Письма в ЖЭТФ, том 102, вып. 7, с. 502 – 506

Трансформация структуры в ряду смешанных монокристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Н. А. Васильева, Н. И. Сорокина, А. М. Антипин, И. А. Верин, А. Э. Волошин[1)]

Институт кристаллографии им. Шубникова РАН, 119333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 августа 2015 г.

Исследована структура кристаллов твердых растворов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Замещение в структуре $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ атомов кобальта атомами никеля приводит к уменьшению всех межатомных расстояний (Co,Ni)–O. Однако одно из них с ростом концентрации Ni уменьшается в меньшей степени, чем два других. Как следствие октаэдры CoO_6 более искажены, чем NiO_6. Синтезы разностной электронной плотности показывают, что структуры кристаллов твердых растворов и $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ содержат больше неинтерпретируемых пиков остаточной электронной плотности по сравнению со структурой $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, что указывает на изменение характера водородной связи.

DOI: 10.7868/S0370274X15190091

1. Введение. Кристаллы солей Туттона с общей химической формулой $M_2^{1+}M^{2+}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (M^+ – щелочной металл или аммоний, $M^{2+} = Co^{2+}$, Ni^{2+}) активно используются как селективные оптические фильтры солнечно-слепого диапазона ($\lambda =$ $=$ (250–280) нм) [1, 2]. Солнечно-слепая технология интенсивно развивается и охватывает все новые области применения от мониторинга промышленной инфраструктуры до медицинских приложений и систем интеллектуального зрения. Оптические фильтры являются ключевыми элементами таких устройств. Они должны быть прозрачны в УФ-области спектра и подавлять излучение в других диапазонах. Однако у известных на сегодняшний день кристаллов имеются паразитные пики пропускания в видимой области: коэффициент пропускания достигает 60 % на длинах волн 480 нм для никелевых и 725 нм – для кобальтовых солей.

В мире интенсивно ведутся поиски новых материалов для солнечно-слепых оптических фильтров с целью повышения их эффективности. Наибольшее количество исследований связано с выращиванием кристаллов твердых растворов (смешанных кристаллов) или соединений сульфатов никеля и других двухвалентных металлов. Описаны кристаллы $FeNi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ [3], $Ni_xZn_{1-x}SO_4 \cdot 7H_2O$ [4, 5], $K_2Mg_xNi_{1-x}(SO_4)_2{\cdot}6H_2O$ [6–8]. В этих случаях введение дополнительного катиона Me^{2+} приводит к росту пропускания в окрестности $\lambda = 480$ нм вплоть до величины, сопоставимой с пропусканием в УФ-области.

Более перспективным направлением оказалась разработка смешанных кристаллов, содержащих ионы Ni^{2+} и Co^{2+}. В этом случае происходит ослабление пропускания в видимом диапазоне из-за наложения полос поглощения ионов никеля и кобальта. Сообщается о получении кристаллов $CoNi(SO_4)_2 \cdot$ $\cdot 12H_2O$ [9], $(NH_4)_2Co_{0.17}Ni_{0.83}(SO_4)_2{\cdot}6H_2O$ [10], а также $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ разного состава [11–13]. Во всех случаях действительно имеет место частичное подавление пропускания при $\lambda = 480$ нм. Однако также отмечается существенное (более чем в 1.5 раза) снижение пропускания в УФ-области, что говорит о низком структурном совершенстве кристаллов.

Кристаллогидраты неорганических солей могут быть выращены только из водных растворов. Смешанным кристаллам, выращиваемым из растворов, свойственно повышенное дефектообразование. Из-за различного вхождения изоморфных компонентов в решетку кристалла резко возрастает зонарная и секториальная неоднородность, что приводит к высокому уровню внутренних напряжений и, как следствие, к образованию трещин и большого количества включений раствора. До недавнего времени не было примеров практического использования смешанных кристаллов. Авторам [14] удалось впервые получить крупные (размерами до $80 \times 15 \times 12$ мм^3) оптически совершенные кристаллы $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ разных составов. Это не только открывает перспективы их практического применения, но и дает возможность изучать в ряду твердых растворов закономерные связи свойств и структуры кристаллов, в частности особенности строения водородной связи. Решетка кристаллов солей Туттона пронизана сет-

[1)] e-mail: voloshin@ns.crys.ras.ru

Таблица 1. Состав кристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в зависимости от состава маточных растворов

