

## МОРФОЛОГИЯ И МЕХАНИЗМ ДЕГИДРАТАЦИИ СЕМИВОДНЫХ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ СУЛЬФАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2017 г. Н.Н. Петропавлов, Г.М. Чалая\*, И.Г. Цыганкова\*\*, А.Л. Ильинский\*, Е.Л. Гагаринский, Е.Е. Фесенко (мл.)

*Институт биофизики клетки РАН, 142290, Пущино Московской области, ул. Институтская, 3;*

*\*Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1/3;*

*\*\*Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, 142290, Пущино Московской области, ул. Институтская, 3*

*E-mail: eugeny.ef@gmail.com*

Поступила в редакцию 13.10.16 г.

Методами оптической термомикроскопии, рентгенографического анализа и дифференциальной сканирующей микрокалориметрии исследованы термодинамические параметры и процессы дегидратации гептакристаллогидратов сульфатов переходных металлов Ni, Co, Fe, выращенных из водных растворов. Определены температуры и теплоты первой стадии дегидратации и условия обратимости процесса, установлены морфология и механизм распространенной топохимической реакции. Показано, что процесс дегидратации зависит от многих физических параметров и протекает как неориентированный рост кристаллов новой фазы, сопровождающийся выделением кристаллизационной воды.

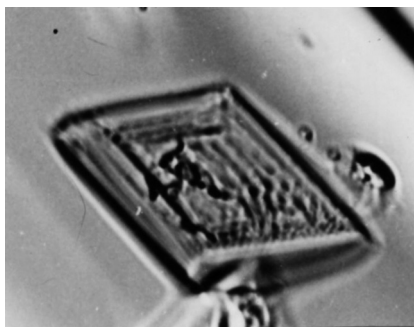
*Ключевые слова: кристаллогидраты, топохимическая реакция, нуклеация, неориентированный рост кристаллов, теплота дегидратации.*

Одна из самых распространенных топохимических реакций – дегидратация кристаллогидратов – остается до сих пор сложной для прогнозирования ее скорости, начала и развития, зависимости от ряда физических параметров из-за недостаточной изученности ее морфологии, тепловых характеристик и механизма процесса. Исследования процесса дегидратации и температурной стабильности кристаллогидратов актуальны вследствие их широкого распространения в биологических системах и лекарственных препаратах. Отдельный интерес реакции дегидратации кристаллогидратов представляют ввиду возможности их использования в технологии создания новых солнечно-слепых детекторов [1,2], нашедших применение в различных областях промышленности, диагностике онкологических заболеваний, а также оборонительных авиационных системах, отслеживающих траектории движения ракет. Объектами настоящего исследования выбраны семиводные кристаллогидраты сульфатов переходных металлов Ni, Co и Fe, относительно которых имеется обширная библиография изучения различных аспектов и этапов дегидратации (см. работы [3–10] и приведенные в них ссылки). Однако, как показано в работах [11–14], существует ряд нерешенных проблем кинетики то-

похимических реакций в этих веществах, характерных в общем для неорганических и гетеромолекулярных соединений. В многочисленных исследованиях процесса дегидратации в избранных веществах даются неточные, противоречивые, а иногда и взаимоисключающие сведения относительно последовательности этапов этих реакций [6–14], их температурных интервалов, кинетики и т.п. В связи с вышесказанным актуальной задачей является исследование морфологии, тепловых характеристик и на их основе – механизма процесса дегидратации в указанных веществах.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Чтобы исключить влияние кинетики зародышеобразования (нуклеации) дегидратной фазы на морфологию дегидратации, исследование проводили на оптически совершенных исходных монокристаллах с химической формулой  $MSO_4 \cdot 7H_2O$ , где M – Ni, Co, Fe. Другим важным методическим приемом, примененным к исследованию данной топохимической реакции, тесно связанным с первым, является априорный подход к этой реакции в твердом теле как к росту кристалла в твердой среде, разработанный и оправдавший себя при исследовании



**Рис. 1.** Одна из микрофотографий роста всесторонне ограниченного монокристалла тетрагональной фазы  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в монокристалле ромбической фазы  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Справа сверху виден фрагмент окантовки матрицы. Поляризованный свет,  $\times 90$ .

