

РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ИХ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ

© 2013 г. В. Л. Маноменова, М. Н. Степнова, В. В. Гребенев, Е. Б. Руднева, А. Э. Волошин

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: manomenova@gmail.com

Поступила в редакцию 12.09.2012 г.

Выращены крупные монокристаллы пентагидрата сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ оптического качества, которые могут быть использованы как широкополосные оптические фильтры УФ-диапазона. Измерены их спектры пропускания. Исследована термостабильность кристаллов, определена температура начала дегидратации: 46°C .

DOI: 10.7868/S0023476113030156

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все более широкое применение находят гиперспектральные приборы, с помощью которых возможно осуществление мониторинга лесных и земельных угодий, геологоразведки, диагностики состояния ЛЭП, железнодорожных и шоссейных магистралей, а также проведение медицинских диагностических исследований.

Кристалл халькантита ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) благодаря спектральным характеристикам может быть использован в качестве зонного оптического фильтра с полосой пропускания $0.28\text{--}0.57$ мкм в приборах высокого спектрального разрешения. Однако в литературе отсутствует описание методики роста крупных монокристаллов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (CSP) оптического качества. Известна работа [1] о выращивании кристаллов CSP размером до нескольких миллиметров, в которой исследовались влияния скорости снижения температуры раствора на видимые невооруженным глазом дефекты, образующиеся в кристаллах, и их габитус.

Халькантит относится к триклинной сингонии, его пр. гр. $P\bar{1}$ параметры элементарной ячейки: $a = 6.1224(4)$, $b = 10.7223(4)$, $c = 5.9681 \text{ \AA}$; $\alpha = 82.35(2)^\circ$, $\beta = 107.33(2)^\circ$, $\gamma = 102.60(4)^\circ$; $V = 364.02(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D = 2.278 \text{ г/см}^3$ [2–5]. Габитус кристалла CSP представляет собой комбинацию пинакоидов (рис. 1) [6].

В структуре CSP атомы меди находятся в октаэдрическом окружении четырех атомов кислорода молекул воды и двух атомов кислорода сульфатных групп. Октаэдры CuO_6 искажены, так как ион меди Cu^{2+} в электронной конфигурации d^9 характеризуется эффектом Яна-Теллера: средние значения длин связей атомов Cu с атомами кислорода молекул H_2O составляют 1.958 \AA , а с атомами кислорода из SO_4 — 2.385 \AA .

Структурный мотив $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ образован зигзагообразными трехмерными цепочками состава $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)]$, расположенными параллельно плоскости $(1\bar{1}0)$, образованными за счет водородных связей между молекулами H_2O , координирующими атомы Cu, пятой “свободной” молекулой H_2O и атомами кислорода из сульфатных групп [3, 4].

Исследования спектров поглощения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в частотном интервале $5 \times 10^3\text{--}20 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ и анализ их связи со структурой кристалла проводились в [7]. В кристалле $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ответственными за спектр поглощения в данном диапазоне являются $d\text{--}d$ -переходы электронов, вызванные расщеплениями энергетических уровней, свойственными ионам d^9 (Cu^{2+}) в искаженном октаэдрическом окружении. В результате исследований были выявлены три главных пика с максимумами

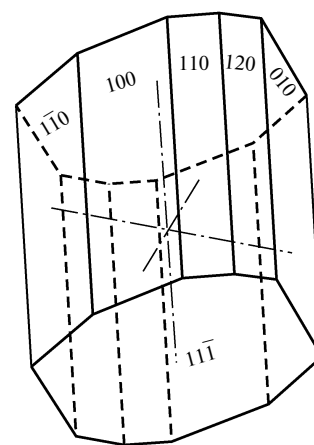
Рис. 1. Габитус кристалла $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1. Растворимость CuSO_4 в воде [8]

$T, ^\circ\text{C}$	0	10	20	25	30	40	50	60	80	96
Растворимость, г соли/100 г H_2O	14.3	17.2	20.5	22.3	24.4	28.7	33.7	39.5	55.5	76.7

10750, 12900 и 13450 cm^{-1} и более слабые полосы поглощения с центрами 9100 и 16850 cm^{-1} .

