

PROBLÉMY PŘÍPRAVY MONOKRYSTALŮ BEZVODÝCH SÍRANŮ MSO_4 (M = Fe, Co, Ni)

MILAN RŮŽIČKA a JULIUS ANNUS

Chemicko-technologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Došlo dne 21.X. 1996

Obsah

1. Úvod
2. Příprava bezvodých síranů
3. Chemické a fyzikální vlastnosti
4. Struktura
5. Příprava monokrystalů
6. Diskuse

1. Úvod

Zatímco přípravu monokrystalů síranů železnatého, kobaltnatého a nikelnatého v hydrátové formě lze pro snadnou metodiku užít k demonstraci ve výuce, příprava monokrystalů těchto síranů v bezvodé formě naráží na mnoho záležitostí.

Těžkosti spočívají v tom, že:

- a) všechny se tepelně rozkládají,
- b) se vzrůstající teplotou se často kation oxiduje (např. $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$) a to již při relativně nízké teplotě (250 °C),
- c) na vzduchu snadno hydrolyzují, lze očekávat potíže s odstraněním stop H_2O , která je pevně vázána na centrální ion kovu,
- d) některé sírany jsou polymorfní,
- e) jejich rozpustnost v polárních organických rozpouštědlech je nepatrná nebo nulová.

2. Příprava bezvodých síranů

Nejjednodušší způsob přípravy je dehydratace hydrátů síranů v elektrické peci za přísně kontrolované teploty

a v inertní atmosféře. To proto, aby se zabránilo oxidaci iontu kovu a/nebo tepelnému rozkladu sloučeniny. Tak lze úspěšně dehydratovat $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ při 250 °C, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ při 360 °C a $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ při 280 °C (cit. ¹). Dá se však předpokládat, že takto připravený výchozí materiál bude obsahovat stopy H_2O , což zhorší fyzikální vlastnosti monokrystalů, resp. úplně znemožní jejich růst. U síranu železnatého stopy vody evidentně podporují oxidaci kovu.

Druhý způsob, mnohem lepší, je reakce $(CH_3)_2SO_4$ s jemně mletými chloridy nebo uhličitany, dusičnany resp. octany těchto kovů za vyšších teplot (160-190 °C) (cit. ²). Jelikož voda síran methylnatý rozkládá, lze očekávat, že se tímto rozkladem odstraní i stopy H_2O z nedokonalě vysušených solí. Reakce musí probíhat samozřejmě v inertní a suché atmosféře.

3. Chemické a fyzikální vlastnosti

Jak již bylo zmíněno v úvodu, všechny sírany tají inkongruentně s rozkladem na oxid příslušného kovu a oxid siřičitý^{3,4}. Za normálního tlaku se bezvodý síran železnatý rozkládá již při 440 °C, síran kobaltnatý při 732 °C a síran nikelnatý při 848 °C. Tenze par, jak lze očekávat, je nad jejich pevnou fází velmi malá¹. Rozpustnost v polárních organických rozpouštědlech je nulová a nebo jen nepatrná, např. v methanolu⁵, a to je pro praktické účely krystalizace z roztoku nevyužitelné. Reakce se sklem (SIMAX), křemenným sklem, korundem a platinou je nepozorovatelná⁵.

O některých fyzikálních vlastnostech uvedených síranů, elektrické vodivosti, optických spektrech apod., nelze v literatuře nalézt zmínku. Příčinou je fakt, že doposud nebyly připraveny kvalitní a svými rozměry dostatečně vhodné monokrystalické vzorky pro tato měření.

Na druhé straně byly studovány magnetické⁶, feroelektrické, resp. antiferoelektrické vlastnosti^{7,8}. Měření však byla provedena pouze na vzorcích v práškové formě. Magnetická struktura $FeSO_4$ a $NiSO_4$ vykazuje antiferomagnetické vrstvy, které jsou navzájem propojeny antiferomagnetickými vazbami. U $CoSO_4$ je orientace vrstev rovněž

antiferomagnetická, ovšem vazby mezi nimi nevykazují kolineární spinovou strukturu.

Velkým problémem, i po zvládnutí technologie přípravy bezvodých monokrystalů, je hydroskopičnost těchto látek, která komplikuje přípravu vzorků k měření vlastností.