полиморфных переходов и процессов десольватации в органических кристаллах [15–17]. Существенной стороной этого подхода является строгий контроль температуры, проведение процесса максимально близко к равновесным условиям, предотвращение спонтанного характера нуклеации дегидратации путем погружения образцов в инертную среду.

Совершенные монокристаллы  $\text{MSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  выращивали из насыщенного водного раствора медленным испарением воды. В некоторых случаях для термомикроскопических исследований матричные монокристаллы выращивали из капли водного раствора на предметном стекле, размещенном на нагревательном столике «Voettius» поляризационного микроскопа фирмы Reichert (Австрия). Совершенство полученных монокристаллов проверяли по полному однородному погасанию в скрещенных николях. Образцы помещали в стеклянную кювету, заполненную силиконовым маслом, служащим инертной средой для монокристаллов. Медленно повышали температуру, наблюдая в микроскоп за изменениями в образцах и фотографируя различные стадии процесса. Размеры исходных монокристаллов не превышали десятых долей миллиметра. Более крупные монокристаллы (размером до 3–4 мм и массой от 7 до 40 мг) извлекали из маточного раствора, осушали на фильтровальной бумаге и погружали в капсулу с инертной средой ячейки дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСМ-2М (Россия). Измерения проводили по стандартной микрокалориметрической методике, при обработке результатов и анализе калориметрических данных учитывали особенности интегральных методов исследования топохимических реакций, установленные ранее [18,19].

Кристаллохимический контроль исходных и полученных продуктов реакции осуществляли

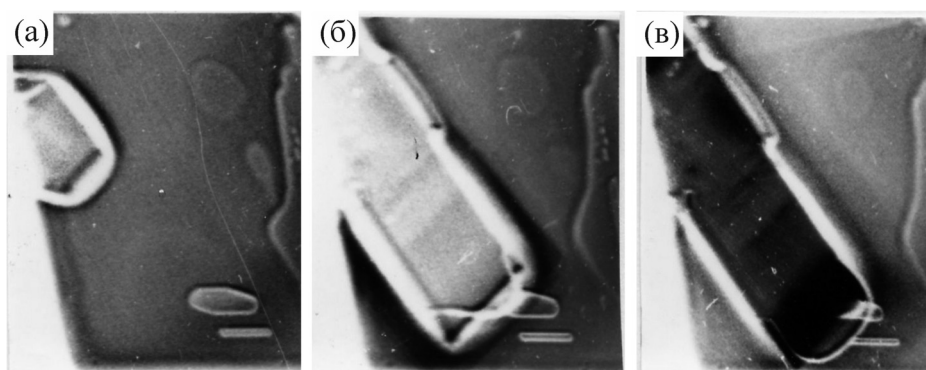
в основном на поликристаллических образцах в ячейке камеры рентгеновского дифрактометра ДРОН-1 (Россия) по дифрактограммам, сравнимым с таковыми по данным ASTM [20]. Рентгеновские исследования проводили в аналогичных температурных режимах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Морфология дегидратации.** Термомикроскопические исследования всех трех гептагидратов показали, что процесс дегидратации в монокристаллических образцах, удаленных из маточной среды и находящихся на воздухе, происходит при комнатной температуре спонтанно. При этом монокристаллы гептагидратов  $\text{MSO}_4$  переходят в поликристаллы, процесс происходит хаотично, хотя и развивается медленно (часы и сутки). Погружение совершенных образцов в инертную среду резко сокращает число мест нуклеации новой фазы, и процесс дегидратации морфологически выглядит как рост кристаллов новой фазы в твердой среде, полностью аналогичный таковому при десольватации в органических кристаллах [17]. Как было надежно установлено нашими предыдущими исследованиями, процесс дегидратации начинается на дефектах, как правило, находящихся на границе матрицы, и идет по схеме I: монокристалл  $\text{MSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow$  поликристалл  $\text{MSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . При этом процесс дегидратации необратим. Если зародыш новой фазы один и приняты ранее упомянутые специальные меры, то реакция идет по схеме II: монокристалл  $\text{MSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow$  монокристалл  $\text{MSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . Нагревание матрицы может активировать другие, скрытые ранее дефекты, и появляется дополнительная нуклеация новой фазы. При этом существенную роль играет скорость нагрева, которая влияет как на число мест нуклеации, так и на скорость роста монокристаллов новой фазы, а значит, и на их габитус. Последний зависит также от пространственной ориентации дефекта, его вида и начального зародыша в матричном гептагидрате  $\text{MSO}_4$ . На рис. 1–4 представлены некоторые из многочисленных исследованных нами картин дегидратации монокристаллов  $\text{MSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Все монокристаллы новой фазы находятся в одной из случайных ориентаций по отношению к матрице. Необходимо указать, что само наличие поликристаллического продукта топохимической реакции свидетельствует об отсутствии топотаксии (т.е. структурного соответствия) при дегидратации. Таким образом, структурное сходство (или несходство) исходного и конечного продуктов дегидратации не влияет на морфологию и, по-видимому, на механизм процесса. Наблюдение за процессом дегидратации в



