

Закарпатський угорський інститут ім. Ференца Ракоці II
Кафедра біології та хімії

Реєстраційний № _____

Кваліфікаційна робота

Ізовалентне заміщення у монокристалах на основі $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$

КИРПА БРІГІТТА ІГОРІВНА

Студентка IV -го курсу

Освітня програма: 014 Середня освіта (Хімія)

Ступінь вищої освіти: бакалавр

Тема затверджена Вченою радою ЗУІ

Протокол № 7 /27 жовтня 2020 року

Науковий керівник: **Філеп Михайло Йосипович**

к.х.н., доцент

Завідувач кафедри: **Когут Ержебет Імрївна**

доктор філософії, доцент

Робота захищена на оцінку _____, „___” _____ 2021 р.

Протокол № _____ / 2021р.

Закарпатський угорський інститут ім. Ференца Ракоці II

Кафедра біології та хімії

Кваліфікаційна робота

Ізовалентне заміщення у монокристалах на основі $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$

Ступінь вищої освіти: бакалавр

Виконала: студентка IV-го курсу

Кирпа Брігітта Ігорівна

Освітня програма: **014 Середня освіта (Хімія)**

Науковий керівник: **Філеп Михайло Йосипович**

к.х.н., доцент

Рецензент: **Семрад Еміл Омелянович**

к.х.н., доцент

Берегове

2021

II. Rákóczi Ferenc Kárpátaljai Magyar Főiskola

Biológia és Kémia Tanszék

Izovegyértékű helyettesítés a $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ alapú egykristályokban

Szakdolgozat

Képzési szint: alapképzés

Készítette: **Kirpa Brigitta**

IV. évfolyamos hallgató

Képzési program: **014 Középfokú oktatás (Kémia)**

Témavezető: **Filep Mihály**

a kémia tudományok kandidátusa, docens

Recenzens: **Szemrád Emil**

a kémia tudományos kandidátusa, docens

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	7
1.1. Структура та властивості кристалів кобальту (II), калію та сульфату натрію	7
1.2. Солі Туттона.....	11
1.2.1. Загальне характеристика солі Туттона.....	11
1.2.2. Кристалічна структура та властивості сполук $K_2Me(SO_4)_2 \times 6H_2O$ (Me-Co, Ni, Zn)	13
1.2.3. Одержання та властивості змішаних кристалів $K_2Me^I_xMe^{II}_{1-x}(SO_4)_2 \times 6H_2O$ (Me ^I , II- Co, Ni, Zn)	13
II. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	15
2.1. Інструменти та матеріали, що використовуються в дослідженні	15
2.2. Методика одержання монокристалів	15
2.3. Методи дослідження.....	15
2.3.1. Диференційний термічний аналіз (ДТА)	15
2.3.2. Рентгенівський фазовий аналіз (РФА)	17
2.3.3. Спектрофотометричний аналіз	18
III. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	19
3.1. Одержання монокристалів с $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$	19
3.2. Властивості змішаних кристалів $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \times 6H_2O$	22
3.3. Властивості змішаних кристалів $K_2Co_xZn_{1-x}(SO_4)_2 \times 6H_2O$	27
IV. РЕЗЮМЕ	34
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	36
СПИСОК РИСУНКІВ	40
СПИСОК ТАБЛИЦЬ	41

TARTALOM

BEVEZETÉS	6
I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	7
1.1. A kobalt (II)-, nikkell (II)-, cink és kálium- szulfát kristály szerkezete és tulajdonságai.....	7
1.2. Tutton sók	11
1.2.1. A Tutton sók általános jellemzése.....	11
1.2.2. A $K_2Me(SO_4)_2 \times 6H_2O$ (Me-Co, Ni, Zn) vegyületek kristályszerkezete és tulajdonságai.....	13
1.2.3. A $K_2Me^I_xMe^{II}_{1-x}(SO_4)_2 \times 6H_2O$ (Me ^I , ^{II} -Co, Ni, Zn) összetett kristályok előállítása és tulajdonságai.....	13
II. ANYAG ÉS MÓDSZER	15
2.1. A kutatás során felhasznált eszközök és anyagok.....	15
2.2. Egykristályok növesztésének módszere.....	15
2.3. Az évfolyammunka során használt vizsgálati módszerek	15
2.3.1. Differenciál termikus analízis (DTA)	15
2.3.2. Röntgenfázis analízis (XRD)	17
2.3.3. UV-VIS Spektrofotometria	18
III. EREDMÉNY	19
3.1. $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ egykristályok növesztése	19
3.2. A $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \times 6H_2O$ összetett kristályok tulajdonságai	22
3.3. A $K_2Co_xZn_{1-x}(SO_4)_2 \times 6H_2O$ összetett kristályok tulajdonságai	27
IV. ÖSSZEFOGLALÁS.....	34
IRODALOMJEGYZÉK	36
ÁBRÁK JEGYZÉKE	40
TÁBLÁZATOK JEGYZÉKE	41

BEVEZETÉS

A kémiában és az anyagtudományban kristályoknak, olyan szilárd halmazállapotú anyagokat nevezünk, amelyekben a molekulák az ionok vagy az atomok szabályos rendben, a tér mindhárom irányában ismétlődő minta szerint helyezkednek el. Az egykristályok számos hasznos tulajdonságokkal rendelkeznek, amelyek meghatározzák a felhasználási területét: optikai eszközök, félvezetői technika stb.

Az optikai szűrők olyan eszközök, amelyek szelektíven továbbítják a különböző hullámhosszúságú fényeket. Az optikai szűrők szelektíven közvetítik a fényt egy adott hullámhossz-tartományban, azaz a színekben, miközben a maradékot elnyelik. Ezek általában csak hosszú hullámhosszon (longpass), csak rövid hullámhosszon (shortpass) vagy hullámhosszúságú sávon haladhatnak el, amelyek mind a hosszabb, mind a rövidebb hullámhosszokat blokkolják. Az optikai szűrőket általánosan használják a fotózásban (ahol néhány speciális effektszűrőt alkalmanként alkalmaznak, valamint az abszorpciós szűrőket), szenzorokban és szintén fontosok a fluoreszcens alkalmazásokban.

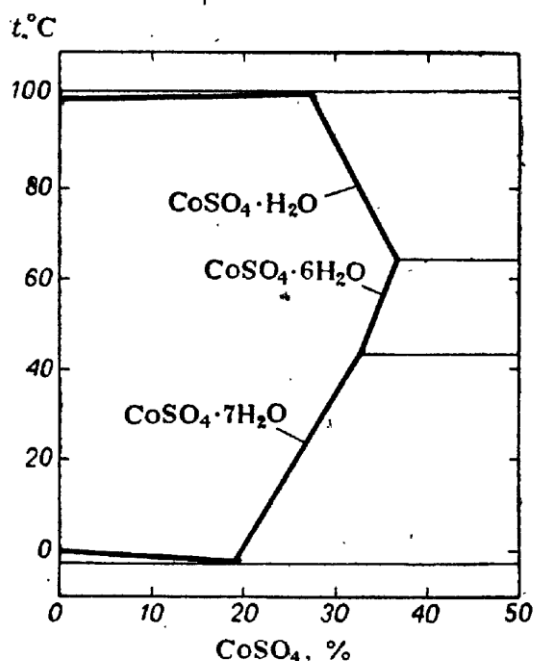
A 200–300 nm hullámhossztartományt tartományt „napvak” vagy „solar-blind” tartománynak is nevezik, mivel ezeket a hullámokat erősen elnyeli a felső légkörben lévő ózonréteg. Ennek eredményeként a nap UV-sugárzásának intenzitása a felszínhez közeli régióban majdnem nulla. Bizonyos típusú anyagok UV fényszűrőként történő felhasználása, amely teljes abszorpciót biztosít az UV és a látható régió más részsávjaiban, egyedülálló lehetőséget kínál a diagnosztikai berendezések teljesen új, rendkívül kifinomult eszközeinek tervezéséhez. Bizonyos típusú anyagok UV-fényszűrőként történő felhasználása, amely teljes abszorpciót biztosít 300 nm-től távolabbi tartományban, de rendelkezik áteresztéssel a „solar-blind” részsávban egyedülálló lehetőséget kínál a diagnosztikai berendezések és eszköz tervezéséhez. A „solar-blind” UV szenzorok felhasználhatók nem csak az iparban, de a mindennapi élelmiszerek UV-ellenőrzésére és az UV-sugárzás detektálására veszélyes ipari hulladékokban.

A modern technikának már nem elég a természetes kristályok tulajdonságainak összessége, ezért az új funkcionális anyagok keresése és kutatása aktuális. Ilyen UV-szűrőkhöz a Tutton sók képviselői tartoznak. A munka célja optikaijáig megfelelő $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ alapú egykristályok növesztése és vizsgálata.

I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1.1. A kobalt (II)-, nikkelt (II)-, cink és kálium- szulfát kristály szerkezete és tulajdonságai

A vízmentes kobalt (II)-szulfát rózsaszín kristályos anyag. Nagyon higroszkópos, vízben jól oldódik (36,3 g / 100 g H₂O 20° C-on és 49,3 g / 100 g H₂O 80° C-on) (НИКОЛСКИЙ, РАБИНОВИЧ, 1964). A kobalt-(II) szulfát három kristályhidrátot képez: CoSO₄·H₂O- kobalt-(II) szulfát monohidrát, CoSO₄·6H₂O kobalt-(II) szulfát hexahidrát és CoSO₄·7H₂O kobalt-(II) szulfát heptahidrát (1. ábra).



1. ábra. CoSO₄-H₂O rendszer

Vízmentes CoSO₄ két kristályos módosításban létezik: α-CoSO₄ rózsaszín, rombos kristályrendszerbe tartozik, TCS Pnma, rácsparaméterek: a = 6,71 Å, b = 8,45 Å, c = 4,65 Å, Z = 4 és a β-CoSO₄ lila színű, monoklin kristályrendszerbe tartozik. Az α → β polimorf átalakulás 440°C hőmérsékletnél megy végbe. A monoklin módosulat nagy nyomáson stabil. 600–700 °C hőmérsékleten a kobalt (II) -szulfát bomlik.

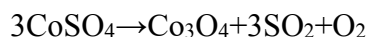
A kobalt (II)-szulfát-hexahidrát CoSO₄·6H₂O természetben moorhouseite ásvány formájában található. A CoSO₄·6H₂O monoklin kristályrendszerbe tartozik, TCS C2/c, rácsparaméterei: a=10.022Å, b=24.224Å, c=7.217Å, β=98,42°, Z=8.

A kobalt (II)-szulfát-heptahidrát CoSO₄·7H₂O vörös színű kristályok. Természetben biberite ásvány formájában található. Vízben jól oldódik, etanolban kevésbé. A CoSO₄·7H₂O

monoklin rendszerbe kristályosodik, TCS $P2_1/c$, $a=14.036\text{Å}$, $b=6.495\text{Å}$, $c=10.925\text{Å}$, $\beta=105.322^\circ$, $Z=4$.

A $\text{CoSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ és $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ akva-komplexek, amelyek szulfát-anionokkal társított oktaéderekből $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ állnak.

A kobalt (II)-szulfát kristályos hidrátok hevítés közben bomlanak, elvesztve a kristályos vizet. További melegítés után (700°C) a vízmentes kobalt (II)-szulfát kettős oxiddá bomlik kén-dioxid és oxigén kialakulásával (ЛИДИН et al., 2000):

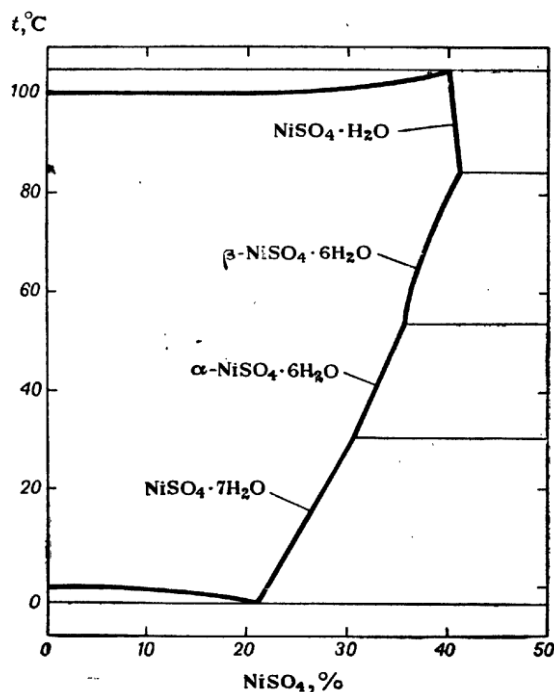


A nikkell(II)-szulfát (NiSO_4) fehéres-sárga kristályos anyag, higroszkópos. Oldhatósága vízben (20°C) $38,4 \text{ g}/100 \text{ g}$ víz (НИКОЛСЛИЙ, РАБИНОВИЧ, 1964). NiSO_4 bomlik 567°C -ok a következő reakcióegyenlet szerint (ЛИДИН et al., 2000):



A NiSO_4 a rombos kristályrendszerbe tartozik, TCS $Cmcm$, rácsparaméterei: $a=5,155 \text{Å}$, $b=7,842 \text{Å}$, $c=6,338 \text{Å}$, $Z=4$ (WILDNER, 1990).