4. Struktura

Všechny uvedené sírany (železnatý, kobaltnatý a nikelnatý) jsou za nízkých teplot orthorombické a navzájem izostrukturální⁹⁻¹¹. Sírany FeSO_4 a CoSO_4 mají také vysoko-temperaturní modifikace. Modifikace $\beta\text{-FeSO}_4$ existuje jen za vysokých tlaků (100 MPa) a teplot (nad 800 °C). Tato fáze byla připravena dehydratací $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pod dusíkem nebo redukcí síranu železitého ve vodíkové atmosféře^{12,13}. Vysokotemperaturní modifikace $\beta\text{-CoSO}_4$ (orthorombická symetrie), koexistuje nad teplotou 600 °C s modifikací monoklinickou (gama). Bohužel temperaturní oblast stability této gama-modifikace není přesně specifikována¹⁴.

Strukturální parametry diskutovaných síranů jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I
Strukturální parametry FeSO_4 , CoSO_4 , NiSO_4

Sloučenina	Modifikace	Mříž. parametry [Å, °]				Grupa
		a	b	c	β	
$\alpha\text{-FeSO}_4$	orthoromb.	5,252	7,978	6,590		Cmcm
$\beta\text{-FeSO}_4$	orthoromb.	4,765	8,671	6,777		Pbmn
$\alpha\text{-CoSO}_4$	orthoromb.	5,192	7,856	6,530		Cmcm
$\beta\text{-CoSO}_4$	orthoromb.	4,740	8,603	6,709		Pnma
$\gamma\text{-CoSO}_4$	monoklin.	4,71	6,70	4,75	66,2	$P2_1/m$
NiSO_4	orthoromb.	5,166	7,846	6,362		Cmcm

5. Příprava monokrystalů

Ačkoliv se jedná o jednoduché a běžně dostupné sloučeniny je překvapující, jak málo informací o přípravě jejich monokrystalů je uvedeno v literatuře. V poslední době se objevilo několik prací, které se touto problematikou zabývají,

avšak rozměry připravených monokrystalů vyhovují pouze pro RTG strukturální analýzu.

Dahmen a Gruehn¹⁵ se pokusili připravit monokrystal FeSO_4 metodou chemického transportu s NH_4Cl . Výsledné krystaly o rozměrech $2 \times 1 \times 0,5$ mm odpovídají možnostem této metody. Úskalí této techniky spočívá v možném rozkladu síranu za vzniku Fe_2O_3 . Aby optimalizovali rychlost transportu, autoři zvyšovali transportní teplotu, což však vedlo k zvyšování podílu oxidu železitého v kondenzační části aparatury. V práci je zmíněna i možnost využití této metody pro přípravu monokrystalů CoSO_4 a NiSO_4 . Bohužel bez udání konkrétních výsledků.

Další metoda, která byla popsána, je krystalizace z roztoku H_2SO_4 . Tento způsob byl vyzkoušen již v roce 1878 Etarphem¹⁶ k přípravě monokrystalů CoSO_4 a NiSO_4 . Autor uvádí, že připravil krystaly o délce až 3 mm. Další autoři se o této metodě již jen zmiňují, aniž uvádí konkrétní postupy a dosažené výsledky^{3,17}. Krystalizace FeSO_4 z H_2SO_4 za přítomnosti síranu titanylu, jež jako povrchově aktivní látka zvětšuje podle autorů rozměry krystalů FeSO_4 , má větší význam při průmyslové krystalizaci¹⁸.

Metoda přípravy z cizí taveniny - fluxu, která umožňuje obejít nepříjemný fakt inkongruentního bodu tání, resp. skýtá možnost pracovat v oblasti pod teplotou přeměny krystalické modifikace, byla zatím využita jen u síranu kobaltnatého a nikelnatého. Jako cizí tavenina byl u CoSO_4 využit síran lithný¹⁷. Autoři uvádějí, že výsledný krystal CoSO_4 měl rozměry $0,5 \times 0,5 \times 2$ mm. Tato metoda je však komplikována tím, že ion Li^+ v časově náročném experimentu úspěšně přispívá k rozkladu CoSO_4 . Při velkých rychlostech ochlazování, které zkracují dobu trvání experimentu, jsou pak samozřejmě produkovány pouze malé krystaly.

U NiSO_4 byl Dimarasem¹⁹ jako flux použit síran amonný. Autor svůj postup opírá o informaci z roku 1892 (cit. 20) a bez bližších podrobností uvádí, že touto metodou získal krystaly o délce až 3 mm, vhodné pro strukturální studium.

Jiné vhodné fluxy, z kterých by byly připravovány uvedené monokrystaly, nebyly doposud publikovány.