**Рис. 2.** (а–в) – Микрофотографии последовательных стадий роста друзы монокристаллов моноклинной фазы  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в матричном монокристалле  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Светлая окантовка граней растущих кристаллов обусловлена выделяющейся кристаллизационной водой. Поляризованный свет,  $\times 120$ .



**Рис. 3.** Микрофотографии процесса дегидратации, показывающие нуклеацию на огранке моноклинной матрицы (а) и рост монокристалла  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (б, в) внутри монокристалла  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Происходит выделение значительного количества кристаллизационной воды. Поляризованный свет,  $\times 120$ .

динамике убедило нас, что для всех исследованных веществ характерен рост кристаллов новой фазы со своей собственной огранкой, которая и объясняет анизотропию скорости дегидратации, в то время как анизотропная исходная среда (может быть, за исключением начальной стадии нуклеации) не оказывает на нее никакого заметного влияния. В ряде работ [3,11–15] говорилось о роли анизотропии исходной среды и недоумении наличия при этом сферических и полусферических форм поверхности раздела фаз или «областей реакции». Наши результаты и выводы о неориентированном росте кристаллов новой фазы со своей собственной огранкой, не зависящей от строения исходного кристалла, снимают эти противоречия, особенно если учесть, что сферическая (изотропная) форма поверхности зародыша, т.е. «области реакции», обусловлена поликристаллической (сферолит или друза) природой зародыша [17].

Существенной морфологической чертой процесса дегидратации, имеющей непосредственную связь с механизмом реакции, является наличие жидкой прослойки, которой окружены хорошо ограненные монокристаллы получающегося продукта. На рис. 1 представлен рост



**Рис. 4.** Монокристаллы  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в «луже» кристаллизационной воды (черный цвет в поляризованном свете), выделяющейся в процессе дегидратации в монокристалле  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\times 80$ .

кристалла  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в процессе дегидратации по схеме I:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . Хорошо ограненный монокристалл  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , выросший внутри исходной матрицы, окружен выделившейся кристаллизационной водой, что одновременно затрудняет фокусировку картины. При дальнейшем росте монокристалла

## Термодинамические характеристики топохимических реакций

Топохимическая реакция	$T_p$ , °С, термомикроскопические данные	$T_p$ , °С, микрокалориметрические данные	$T_p$ , °С, данные из литературных источников	$Q$ , кДж/моль
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	42	44	65, 35–50	10,2
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	45–46	50	выше 41,5	10,4
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	64–65	72		26,8

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  прослойка делается более заметной и выходит за пределы исходного кристалла. Последовательные стадии роста кристаллов в процессе дегидратации в гептагидратах  $\text{CoSO}_4$  и  $\text{FeSO}_4$ , представленные соответственно на рис. 2 и рис. 3, 4, иллюстрируют сказанное выше и показывают специфику процесса в этих веществах. В частности, обилие кристаллизационной воды вокруг кристаллов новой фазы, появляющейся в процессе первичной дегидратации монокристалла  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 3 и 4) по сравнению с ее количеством у монокристаллов  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , объясняется тем, что в процессе дегидратации  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  выделяются три молекулы воды и реакция выглядит следующим образом:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Сказанное выше было подтверждено рентгенографическими исследованиями и прецизионным взвешиванием на аналитических весах исходных и полученных образцов. Проведенные исследования показали, что во всех указанных веществах дегидратация обратима, если выделившаяся кристаллизационная вода не вышла за пределы огранки матричного кристалла и процесс шел в строго контролируемых температурных условиях по типу: монокристалл  $\rightarrow$  монокристалл +  $\text{H}_2\text{O}$  (в жидкой фракции).