3 stabil kristályvíz tartalmú nikkell(II)-szulfát létezik $\text{NiSO}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$, $n=1,6,7$ (2. ábra) (КИРГИНЦЕВ et al., 1972).



2. ábra. A $\text{NiSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ rendszer (КИРГИНЦЕВ et al., 1975)

A heptahidrát – $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ smaragdzöld színű rombos kristály, természetben a morenosit nevű ásványban fordul elő (LASCCELLAS et al., 2012). Oldhatósága (20°C) $57,8\text{g}/100\text{g}$ víz (НИКОЛСКИЙ, РАБИНОВИЧ, 1964). A $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ rombos rendszerbe tartozik, TCS

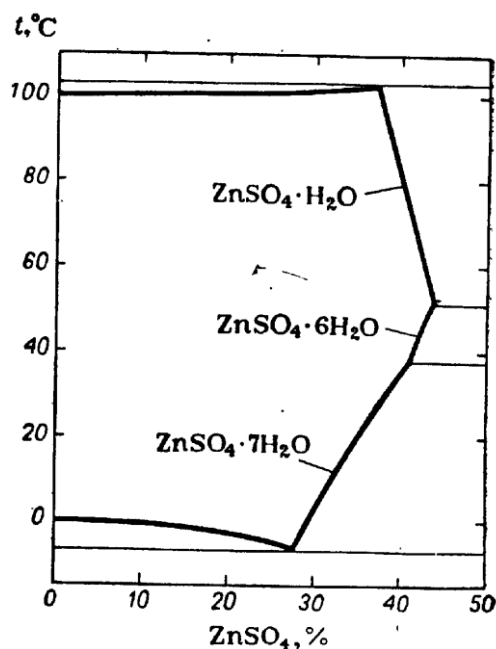
P2₁2₁2₁, következő rácsparaméterekkel: a= 11,768 Å, b= 12,021 Å, c= 6,758 Å, Z= 4. (BEEVERS, SCHWARTZ, 1935).

A nikkell-szulfát hexahidrát (NiSO₄×6H₂O) vagy retgersite ásvány – zöld kristályos anyag. NiSO₄×6H₂O jól oldódik vízben (20°C) 37,7g/100g (НИКОЛСІКІЙ, РАБІНОВИЧ, 1964).

NiSO₄×6H₂O létezik két kristályos módosulatban: monoklin α-NiSO₄×6H₂O (TCS C2/c, a = 9,880 Å, b = 7,228 Å, c = 24,130Å, β= 98,37°, Z=8 és a tetragonális β-NiSO₄×6H₂O (TCS = P4₁2₁2₁, a= 6,780 Å, c= 18,285Å, Z=4). Az α → β polimorf átalakulás 54°C hőmérsékletnél megy végbe. A β-módosulat fényes zöld és α-módosulat zöldes-kék színű. (VOLOSHIN et al., 2017) (YOUNG et al., 1996)

Az α-NiSO₄×6H₂O kristályokról ismert, hogy két áteresztési régióval rendelkeznek (körülbelül 80%-os áteresztéssel). Az első régió 200 és 350 nm között, a második pedig 400 és 600 nm található. Ezekkel a jellemzőkkel rendelkező fényáteresztési spektrum hasonló egy optikai szűrőhöz. Azért UV-fényszűrőkként használják (YOUNG et al, 1996, + [5,6]).

A vízmentes cink (II)-szulfát fehér kristályos anyag, vízben jól oldódik (22,0 g / 100 g H₂O 20° C-on) (НИКОЛСІКІЙ, РАБІНОВИЧ, 1964). A cink-szulfát három kristályhidrátot képez: ZnSO₄×H₂O cink-szulfát monohidrát, ZnSO₄×6H₂O cink-szulfát hexahidrát és ZnSO₄×7H₂O cink-szulfát heptahidrát (3. ábra).



3. ábra. A ZnSO₄-H₂O rendszer (КИРГИНЦЕВ et al., 1975)

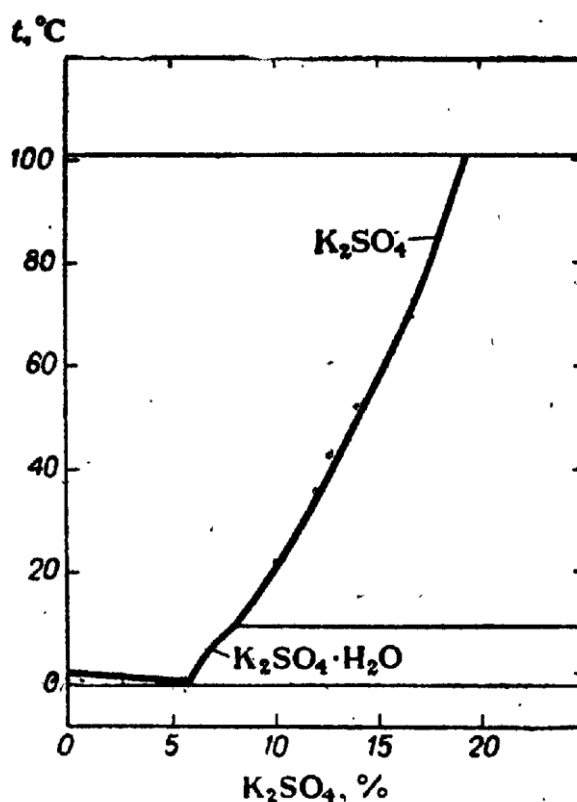
Vízmentes ZnSO₄ zinkosite ásvány néven ismert. Bomlik 600°C fölött ZnO, SO₂ és O₂ keletkezésével (ЛИДИН et al., 2000): 2ZnSO₄→2ZnO+2SO₂+O₂

ZnSO₄ rombos rendszerbe tartozik: TCS Pnma, a=8.58 Å, b= 6.73 Å, c=4.77Å, Z=2 (KOKKOROS).

A ZnSO₄×6H₂O természetben bianchite ásvány formájában található. A ZnSO₄×6H₂O monoklin kristályrendszerbe tartozik, TCS C2/c, rácsparaméterei: a=9.981Å, b=7.250Å, c=24.280Å, β=98.45°, Z=8 (SPIESS).

ZnSO₄×7H₂O természetben goslarite ásvány formájában található ásvány. ZnSO₄×7H₂O vízben jól oldódik és az oldhatósága a hőmérséklet emelkedésével szinte lineárisan növekszik. 34°C körüli hőmérsékleten az oldhatóság 92,41g/50ml. ZnSO₄×7H₂O kristályosodik rombos kristályrendszerben, TCS P2₁2₁2₁, következő rácsparaméterekkel: a= 11.822 Å, b= 11.977 Å, c= 6.834 Å, Z= 4 (PREMKUMAR).

A kálium–szulfát (K₂SO₄) szintelen kristályok, természetben arkanit ásvány formájában előfordul. Olvadás pontja 1067°C-on található. Vízben jól oldódik: 11,0g/100g (20 °C-on), 24,1 g/100g (100°C-on) (4. ábra).



4. ábra. A K₂SO₄–H₂O rendszer (КИРГИНЦЕВ et al., 1975)

K₂SO₄ két polimorf módosulatban létezik: hexagonális α-K₂SO₄ és rombos-K₂SO₄. A polimorf átalakulás 584°C található. Rácsparaméterei: α-K₂SO₄ TCS P6₃/mmc, a=5.92Å, c=8.182Å, Z=2 és β-K₂SO₄ TCS Pnam, rácsparaméterei: a = 7.476 Å, b = 10.071 Å, c = 5.763 Å, Z=4

1.2. Tutton sók

1.2.1. A Tutton sók általános jellemzése

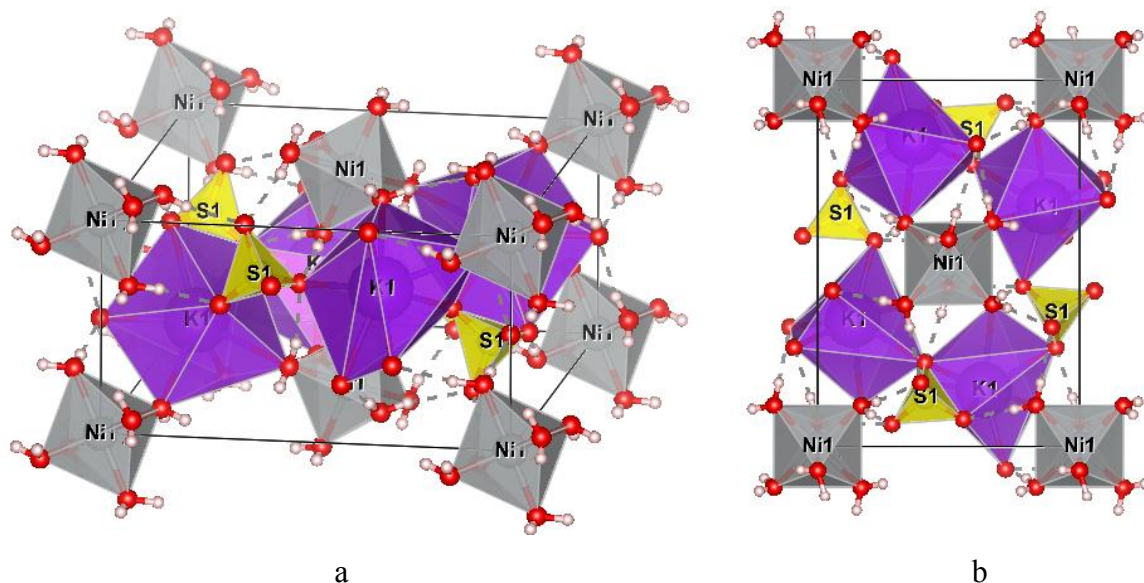
A Tutton-sók az $M_2M'(SO_4)_2(H_2O)_6$ képletű sók családját képezik, ahol $M^+ - K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+, M'^{2+} - Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}$. Ezek a vegyületek a kettős sók közé tartoznak – (két különböző kationt M^+ és az M'^{2+}) ugyanabban az ionos rácsban kristályosodnak. A Tutton-sókat néha schöniteknak nevezik a természetben előforduló schönite-ásványnak ($K_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_6$) köszönhetően.

A Na^+ és Li^+ -ionok ionsugara túl kicsi és ezek a fémek nem képeznek Tutton-sókat. A szulfát-iont tartalmazó Tutton-sók leggyakrabban fordulnak elő. A SO_4^{2-} - iont lehet helyettesíteni más kétértékű anionnal: szelenát (SeO_4^{2-}), kromát (CrO_4^{2-}), tetrafluor-berilát (BeF_4^{2-}), hidrogén-foszfát (HPO_4^{2-}) vagy monofluor-foszfát (PO_3F^{2-}) anionokkal.

Az összes Tutton-só monoklin kristályrendszerbe tartozik és $P2_1/a$ tércsoporttal rendelkezik és két formál molekula egységet tartalmaz $Z=2$.

A Tutton-só típusához tartozó komplex szulfátok kristályszerkezetét háromféle poliéder alkotja: $[SO_4]$ tetraéderek, $[KO_7]$ sapkás oktaéderek és kissé deformált $[MeO_6]$ oktaéderek. Mivel a Me ionokat körülvevő összes oxigénatom a H_2O molekulák része, a koordinációs oktaédert $[Me(H_2O)_6]$ -ként kell ábrázolni. Az adott $[Me(H_2O)_6]$ oktaéderek csak csúcsokkal kapcsolódnak csak négy $[KO_7]$ poliéderhez. A $[Me(H_2O)_6]$ oktaéderek két csúcsa szabad és két $[SO_4]$ csoporthoz kapcsolódik csak hidrogénkötések révén. Az azonos magasságban elhelyezkedő $[KO_7]$ poliéderek csúcsaikon keresztül kapcsolódnak egymáshoz, és tengely mentén alkotnak láncokat. A különböző magasságú $[KO_7]$ poliéder az $[SO_4]$ és $[Me(H_2O)_6]$ csoportokon keresztül kapcsolódik egymáshoz. Az összes $[SO_4]$ tetraédert körülveszik és összekapcsolják a $[KO_7]$ csoportokkal.

