

УДК 535.375.54, 539.26

## СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ ЗМІШАНИХ КРИСТАЛІВ СОЛЕЙ ТУТТОНА $K_2Cu_xFe_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

І. Половинко, С. Рихлюк, Т. Лондар

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Ген. Тарнавського, 107, 79017, Львів, Україна  
rykhlyuk@gmail.com*

Вирощено мішані кристали  $K_2Cu_xFe_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  з розчину солей  $K_2SO_4$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  та  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . Отримано їхні спектри поглинання в діапазоні 400–1220 нм. Виявлено зв'язок між коефіцієнтом оптичного поглинання у максимумі смуг поглинання та концентрацією домішки  $Cu^{2+}$ .

*Ключові слова:* спектри оптичного поглинання, кристали солей Туттона.

Група кристалів солей Туттона (КСТ) має загальну хімічну формулу  $M^I_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , де  $M^I$  – лужний метал (Na, K, Rb, Cs) або Tl,  $NH_4^+$ ;  $M^{II}$  – двовалентний метал (зазвичай Mg, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ru і т.д.); сульфатна група  $SO_4$  може бути замінена на  $SeO_4$ ,  $CrO_4$  [1, 2]. Характерною ознакою цієї групи є існування у структурі тетраедричних  $[SO_4]^{2-}$  та октаедричних  $[M^{II}(H_2O)_6]^{2+}$  комплексів [3]. Згідно з [4], октаедри можуть бути орторомбічно спотворені з трьома парами зв'язків різної довжини та тетрагонально спотворені з двома довгими і двома короткими або чотирма довгими і двома короткими зв'язками (солі нікелю і цинку). Вивчення описаних вище кристалів становить як фундаментальний, так і практичний інтерес. Сьогодні в літературі деякі з представників КСТ вивчені досить детально, наприклад, у праці [8] вивчено їхнє оптичне поглинання, комбінаційне розсіювання світла та інфрачервоні спектри. У [9] виконано рентгеноструктурні дослідження КСТ із вмістом двовалентного іона  $Cu^{2+}$ . У праці [10] на основі рентгеноструктурних досліджень визначено параметри елементарної комірки кристалів  $Cs_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  та з'ясовано, що їхня елементарна комірка належить до просторової групи  $P2_1/n(C_{2h}^5$  за Шенфлісом). У праці [21] досліджено структуру  $(ND_2)_4Cu(SO_4)_2 \cdot 6D_2O$  за тисків 1 бар, 1,5 кбар та 3 кбар та доведено, що зі збільшенням тиску відстань між іонами зменшується.

З практичного погляду КСТ цікаві тим, що вони мають смуги оптичного поглинання у видимій ділянці спектра, що можна використати для створення оптичних фільтрів [5]. Крім того, КСТ можна застосовувати для отримання наднизьких температур унаслідок адіабатичного розмагнічування [6, 7].

Особливе місце серед КСТ посідають змішані кристали. З аналізу праць [14, 15] можна зробити висновок, що одними з найцікавіших є кристали  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (KCSH) (ділянка прозорості 450–550 нм), а також кристали  $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (KNSH), які мають вікна прозорості в спектральних ділянках 230–330 та 650–700 нм. У [11] досліджено параметри кристалічної структури, спектри пропускання, дегідратаційні влас-

тивості кристалів  $K_2Co_{0,1}Ni_{0,9}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (KCNSH), які вирощені з водного розчину сульфатів  $K_2SO_4$ ,  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  та  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ . Щодо кристалів  $K_2Cu_xFe_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (KCuFSH), то їхні детальні дослідження, зокрема оптичні, не проводили. Тому наша мета – вирощування змішаних кристалів KCuFSH та проведення їхніх оптико-спектральних досліджень.

#### Вирощування кристалів $KCu_xF_{1-x}SH$ та отримання їхніх оптичних спектрів.

Досліджувані кристали солей Туттона  $KCu_xF_{1-x}SH$  вирощували методом повільного випаровування за кімнатної температури з водного розчину суміші солей  $K_2SO_4$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , та  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . Маса відповідних солей для вирощування наведено в табл. 1. Розчин готували з дистильованої води кімнатної температури. Для зменшення кількості нерозчинних домішок вихідний розчин фільтрували за допомогою збеззолених паперових фільтрів із середнім діаметром пор 1,0–2,5 мкм. Оптично прозорі однорідні кристали виростали протягом 40–60 днів.