**Микрокалориметрические исследования дегидратации.** Необходимые сведения по энергетике топохимических реакций могут быть получены с помощью микрокалориметрических исследований. Однако этот метод относится к интегральным, поэтому идеальным экспериментом был бы такой, когда измерения теплоты процесса сопровождаются синхронными наблюдениями за движением границы раздела фаз [21]. В наших исследованиях мы старались быть максимально близкими к указанному идеалу, проводя микрокалориметрические измерения на базе тщательного термомикроскопического эксперимента. В таблице представлены термодинамические характеристики исследованных топохимических реакций, происходящих в монокристаллических образцах. В трех последова-

тельных колонках даны значения температур реакций, полученные из термомикроскопических измерений, по микрокалориметрическим данным и из литературных источников. В первой из них приводятся средние значения температур  $T_p$ , при которых процесс дегидратации идет медленно и упорядоченно из одного центра, т.е. по типу «монокристалл  $\rightarrow$  монокристалл», что сопровождается выделением воды в жидком состоянии. Такие температуры близки ( $\pm 1\text{--}2^\circ\text{C}$ ) к температурам равновесия гетерогенной системы в данных условиях. В микрокалориметрических измерениях значения реально фиксируемых средних температур всегда оказываются больше, как показано в следующей колонке, по ряду причин:

- 1) динамический принцип сканирования по температуре (в наших экспериментах скорость сканирования равна  $2 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ ) применен к изучению квазиравновесного процесса;
- 2) отсутствие зрительного контроля за ходом процесса и корректировки последнего;
- 3) увеличенный гистерезис из-за наличия инертной среды в капсуле, ухудшающей теплопроводность;
- 4) протекание процесса в условиях герметичной капсулы.

По этим же причинам не удавалось провести обратимый процесс дегидратации и получить симметричные пики гидратации, необходимые для приближенного определения температуры равновесия системы [18]. Заметные расхождения в значениях температур дегидратации, приводимые у разных авторов, по-видимому, вызваны как сильной зависимостью этих реакций от физических параметров (температура, давление, среда), так и от различия методических приемов. Например, на воздухе дегидратация исследованных гептагидратов сульфатов переходных металлов протекает, хотя и медленно, уже при комнатной температуре, при этом кристаллизационная вода выделяется в газообразном состоянии. Приводимые в таблице средние значения теплот дегидратации показывают, что на один моль воды, выделяющейся из монокри-

сталла гептагидрата  $M\text{SO}_4$ , приходится 9–10 кДж. Для соединений Ni и Co теплоты реакций практически совпадают, а в случае Fe эта величина в 2,6 раза больше, что коррелирует с количественными потерями кристаллизационной воды, в три раза превышающими таковую у гептагидратов  $\text{NiSO}_4$  и  $\text{CoSO}_4$ .

**Рентгенографические исследования.** С целью идентификации исходных гептагидратов  $M\text{SO}_4$  и получающихся в процессе продуктов реакции проводили рентгенографические исследования поликристаллических образцов, погруженных в инертную среду, в соответствующих температурных интервалах. Сравнение полученных данных с набором дифракционных параметров по картотеке ASTM [19] показало, что в сульфатах Ni и Co процесс дегидратации заключается в отрыве одной свободной молекулы воды, не участвующей в образовании первой координационной сферы ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . При этом исходные гептагидраты переходят в гексагидраты. В отличие от двух предыдущих солей гептагидрат  $\text{FeSO}_4$  теряет сразу три молекулы кристаллизационной воды, переходя в тетрагидрат. Дифрактограммы, полученные от гексагидрата  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , оказались сложными для однозначной идентификации с моноклинной или тетрагональной фазами, противоречивые сведения о которых имеются в литературе [6,7]. Отсутствие единого мнения относительно вида дифрактограмм промежуточных фаз давно известно (см., например, работу [22] и приведенные в ней ссылки). В связи с последним необходимо сказать, что надежные и тщательные термомикроскопические наблюдения в поляризованном свете с хорошим оптическим разрешением не зафиксировали полиморфного перехода в интервале температур от 42 до 50°C в таких удобных для обнаружения полиморфизма образцах, какими являются прозрачные монокристаллы  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1).