Az $[SO_4]$ tetraéderek közvetlenül nem érintkeznek a kristályszerkezetben. A $[Ni(H_2O)_6]$ és $[SO_4]$ poliéderek csak hidrogén kötésen keresztül kapcsolódnak.



5. ábra. A $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ elemi cellájának általános megjelenése $[SO_4]$, $[K_7]$, $[NiO_6]$ poliéderekkel (a) és a z tengely mentén (b)

Szilárd anyagokban és oldatokban az M^{2+} -ion fém-akvakompleként létezik $[M(H_2O)_6]^{2+}$. A Tutton-sókhöz kapcsolódnak az alumák, amelyek szintén kettős sók, de a képlet más $MM'(SO_4)_2(H_2O)_{12}$.

1. táblázat

Néhány Tutton só rácsparmétere

(BOSIET et al., 2009)

Vegyület	Rácsparméterek			
	a, Å	b, Å	c, Å	β°
$K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,0049	12,1904	6,1368	105,04
$K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,0609	12,2156	6,1586	104,84
$K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,0449	12,2213	6,1592	104,77
$Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,1340	12,4082	6,2209	106,06
$Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,2592	12,7672	6,3581	107,00
$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,195	12,469	6,244	106,98
$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,0095	12,2484	6,1335	104,88
$K_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,0822	12,2786	6,1765	104,56

A Tutton-sók történelmi jelentőségűek voltak, mert magas tisztasággal állíthatók elő, és megbízható reagensekként és spektroszkópos szabványokként szolgáltak.

1.2.2. A $K_2Me(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Me-Co, Ni, Zn) vegyületek kristályszerkezete és tulajdonságai

A $M_2M'(SO_4)_2(H_2O)_6$ kettős sók kristályok és oldataik tulajdonságainak tanulmányozására szolgáló első munkák a XIX. század végén jelentek meg, de a „solarblind” technológia feltalálása előtt a Tutton-sóknak nem volt gyakorlati alkalmazása. A Tutton-sók között legtöbbször a kálium és nikkal alapú vegyületek vannak kutatva.

$K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ – átlátszó, világos zöldes-kék kristályok, a pikromerit ásványok csoportjához tartozik (Nickelpicromerite). A munkában az oldhatósági fázisdiagramok elemzéséből kapott adatok felhasználásával $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ kristályokat növesztettek. A kapott kristályokat XRD, DSC és spektrofotometriás módszerekkel vizsgálták. A $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ az UV-tartományban jó fényáteresztő képességgel rendelkezik (BELOGUBETAL. 2014, KHAYYAT 2015).

$K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ vízben jól oldódó kristályok. Ezeknek a sóknak a bomlását a DTA/TGA és az XRD magas hőmérsékleten végzett hő analízisen vizsgálták, amely azt mutatja, hogy ezek a vegyületek 200 C előtt dehidráltak. Dehidratálás után Langbeinte és b- K_2SO_4 (M = Mg, Co és Cu) keverékké alakulnak. A K_2SO_4 átmeneti fázisa 560°C körül megfigyelhető. (MANOMENOVA, 2016, ZHUANG, 2006)

$K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. A $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ egykristályait lassú párolgási módszerrel kristályosították. A kapott egykristályokat FTIR spektroszkópiával és UV-VIS spektrofotometriás módszerekkel vizsgálták, a hő stabilitását TGA/DTA módszerrel igazolták (ABU EL-FADL, 2017).

1.2.3. A $K_2Me^I_xMe^{II}_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Me^I, ^{II}-Co, Ni, Zn) összetett kristályok előállítása és tulajdonságai

A szervesetlen sók kristályos hidrátjait csak vizes oldatokból lehet előállítani. Az oldatokból kinőtt összetett kristályokra jellemző a fokozott hibaképződés. Az izomorf komponensek eltérő előfordulása miatt a kristályrácsban a zonális és az ágazati inhomogenitás erőteljesen megnő, ami magas szintű belső feszültségekhez vezet, és ennek következtében repedések kialakulásához és nagyszámú oldat-zárványhoz vezet.

A Tutton-sók kristályrácsát átjárja a hidrogénkötések hálózata, amelyen keresztül a vízmolekulák összekapcsolják az anionokat és a kationokat (BOSIET et al., 2009). A kristályok olyan fontos funkcionális tulajdonságai, mint a dehidrációs hőmérséklet és az energiaszintek megosztásának nagysága, amely meghatározza a spektrális jellemzőket, a hidrogénkötés

paramétereitől függenek. Az összetett $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCNSH) kristályok előállításához törzsoldatokat állítottak elő kobalt-szulfát ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$), nikkel-szulfát ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$) és kálium-szulfát (K_2SO_4) sóinak keverésével, forró, háromszor desztillált vízben oldva. Az oldatok telítési hőmérséklete $50^\circ C$ volt. A $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KNSH), $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCSH) kristályokat és számos összetett KCNSH kristályt különböző izomorf komponensű KCSH/KNSH oldatok oldataiból Petri-csészékben spontán kristályosítás módszerével növesztették (MASALOV, 2017). Hasonló vizsgálatot, de más kiindulási anyagokból – K_2SO_4 , $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ és $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, elvégeztek a (Polovynko, 2009) munkában. A kapott egykristályokat röntgenszerkezeti elemzéssel tanulmányozták, FTIR, UV-VIS és DTA/TGA módszerekkel. A növesztett kristályok optikai áteresztési spektrumai meg mutatják nagy áteresztőképesség a UV-tartományában.

II. ANYAG ÉS MÓDSZER

2.1. A kutatás során felhasznált eszközök és anyagok

Az alábbi táblázatban ismertetem az szakdolgozat során felhasznált kísérleti anyagokat és főbb tulajdonságaikat.

2. táblázat

Kísérleti anyagok és főbb tulajdonságaik

Vegyszer	Összegképlet	Molekulatömeg (g/mol)	Tisztasági fok
Kálium-szulfát	K_2SO_4	174,251	p.a.
Kobalt-szulfát heptahidrát	$CoSO_4 \times 7H_2O$	281,093	p.a.
Nikkel-szulfát hexahidrát	$NiSO_4 \times 6H_2O$	262,85	p.a.
Cink-szulfát heptahidrát	$ZnSO_4 \times 7H_2O$	287,549	p.a.
Kénsav	H_2SO_4	98,071	p.a.

A kobalt(II)-szulfát felhasználás előtt átkristályosítva volt. A felhasznált H_2SO_4 2M-os.

2.2. Egykristályok növesztésének módszere

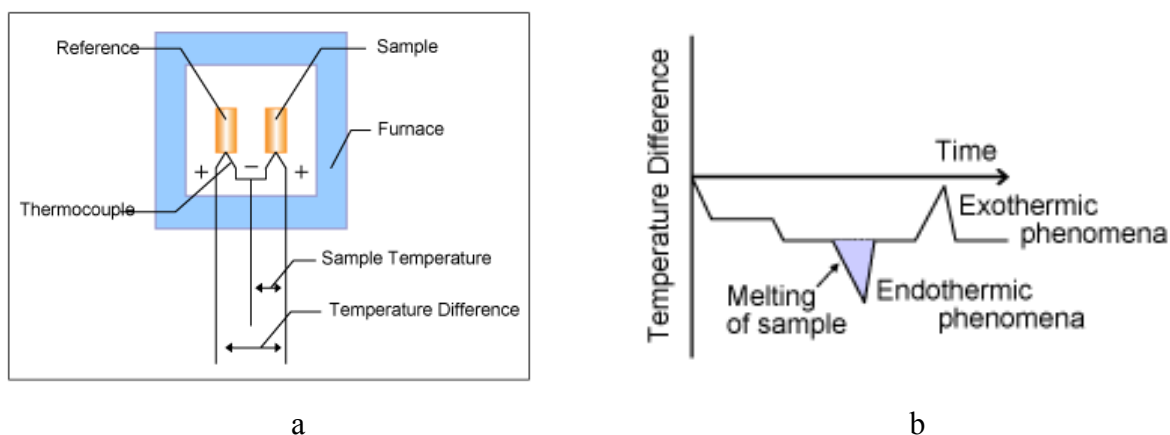
A $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ alapú egykristályok növesztését vizes oldatból, lassú elpárologtatás technikával szobahőmérsékleten (MEENA, 2009) végeztük el. Az előre kiszámított és bemért szükséges anyagok mennyiségét vízben oldottuk. A növesztés során a pH-t és koncentrációt szabályoztuk. Az oldatok szűrőpapírral lefedve hagytuk (így csökkentjük annak a veszélyét, hogy bármilyen nem kívánt anyag bele kerüljön az oldatunkba). Az oldatok pH-nak meghatározására előre kalibrált WTW Multi 350i alkalmaztuk. A pH beállítására kénsav-oldatot használtunk. Változó időben kezdtek a kristályok az oldatokból növekedni, az oldatból való kicsapódás 45-79 napot vett igénybe.

2.3. Az évfolyammunka során használt vizsgálati módszerek

2.3.1. Differenciál termikus analízis (DTA)

Olyan technika, amelyben a minta és a referenciaanyag közötti hőmérsékletkülönbséget az idő vagy a hőmérséklet figyelembevételével figyeljük meg, miközben a minta hőmérséklete meghatározott atmoszférában van programozva. A DTA-t egy görbéként kell ábrázolni, ami megfelel a hőmérséklet különbségeknek az ordinátumon endotermikus reakciók lefele

haladtával. A termikus analízis technikái az analitikai módszerek, ahol a minták hőmérsékletét egy hőmérsékletprogramban vizsgálva vizsgáljuk, ezért oda kell figyelni a hőmérsékletmérés pontosságára. Ez a kísérlet nem folytatódik kiegyensúlyozott állapotban, de fűtés alatt vagy a dinamikus feltételek hűtése miatt a kemencében és a mintán belül igen. Köszönhetően a műszerkonfigurációs korlátozásainak, a hő érzékelő (hő elem) nem érintkezik a mintával. A hőmérséklet mérése ugyanattól az átmenettől vagy reakciótól függ a műszeren és a kísérleten is pl. mint a tömeg, fűtési sebesség, az alak, a tartály és a csomagolási mód anyaga (6. ábra).



6. ábra. A DTA blokkdiagramja (a) és elméleti DTA görbe (b)

(INTERNET 1.)

A mintát és a referenciát szimmetrikusan helyezük a kemencébe. A kemencét egy hőmérsékletprogram alatt szabályozzák, és a minta és a referencia hőmérséklete megváltozik. A folyamat során differenciált hő elemet állítanak fel a minta és a referencia közötti hőmérsékletkülönbség kimutatására. A mintahőmérsékletet a mintaoldali hő elemről is kimutatjuk. (INTERNET 1.)

A grafikon a hőmérsékletkülönbség (ΔT) változását mutatja a differenciál termoelem segítségével detektált idővel. A ΔT jelet DTA jelnek nevezzük. Referenciaként a mérési hőmérséklet-tartományban (általában α -alumínium-oxid) nem változó anyagot használjuk. Amikor a kemence fűtése megkezdődik, a referencia és a minta a hő teljesítménytől függően enyhe késleltetéssel kezdődik, és végül a kemence hőmérsékletének megfelelően felmelegszik. A ΔT addig változik, amíg a fűtés megkezdése után nem éri el a statikus állapotot, és a stabilitás elérése után eléri a beállított mennyiséget, amely megfelel a minta és a referencia közötti hő teljesítmény különbségének. A statikus állapotú jelet alapvonalnak nevezik. Amikor a hőmérséklet emelkedik és megolvad a mintában, például a hőmérséklet emelkedése leáll, ahogy

az a) ábrán látható, és az ΔT nő. Amikor az olvadás véget ér, a hőmérséklet görbe gyorsan visszatér az alapvonalhoz. Ezen a ponton az AT jel eléri a csúcspot, amint azt a (6.b) ábra mutatja. Ebből az ΔT jelből (DTA jel) kimutathatjuk a minta átmeneti hőmérsékletét és a reakcióhőmérsékletet. A (b) grafikonban a minták endoterm változásából adódó hőmérsékletkülönbség negatív irányban jelenik meg, és a minták exoterm változásából adódó hőmérsékletkülönbség pozitív irányként mutatkozik meg.