Ці кристали мали добре розвинуту кристалографічну огранку.

Таблиця 1

Маса вихідних солей для вирощування кристалів  $KCu_xF_{1-x}SH$ 

Кристал	Сіль, ступінь чистоти	Маса, г
$K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$K_2SO_4$ , ч	17,8
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , ч	25,7
$K_2Fe_{0,6}Cu_{0,4}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$K_2SO_4$ , ч	17,8
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , ч	17,02
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , ч	10,27
$K_2Fe_{0,4}Cu_{0,6}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$K_2SO_4$ , ч	17,8
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , ч	11,35
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , ч	15,41

На рис. 1 показано зовнішній вигляд кристала  $K_2Cu_{0,4}Fe_{0,6}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  і його габітус.



Рис. 1. Зовнішній вигляд вирощених змішаних кристалів  $K_2Cu_{0,4}Fe_{0,6}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (а) та розміщення кристалографічних осей (б)

Як бачимо з рис. 1, у вирощених кристалах добре виражені грані  $(100)$ ,  $(011)$ ,  $(0\bar{1}1)$  та менш розвинені –  $(1\bar{1}0)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}1)$ .

Вимірювання спектрів оптичного поглинання виконували за допомогою установки, змонтованої на базі монохроматора СФ-26. Як джерело випромінювання використовували вольфрамову лампу розжарювання (33 В, 0,3 А). Для реєстрування випромінювання

застосували фотоелектронний помножувач ФЭУ-118. Дослідження спектрів оптичного поглинання проводили в діапазоні 400–1220 нм з кроком 0,2 нм.

На рис. 2 показано оптичні спектри поглинання кристалів  $\text{KCuFSH}$ . Найінтенсивніші смуги поглинання, як бачимо, є в діапазоні  $9\,000\text{--}12\,000\text{ см}^{-1}$ . Найбільше поглинання зафіксовано в кристалах  $\text{KCuSH}$  в околі частоти  $11\,550\text{ см}^{-1}$ . Зі зменшенням у кристалах іонів  $\text{Cu}^{2+}$  смуги поглинання поступово втрачають інтенсивність та набувають мінімального значення для кристалів  $\text{K}_2\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

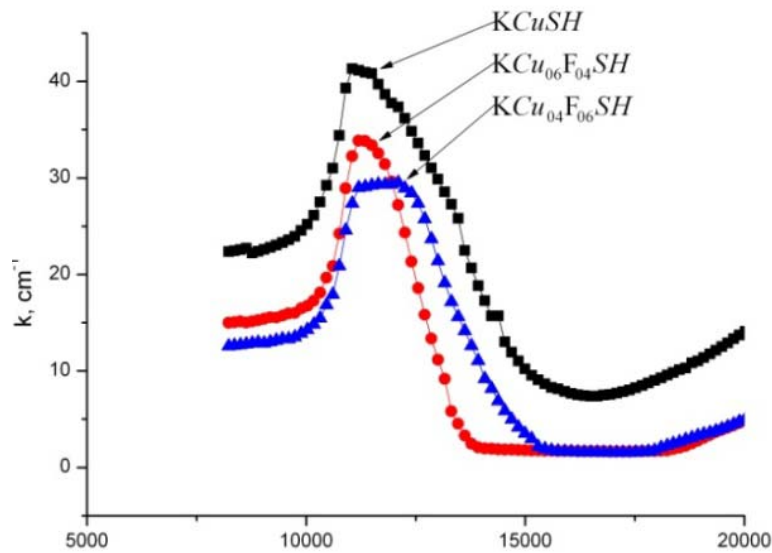


Рис. 2. Спектри оптичного поглинання змішаних кристалів солей Туттона  $\text{K}_2\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 1; 0,6; 0,4$ )

Як впливає з літературних даних [18], інтенсивність смуг поглинання комплексу  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  в діапазоні частот  $9\,000\text{--}15\,000\text{ см}^{-1}$  є першого порядку малості порівняно з інтенсивністю смуг поглинання комплексом  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Тому в ході аналізування отриманих результатів у першому наближенні їх можна не враховувати. На рис. 3 показано апроксимацію отриманих спектрів гаусовими функціями. Апроксимацію спектрів поглинання виконували в діапазоні  $9\,000\text{--}12\,000\text{ см}^{-1}$ . Для цього використано програмний пакет Origin 8.