Состав кристаллов	Соотношение изоморфных компонентов KCSH/KNSH в маточном растворе
$K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (I)	1:0
$K_2(Co_{0.657}Ni_{0.343})(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (II)	3.7:1
$K_2(Co_{0.226}Ni_{0.774})(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (III)	1:1
$K_2(Co_{0.216}Ni_{0.784})(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (IV)	1:2
$K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (V)	0:1

Таблица 2. Кристаллографические характеристики структур соединений $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($x = 0.0$, 0.343, 0.774, 0.784, 1.000)

Химическая Формула	$K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (I)	$K_2(Co_{0.657}Ni_{0.343})(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (II)	$K_2(Co_{0.226}Ni_{0.774})(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (III)	$K_2(Co_{0.216}Ni_{0.784})(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (IV)	$K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (V)
Пр. гр., Z	$P2_1/c$, 2				
a, Å	6.1469(7)	6.1427(7)	6.1435(7)	6.1298(1)	6.1312(9)
b, Å	12.1961(10)	12.1915(12)	12.1955(13)	12.1754(2)	12.1823(12)
c, Å	9.0442(9)	9.0347(13)	9.0206(6)	9.0047(1)	8.9999(8)
β, град	104.811(9)	104.960(12)	105.041(8)	104.987(1)	105.056(1)
V, Å	655.50(12)	653.67(14)	651.70(11)	649.19(2)	649.15(13)
D_x, г/см^3	2.21	2.22	2.23	2.24	2.24

кой водородных связей, посредством которых молекулы воды соединяют между собой анионы и катионы. От параметров водородной связи зависят такие важные функциональные свойства кристаллов, как температура дегидратации и величина расщепления энергетических уровней, определяющая спектральные характеристики.

Необходимым этапом на этом пути является расшифровка структуры кристалла. Ранее была расшифрована структура монокристалла состава $K_2Ni_{0.9}Co_{0.1}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCNSH) [15]. Однако такой единичный результат не дает возможности систематически проследить пути изменения структуры и соотнести их с изменением свойств кристаллов.

В данной работе впервые проведено систематическое исследование кристаллической структуры и ее трансформации в ряду твердых растворов кристаллогидратов сульфатов калия–никеля–кобальта.

2. Методика эксперимента. Для выращивания смешанных кристаллов KCNSH маточные растворы синтезировали смешением солей сульфата кобальта ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$), сульфата никеля ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$) и сульфата калия (K_2SO_4), растворенных по отдельности в горячей тридистиллированной воде. Температура насыщения растворов составляла 50 °C. Методом спонтанной кристаллизации в чашках Петри были выращены кристаллы $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KNSH), $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCSH) и несколько смешанных кристаллов KCNSH из растворов с различным соотношением изоморфных компонентов KCSH/KNSH (табл. 1). Средний размер кристаллов составил $3 \times 3 \times 3$ мм^3.

Полученные монокристаллы исследовались методом рентгеноструктурного анализа. Путем обкатки им придавалась сферическая форма. Диаметр образцов составлял 0.32–0.34 мм. Прецизионные дифракционные эксперименты проводились при температуре 295 K на рентгеновском дифрактометре Xcalibur S с излучением MoK$_\alpha$ ($\lambda = 0.71069$ Å). Число измеренных отражений в интервале углов Брэгга 0–53.75° составляло не менее 101208 для каждого образца. Интегрирование дифракционных пиков, коррекция на фактор Лоренца и поляризацию излучения были проведены в комплексе программ CrysAlis [16]. Поиск элементарных ячеек в пяти исследованных монокристаллах завершился выбором моноклинных ячеек с параметрами, указанными в табл. 2. Это позволило проиндицировать более 90 % измеренных рефлексов. Структуры были уточнены с помощью программы JANA 2006 [17] методом наименьших квадратов по квадрату структурной амплитуды F^2. При учете экстинкции наилучший результат дала модель Беккера–Коппенса – разориентировка блоков мозаики [18]. Высокие значения коэффициентов экстинк-