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ является конгруэнтно растворимым соединением; температурная область кристаллизации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из водных растворов его соли лежит в интервале 0–96 $^\circ\text{C}$, выше 96 $^\circ\text{C}$ устойчивым является моноклинный тригидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [8, 9].

Литературные данные о растворимости CuSO_4 в воде даны в табл. 1. Отметим, что, несмотря на достаточно высокие значения растворимости CuSO_4 в воде, среди ряда сульфатов двухвалентных металлов (Cd, Co, Mn, Ni, Zn и Cu) растворимость CuSO_4 самая низкая [10].

Поскольку приборы, в которых используются оптические фильтры, подвергаются колебаниям температуры, важным свойством кристаллов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ является их термостабильность. Кинетика процессов дегидратации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ исследовалась в [11–13]. Процесс разложения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ происходит в три этапа, с точки зрения сохранения оптических свойств кристалла интересна первая стадия дегидратации, связанная с потерей двух молекул кристаллизационной воды. В [13] при исследовании измельченных кристаллов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (размер фракции – 170–200 мкм) в атмосфере азота при скорости нагрева 2 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ температура начала разложения, соответствующая первой стадии, составила 41.6 $^\circ\text{C}$. Данных о температуре начала дегидрата-

ции монокристаллических образцов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в литературе не найдено.

Целью настоящей работы является разработка методики выращивания крупных монокристаллов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ оптического качества, с последующим исследованием их спектров пропускания, содержания сопутствующих примесей, термостабильности и некоторых особенностей реальной структуры.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Для роста кристаллов использовались реактив $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с содержанием основного вещества $\geq 98.0\%$ и дистиллированная вода. Для уточнения графика снижения температуры раствора при росте кристаллов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ исследовалась кривая растворимости данного реактива в H_2O (рис. 2). Обнаружено, что растворимость использованного в ростовых экспериментах реактива несколько ниже данных, указанных в [9].

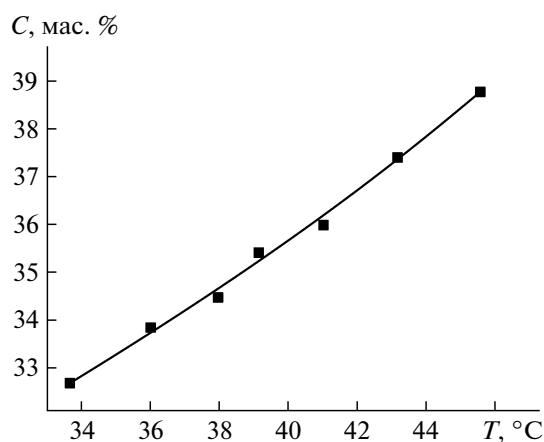
Для роста кристаллов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ использовались герметичные кристаллизаторы объемом 1–10 л, оборудованные системой автоматического изменения температуры (точность ее поддержания составляла $\pm 0.02^\circ\text{C}$) и системой реверсивного перемешивания раствора с возможностью плавной регулировки скорости вращения мешалки.

В качестве затравочных использовались кристаллы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, выпавшие в результате спонтанной кристаллизации при охлаждении пересыщенных растворов до комнатной температуры, размером 5 × 5 × 3 мм, верхней гранью которых в большинстве случаев являлась плоскость (110).

Перед началом процесса роста растворы с температурами насыщения 55–40 $^\circ\text{C}$ отфильтровывались при помощи перистальтического насоса через систему фильтров с диаметрами пор 0.2 мкм и заливались в прогретый кристаллизатор с затравочным кристаллом.

