回折法によって得た測定結果については、間隔の二乗形の公式によって理論値の計算をし、実測値と理論値の比較を行なった。 $\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ の格子形態は未だ解明されていないので、Flörke の記載にある Wooster の二水石膏の構造解説などを参照した。結局、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ は Hexagonal であり、格子定数は、 $a=6.981 \text{ \AA}$, $c=6.378 \text{ \AA}$ を得た。 a 軸の長さに較べて、 c 軸の短い特徴をもった結晶である。

X線回折の‘消滅則の原理’から判定すると、(hkl) の一般の反射全部が出現しているので、 P 型の格子であることがわかった。

現在のところ、単結晶によるX線回折実験をなし得る試料を得られないので、原子間隔の測定だけはできない事情にある。

得られた資料を基礎にして、Henry ら¹¹⁾や Bradley ら¹²⁾の報告を参照して、 $P6mm (C_{6v}^1)$ に相当すると推定される。

粉末X線回折法による測定結果と計算値との比較確認は表-1 のとおりである。

Table 1. Powder X-ray diffraction analysis of $\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$.

(hkl)	$d(\text{\AA})$ Measured	I/I_0	$d(\text{\AA})$ Calculated
(100)	6.0454	100	6.0454
(101)	4.3879	18	4.3879
(110)	3.4820	94	3.4910
(111)	3.0619	25	3.0620
(200)	2.9936	100	3.0229
(102)	2.8185	100	2.8207
(201)	2.7152	22	2.7350
(112)	2.3468	18	2.3540
(210)	2.2717	13	2.2860
(202)	2.1831	12	2.1940
(211)	2.1386	38	2.1510
(301)	1.9110	17	1.9210
(212)	1.8510	84	1.8570
(220)	1.7366	14	1.7450
(310)	1.6670	22	1.6750

$$a=6.981 \text{ \AA}, c=6.378 \text{ \AA}, P6mm=C_{6v}^1$$

4. 赤外線吸収分析法による観察

$\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ の生成される温度範囲を、二水石膏の加熱 (常圧下) による脱水過程で把握することは、容易な作業ではない。慎重を期する意味で、半水石膏の出現がはっきり観察される 120°C 前後の温度変化による吸収スペクトルの変化が、観測されるまで継続観察をした。その結果として得られた $60^\circ\sim 120^\circ\text{C}$ 間の赤外線吸収スペクトルの様子は、図-3(1)~(4) に示した。

図-3(1)において、65°C から 70°C に至る間の变化をみると、吸収ピークの波数位置に変化は認められないが、透過率によって示した強度の変化が大きく現われており、そのグラフの形態も固有である。これは試料調製時の手加減に基づくだけが原因とは認め難い。また、図-3(3)において、115°C から 120°C に至る間に見られる吸収ピークの変化状況は、図-3(1) の場合の 65°C から 70°C に至るものに似たものがある。65°C から 70°C に至る変化は、示差熱分析グラフ 図-2 にみられる第1次吸熱ピークに相当するし、115°C から 120°C に至る変化は、第2次吸熱ピークに相当するものである。したがって、65°C から 70°C に現われるのは、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ であり、115°C から 120°C に現われるのは、 Ca

$\text{SO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ であるとみてよいことになる。

1100~1200 cm^{-1} の波数位置にみられる吸収ピークは、 SO_4^{2-} イオンのもの（大森^{12)~14)}）であるので、これを除外して観察すると、3500 cm^{-1} 前後、2000~2500 cm^{-1} および 1600 cm^{-1} 前後の吸収スペクトルは、 H_2O -molecules の吸収スペクトルを示している。

次に、図-4(1),(2) のグラフに示してあるのは、400~800 cm^{-1} の範囲の波数位置の観察であって、65°C から 70°C の間では、波数位置にも透過率にもほとんど変化が認められない。115°C から 120°C の間において、波数位置に変化はないが、600~650 cm^{-1} のところに肩(shoulder)が現われ、125°C になると、それがさらにはっきりしてくる。これは半水石膏の特徴であることが、

(1)

(3)

(2)

(4)

Fig. 3. Infra-red absorption.

(1)

(2)

Fig. 4. Infra-red absorption.