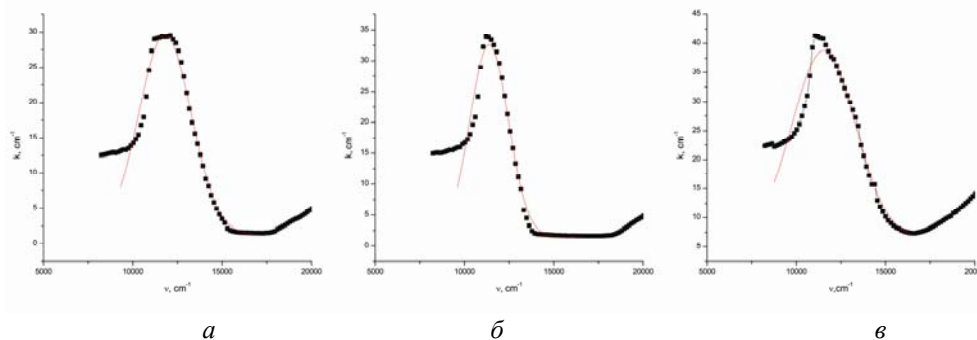


Рис. 3. Апроксимація спектрів поглинання кристалів KCuSH (а), KCu<sub>0,4</sub>Fe<sub>0,6</sub>SH (б), KCu<sub>0,6</sub>Fe<sub>0,4</sub>SH (в) гаусовим контуром (суцільна лінія)

На підставі отриманих результатів апроксимації гаусовою функцією отримано залежність інтенсивності в максимумі смуг поглинання та сили кристалічного поля від концентрації домішки. Результати наведені в табл. 2 та показані на рис. 4, 5, відповідно.

Таблиця 2

Залежність інтенсивності смуг поглинання та сили кристалічного поля від концентрації домішки для кристалів KCuFeSH

$k$ [cm <sup>-1</sup> ]	$x$	$D_q$ [cm <sup>-1</sup> ]
39,4	1	1 157
29,3	0,6	1 137
29,3	0,4	1 177

Для ідентифікації спектрів використано енергетичну діаграму, що показана на рис. 6 [20].

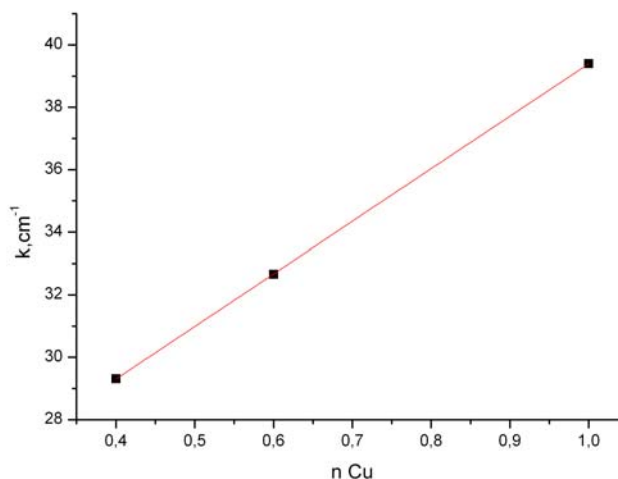


Рис. 4. Залежність коефіцієнта поглинання в максимумі поглинання від концентрації Cu<sup>2+</sup> у кристалах K<sub>2</sub>Cu<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

З неї бачимо, що в октаедричному оточенні рівень  $3d$  іона  $\text{Cu}^{2+}$  розщеплюється на два  $t_{2g}$  та  $e_g$ . Відстань між цими рівнями становить  $10D_q$ . Отже, на підставі отриманих результатів та спектрів оптичного поглинання кристалів  $\text{KCu}_x\text{F}_{1-x}\text{SH}$  можна оцінити силу кристалічного поля, яка наведена в табл. 2. На рис. 4 зображено залежність коефіцієнта поглинання від концентрації домішки. Як бачимо з рис. 4, ця залежність є лінійною.