A DTA vizsgálat során a hőmérséklet-érzékelőként chromel-alumel termoelem (K típus) szolgált. A melegítést $12^\circ\text{C}/\text{perc}$ felfűtési sebességgel 25°C és 900°C között hajtottuk végre. A mintatartó kvarcüvegből készült. A referenciaanyag – előégetett Al_2O_3 volt.

2.3.2. Röntgenfázis analízis (XRD)

A röntgendiffrakció a kristályos anyagok jellemzésére alkalmas, nem roncsoló technika. Információt nyújt a struktúrákról, fázisokról, előnyös kristály-orientációkról (textúráról) és egyéb szerkezeti paramétereikről, mint például az átlagos szemcseméret, a kristályosság, a törzs és a kristályhibák. A röntgendiffrakciós csúcsokat egy röntgensugarak monokromatikus gerenda konstruktív interferenciájával állítják elő, amelyek a minta rácsos síkjainak egyes szögeinél szétszóródnak. A csúcsintenzitásokat a rácsos síkokon belüli atompozíciók határozzák meg. Következésképpen a röntgendiffrakciós minta az adott anyagban az időszakos atomi elrendezések ujjlenyomata. A röntgensugár-diffrakciós minták standard adatbázisának online keresése lehetővé teszi a nagyfokú kristályos minták gyors fázis azonosítását. A röntgendiffrakció felhasználható egykristályos vagy polikristályos anyagok tanulmányozására. A röntgensugarat vetítik a mintába, és azt vizsgálják, hogy a gerenda hogyan szórja az atomokat a röntgensugár útjában. A szétszórt röntgensugarak megzavarják egymást. Ezt az interferenciát megfigyelhetjük Bragg-törvény alkalmazásával a kristályos vagy polikristályos anyag különböző tulajdonságainak meghatározására (INTERNET 2.). A röntgendiffrakció elsődleges karakterizáló eszköz a kritikus jellemzők, például a kristályszerkezet, a kristályszerkezet fázisazonosítása és a kristályszerkezet méretének megismerése érdekében. Az XRD spektrumok meghatározzák az ezüst nanorészecskék kristályos természetét a részecskék teljes oxidációs állapotával az idő függvényében (PECHARSKY, 1995).

A minták XRD analízisét AXRD Benchtop pórdiffraktométeren (Proto Manufacturing Limited), amely hibrid fotonszámláló detektorral van felszerelt, végeztük el. A kísérleti pórdiffraktogramot a Bragg-Brentano geometria $\Theta / 2\Theta$ módban és $\text{CuK}\alpha$ (Ni-filter) sugárzással gyűjtöttük össze. A mintákat $10\text{-}85\ 2\Theta$ szögterületben vizsgáltuk, lépésenként $0,5$ másodperc

számlálási idővel és dinamikus ROI-val történt az adatgyűjtés. PD Analysis (Proto Manufacturing), Expo 2014 (A. ALTOMARE et al., 2003) és VESTA (K. MOMMA et al., 2011) programok segítségével végeztük el a fázis analízist, rácsparaméter számítását és a cella vizualizációját.

2.3.3. UV-VIS Spektrofotometria

Az analitikai spektroszkópia az anyag és az elektromágneses sugárzás kölcsönhatását kísérő jelenségeket (emisszió, abszorpció, fluoreszcencia, reflexió) hasznosítja az anyag minőségi és mennyiségi összetételének meghatározására. Kémiaailag nem egynemű (heterogén) anyagok esetén elementáris vagy molekuláris összetétel megállapítása lehet a célkitűzés. A kémiaailag egynemű anyagok atomjainak és atomcsoportjainak spektroszkópai meghatározása és ezen keresztül a vegyületek molekuláinak felismerése ugyancsak az analitikai spektroszkópia feladatköre.

A molekulák fényelnyelését az UV és VIS spektrum intervallumban (általában 190 és 800 nanométer között) az elektroneloszlás megváltozása kíséri. A fényenergia a molekulában bizonyos elektronokat nagyobb energiájú gerjesztett pályára juttat. Ha két atom között kötés jön létre, a kötő elektronpár már nem az egyes atomokhoz, hanem a molekulához tartozik. (METTLER, 2015).

Az spektrofotometriás UV-VIS vizsgálatot az inSpect UV-1700 spektrofotométeren 190–1100 nm tartományban 1 nm keresztül végeztük. A mintákat 1000 és 2400 szemcsékkel ellátott ragasztóalapú csiszolópapíron csiszoltuk és gyémántpasztával kb. 0,86-1,17 mm vastagságúra políroztuk.

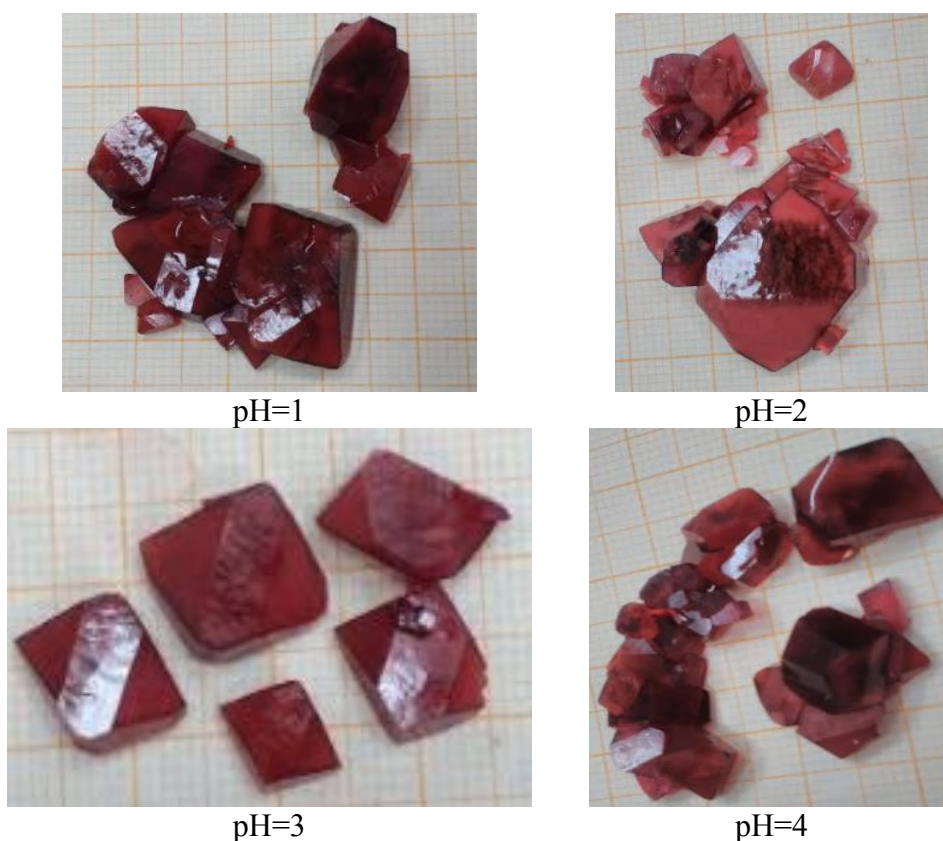
III. EREDMÉNY

3.1. $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ egykristályok növesztése

A $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ kristályok optimálisához közeli növesztési körülményei meghatározására a pH és a $CoSO_4:K_2SO_4$ mól arányok befolyását a kapott kristályok tulajdonságaira vizsgáltuk.

Előbb a pH befolyását analizáltuk. Ennek érdekében négy oldat készült, ahol a $CoSO_4:K_2SO_4$ sztöchiometrikus arányban volt jelen. Azért, mert a Co^{2+} ionok hajlamosak a hidrolízisre az összes pH-ja a savas régióban (pH=1-től 4-ig) volt beállítva. A sók koncentrációival $0,5\text{mol/dm}^3$. A $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ egykristályok szobahőmérsékleten növekedtek. Az első kristály kiválása 28 nap elteltével kezdődött.

Az összes kinőtt kristály nagy, jól fejlet kristálylapokkal rendelkezett, de homályosak voltak (7. ábra).



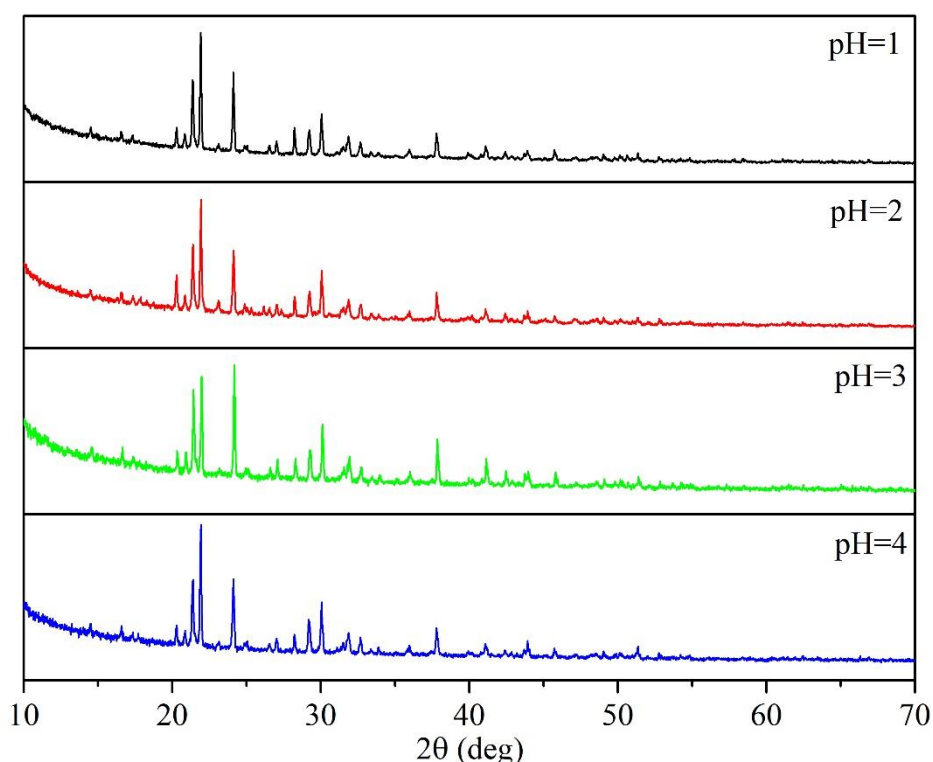
7. ábra. A $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ egykristályok ($C=0,5\text{mol/dm}^3$)

Ezért megismételtük a kísérletet alacsonyabb koncentrációval $0,25\text{mol/dm}^3$, de azonos pH értékekkel. Az összes keletkezett kristály átlátszó lett (8. ábra).



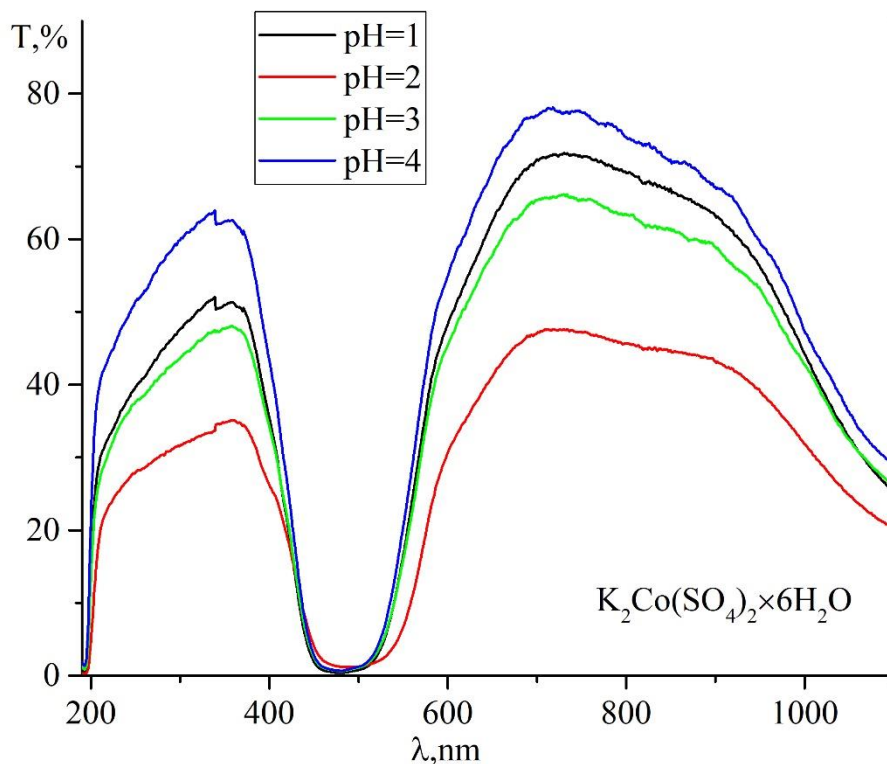
8. ábra. A $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ egykristály (pH=4, $C=0,5\text{mol}/\text{dm}^3$)

A keletkezett kristályokat XRD módszerrel azonosítottuk (9. ábra). A vizsgált minták pordiffraktogramjain csak monoklin kristályrendszerhez tartozó reflex rendszer található.