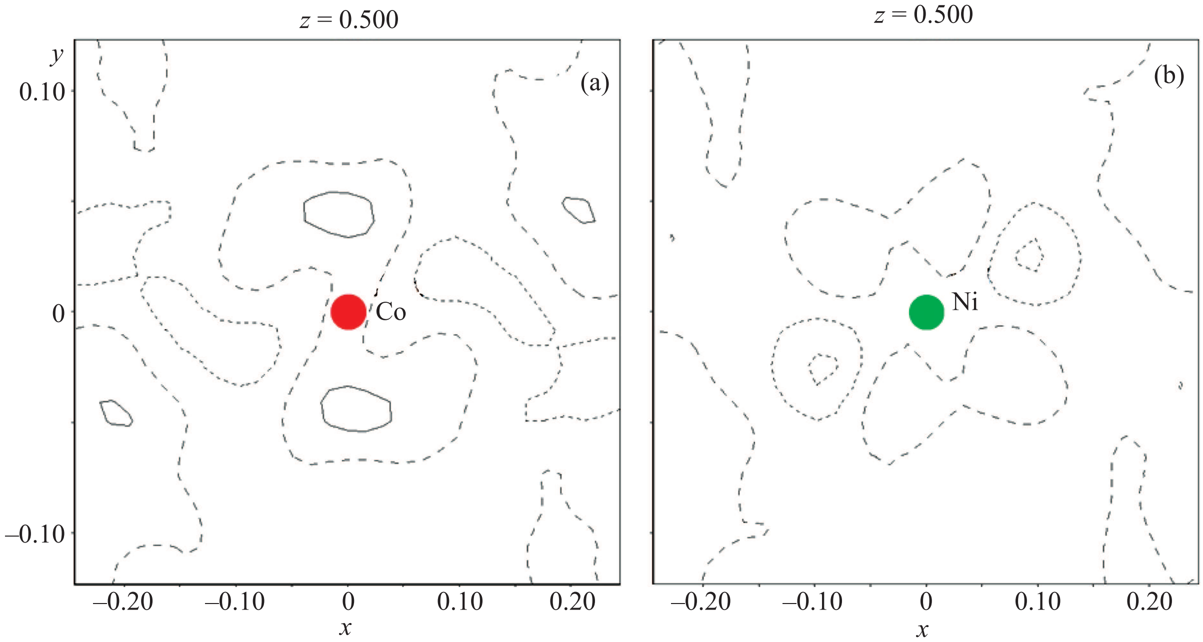

Рис. 1. (Цветной онлайн) Карты разностного распределения электронной плотности, полученной для моделей структур $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (I) вблизи позиции атома Co (a) и $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (V) вблизи позиции атома Ni (b). Шаг изолиний 0.1 э/Å^3

ции (от 0.79(5) до 2.12(7)) свидетельствуют о хорошем качестве кристаллов. Уточнение структур в рамках пространственной группы $P2_1/c$ привело к факторам расходимости, не превышающим 0.0205, 0.0254 и 1.58 для R, wR и S соответственно. Для каждой структуры уточнялось 113 параметров.

Информация об исследованных структурах (координаты базисных атомов, значения заселенности атомами кристаллографических позиций q и эквивалентные параметры атомных смещений) депонирована в Банке данных неорганических структур ICSD (# CSD 429561, 429562, 429563, 429564, 429565). Детали проведенного рентгеноструктурного анализа будут опубликованы в специализированном журнале.