6. Diskuse

Vzhledem k elektronové struktuře této triády kovů lze v případě, že bude úspěšně zvládnuta metodika přípravy velkých a dokonalých monokrystalů bezvodých síranů, oprávněně předpokládat jejich zajímavé optické a elektrické vlastnosti. To podněcuje k intenzivnímu hledání

nových krystalizačních technik. Nadějnou se jeví krystalizace z koncentrované H_2SO_4 , ovšem práce v tomto prostředí, při teplotách okolo $350\text{ }^\circ C$, je náročná.

Druhou možností je krystalizace z vhodného fluxu řízeným poklesem teploty. Z fázových diagramů je zřejmé, že sírany alkalických kovů nejsou vhodným fluxem pro tyto účely, jelikož v široké teplotní oblasti s diskutovanými sírany reagují v různých molárních poměrech. Použitelnost těchto systémů je tak posunuta až do oblasti vysokých teplot, hraničících s teplotou rozkladu síranů^{21,22}. Vyhovuje pouze síran lithný, zejména pro přípravu monokrystalů $NiSO_4$ (cit. ²³). Mnohem vhodnějším fluxem se zdají být chloridy alkalických kovů. Z několika málo dobře prostudovaných systémů dvojice $CoSO_4-LiCl$ (cit. ²⁴) se nabízí možnost krystalizace $CoSO_4$ v oblasti teplot $750-600\text{ }^\circ C$, což odpovídá koncentraci $80-63\text{ mol.}\%$ $CoSO_4$. Dále by to mohly být systémy s $NaCl$, KCl , $RbCl$, které, jak se z nepřehledných fázových diagramů jeví, posouvají využitelnou pracovní teplotu krystalizace do bezpečnější oblasti, s dostatečně velkým molárním podílem síranu²².

Použití uvedených resp. jiných fluxů a technik, které na tomto principu pracují, bude však třeba ještě důkladně ověřit.

LITERATURA

1. Růžička M.: vlastní měření.
2. Lautie R.: Bull. Soc. Chim. Fr. 1947, 508.
3. Pannetier G., Buggli P. I.: Bull. Soc. Chim. Fr. 6, 2240 (1962).
4. Maneva M., Rizova D., Genov L., Liptay D.: J. Therm. Anal. 36, 915(1990).
5. Růžička M.: nepsané výsledky.
6. Hockard M., Serizes A.: C. R. Acad. Sci. Paris 193, 1180(1931).
7. Frazer B. C., Brown P. I.: Phys. Rev. 125, 1283 (1962).
8. Zimmermann R., Trautwein A., Harris F. E.: Phys. Rev. B 12, 3902(1975).
9. Samaras D., Coing-Boyat J.: Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 93, 190 (1970).
10. Wildner M.: Z. Kristallogr. 191, 223 (1990).
11. Burns P. C., Hawthorne F. C.: Powder Diffr. 8, 54 (1993).
12. Pistorius C. W. F. T.: Naturwissenschaften 28, 129 (1961).
13. Pannetier G., Bregault.: Bull. Soc. Chim. 1965, 609.
14. Dunitz J. D., Pauling P.: Acta Crystallogr. 18, 737 (1965).
15. Dahmen T., Gruehn R.: Z. anorg. allg. Chem. 609, 139 (1992).
16. Etarp A.: C. R. Acad. Sci. Paris 87, 604 (1878).
17. Wanklyn B. M., Garrard B. J.: J. Mater. Sci. Lett. 2, 285(1983).
18. Khamskii E. V., Maidurova O. E.: Ž. Prikl. Chim. 65, 1681 (1992).
19. Dimaras P. I.: Acta Crystallogr. 10, 313 (1957).
20. Lepierre M. M. Ch., Lachaud M.: Compt. Rend. Acad. Sci., Paris 7/5, 115(1892).
21. Bolshakov K. A., Fedorov P. I.: Ž. Obšč. Chim. 26, 348(1956).
22. Bergman A. G., Golubeva M. S.: Doklady AN SSSR 89, 471 (1953).
23. Touboul M., Le Samedi E., Sephar N., Broszniowski F., Edern P., Bétourné E.: J. Thermal Anal. 40, 1151 (1993).
24. Lesnikh D. S., Bergman A. G.: Zh. Obshch. Khim. 23, 894 (1953).

M. Růžička and J. Annus (*Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*): **The Problems in Preparation of Anhydrous Sulfate Single Crystals MSO_4 ($M = Fe, Co, Ni$)**

The review concerns the recently used methods of preparation and chemical and physical properties of single crystals of iron group anhydrous sulfates. The problems connected with the preparation are discussed and first experiments with the growth of single crystals are presented. At the same time, certain possibilities are indicated for solution of this so far not very successfully solved problem.