9. ábra. Különböző pH-jú oldatból növesztett $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ egykristályok pordiffraktogramjai

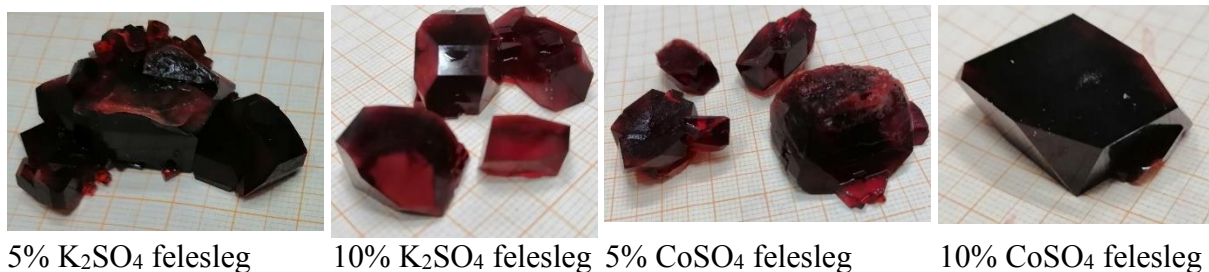
A különböző pH-jú oldatokból növesztett $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristályok transzmissziós spektruma (10. ábra) tartalmaz két átérésztési sávot: UV és VIS - NIR-tartományban amelyeket a $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ion jelenléte okoz. A transzmitancia maximális értéke az 1-es pH-jú oldatoknál tapasztalható.



10. ábra. Különböző pH-jú oldatból növesztett $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ egykristályok spektrumai

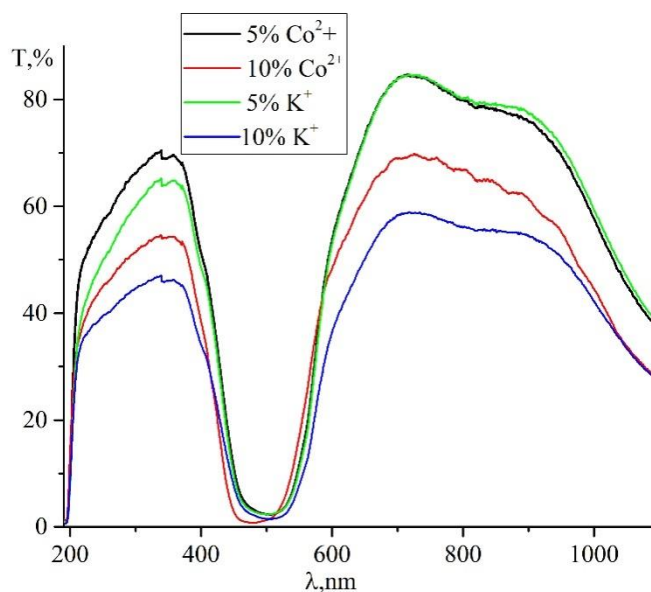
A $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ alapú egykristályok további növesztését pH=4 oldatokból végeztük el. A következő növesztések kiindulási sói 4 különböző $CoSO_4 : K_2SO_4$ tömegarányú oldatokból készítettük el: 5 és 10 % $CoSO_4 : K_2SO_4$ felesleggel. A keletkező kristályok (11. ábra) átlátszóak, nagyok és jól fejlet kristálylapokkal rendelkeztek.

Elvégezve a fázis analízist XRD módszerrel, a kísérleti és elméleti diffraktogramok összehasonlításával, meghatároztuk, hogy az összes egykristály egy fázisú és nem tartalmaz se kiindulási anyagokat, se egyéb más fázist.



11. ábra. A $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ egykristályok

A különböző $CoSO_4 : K_2SO_4$ arányokból növesztett (12. ábra) egykristályokon látni, hogy 5% $CoSO_4$ és K_2SO_4 felesleget tartalmazó mintáknál magasabb a transzmitanció értéke.



12. ábra. Különböző CoSO_4 : K_2SO_4 arányokból növesztett $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ egykristályok spektrumai

Összehasonlítva a kísérleti adatokat a különböző pH-jú és arányokból növesztett kristályok fényáteresztéseivel (2. táblázat), látjuk, hogy az egyéni $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ számára az optimálishoz legközelebbi körülmény a: 5% CoSO_4 felesleg, és $\text{pH} = 1$ vagy 4.

2. táblázat

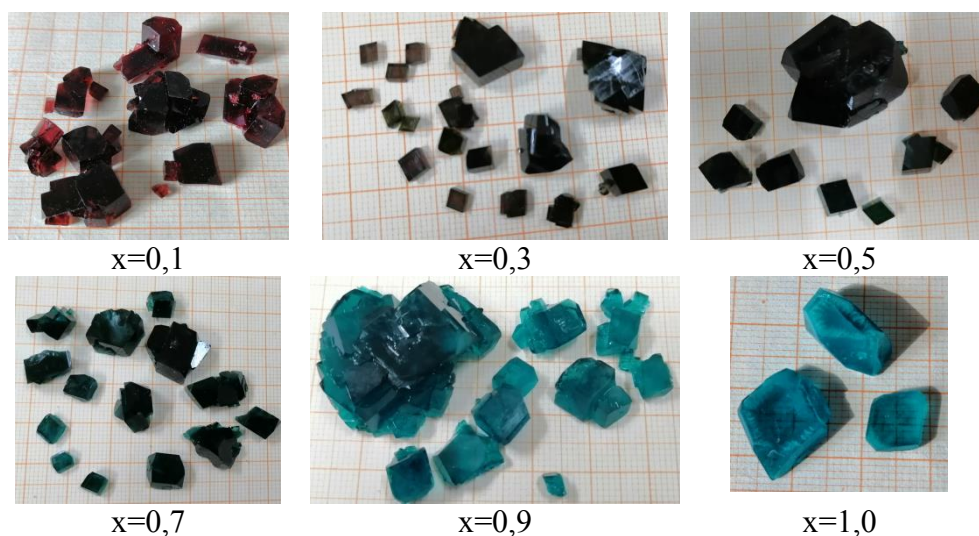
A különböző pH-jú és arányokból növesztett $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ minták maximális fényáteresztése UV, VIS, NIR tartományban

pH=1		pH=2		pH=3		pH=4	
λ_{max} , nm	T_{max} , %	λ_{max} , nm	T_{max} , %	λ_{max} , nm	T_{max} , %	λ_{max} , nm	T_{max} , %
337	52	360	35	360	48	337	64
737	72	720	48	731	66	715	78
5 % CoSO_4		5% K_2SO_4		10% K_2SO_4		10 % CoSO_4	
λ_{max} , nm	T_{max} , %	λ_{max} , nm	T_{max} , %	λ_{max} , nm	T_{max} , %	λ_{max} , nm	T_{max} , %
337	70	339	65	338	47	343	55
715	85	718	85	717	59	761	69

3.2. A $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ összetett kristályok tulajdonságai

A $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ összetett kristályokat $0,25 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú oldatokból növesztettük különböző $\text{Co}^{2+}:\text{Ni}^{2+}$ aránnyal. Az oldatok pH-ját 1 állítottuk. A keletkező

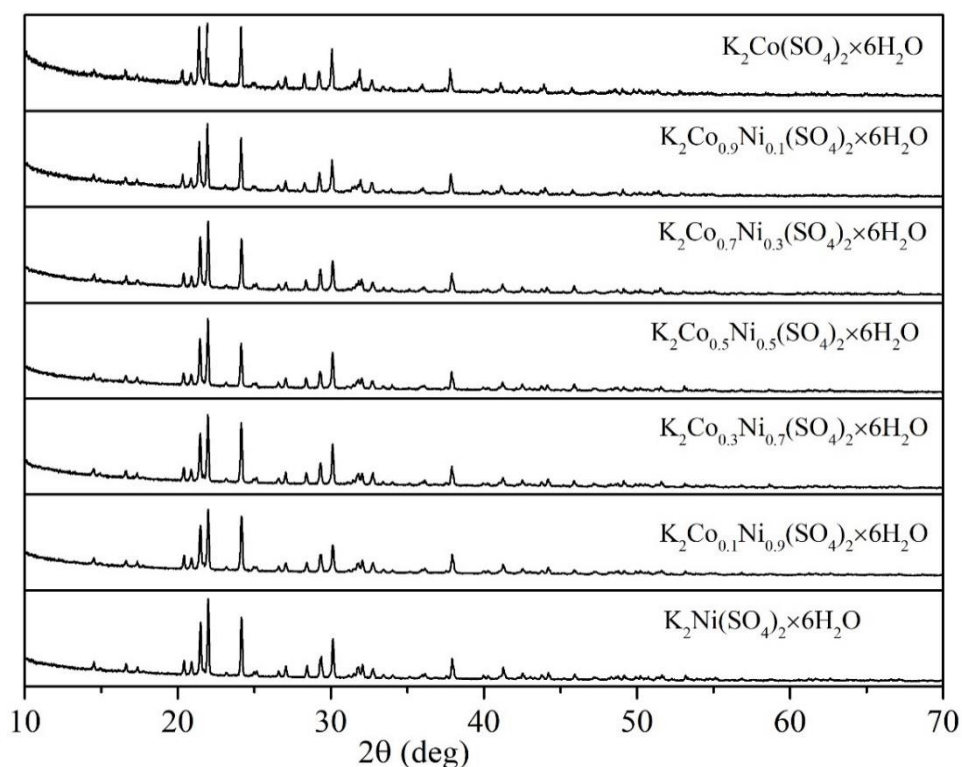
$K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \times 6H_2O$ összetett kristályok átlátszóak és szép nagyok lettek. A Ni^{2+} ionok mennyisége növelésével a kiindulási oldatba a színük megváltozik a mély pirostól a világoszöldig (13. ábra).



13. ábra. A növesztett $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \times 6H_2O$ összetett kristályok általános formája

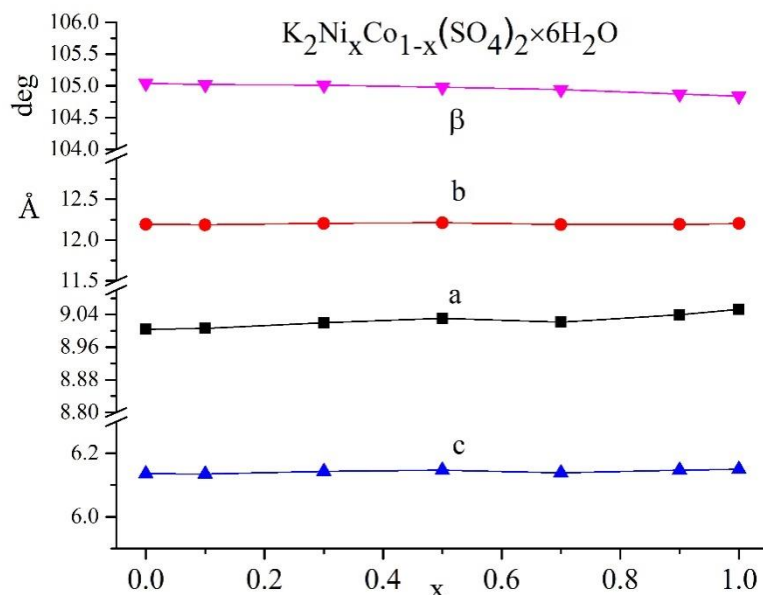
A DTA vizsgálatokat kombináltuk a tömeg mérésével melegítés előtt és után. Mint a növesztett, úgy a melegítés után kapott mintákat XRD módszerrel vizsgáltuk.

