

09,19

Некоторые свойства монокристалла $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

© О.Б. Зайнуллин, А.Э. Волошин, В.А. Коморников, В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева,
И.С. Тимаков, С.И. Ковалев

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН,
Москва, Россия

E-mail: OlegBZainul@yandex.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Получен монокристалл гексагидрата хлорида никеля путем изотермического упаривания водного насыщенного раствора. Исследованы параметры спектра пропускания, термическая устойчивость образца.

Ключевые слова: никель, хлорид, монокристалл, оптические свойства.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48563.40ks

1. Введение

Оптические фильтры применяются для выделения рабочего участка спектра и используются в спектральной измерительной аппаратуре, гиперспектрометрах, а также приборах солнечно-слепой технологии (УФ-С детекторах).

Кристаллы $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и никелевых солей Туттона с общей формулой $\text{Me}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$) являются эффективными оптическими фильтрами ультрафиолетового диапазона. Их полосчатый спектр поглощения определяется присутствием в их структуре октаэдрического комплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [1–3]. Полоса пропускания в интервале длин волн 200–300 nm формируется полосой поглощения в районе 400 nm, обусловленной переходами электронов ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ между d -орбиталями. Величина расщепления d -орбиталей определяется конфигурацией и силой кристаллического поля. На его величину, а значит и на положение полосы поглощения могут влиять изменения типа лигандов, входящих в координационную оболочку атома никеля, а также анионное/катионное окружение комплексного иона.

Кристалл $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (NCH) представляет интерес как потенциальный материал для оптических фильтров УФ диапазона. Структура кристалла исследовалась в работах [4–6]. Кристалл относится к моноклинной сингонии, пространственная группа $C 2/m$. Согласно данным, в координационную сферу иона Ni^{2+} входят два иона Cl^- и четыре молекулы воды, при этом сохраняется октаэдрическая координация, свойственная двухвалентному иону никеля. Замещение в координационной оболочке Ni^{2+} двух молекул воды ионами хлора может привести к изменению спектров поглощения/пропускания по сравнению со спектрами NSH и никелевых солей Туттона.

Другой важной характеристикой кристаллогидратов, используемых в качестве функциональных оптических материалов, является их термическая устойчивость.

У многих из них заметная дегидратация, приводящая к нарушению кристаллической структуры и потере оптических свойств, начинается уже при температурах ниже 70°C . Эта характеристика определяется строением сетки водородных связей в кристалле и их прочностью, что также зависит от типа лигандов катиона и анионного/катионного окружения комплексного иона.

Кристаллы $\text{NiCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 4, 6, 7$) представляют интерес не только как перспективные оптические материалы, но и в качестве объектов для анализа влияния анионного окружения и лигандов атома никеля на свойства в сравнении с кристаллами $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. К сожалению, данных о выращивании крупных кристаллов этого семейства и исследовании их свойств в литературе обнаружить не удалось.

Целью работы было получение кристалла гексагидрата хлорида никеля, изучение его оптических свойств и термической стабильности.

2. Экспериментальная часть

В настоящей работе использовали гексагидрат хлорида никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (марки „ч“, ГОСТ 4038-79) с дополнительной очисткой методом перекристаллизации.

Для рентгенофазового анализа (РФА) использовали размолотые в порошок монокристаллические образцы. Экспериментальные данные были собраны при комнатной температуре на настольном рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600 (Япония) (Cu-излучение, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, непрерывный режим съемки — 1.5 grad/min , величина шага 0.02° в интервале углов 2θ от 5° до 65° , без вращения образца, в обычной атмосфере).

Для исследования термической устойчивости образцов кристаллогидратов были использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии, совмещенный с термогравиметрическим анализом (ДСК/ТГА). Эксперименты проводили на приборе синхронного терми-