На рис. 5 зображено залежність сили кристалічного поля від концентрації домішки. Розрахунок виконували в першому наближенні, якому відповідає октаедрична симетрія оточення іона  $\text{Cu}^{2+}$ . З рис. 5 випливає, що сила кристалічного поля практично не залежить від концентрації домішки  $\text{Cu}^{2+}$ .

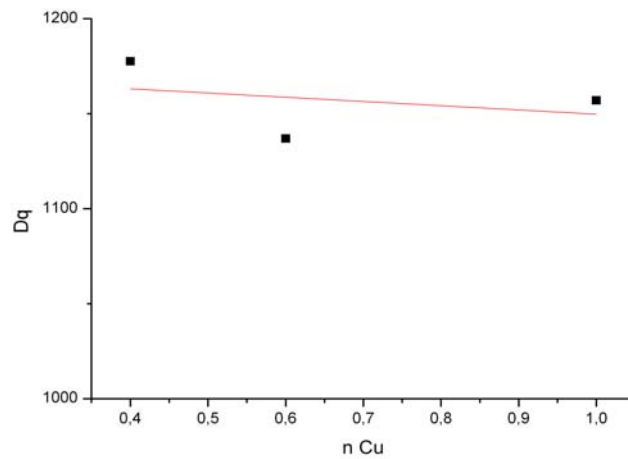


Рис. 5. Залежність сили кристалічного поля  $D_q$  від концентрації домішки  $\text{Cu}^{2+}$

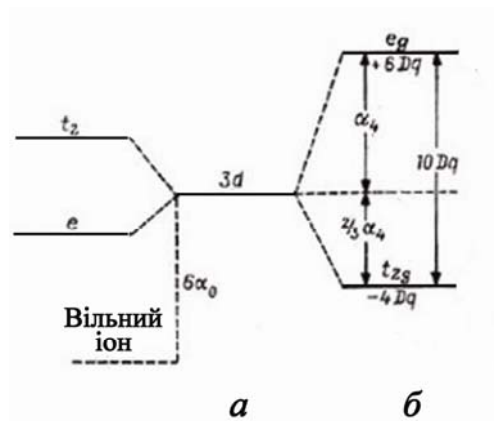


Рис. 6. Діаграми станів іона  $\text{Cu}^{2+}$  в моделі точкових зарядів:  
 а – вільний іон; б – октаедрична симетрія

Фрагмент моделі, яка відображає механізм заміщення йонів  $\text{Cu}^{2+}$  на йони  $\text{Fe}^{2+}$  в кристалах  $\text{K}_2\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , показано на рис. 7. Як бачимо з цієї моделі, йони  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{2+}$  перебувають в октаедричному оточенні утвореним  $\text{H}_2\text{O}$  і практично не взаємодіють. Цим пояснюють слабку залежність сили кристалічного поля від концентрації домішки (див. рис. 5). Незначні зміни сили кристалічного поля можуть бути пов'язані з деформацією октаедра в разі заміщення  $\text{Fe}^{2+}$  на  $\text{Cu}^{2+}$ .

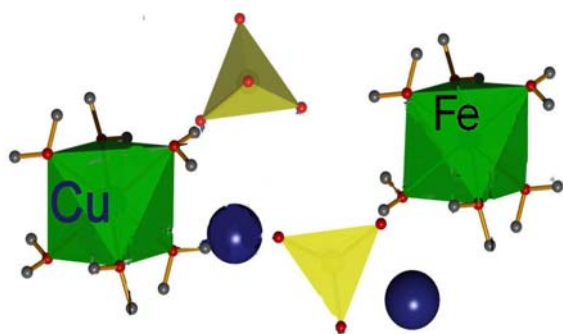


Рис. 7. Модель заміщення йонів  $\text{Cu}^{2+}$  на Fe

Отже, одержані результати засвідчують, що для змішаних кристалів солей Туттона можна отримувати зразки з наперед заданими оптико-спектральними характеристиками, змінюючи концентрацію йонів групи заліза у вихідному розчині. Зокрема, з'ясовано, що зі збільшенням концентрації  $x$  йонів  $\text{Fe}^{2+}$  в кристалах  $\text{KCuFeSH}$  зменшується коефіцієнт поглинання в інтервалі  $15\,000\text{--}20\,000\text{ см}^{-1}$  – від  $39,5$  ( $x = 1$ ) до  $29,5\text{ см}^{-1}$  ( $x = 0,4$ ). Цю особливість можна використати для створення світлофільтрів з наперед заданими властивостями. У кристалах  $\text{KCuFeSH}$  йони  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  практично не взаємодіють між собою, оскільки вони входять у різні октаедричні кластери. Це підтверджено тим, що  $D_q$  практично не залежить від концентрації йона  $\text{Cu}^{2+}$ .