A $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \times 6H_2O$ minták pordiffraktogramjai megfelelnek a Tutton-sókra jellemző reflex rendszernek (monoklin kristályrendszer) (14. ábra.).



14. ábra. A növesztett $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \times 6H_2O$ összetett kristályok pordiffraktogramjai

A rácsparaméterek fokozatosan változnak két egyedi kiindulási fázis paramétereinek között (15. ábra).



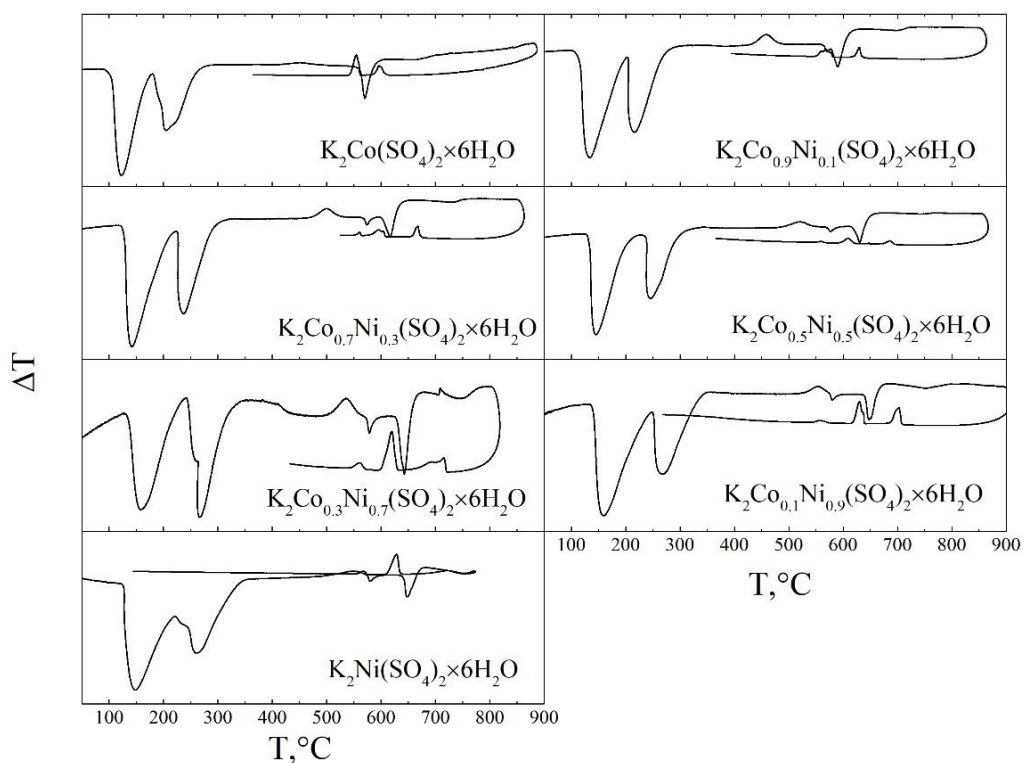
15. ábra. Az elemi cella paramétereinek kompozíciós függése $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ rendszerben

A $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ DTA görbénél (16. ábra) megfigyelhető öt endoterm és egy exoterm effektus. A melegítés – hűtés ciklus során a vizsgált anyag látszólag teljesen fel volt olvasztva.

Elemezve a tömegváltozásokat és a kapott diffraktogramokat az első effektus ($106^\circ C$) megfelel a hat víz molekula eltávolításának (dehidratáció). A következő effektus egyezik a $K_2Co(SO_4)_2$ bomlásának $181^\circ C$ -on következő reakció szerint: $K_2Co(SO_4)_2 \rightarrow K_2Co_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$. Az endoterm effektus $560^\circ C$ megegyezik a K_2SO_4 polimorf átalakulásának: $\alpha-K_2SO_4 \rightarrow \beta-K_2SO_4$.

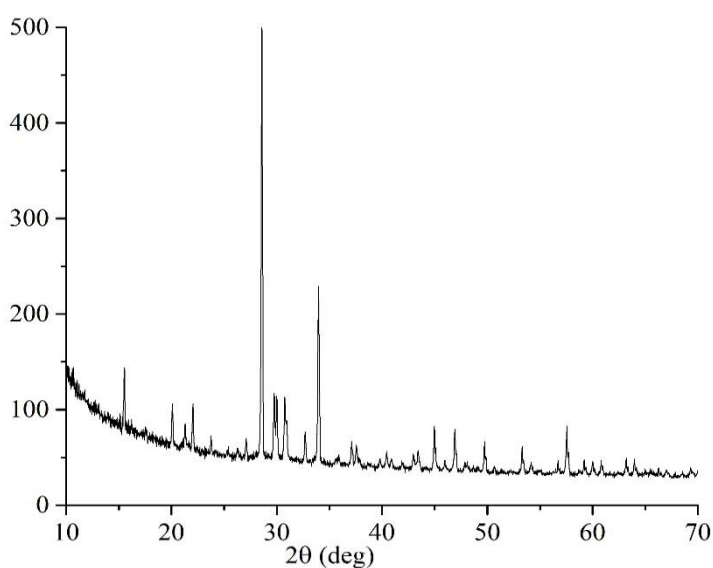
A $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ DTA görbének viselkedése hasonló a $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ -hoz. Öt endoterm termikus (16. ábra) és egy exoterm hatást tartalmaznak. $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ dehidratálódik $141^\circ C$ és bomlik $224^\circ C$.

Az $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ összetett kristályok DTA görbéi ($840^\circ C$ -ig) ugyanazokat a hőhatásokat tartalmazzák, mint a kiindulási vegyületek.



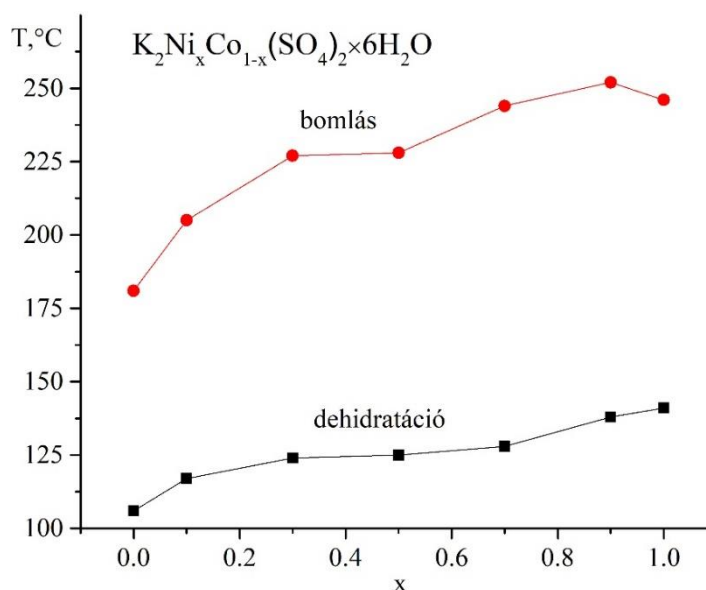
16. ábra. A növesztett $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \times 6H_2O$ összetett kristályok DTA görbéje

Melegítés után ($840^\circ C$) az összes minta kétfázisú és a következő összetételű: $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ tartalmaz $K_2Co_2(SO_4)_3 + \beta-K_2SO_4$, $K_2Ni(SO_4)_2 \times 6H_2O$ tartalmaz $K_2Ni_2(SO_4)_3 + \beta-K_2SO_4$. Az összetett kristályok tartalmaznak $K_2Co_{2x}Ni_{2-2x}(SO_4)_3 + \beta-K_2SO_4$ fázisokat. Példaként a $K_2Co_{0.5}Ni_{0.5}(SO_4)_2 \times 6H_2O$ minta diffraktogramja van bemutatva (17. ábra).



17. ábra. A $K_2Co_{0.5}Ni_{0.5}(SO_4)_2 \times 6H_2O$ minta diffraktogramja DTA után

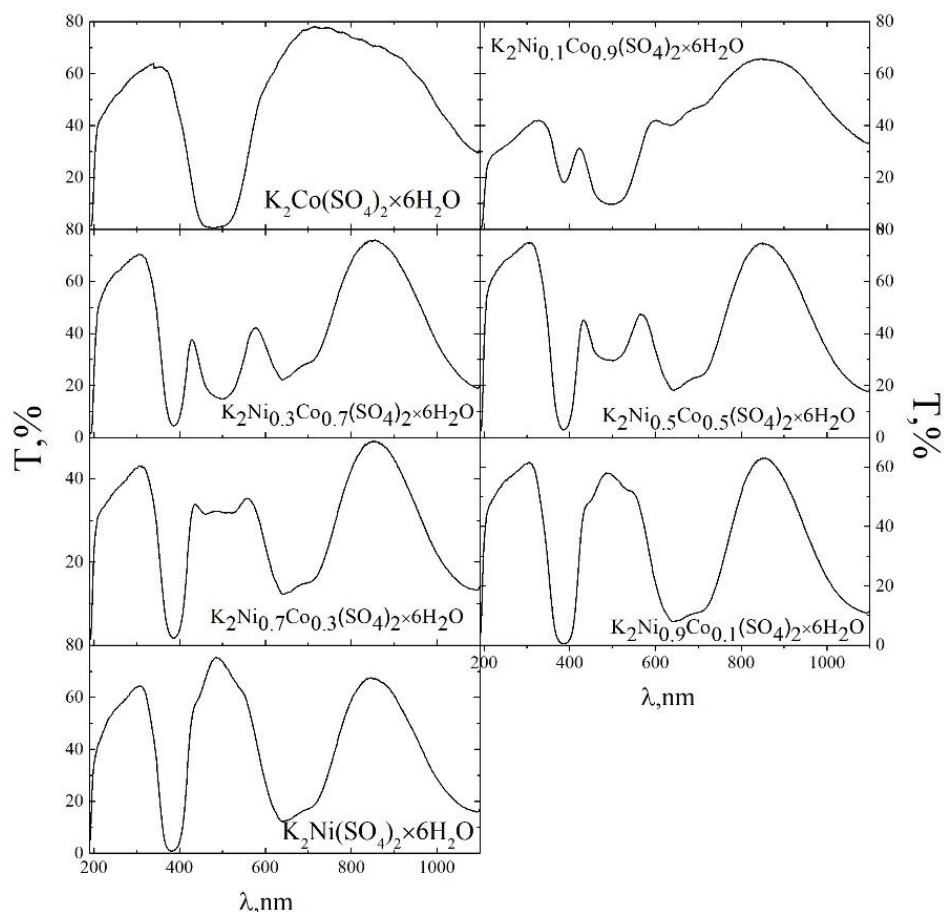
A dehidratáció és a bomlás hőmérséklete a $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \times 6H_2O$ összetett kristályok esetében csökken a Ni^{2+} tartalom növekedésével (18. ábra).



18. ábra. Effektusok a DTA görbéken a $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \times 6H_2O$ összetett kristályoknál

A tiszta $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ két fényáteresztési sávot tartalmaz 185-460 nm és 535-900 nm hullámhosszon. A $K_2Ni(SO_4)_2 \times 6H_2O$ hármát: 185–370 nm, 400–640nm, 730–900 nm (18. ábra).

Ezek az abszorpciós sávok a $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ és $K_2Ni(SO_4)_2 \times 6H_2O$ vegyületek spektrumain megfelelnek a az oktaédes $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (d^8 konfiguráció) és $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (d^7 konfiguráció) ionok elektronikus átmeneteinek (F.A. COTTON et al., 1999.)