3. Полученные результаты. В качестве исходной модели для уточнения строения пяти исследуемых монокристаллов были взяты координаты атомов в структуре $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [2]. Базовая модель состояла из 16 атомов. На этапе уточнения координат и значений тепловых параметров атомов в анизотропном приближении для атомов Co, S, K, O и в изотропном приближении для атомов H были уточнены значения заселенности атомами Co своих кристаллографических позиций. Выявлено, что в структуре I qCo $=$ 1.0010(4), в структуре II qCo $=$ 1.0220(3), в структуре III qCo $=$ 1.0466(4), в структуре IV qCo $=$ 1.0470(4), в структуре V qNi=0.9992(4). Этот факт свидетельствует о том, что в структурах II, III и IV определенную часть позиций атома Co занимают более тяжелые атомы. Вид вычисленных далее синтезов разностной электронной плотности говорил о том, что наиболее мощные пики остаточной электронной плотности находятся вблизи позиций атомов Co (0.39 э/Å^3 для структуры II, 0.83 э/Å^3 для структуры III и 0.86 э/Å^3 для структуры IV). Для структуры I высота пика остаточной электронной плотности вблизи позиции атома Co равна 0.18 э/Å^3 (рис. 1a). Для структуры V высота пика остаточной электронной плотности вблизи позиции атома Ni равна 0.17э/Å^3 (рис. 1b). После помещения в позиции атомов Co в структурах II, III и IV атомов Ni и уточнения значения заселенности позиций атомами Co и Ni величины пиков остаточной электронной плотности вблизи позиций этих атомов снизились до 0.21 э/Å^3 для структуры II (рис. 2a), до 0.21 э/Å^3 для структуры III (рис.2b) и до 0.29 э/Å^3 для структуры IV (рис. 2c). Уточнение заселенности позиции атомами Co и Ni осуществлялось в предположении о том, что позиция заселена совместно атомами кобальта и никеля на 100 %. Уточненные по нашим дифракционным данным химические формулы исследованных соединений имеют вид $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (I), $K_2(Co_{0.657}Ni_{0.343})(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (II), $K_2(Co_{0.226}Ni_{0.774})(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (III), $K_2(Co_{0.216}Ni_{0.784})(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (IV) и $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (V).

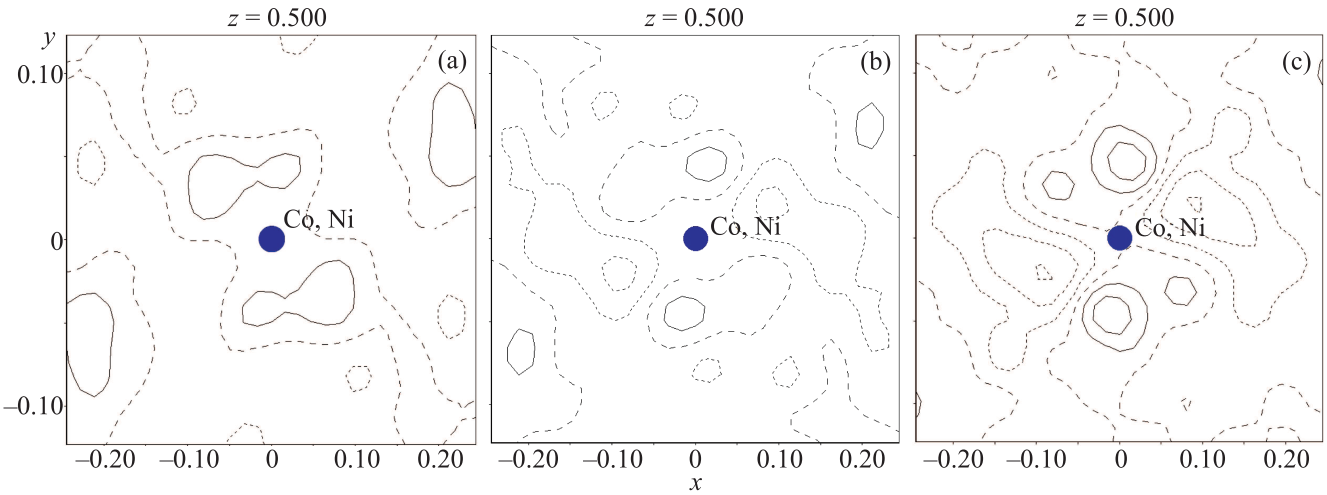

Рис. 2. (Цветной онлайн) Карты разностного распределения электронной плотности, полученной для моделей структур II (a), III (b) и IV (c) вблизи позиции атомов Co и Ni. Шаг изолиний 0.1 э/Å^3

В табл. 2 приведены параметры и объемы элементарных ячеек изученных монокристаллов. Внедрение в структуру $K_2Co(SO_4)_2\cdot 6H_2O$ атомов никеля приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки и ее объема, что коррелирует с величинами ионных радиусов катионов Co^{+2} (0.74Å) и Ni^{+2} (0.69 Å).