1. *Ananthanarayanan V.* Studies on the Vibrational Spectrum of the  $\text{SO}_4$ -Ion in Crystalline  $\text{M}_2\text{M}''(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}' = \text{K}$  or  $\text{NH}_4$  and  $\text{M}'' = \text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$ , or  $\text{Co}$ ): Observations on the Symmetry of the Sulfate Ion in Crystals / V. Ananthanarayanan // *J. Chem. Phys.* – 1968. – Vol. 48. – P. 573–581.
2. Crystal structure of Tutton's salts,  $\text{Rb}_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$  / H. Euler, B. Barbier, A. Meents, A. Kirfel // *Z. Kristallogr.* – 2000. – Vol. 215. – P. 473–476.
3. Crystal structure of Tutton's salts,  $\text{Cs}_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$  / H. Euler, B. Barbier, A. Meents, A. Kirfel // *Z. Kristallogr.* – 2003. – Vol. 218. – P. 409–413.
4. Crystal structures of Tutton's salts  $\text{Tl}_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$  / H. Euler, B. Barbier, A. Meents, A. Kirfel // *Z. Kristallogr.* – 2009. – Vol. 224. – P. 355–359.

5. *Рихлюк С.* Керовані оптичні світлофільтри для медико-біологічних досліджень / С. Рихлюк, І. Половинко // Фізичні методи в екології, біології та медицині : Матеріали III Міжнар. конф. – Львів-Шацьк (Україна). – 9–12 вересня 2010. – С. 54–57.
6. *Farach H. A.* Low-temperature spin orientation in cobalt Tutton's salt. III / H. A. Farach, C. P. Poole // *J. Phys. C.* – 1978. – Vol. 11, N 22. – P. 4547.
7. *Miedema A. R.* The magnetic behaviour of manganese- and cobalt ammonium tutton salt below 1°K / A. R. Miedema, J. Broek van den, H. Postma, W. J. Huiskamp // *Physica.* – 1959. – Vol. 25, Is. 7. – P. 1177–1192.
8. *Ivanovski V.* Polarized IR reflectance spectra of the monoclinic single crystal  $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ : Dispersion analysis, dielectric and optical properties / V. Ivanovski, T. G. Mayerhöfer, J. Popp // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2008. – Vol. 69. – P. 629–641.
9. *Ray G.* X-ray studies on the partially dehydrated phases of some paramagnetic Tutton salts / G. Ray // *Acta Crystallogr.* – 1967. – Vol. 22. – P. 771–774.
10. *Ballirano P.* Redetermination of the Tutton's salt  $Cs_2[Cu(H_2O)_6](SO_4)_2$  // *Acta Cryst.* – 2007. – E63. – P. i164–i165.
11. *Половинко И. И.* Модификация оптических спектров смешанных кристаллов  $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  / И. И. Половинко, С. В. Рыхлюк, В. Б. Коман [и др.] // *Журн. прикл. спектроскопии.* – 2009. – Т. 76, № 1. – С. 126–130.
12. *Masters V. M.* Structural dynamics in  $(ND_4)_2[Cu(D_2O)_6](SO_4)_2$  / V. M. Masters, M. J. Riley, M. A. Hitchman // *Inorg. Chem.* – 2001. – Vol. 40, N 5. – P. 843–849.
13. *Schultz A. J.* Influence of pressure and temperature on the crystal structure of deuterated ammonium copper Tutton salt,  $(ND_4)_2[Cu(D_2O)_6](SO_4)_2$  / A. J. Schultz, R. W. Henning, M. A. Hitchman // *Cryst. Growth Des.* – 2003. – Vol. 3, N 3. – P. 403–407.
14. *Figgis B. N.* X-N study of the electron density in  $(ND_4)_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6D_2O$  at 9 K: flexible radial functions are vital / B. N. Figgis, B. B. Iversen, F. K. Larson // *Acta Crystallogr., Sect. B.* – 1993. – Vol. B49. – P. 794–806.
15. *Karra J. S.* Dynamic polarization of protons in copper Tutton salts (dilute  $CuK_4SO_4 \cdot 6H_2O$  and their spin-lattice relaxation times / J. S. Karra, R. Clarkson, T. Sato // *Phys. Rev.* – 1968. – Vol. 175, N 2. – P. 479–484.
16. *Simmons C. J.* Influence of lattice interactions on the Jahn-Teller distortion of the  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  ion: dependence of the crystal structure of  $K_2[Cu(H_2O)_6](SO_4)_{2-x}(SeO_4)_{2-2x}$  upon the sulfate/selenate ratio / C. J. Simmons, H. Stratemeier, M. A. Hitchman // *Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 45, N 3. – P. 1021–1031.
17. *Henning R. W.* Structural and EPR study of the dependence on deuteration of the Jahn-Teller distortion in ammonium hexaaquacopper(II) sulfate,  $(NH_4)_2[Cu(H_2O)_6](SO_4)_2$  / R. W. Henning, A. J. Schultz, M. A. Hitchman // *Inorg. Chem.* – 2000. – Vol. 39, N 4. – P. 765–769.
18. *Ballirano P.* Rietveld refinement of the Tutton salt  $K_2[Fe(H_2O)_6](SO_4)$  / P. Ballirano, G. Belardi // *Acta Crystallogr., Sect. E.* – 2006. – Vol. E62. – P. i58–i60.
19. *Figgis B. N.* The structure of  $(ND_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6D_2O$  at 4.3 K by neutron diffraction / B. N. Figgis, E. S. Kucharski, P. A. Reynolds // *Acta Crystallogr., Sect. C.* – 1989. – C45. – P. 942–944.
20. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений : В 2 ч. : [пер. с англ.] / Э. Ливер. – М. : Мир, 1987. – Ч. 2. – 443 с.
21. *Rauw W.* Pressure Dependence of the Crystal Structures and EPR Spectra of Potassium Hexaaquacopper(II) Sulfate and Deuterated Ammonium Hexaaquacopper(II) Sulfate

