

混成硫酸複塩の結晶形と色特性

佐々木 洋*[†]・大庭敏之*・岩崎光伸*

*近畿大学共同利用センター 大阪府東大阪市小若江3-4-1 (〒577-8502)

[†] Corresponding Author, E-mail: sasaki@jrc.kindai.ac.jp

(2016年4月15日受付, 2016年6月23日受理)

要 旨

混成硫酸複塩を水溶液から成長させる方法において前駆材料の組成によって結晶形状と色調を選択することができる結晶育成教材を開発した。薄桃色 ($L^* = 83.64$, $a^* = 0.26$, $b^* = -0.57$) の菊花状結晶は前駆材料 ($[\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] : [\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 50 : 50$) から成長する。また薄紅色 ($L^* = 76.54$, $a^* = 13.38$, $b^* = 0.39$) の菊花状結晶は前駆材料 ($[\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] : [\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 75 : 25$) から成長する。他方、淡赤色 ($L^* = 84.77$, $a^* = 1.61$, $b^* = -0.47$) の塊状結晶は前駆材料 ($[\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] : [\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 99 : 1$) から、淡緑色 ($L^* = 87.34$, $a^* = -0.64$, $b^* = -1.00$) の塊状結晶は前駆材料 ($[\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] : [\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 99 : 1$) から、そして淡青色 ($L^* = 86.21$, $a^* = -0.27$, $b^* = -0.95$) の塊状結晶は前駆材料 ($[\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] : [\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 99 : 1$) から成長する。

キーワード：混成硫酸複塩, 結晶成長, 結晶形状, 色特性

1. 緒 言

自然に産する鉱石・鉱物は、その形状と色彩でわれわれを魅了する。一方実験室で水溶液から成長する結晶も興味深い形状と色彩を有している。たとえば、硫酸塩複塩であるカリミョウバン $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の結晶は立方晶系に属し、簡単に正八面体の大きな結晶粒として育成できることが知られており、 Al^{3+} を Cr^{3+} に置換した結晶では青紫色に着色できる¹⁾。また同じ硫酸塩複塩のタットン塩でも大きな結晶粒を育成できることが報告されている。タットン塩は単斜晶系に属するためにミョウバンに比較して、その結晶粒の形状が複雑に成長する²⁾。一方、タットン塩と等しい金属イオン組成の硫酸塩複塩でありながら単位格子中に存在する水分子数が異なる相も報告されており、 $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の化学式で表現されるタットン塩に対して $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が存在する。とくに Mn の場合には結晶が板状に成長する Mn-leonite : $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が知られている³⁾。タットン塩の場合では、その化学組成上、第4周期の遷移金属の2価陽イオンを含有することができるため

に d-d 遷移に基づく多様な色を呈する⁴⁾。さらに相互に混晶を形成することができるタットン塩⁵⁾ の場合には含有する金属イオンの組成によって色彩も複雑になることが予測できる。このような特性を有する硫酸塩複塩を混成させ水溶液から成長させた結晶の形状と色彩については報告例がないので、自然がもたらす造形の妙を明らかにしたいと考えた。混成硫酸複塩に関しては、その巨視的な結晶外形および色特性よりも微視的な結晶構造と超分子構造および結晶相について研究されている⁶⁾。溶液からの結晶成長や色変化について、現行の初等および中等教育過程で簡便に実施でき、受講者に興味を喚起し、また高等教育において導入実験・教育にも利用できる新しい結晶育成教材の開発を目的とした。

2. 実 験

2.1 前駆原料合成

硫酸塩複塩を得るために前駆原料はタットン塩の合成方法を参考にした⁷⁾。表-1に前駆原料の合成条件を示す。合成試薬はすべて和光純薬製の試薬一級を使用した。所定の温度で攪拌溶

表-1 前駆材料合成条件

No.	Chemical formula	Raw material	H ₂ O amount, cm ³	Mixing temp, K	Crystallization temp, K
1	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100 g-MgSO ₄ ·7H ₂ O 70 g-K ₂ SO ₄	360	353	283
2	$\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	112 g-CoSO ₄ ·7H ₂ O 70 g-K ₂ SO ₄	450	358	283
3	$\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	96 g-MnSO ₄ ·5H ₂ O 68 g-K ₂ SO ₄	400	358	283
4	$\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	52 g-NiSO ₄ ·6H ₂ O 37 g-K ₂ SO ₄	500	338	283
5	$\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100 g-CuSO ₄ ·5H ₂ O 72 g-K ₂ SO ₄	400	333	283