Структура кристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \times \times 6H_2O$ ($x = 0.343$, 0.774, 0.784), как и исходные структуры $K_2Co(SO_4)_2\cdot 6H_2O$ и $K_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O$, состоит из SO_4-тетраэдров, $(Co,Ni)O_6$-октаэдров и KO_8-полиэдров, соединенных друг с другом системой водородных связей. Замещение в структуре $K_2Co(SO_4)_2\cdot 6H_2O$ атомов кобальта атомами никеля не приводит к заметным изменениям в окружении катионов калия и серы. Основные изменения наблюдаются в $(Co,Ni)O_6$-октаэдрах: значения межатомных расстояний монотонно уменьшаются для (Co,Ni)–O1 от 2.1207(5) до 2.0778(5) Å, для (Co,Ni)–O2 – от 2.0354(6) до 2.0188(6) Å, а для (Co,Ni)–O3 – от 2.1337(5) до 2.0840(5) Å. Здесь следует отметить, что расстояние (Co,Ni)–O2 уменьшается с ростом концентрации Ni в структуре в меньшей степени, чем расстояния (Co,Ni)–O1 и (Co,Ni)–O3. Как следствие CoO_6-октаэдры искажены сильнее, чем NiO_6-октаэдры.

Катионы (Co,Ni) окружены в структуре шестью молекулами воды. Система водородных связей между катионами, молекулами воды и атомами кислорода SO_4-тетраэдров определяет прочность этих кристаллов, значение температуры их разложения. Из рис. 1 и 2 видно, что структуры кристаллов твердых растворов и $K_2Co(SO_4)_2\cdot 6H_2O$ содержат больше неинтерпретируемых пиков остаточной электронной плотности по сравнению со структурой $K_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O$. Это, скорее всего, отражает характер трансформации водородной связи при переходе от $K_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O$ к $K_2Co(SO_4)_2\cdot$ﬄ$6H_2O$. Однако ввиду малой рассеивающей способности атомов водорода точность определения их положения методом рентгеноструктурного анализа невысока. С целью более детального анализа системы водородных связей в кристаллах никелевых и кобальтовых солей Туттона планируется провести исследования методом нейтронографии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект # 15-12-00030).

1. Н. А. Дятлова, В. Л. Маноменова, Е. Б. Руднева, В. В. Гребенев, А. Э. Волошин, Кристаллография **58**, 737 (2013).
2. А. Петрашко, З. Б. Перекалина, Л. В. Соболева, Л. Ф. Кирпичникова, Кристаллография **45**, 525 (2000).
3. G. Su, X. Zhuang, Y. He, Z. Li, G. Wang, G. Li, and Z. Huang, J. Cryst. Growth **243**, 238 (2002).
4. X. Zhuang, G. Su, G. Wang, G. Li, and Z. Huang, Cryst. Res. Technol. **39**, 754 (2004).
5. J. M. Kavitha, C. K. Mahadevan, Spectrochimica Acta A **128**, 342 (2014).
6. І. Половинко, С. Рихлюк, В. Коман, Теор. Електротехніка **60**, 163 (2009).
7. V. Duraikka, S. A. Bahadur, and S. Athimoolam, J. Miner. Mater. Charact. Eng. **11**, 1121 (2012).
8. V. Masilamani, J. Shanthi, and V. Sheelarani, Cryst. Rep. **59**, 1114 (2014).

9. G. Su, X. Zhuang, Y. He, Z. Li, G. Li, J. Ma, G. Wang, and Z. Huang, Cryst. Res. Technol. **38**, 1087 (2003).
10. G. Su, X. Zhuang, Y. He, and G. Zheng, Opt. Mater. **30**, 916 (2008).
11. X. Zhuang, G. Su, Y. He, and G. Zheng, Cryst. Res. Technol. **41**, 1031 (2006).
12. N. B. Singh, *Novel Narrowband Crystal UV Filters*, Patent Application Publication # 2008/0096097 A1., Ellicott City, MD (US) (2008).
13. I. I. Polovinco, S. V. Rykhlyuk, V. B. Koman, and I. D. Karbovnyk, J. Appl. Spectroscopy **76**, 116 (2009).
14. Н. А. Васильева, М. С. Григорьева, В. В. Гребенев, А. Э. Волошин, Кристаллография **58**, 630 (2013).
15. H. Youping, S. Genbo, X. Zhuang, and G. Zheng, Cryst. Res. Technol. **41**, 1031 (2006).
16. CrysAlisCCDCrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.42, release 29-05-2009 CrysAlis171.
17. V. Petricek, M. Dusek, and L. Palatinus, Jana2006. The Crystallographic Computing System, Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
18. P. J. Becker and P. Coppens, Acta Cryst. A **30**, 129 (1974).