**Механизм дегидратации.** Анализ полученных экспериментальных данных и структурных сведений из цитированной литературы, включая работы [23–26], показывает, что реакция дегидратации исследованных гептагидратов в гексагидраты  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$  и тетрагидрат  $\text{FeSO}_4$  представляет собой термически активируемый процесс, который происходит в виде роста ограниченных монокристаллов при соблюдении указанных выше условий. Указанные гептагидраты  $M\text{SO}_4$  состоят из октаэдров  $M(\text{H}_2\text{O})_6$  и тетраэдров  $\text{SO}_4$ , седьмая молекула воды не входит в первую координационную сферу иона M и удерживается в структуре лишь водородными связями, поэтому легко отщепляется. Впрочем, сам гептагидрат  $M\text{SO}_4$  менее прочен, чем обычные ионные соединения, или кристаллогидраты

с меньшим числом молекул воды на ион, так как происходит ослабление взаимодействия ионов, вследствие распределения ионного заряда на значительный объем. Поэтому указанные объекты исследования можно скорее рассматривать как молекулярные кристаллы, чем как ионные.

Появление относительно небольшого количества свободной воды в условиях общей метастабильности структуры способствует лучшему отрыву октаэдров и тетраэдров соответствующих ионов и позволяет идти процессу роста новых кристаллов, стабильных в данных условиях, через раствор [27]. Это обстоятельство обеспечивает свободный от стерических затруднений неориентированный рост монокристалла в анизотропной среде со своей собственной огранкой на зародыше, ориентация которого определяется случайной ориентацией дефектов в теперь уже метастабильной гептагидратной матрице. При реверсировании температуры процесс обратим, полнота обратимости зависит от величины  $\Delta T = IT_0 - T_p I$  и связанной с ней степенью беспорядка, внесенного этой реакцией, где  $T_0$  – температура равновесия фаз,  $T_p$  – температура топохимической реакции. Теплота или энтальпия реакции кратна числу высвободившихся молекул воды. При этом не требуется никакой топотаксии при протекании реакции. Микрофотографии роста друзы кристаллов  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , окруженных прослойкой воды (рис. 2), и монокристаллов  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (рис. 4), буквально плавающих в воде, наглядно подтверждают отсутствие структурных соответствий исходного и конечного продуктов реакций при наличии изоструктурных октаэдрических  $M(\text{H}_2\text{O})_6$  и тетраэдрических  $\text{SO}_4$  ионов.

## ВЫВОДЫ

1. Дегидратация гептагидратов сульфатов переходных металлов Ni, Co и Fe представляет собой термически активируемый процесс.

2. При проведении процесса в квазиравновесных условиях топохимическая реакция обратима и идет морфологически по механизму неориентированного роста кристаллов дочерней фазы со своей собственной огранкой внутри анизотропной матрицы, сопровождаясь выделением кристаллизационной воды.

3. Не существует принципиальной разницы в процессах с образованием монокристаллического и поликристаллического продуктов дегидратации.

4. Проведенные исследования топохимической реакции дегидратации подтвердили общность морфологии и механизма с реакцией де-

сольватации в органических гетеромолекулярных кристаллосольватах [16].