Рост кристаллов осуществлялся методом снижения температуры растворов со скоростью от 0.1 до 0.6 $^\circ\text{C}/\text{сут}$, скорость перемешивания раствора изменялась в пределах 65–80 об/мин.

Выращены крупные монокристаллы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ размером до 120 × 65 × 25 мм, некоторые из которых содержали в себе небольшое количество включений раствора (рис. 3).

**Рис. 2.** Кривая растворимости $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

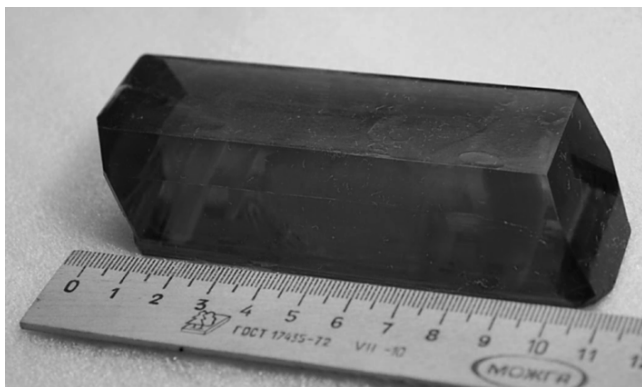


Рис. 3. Выращенный монокристалл $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

ОЦЕНКА ЗНАЧЕНИЙ ЭФФЕКТИВНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В СЕКТОРЕ (110)

Присутствие в выращенных кристаллах включений раствора, видимых невооруженным глазом, вероятнее всего связано с отравляющим действием на элементарные ступени роста атомов примесей, адсорбирующихся на них, что при определенном значении пересыщения приводит к образованию макроступеней и захвату растущей гранью маточного раствора [14].

Анализ содержания примесей в исходном реактиве и выращенных кристаллах проводились методом искровой масс-спектрометрии на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS-01-VM2 производства фирмы JEOL (Япония). Регистрация масс-спектров осуществлялась на фотопластины UV-4. Случайная погрешность результатов анализов характеризуется величиной стандартного отклонения $\delta = 0.15\text{--}0.30$ в зависимости от определяемых элементов. Для исследований кристаллов был выбран сектор роста (110), поскольку именно в нем наблюдалось наибольшее количество дефектов.

Результаты расчетов значений эффективных коэффициентов распределения, выявленных в кристалле примесей, даны в табл. 2. Их анализ показывает, что для большинства металлов, за исключением Na, Al и Mn, значения коэффициентов распределения $k_{\text{эф}} > 1.0$, при этом у K, Co, Ni и Zn $k_{\text{эф}} > 2.0$. Следовательно, для получения совершенных кристаллов необходима разработка

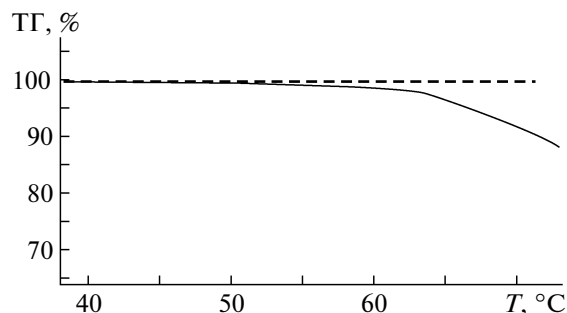


Рис. 4. Фрагмент кривой потери массы образца (ТГ – термогравиметрия), соответствующий начальному этапу первой стадии дегидратации монокристалла $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

методики дополнительной очистки используемого реактива от примесей.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ КРИСТАЛЛА $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Исследования монокристаллических образцов проводились на приборе синхронного термического анализа STA 449F1 Jupiter в токе Ar (70 мл/мин) в диапазоне температур 40–115°C, скорость нагрева составляла 1°C/мин; для исследований использовались Pt/Rh-тигли. Погрешность измерения массы не превышала ± 0.1 мкг. Абсолютная погрешность температуры разложения определялась точностью измерения температуры начала отклонения термогравиметрической кривой от линейной зависимости и составила $\Delta T \sim \pm 2$ К. Исследовались монокристаллические образцы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой 5–10 мг, грань с наибольшей площадью являлась тепловым контактом с дном тигля.