反復実験の結果から認められる。

図-4 の波数領域では、もっぱら SO_4^{2-} イオンの吸収スペクトルが出現することが認められている (大森¹²⁾)。

5. 遠赤外線吸収分析法による観察

遠赤外線吸収スペクトルの出現する波数範囲において観察されるものに、分極率 (polarizability) の変化に起因して発生する波動波数の分離現象のラーマン効果 (Raman's effect) というものがある。さらに、双極子モーメント (Dipole moment) の変化によって吸収スペクトルの生ずるものには、赤外部位で観測されるものと同性質のものがある。遠赤外部位に固有のものとして格子振動 (Lattice vibration) に起因した吸収スペクトルがある。

格子振動は、基礎となる空間格子構造形態に関連しているので、それらの格子構造形態に応じた類型化が可能である。したがって本研究においては、繊維石膏 (Satin spar)、雪花石膏 (Alabaster) および硬石膏 (無水石膏: anhydrite) の3者の吸収スペクトルと $\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ の吸収スペクトルの比較観察を試みた。観察した波数範囲が $100 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ にわたるので、記載の都合上、 $200 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ (図-5(1))、 $130 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ (図-5(2)) および $100 \sim 130 \text{ cm}^{-1}$ (図-5(3)) の3つにわけてみた。

図-5(1) は赤外部位に近い波数範囲であって、各種多数の吸収ピークが出現している。繁雑になるので、比較可能な波数を4つのグループにわけてみた。

(1) $200 \sim 250 \text{ cm}^{-1}$

$207, 215, 224, 228, 235, 244 \text{ cm}^{-1}$ (Satin spar); $220, 228, 235 \text{ cm}^{-1}$ (Alabaster); $205, 215, 223, 229, 236, 242 \text{ cm}^{-1}$ (Anhydrite); $208, 227, 239 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$)

(2) $250 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$

$254, 265, 272, 294 \text{ cm}^{-1}$ (Satin spar); $258, 269, 276 \text{ cm}^{-1}$ (Alabaster); 269 cm^{-1} ($\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$).

(3) $300 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$

$310, 337, 350 \text{ cm}^{-1}$ (Satin spar); $310, 350 \text{ cm}^{-1}$ (Alabaster); $307, 335 \text{ cm}^{-1}$ (Anhydrite).

(4) $350 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$

388 cm^{-1} (Satin spar); 370 cm^{-1} (Alabaster); 390 cm^{-1} ($\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$).

以上を概観すると、(2) においては Anhydrite のスペクトルが認められない。また、(4) においても認められない。(3) においては $\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ のスペクトルが観察されない。

図-5(2) のグラフでは、5つの波数範囲において比較が可能である。

(1) $130 \sim 140 \text{ cm}^{-1}$

$135, 140 \text{ cm}^{-1}$ (Satin spar); 138 cm^{-1} (Alabaster); $132, 135, 140 \text{ cm}^{-1}$ (Anhydrite).

(2) $140 \sim 150 \text{ cm}^{-1}$

145 cm^{-1} (Alabaster), 144 cm^{-1} (Anhydrite); 147 cm^{-1} ($\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$).

(3) $150 \sim 160 \text{ cm}^{-1}$

$152, 159 \text{ cm}^{-1}$ (Satin spar); 152 cm^{-1} (Alabaster); $152, 157 \text{ cm}^{-1}$ (Anhydrite).

(4) $160 \sim 170 \text{ cm}^{-1}$

169 cm^{-1} (Satin spar; Alabaster; Anhydrite).

(5) $170 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$

176 cm^{-1} (Anhydrite); 183 cm^{-1} (Alabaster); $181, 190 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$).

(5) における 176 cm^{-1} (Anhydrite) は固有のものと認められる。

図-5(3) のグラフは、本研究としては、赤外部位から最も遠い位置にある遠赤外スペクトルである。次の3つ

Fig. 5. Far-infrared absorption.

にわけて比較することができる。

(1) 100~110 cm^{-1}

103, 107 cm^{-1} (Satin spar); 101, 104, 107, 109 cm^{-1} (Alabaster); 104, 106 cm^{-1} (Anhydrite); 104, 108 cm^{-1} ($\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$).