5. Полученные результаты, с учетом специфики указанных веществ, могут рассматриваться как модельные при проведении исследований аналогичных процессов, происходящих в лекарственных препаратах и в биологических системах, содержащих кристаллогидраты органической и неорганической природы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. M. Reilly, D. T. Moriarty, and J. A. Maynard, Proc. SPIE, № 5611, 244 (2004).
2. D. Caputo, G. Cesare, F. Irrera, and F. Palma, IEEE Transactions on electron devices **43** (9), 1351 (2004).
3. В. Гарнер, в сб. *Химия твердого состояния*, под ред. В. Гарнера (ИИЛ, М., 1961), с. 292.
4. Л. В. Соболева и Л. Ф. Кирпичникова, Кристаллография **46** (2), 350 (2001).
5. S. Sarig, Thermochim. Acta **7**, 297 (1973).
6. D. Nicholls, *Comprehensive Inorganic Chemistry* (Pergamon Press, Oxford, 1973).
7. G. Rabbering, J. Wanrooy, and A. Schuijff, Thermochim. Acta **12**, 57 (1975).
8. M. Friesen, H. M. Burt, and A. G. Mitchell, Thermochim. Acta **41**, 167 (1980).
9. R. Wu, M. Oliazaden, and A. Alfantazi, Appl. Electrochem. **33**, 1043 (2003).
10. S. Genbo, H. Youping, L. Zhengdong, and J. Rihong, J. Cryst. Growth **213**, 99 (2000).
11. Н. З. Ляхов, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук **9** (4), 5 (1980).
12. А. А. Сидельников, А. П. Чупахин, Н. З. Ляхов и В. В. Болдырев, ДАН СССР **258** (1), 158 (1981).
13. А. П. Чупахин, А. А. Сидельников, В. В. Болдырев и др., Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук **12** (5), 3 (1981).
14. А. П. Чупахин, А. А. Сидельников и В. В. Болдырев, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук **12** (5), 12 (1981).
15. Н. Н. Петропавлов, в сб. *Расшир. тезисы 6-й Международ. конф. по росту кристаллов* (Москва, 1980), т. 4, сс. 401–403.
16. Н. Н. Петропавлов, Журн. физ. хим. **69** (1), 52 (1995).
17. N. N. Petropavlov, J. Crystal Growth **52**, 889 (1981).
18. Н. Н. Петропавлов, И. Г. Цыганкова и Л. А. Тесленко, Кристаллография **33** (6), 1433 (1988).
19. *Thermal Analysis. A Collection of Articles reprinted from Perkin-Elmer's Instrument News*. Order № МА–8а (1975).
20. *ASTM Diffraction Data Card*.
21. А. И. Китайгородский, *Молекулярные кристаллы* (Наука, М., 1971).
22. В. Н. Турлаков, Л. И. Дьяконов и А. И. Шейнкман, Журн. прикладной химии **54** (3), 530 (1981).
23. В. Н. O'Connor and D. H. Dale, Acta Cryst. **21**, 705 (1966).
24. A. Zalkin, H. Ruben, and D. H. Templeton, Acta Cryst. **15**, 1219 (1962).
25. W. H. Baur, Acta Cryst. **17**, 1167 (1964).
26. S. Aslanian and Ch. Balarew., Kristall und Technik **12** (5), 435 (1977).
27. У. Мак-Кроун, в сб. *Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений* (Мир, М., 1968), с. 435.

## The Morphology and Dehydration Mechanism of Heptacrystallohydrates of Transition Metal Sulfates

N.N. Petropavlov\*, G.M. Chalaya\*\*, I.G. Cygankova\*\*\*, A.L. Ilinskiy\*\*, E.L. Gagarinskiy\*, and E.E. Fesenko, Jr.\*

\**Institute of Cell Biophysics, Russian Academy of Sciences, ul. Institutskaya 3, Pushchino, Moscow Region, 142290 Russia*

\*\**Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskiye Gory 1/3, Moscow, 119991 Russia*

\*\*\**Institute of Theoretical and Experimental Biophysics, Russian Academy of Sciences, ul. Institutskaya 3, Pushchino, Moscow Region, 142290 Russia*

Thermodynamic parameters and dehydration processes of heptacrystallohydrates of transition metal sulfates, Ni, Co, Fe, grown from aqueous solutions were investigated by optical thermal microscopy, X-ray analysis and differential scanning microcalorimetry. Temperatures and heats of the first stage dehydration and process reversibility conditions were identified; the morphology and the mechanism of widespread topochemical reaction were established. It was shown that dehydration process depends on many physical parameters and proceeds as a nonoriented crystal growth of a new phase accompanied by exudation of crystallization water.

*Key words: crystallohydrates, topochemical reaction, nucleation, nonoriented crystal growth, dehydration heat*