- /W. Rauw, H. Ahsbahs, M. A. Hitchman // *Inorg. Chem.* – 1996. – Vol. 35. – P. 1902–1911.
22. *Mieseller G. L.* Coordination Chemistry: Electronic Spectra // *Inorganic Chemistry*, 379–411.

## INVESTIGATION OF OPTICAL ABSORPTION SPECTRA OF MIXED TUTTON SALTS CRYSTALS $K_2Cu_xFe_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

**I. Polovynko, S. Rykhlyuk, T. Londar**

*Ivan Franko National University of L'viv,  
Tarnavsky Str. 107, 79017 Lviv, Ukraine  
rykhlyuk@gmail.com*

Tutton salt's crystals  $K_2Cu_xFe_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  were grown from water solution of  $K_2SO_4$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  and  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  salts. Absorption spectra of these crystals were investigated in the range 400–1220 nm. The relation between the optical absorption coefficients at maximum of absorption bands and the admixture concentration of  $Cu^{2+}$  ions has been found.

*Key words:* absorption spectra, Tutton salts crystals.

## СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ СОЛЕЙ ТУТТОНА $K_2Cu_xFe_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

**И. Половинко, С. Рыхлюк, Т. Лондар**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
кафедра оптоэлектроники и информационных технологий,  
ул. Ген. Тарнавского 107, 79017, Львов, Украина,  
rykhlyuk@gmail.com*

Выращено смешанные кристаллы  $K_2Cu_xFe_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  из раствора солей  $K_2SO_4$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  и  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . Получено их спектры поглощения в диапазоне 400–1220 нм. Обнаружено связь между коэффициентом оптического поглощения в максимуме полос поглощения и концентрацией примеси  $Cu^{2+}$ .

*Ключевые слова:* спектры оптического поглощения, кристаллы солей Туттона.

Стаття надійшла до редколегії 27.02.2013

Прийнята до друку 20.03.2013