(2) 110~120 cm^{-1}

111, 116 cm^{-1} (Satin spar); 110, 115, 119 cm^{-1} (Alabaster); 111, 119 cm^{-1} (Anhydrite); 113, 116 cm^{-1} ($\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$).

(3) 120~130 cm^{-1}

128 cm^{-1} (Satin spar); 124, 129 cm^{-1} (Alabaster); 125 cm^{-1} ($\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$).

以上の各波数範囲を概観すると, Anhydrite のスペクトルがもっぱら SO_4^{2-} イオンの振動に CaSO_4 の格子振動がプラスしたものであって, Satin spar, Alabaster および $\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ などの振動のように, H_2O -molecules の振動がさらにプラスされているものよりは出現波数の種類は少ない。

遠赤外線吸収スペクトルの理論および実例については, Möller ら¹⁵⁾の記載を参照した. W.J. Hurley ら (Möller & Rothschild, p. 202) の研究によれば, 水素結合 (hydrogen bond) ν_s mode は 130 cm^{-1} のところにある. また, R.J. Jakobson ら (p. 204) の研究によれば, 2, 6-dimethylphenol の ν_s は 164 cm^{-1} のところにある. OH stretching (ν_s) は 3400 cm^{-1} にあるが, これは赤外線吸収領域であって, 図-3 によって存在が認められる. 水素結合の存在は, 遠赤外部位では明確なことはわからない. 格子振動については, NaNO_3 に関する圧力効果の研究が, J.R. Ferraro ら (p. 515) によって報告されているが, それによると, 格子振動が 180~300 cm^{-1} の波動範囲に認められている. したがって, $\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ の格子振動も以上の波数範囲 (図-5(1), (2)) に含まれていることが推論される。

Satin spar と Alabaster が monoclinic, Anhydrite が orthorhombic, さらに, $\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ が hexagonal であるから, それぞれの吸収スペクトルの相異は, プラスされた格子振動のためであるといえる。

111, 119 cm^{-1} の Anhydrite の吸収スペクトル, 113, 116 cm^{-1} および 269 cm^{-1} の $\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ の吸収スペクトルは, それぞれの特徴を表している波数であると認められる。

6. 結 論

X線回折法によって得た資料から最小限に結論しうることは, 次のとおりである. 出現する回折ピークの (hkl) に対する所属関係から, 結晶形態が六方晶系の P 型であるということである. P 型に属するもののうち反射条件 (conditions limiting possible reflections) が無条件

(no conditions) のものを, International Tables¹¹⁾ から選択してみると, $P_6(C_6^1)$ (No. 168, p. 276), $P 61 m (C_{6h}^1)$ (No. 175, p. 282), $P 622 (D_6^1)$ (No. 177, p. 284) および $P 6 mm (C_{6v}^1)$ (No. 183, p. 290) があげられる. $\text{CaSO}_4 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ が, これらのうちで, $P 6 mm (C_{6v}^1)$ に相当するものと推論される. その理由には次のようなことが考えられる。

1. きわめて基本的な (hkl) の指数値だけが出現していること.
2. (hkl) の複雑な指数値は観測されないし, 偶数値と奇数値の関係も特別の条件が見られないこと.
3. $a=6.981 \text{ \AA}$, $c=6.378 \text{ \AA}$ で, c 軸の長さが a 軸に較べて短く, したがって, 平板状結晶であること.
4. 両錐体と考えられないので, σ_h の対称を想定することは妥当といえないこと.
5. 出現しているピークの数が少ないので, D 型の構造を推定することも妥当でないこと.

以上のような理由から, $P 6 mm (C_{6v}^1)$ が最も可能性のあるものとなる。

半水石膏 (Hemihydrate) に回折状況が非常に似てお

Fig. 6. Structures of a molecule (a) and a lattice (b).