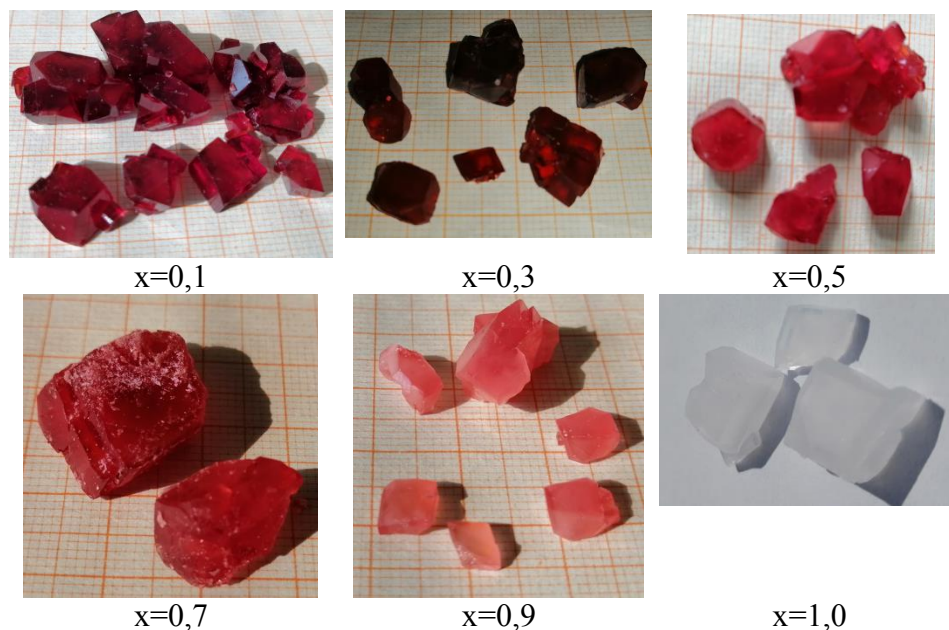


19. ábra. A $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ összetett kristályok spektrumai

Az összetett kristályoknál pedig egy további sáv jelenik meg ami jól észrevehető $x=0,3-0,9$ mintákban. A $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ összetett kristályoknál a fényáteresztés a Ni^{2+} növelésével egy maximumon keresztül megy át. A maximális fényáteresztés a $K_2Co_{0,5}Ni_{0,5}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ tapasztalható ($T=75\%$, 306 nm).

3.3. A $K_2Co_xZn_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ összetett kristályok tulajdonságai

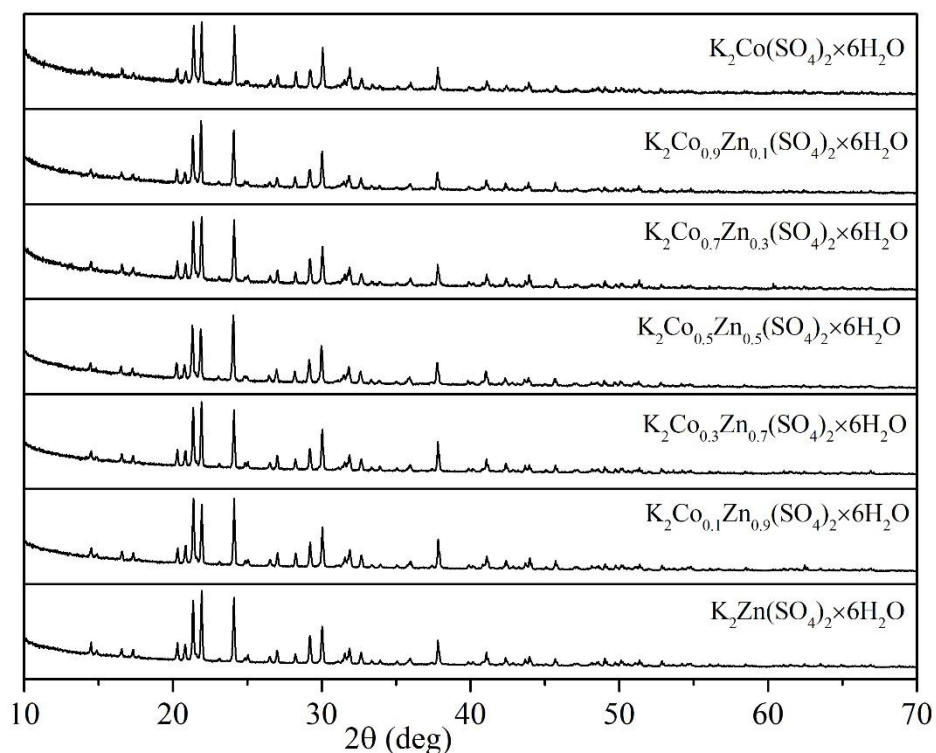
Először a $K_2Co_xZn_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ összetett kristályok növesztését végeztük el. A növesztés $0,25 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú 1 pH-al rendelkező oldatokból, különböző $Co^{2+}:Zn^{2+}$ aránnyal történt. A keletkező $K_2Co_xZn_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ összetett kristályok átlátszóak és elég nagyok lettek. A Zn^{2+} ionok mennyiségének növelésével a kiindulási oldatba megváltozik a színük a mély pirostól az átlátszóig (20. ábra).



20. ábra. A növesztett $K_2Co_xZn_{1-x}(SO_4)_2 \times 6H_2O$ összetett kristályok általános kinézete

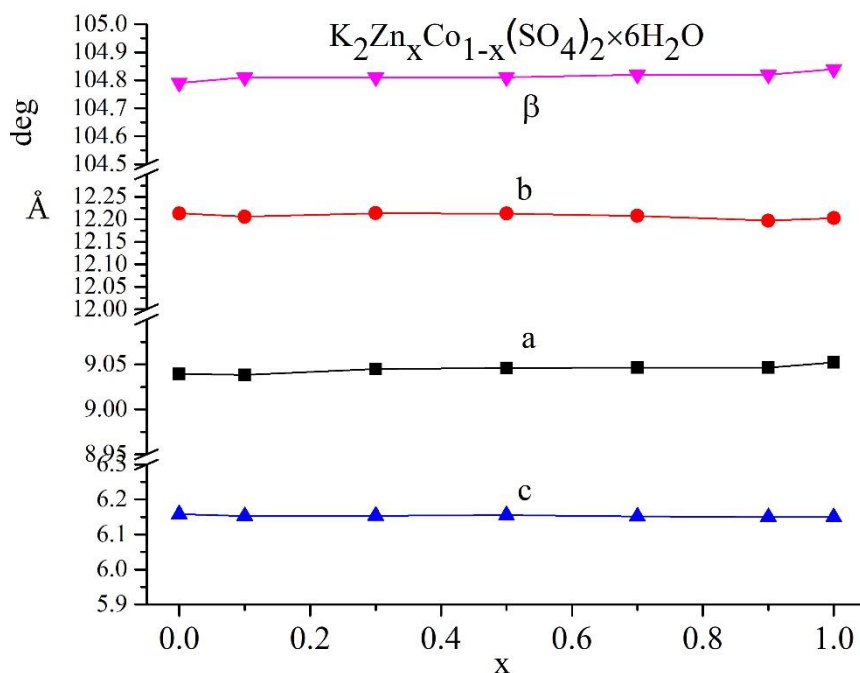
A DTA vizsgálatokat kombináltuk tömegméréssel melegítés előtt és után. Mint a növesztett úgy a melegítés után kapott mintákat XRD módszerrel vizsgáltuk.

A $K_2Co_xZn_{1-x}(SO_4)_2 \times 6H_2O$ minták pordiffraktogramjai (21. ábra) megfelelnek a Tutton-sókra jellemző reflex rendszernek (monoklin kristályrendszer).



21. ábra. A növesztett $K_2Co_xZn_{1-x}(SO_4)_2 \times 6H_2O$ összetett kristályok pordiffraktogramjai

A rácsparaméterek fokozatosan változnak két egyedi kiindulási fázis paramétereinek között (22. ábra).

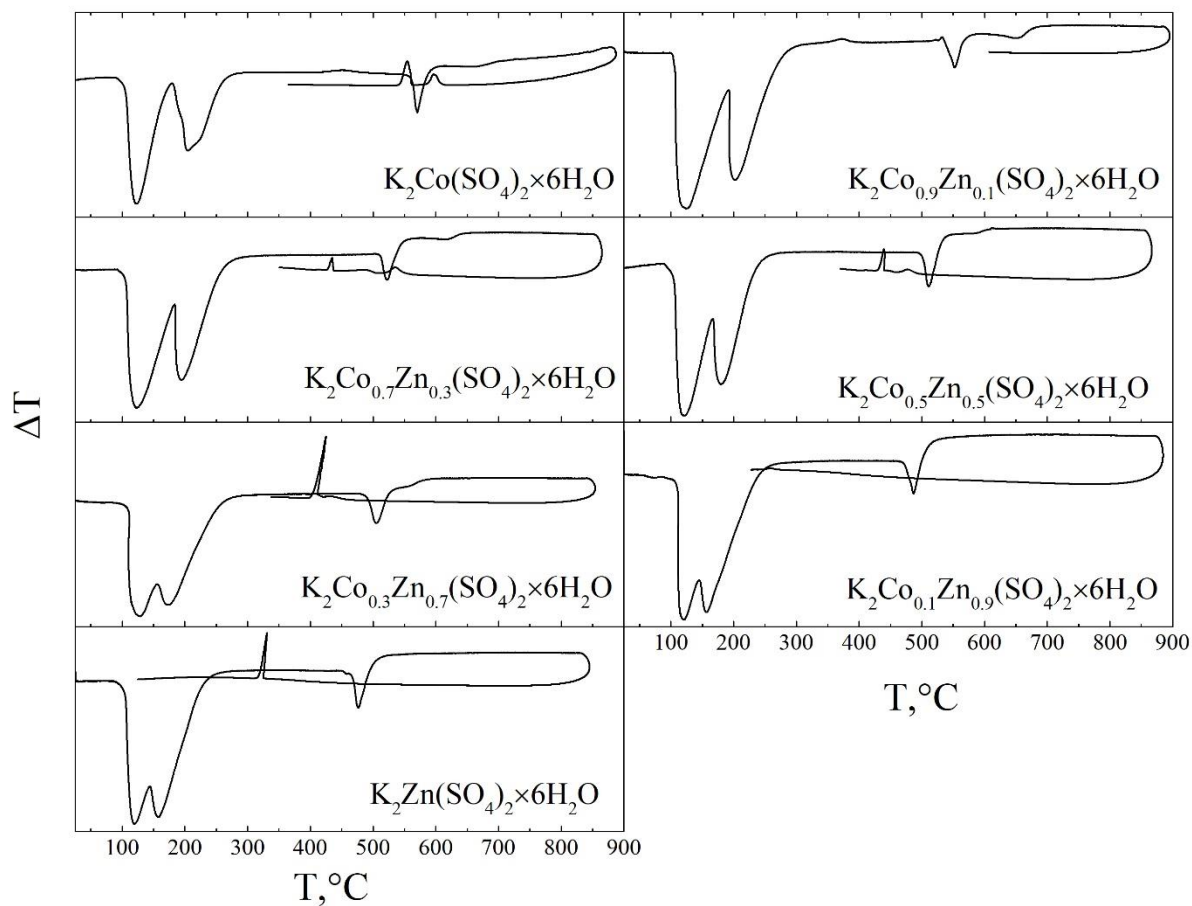


22. ábra. Az elemi cella paramétereinek kompozíciós függése $K_2Zn_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \times 6H_2O$ rendszerben

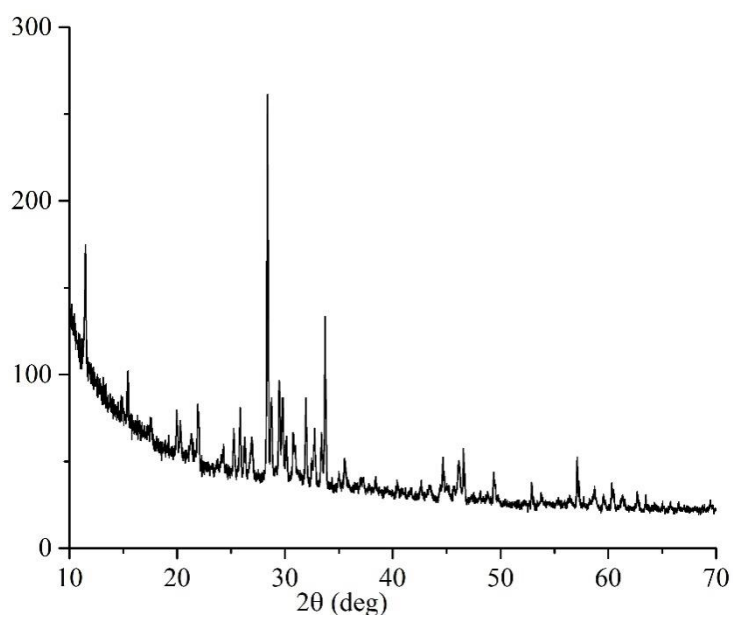
A $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ DTA görbénél megfigyelhető öt endoterm és egy exoterm effektus. A melegítés – hűtés ciklus során a vizsgált anyag látszólag teljesen fel volt olvasztva. Elemezve a tömegváltozásokat és a kapott diffraktogramokat az első effektus ($106^\circ C$) megfelel a hat víz molekula eltávolításának (dehidratáció). A $K_2Co(SO_4)_2$ bomlik $181^\circ C$ -on következő reakció szerint: $K_2Co(SO_4)_2 \rightarrow K_2Co_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$. Az endoterm effektus $560^\circ C$ megegyezik a K_2SO_4 polimorf átalakulásának: $\alpha\text{-}K_2SO_4 \rightarrow \beta\text{-}K_2SO_4$.