На рис. 4 приведен фрагмент типичной кривой потери массы образца, соответствующий начальному этапу первой стадии дегидратации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, связанной с потерей двух молекул кристаллизационной воды. Среднее значение температуры начала дегидратации составило $T_{\text{дег}} = 46^\circ\text{C}$, что выше того же значения для поликристаллических образцов, исследованных в [13].

Это явление объясняется тем, что температура начала фазового превращения (в данном случае – дегидратации) помимо термодинамических свойств образца определяется кинетическими процессами, связанными с образованием зародышей

Таблица 2. Оценочные значения эффективных коэффициентов $k_{\text{эф}}$ распределения примесей в секторе (110) кристалла $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Химический элемент	F	Na	Mg	Al	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Zn	Sn
$k_{\text{эф}}$	0.5	1.0	1.9	0.8	5.2	5.3	1.3	1.3	0.75	1.1	53	2.7	2.1	0.5

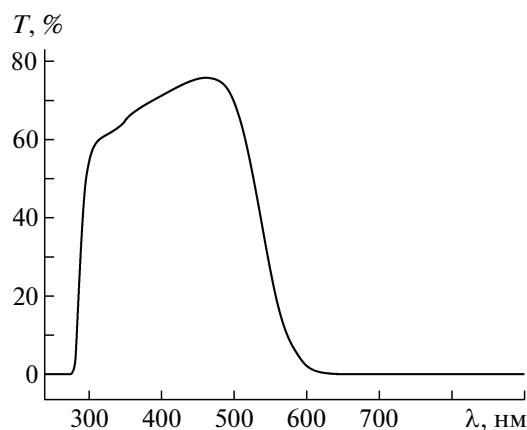


Рис. 5. Спектр пропускания оптического элемента $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

новой фазы [15]. Одним из многих факторов, влияющих на кинетику зародышеобразования, является природа образца (монокристалл или порошок). Поскольку при уменьшении размера частиц (в случае порошка) резко возрастает площадь их поверхности, то это приводит к увеличению скорости реакции образования новой фазы. Таким образом, при непрерывном нагревании регистрируемое начало изменения массы для образцов порошка будет иметь место при более низких температурах, чем для монокристаллических образцов в тех же условиях эксперимента.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫРАЩЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Для исследования оптических характеристик из выращенных кристаллов изготавливались оптические фильтры диаметром $\varnothing = 20$ мм и толщиной $d = 10$ мм. Использовался двулучевой спектрофотометр марки Cary 300UV-Vis, позволяющий регистрировать спектры пропускания в диапазоне длин волн 200–900 нм.

Выращенные кристаллы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ имеют полосу пропускания в интервале 280–570 нм с максимальным пропусканием 75% для $\lambda = 430$ нм (рис. 5), что делает возможным их успешное использование в качестве оптических зонных фильтров.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Исследования структуры выращенных кристаллов проводились методом рентгеновской топографии по Лангу. Съемки топограмм проводились в $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -излучении на фотопластинки для ядерных исследований Р-50.

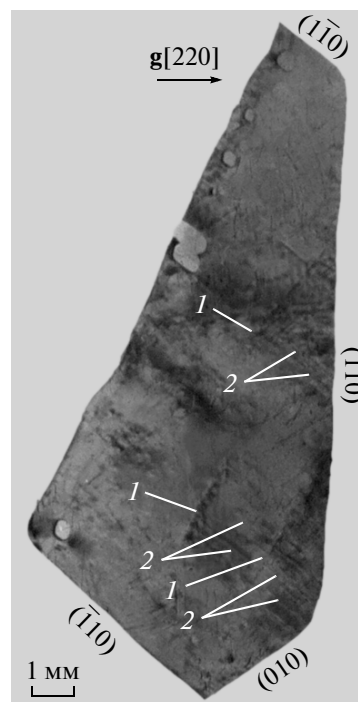


Рис. 6. Проекционная рентгеновская топограмма кристалла $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 1 – включения, 2 – дислокации, g – вектор отражения.