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry	Origin on 6 mm , co-ordinates of equivalent positions	Conditions limiting possible reflections
12 f 1	$x, y, z; \bar{y}, x-y, z; y-x, \bar{x}, z;$ $\bar{x}, \bar{y}, z; y, y-x, z; x-y, x, z;$ $y, x, z; \bar{x}, y-x, z; x-y, \bar{y}, z;$ $\bar{y}, \bar{x}, z; x, x-y, z; y-x, y, z.$	general: no conditions
6 e m	$x, \bar{x}, z; x, 2x, z; 2\bar{x}, \bar{x}, z;$ $\bar{x}, x, z; \bar{x}, 2\bar{x}, z; 2x, x, z$	special: no conditions
6 d m	$x, 0, z; 0, x, z; \bar{x}, \bar{x}, z;$ $\bar{x}, 0, z; 0, \bar{x}, z; x, x, z$	
3 c mm	$1/2, 0, z; 0, 1/2, z; 1/2, 1/2, z$	
2 b $3m$	$1/3, 2/3, z; 2/3, 1/3, z$	
1 a $6mm$	$0, 0, z$	

Fig. 7. $P 6 mm (C_{6v}^1)$ No. 183, p. 290.

り、さらに、結晶系も同じ hexagonal なので、きわめて微妙な数値の差異となっている。

分子の基本構造としては、図-6(a) に示したように $3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$) の図形によって表現しうる。

図-3 の赤外線吸収スペクトルから推定すれば、水素結合によって分子の基本形をつくっているものと考えられる。また、格子構造としては、図-6(b) に示してあるとおり、6 分子構造が妥当であることになる。なお、 $P6mm$ (C_{6h}^1) の対称性は図-7 のようになっている。

謝 辞 稿を終るに臨み、試料の調製および精選のために、熱分析装置と X 線回折装置の利用の便宜をいただいた福島県工業試験場 高橋課長ならびに福島大学教育学部地学科 鈴木敬治教授に感謝致します。

また、赤外線吸収分析の $2500\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ の波数領域の H_2O のスペクトル作製については、東北薬科大学 待場 勇教授、 $400\sim 750\text{ cm}^{-1}$ の波数領域の SO_4^{2-} イオンのスペクトルの研究については、東北大学理学部 大森啓一教授のご指導をいただいたことを厚くお礼申し上げます。

さらに、遠赤外線の吸収スペクトルの研究・実験については、東北大学金属材料研究所の 仁科雄一郎教授のご支援をいただいたことを深く感謝申し上げます。

石膏の熱実験の文献の参照について、特に ご支援いただいた無機材質研究所長 田賀井秀夫博士に深甚の謝意を表します。

文 献

- 1) J.S. Dunn, *Chem. & Ind.* **57**, 144-48 (1938).
- 2) C.W. Bunn, *J. Scientific Instr.* **18**, 70-74 (1941).
- 3) A. Debuissou, *Rev. d. mat. de const.*, Et de trav. Publ (EdC), [418] 228-322; [419] 259-64; [420] 282-87 (1951).
- 4) S.J. Gregg, G.J. Willing, *J. Chem. Soc.*, 2373-80, 2916-24 (1951).
- 5) O.W. Flörke, *Neues Jb. Mineral Abh.* **84** [2] 189-240 (1952).
- 6) 山内俊吉, 田賀井秀夫, 窯協 **61** [690] 600-04 (1953).
- 7) 関谷道雄, 石膏と石灰, [47] 117-25 (1960).
- 8) 稲生謙次, 石膏と石灰, [58] 131-35 (1962).
- 9) D.C. McConnell, *Mineral. Mag.* [268] 327-45 (1965).
- 10) P. Gay, *ibid.*, [270] 347-53 (1965).
P. Gay, *ibid.*, [270] 354-53 (1965).
- 11) Henry, Lonsdale, "International Tables for X-ray Crystallography" vol. **1** (1969), p. 276, 282, 284, 290.
- 12) 大森啓一, 鉱物, [6] 397-410 (1970).
- 13) 大森啓一, 鉱物, [1] 1-9 (1970).
- 14) K. Omori, *Am. Mineral.* **55** [11-12] 1897-1910 (1970).
- 15) K.D. Möller, W.G. Rothschild, "Far-infrared Spectroscopy" Wiley-interscience (1971), p. 198-217, p. 472-523.
- 16) C.J. Bradley, A.P. Cracknell, "The Mathematical Theory of Symmetry in Solids", Clarendon Press (1972) p. 369, 543.

(5/12/1973 受付)