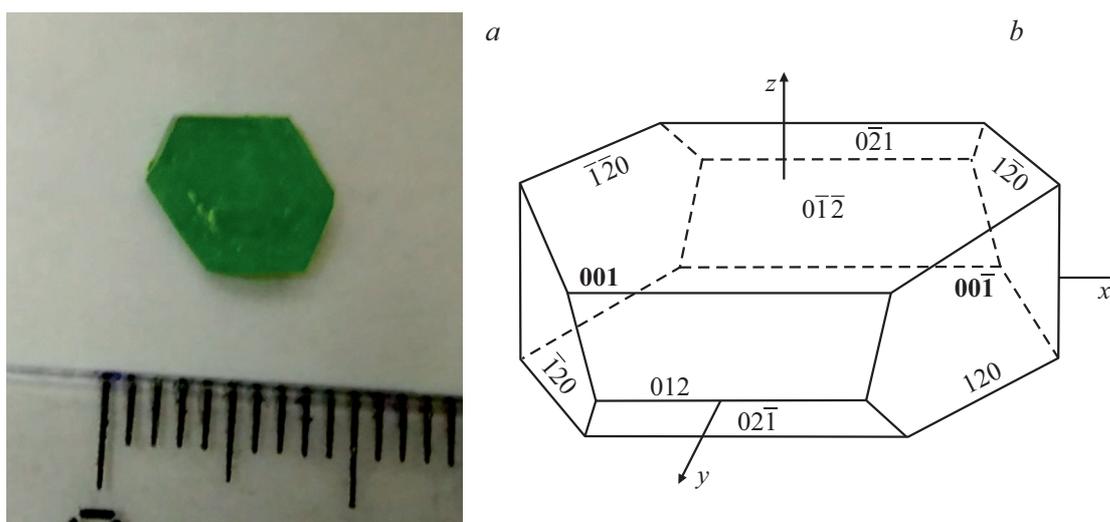


Рис. 1. Полученный монокристаллический образец $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a) и его габитус (b).

ческого анализа NETZSCH STA 409 F1 в интервале 300–500 К в токе аргона. Скорость изменения температуры составляла 2 К/min.

Рабочие растворы готовили исходя из данных двух-компонентной диаграммы состояния $\text{NiCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ [7]. Необходимую навеску вещества растворили в дистиллированной воде в герметичном кристаллизаторе с перемешиванием (ось с лопастью), с возможностью отбора конденсата. Снизив до нужного значения, определяли температуру равновесия жидкость-раствор. Полученный раствор вымешивали в течение недели, затем декантировали с последующей фильтрацией. Затравочный кристалл хлорида никеля и насыщенный раствор помещали в сосуд для роста монокристалла методом изотермического упаривания.

3. Результаты

В результате упаривания раствора при температуре 43°C в течение четырех суток из исходного кристалла ($1 \times 1 \times 1$ mm) на прикрепленном к оси кристаллизатора держателе был получен кристалл размерами $10 \times 10 \times 3$ mm, рис. 1.

Кристалл имел форму шестиугольной пластинки зеленого цвета. Огранка кристалла образована набором пинокоидов, что характерно для моноклинной сингонии. Скорости роста кристалла в направлениях x и y больше, чем в направлении z , что приводит к выраженной грани (001), причем также и в условиях спонтанной массовой кристаллизации (быстрого осаждения). Грани (100) и (010) выражены очень слабо и, зачастую, не проявляются вовсе (как при управляемой, так и при спонтанной кристаллизации).

Фазовый состав ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) полученного монокристалла подтверждали с помощью РФА по данным [6].

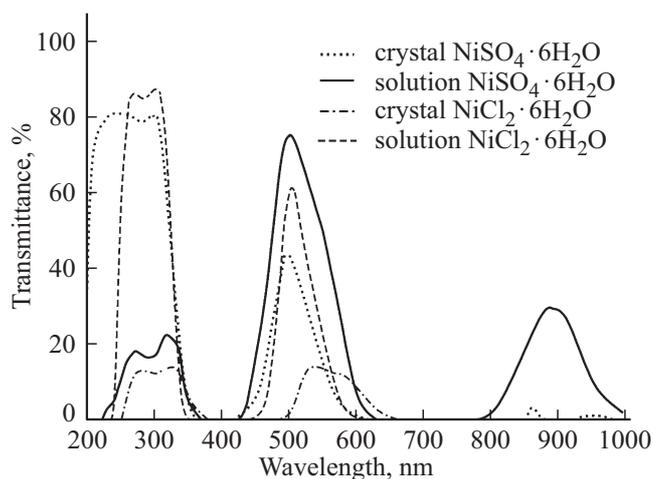


Рис. 2. Спектры пропускания кристаллов $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и их водных растворов.

Оптический спектр пропускания полученного монокристалла представлен на рис. 2.

Низкая интенсивность пропускания в ультрафиолетовой области ($\sim 15\%$) связана с высокой дефектностью полученного образца и рассеянием большей части излучения на дефектах. На фоне пропускания в ультрафиолетовой (250–350 nm) части спектра крайне высоким оказывается пропускание в видимой области, что связано с малой толщиной исследуемого образца.

4. Обсуждение результатов и выводы

Выявлено, что в соответствии с литературными данными [5,8] в выбранных температурных условиях при отсутствии избытка соляной кислоты из раствора кристаллизуется шестиводный кристаллогидрат $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

При этом следует отметить, что метод получения монокристалла путем снижения температуры насыщенного раствора не дает удовлетворительных результатов. Вероятными причинами этого являются высокая устойчивость раствора к пересыщению (даже при наличии в растворе затравочного кристалла) и низкие кинетические коэффициенты граней.