На рис. 6 представлена проекционная рентгеновская топограмма среза, выполненного перпендикулярно плоскости (110). Параллельные цепочки одиночных включений 1, образованные в плоскости (120) (рис. 1), свидетельствуют о том, что захват раствора осуществлялся именно в этом секторе роста. Образование включений произошло в результате изменений в условиях роста кристалла, вероятно, связанных с увеличением пересыщения (σ). Такие эпизодические скачки σ могут объясняться торможением движения элементарных ступеней на примесных стопорах в условиях монотонно возрастающего снижения температуры раствора. При достижении σ некоторой пороговой величины происходит прорыв элементарных ступеней через примесный часток, ведущий к образованию макроступеней и захвату ими включений раствора [16]. В свою очередь включения раствора являлись источниками возникновения дислокаций 2 (на рис. 1), направленных перпендикулярно к поверхности растущей грани (120).

Однако при столь неоднородном захвате растущей гранью включений раствора, вызванном отравляющим действием атомов примеси, на топограмме отсутствуют признаки зонарной и секториальной неоднородностей, что может свидетельствовать о том, что в целом распределение примесей по секторам роста относительно равномерно.

ВЫВОДЫ

Разработана методика выращивания монокристаллов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ оптического качества. Выращены кристаллы и исследованы их спектры пропускания. Определена температура начала дегидратации, 46°C . Оценены значения эффективных коэффициентов распределения $k_{\text{эф}}$ отдельных примесей в кристалле: показано, что для большинства металлов $k_{\text{эф}} > 1$, что свидетельствует о необходимости дополнительной очистки раствора. Методом рентгеновской топографии проведена оценка внутренней однородности кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Государственный контракт № 16.523.11.3005 от 12.07.2011 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Giulietti M., Seckler M., Derenzo S., Valarelli J.* // J. Cryst. Growth. 1996. V. 166. P. 1089.
2. *Beevers C., Lipson H.* // Proc. Roy. Soc. A. 1934. V. 146. P. 570.
3. *Bacon G., Titterton D.* // Z. Kristallogr. 1975. V. 141. S. 330.
4. *Исхакова Л.Д., Трунов В.К., Щеголева Т.М. и др.* // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 4. С. 651.
5. *Varghese J.N., Maslen E.N.* // Acta Cryst. B. 1985. V. 41. P. 184.
6. *Винчелл А.Н., Винчелл Г.* Оптические свойства искусственных минералов. М.: Мир, 1967. 526 с.
7. *Hitchman M.A., Lichon M., McDonald R.G.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1987. P. 1817.
8. *Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л.: Химия, 1972. 248 с.
9. Справочник химика. Т. 3. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы. М.; Л.: Химия, 1964. 1005 с.
10. *Bester-Rogac M.* // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53. P. 1355.
11. *Castelnuovo S., Harness J.B., McColm I.J.* // J. Therm. Anal. Calorimetry. 2001. V. 63. P. 233.
12. *Arkhangelsky I.V., Savitskaya I.A., Rodionova V.P.* // J. Therm. Anal. 1986. V. 31. P. 1101.
13. *Tanaka H.* // J. Thermochim. Acta. 1981. V. 46. P. 139.
14. *Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др.* Современная кристаллография. М: Наука, 1980. Т. 3. 407 с.
15. *Вест А.* Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2-х ч. Часть I. М.: Мир, 1988. 558 с.
16. *Rashkovich L.N.* KDP-family single crystals. New York: Adam Hilger. Bristol, 1991. 200 p.