В ходе проверки термических свойств полученных монокристаллов методом ДСК/ТГА наблюдается трехступенчатая потеря воды, соответствующая трем различным составам кристаллогидратов ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Отличительной особенностью структур кристаллогидратов хлорида никеля в сравнении, например, с $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [9] является вхождение атомов хлора в координационную сферу атома никеля, при этом во всех трех кристаллогидратах никель сохраняет октаэдрическое окружение.

Структура $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образована октаэдрами с центральным атомом никеля в окружении четырех молекул воды и двух атомов хлора, координированных в противоположных вершинах октаэдра, а также молекул воды, не координированных с атомом никеля. Эта особенность структуры и обуславливает сравнительно легкий переход $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при умеренной температуре.

Структура $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ также образована октаэдрами с центральным атомом никеля в окружении четырех молекул воды и двух атомов хлора, но атомы хлора в данной структуре (в отличие от структуры шестиводного кристаллогидрата) расположены уже в двух соседних вершинах октаэдра. Отсутствие в структуре $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ не координированной атомом никеля воды обуславливает столь широкий температурный диапазон существования фазы при нагревании.

На рис. 2 также приведены спектры пропускания кристаллов $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ их растворов. Оптические параметры монокристалла $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ранее изучались в [10]. На рис. 2 видно, что максимумы поглощения кристалла $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ раствора и растворов сульфата и хлорида никеля в районе 400 nm практически точно совпадают. Поскольку спектральные характеристики кристалла $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ определяются свойствами комплексного иона $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, это говорит о том, что в растворах NiSO_4 и NiCl_2 ионы никеля окружены шестью молекулами воды так же, как и в кристалле $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В то же время максимум поглощения в кристалле $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ заметно сдвинут в длинноволновую область. Как результат, сдвигается относительно кристалла $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и полоса пропускания в ультрафиолетовой области — максимальное пропускание кристалла $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдается в интервале 280–340 nm.

Это может свидетельствовать о различных состояниях комплексного иона никеля в растворе и в кристалле $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: в растворе ион никеля присутствует в виде аквакатиона $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, а в кристалле же — в

виде нейтрального $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$. В пользу этого предположения (пусть и косвенно) может свидетельствовать и сложность в осуществлении процесса управляемой кристаллизации, ведь для того чтобы присоединиться к растущей грани кристалла и войти в структуру, иону никеля необходимо совершить переход от растворной формы аквакатиона к нейтральному $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$. Это, в свою очередь, повышает потенциальный барьер перехода жидкость — кристалл, что приводит к понижению кинетического коэффициента и, как следствие, к массовому спонтанному зародышеобразованию при слишком быстром (относительно роста кристалла) повышении пересыщения.

Начало дегидратации, когда кристалл теряет 2 молекулы воды, наблюдается уже при температуре выше 50°C. Наиболее стабильной фазой, по-видимому, является фаза $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которая устойчива до 140°C. Спектральные характеристики кристалла $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ определяются наличием в октаэдрическом окружении иона Ni^{2+} двух ионов Cl^- , что приводит к сдвигу полос пропускания в длинноволновую область. Кристалл $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ потенциально может использоваться в качестве оптического фильтра интервала длин волн 280–340 nm.

Список литературы

- [1] K. Stadnicka, A. Glazer, M. Koralewski. *J. Acta Crystallogr. B* **43**, 319 (1987).
- [2] R. Grinter, M. Harding, S. Mason. *J. Chem. Soc. A* **667** (1970).
- [3] Ф. Коттон, Д. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. Мир, М. (1969). Ч. 3. 596 с.
- [4] R. Kleinberg. *J. Chem. Phys.* **50**, 4690 (1969).
- [5] J. Mizuno. *J. Phys. Soc. Jpn* **16**, 1574 (1961).
- [6] R. Kleinberg. *J. Appl. Phys.* **38**, 1453 (1967).
- [7] R.J. Meyer. *Gmelin handbook of inorganic chemistry*. Springer-Verlag, Berlin (1955). 409 p.
- [8] H. Ptasiwicz-Bak, I. Olovsson, G.J. McIntyre. *Acta Cryst.* **B55**, 830 (1999).
- [9] В.Н. О'Коннор, Д.Н. Дэй. *Acta Cryst.* **21**, 705 (1966).
- [10] В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева, А.Э. Волошин, Л.В. Соболева, А.Б. Васильев, Б.В. Мчедlishvili. *Кристаллография* **50**, 937 (2005).

Редактор Т.Н. Василевская