A $K_2Zn(SO_4)_2 \times 6H_2O$ DTA görbének viselkedése hasonló a $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ és $K_2Ni(SO_4)_2 \times 6H_2O$ -hez. Öt endoterm termikus hatást és egy exotermet tartalmaznak. $K_2Zn(SO_4)_2 \times 6H_2O$ dehidratálódik $105^\circ C$ és bomlik $147^\circ C$. A $K_2Co_xZn_{1-x}(SO_4)_2 \times 6H_2O$ összetett kristályok DTA görbéi ($840^\circ C$ -ig) ugyanazokat a hőhatásokat tartalmazzák, mint a kiindulási vegyületek.

Melegítés után ($840^\circ C$) az összes minta kétfázisú és következő összetételű: $K_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ tartalmaz $K_2Co_2(SO_4)_3 + \beta\text{-}K_2SO_4$, $K_2Zn(SO_4)_2 \times 6H_2O$ tartalmaz $K_2Zn_2(SO_4)_3 + \beta\text{-}K_2SO_4$, és az összetett kristályok tartalmazzák $K_2Co_{2x}Zn_{2-2x}(SO_4)_3 + \beta\text{-}K_2SO_4$ fázisokat.



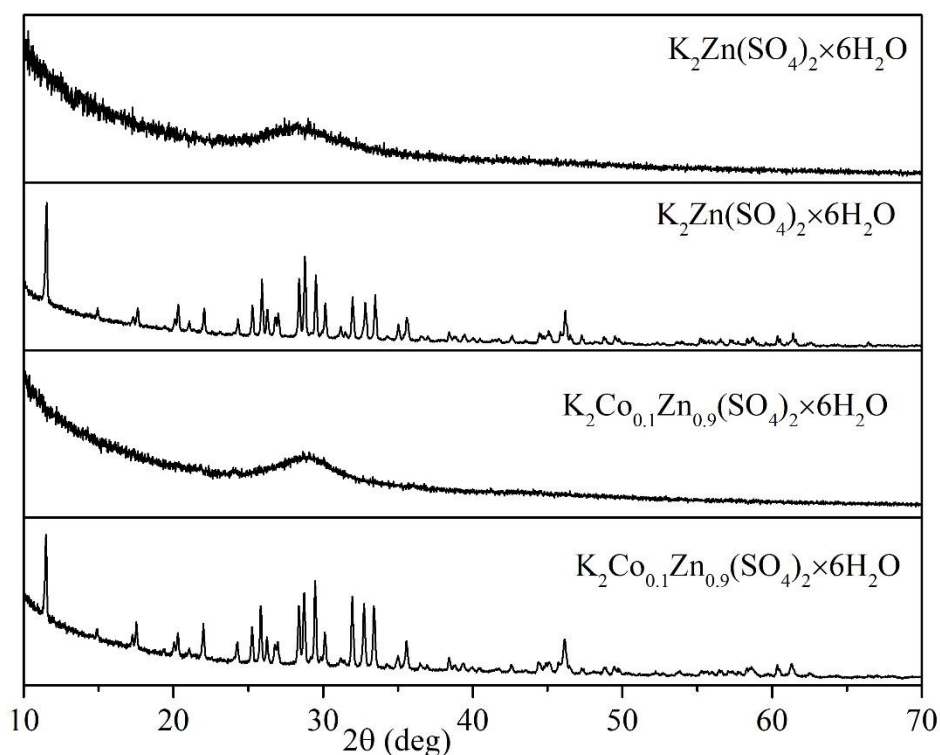
23. ábra. A növesztett $K_2Co_xZn_{1-x}(SO_4)_2 \times 6H_2O$ összetett kristályok DTA görbéje
Példaként a $K_2Co_{0.5}Zn_{0.5}(SO_4)_2 \times 6H_2O$ minta diffraktogramja van bemutatva (24. ábra).



24. ábra. A $K_2Co_{0.5}Zn_{0.5}(SO_4)_2 \times 6H_2O$ minta diffraktogramja DTA után

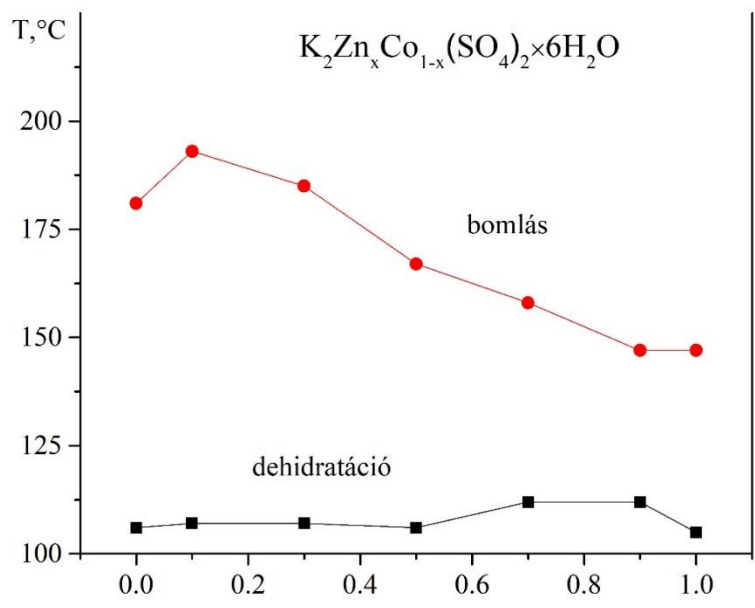
De a $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ – $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ rendszer különleges sajátossággal rendelkezik – üvegtérszűrés területtel. Gyors hűtéssel a $\text{K}_2\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ és $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ mintákat amorf állapotban sikerült előállítani. Ez bizonyítja a két minta diffraktogramja is, amely nem tartalmaz diffrakciós reflexeket, csak egy amorf hálót (24. ábra).

Lassú hűtéssel ezt a két mintát, amely megfelel a $\text{K}_2\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ és $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ számú mintáknak, kristályos állapotba is elő lehet állítani (25. ábra).



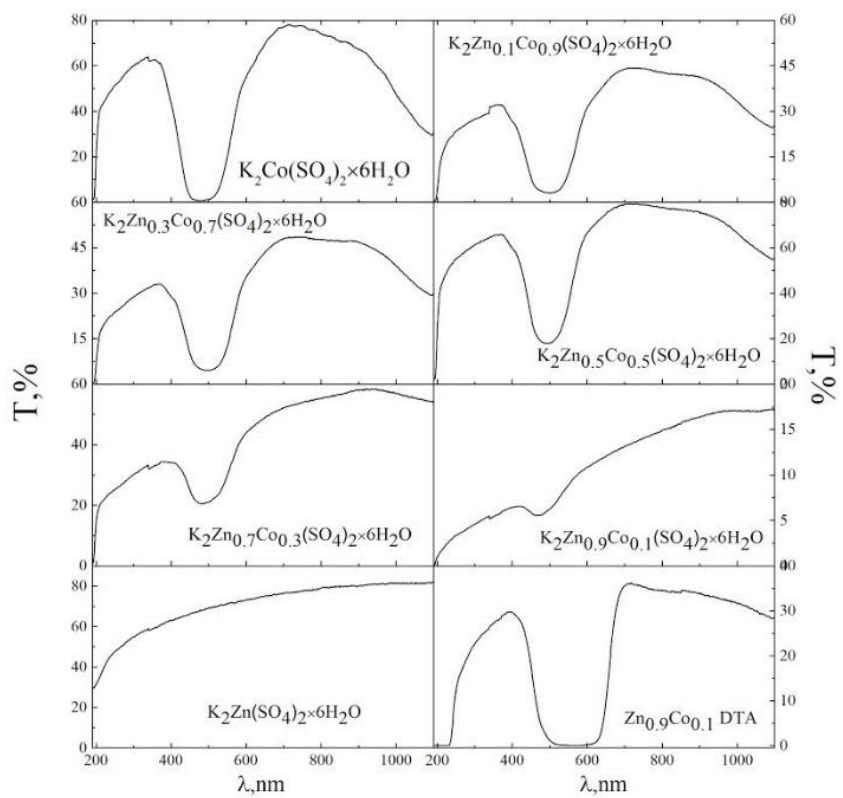
25. ábra. A $\text{K}_2\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ és $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ minták diffraktogramjai gyors és lassú hűtés után

A dehidratáció és a bomlás hőmérséklete (26. ábra) a $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ összetett kristályok esetében a Zn^+ tartalom növekedésével csökken egy maximumon keresztül, ami $\text{K}_2\text{Co}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ és $\text{K}_2\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ mintáknál észlelhető, és a bomlási folyamatnál $\text{K}_2\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ mintánál megtalálható.



26. ábra. Effektusok a DTA görbéken a $K_2Co_xZn_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ összetett kristályoknál

Ellentétben a $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, mely tartalmaz két fényáteresztési sávot (185-460 nm és 535-900nm), $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ kristályoknál a fényáteresztés majdnem lineárisan növekszik (27. ábra).



27. ábra. A $K_2Co_xZn_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ összetett kristályok spektrumai

A $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ amorf mintája nagyon törékeny volt, ezért nem sikerült lemezt készíteni a spektrometriás analízisre. De a $\text{K}_2\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ minta jól megmunkálható.

A $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ összetett kristályoknál a fényáteresztés a Zn^{2+} növelésével egy maximumon keresztül megy át. A maximális fényáteresztés a $\text{K}_2\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ tapasztalható (T=80%). A Zn^{2+} tartalom növelésével a Co^{2+} ionra jellemző áteresztési sávok szétmosódnak.

IV. ÖSSZEFOGLALÁS

Fizikai-kémiai kutatási módszerekkel tanulmányoztam az oldat koncentrációjának, pH-jának és a kiindulási anyagok molarányának a kristályok növekedési körülményeire gyakorolt hatását. Ezek alapján kidolgoztunk az optimálisához közeli kristálynövekedési körülményeket a $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ egykristályok előállítására: lassú elpárolgatási technika szobahőmérsékleten, koncentráció: $0,25 \text{ mol/dm}^3$ 5% CoSO_4 feleslegben, az oldat pH-ja egyenlő 1 vagy 4.

Elvégeztük a $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$ és $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ izovegyértékű behelyettesítést és növesztettünk két sorozat összetett kristályt: $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ és $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. A $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ minták növesztése és vizsgálata először volt elvégezve. Az előállított egykristályokat DTA, XRD és spektrofotometriás analízisekkel vizsgáltuk.

A $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ és $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ összetett kristályok hőmérsékleti viselkedését vizsgálunk a DTA, XRD és tömegmérés kombinációival. A vizsgált mintákban megállapítottuk a dehidratáció és bomlás koncentrációfüggését.

A $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ és $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ összetett kristályok optikai fényáteresztési spektrumait 190–1100 nm hullámhossz tartományban vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy az összes vizsgált kristálynak nagy az áteresztése a UVB tartományban és felhasználhatók optikai szűrőkként.

IV. РЕЗЮМЕ

Використовуючи фізико-хімічних методи дослідження вивчено вплив концентрації розчину, рН, молярного співвідношення вихідних речовин на умови росту кристалів. На основі отриманих даних розроблено близькі до оптимальних умови росту для отримання монокристалів $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$: техніка повільного випаровування при кімнатній температурі, концентрація 0,25 моль/дм³ з 5% надлишком $CoSO_4$, рН розчину рівне 1 або 4. Нами проведено ізовалентне заміщення $Co^{2+} \leftrightarrow Ni^{2+}$ і $Co^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+}$ та здійснено ріст двох серій монокристалів твердих розчинів $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ та $K_2Co_xZn_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Вирощування та дослідження зразків $K_2Co_xZn_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ здійснено вперше. Одержані монокристалічні зразки аналізували за допомогою ДТА, РФА та спектрофотометричного аналізів.

Температурну поведінку монокристалів твердих розчинів $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ та $K_2Co_xZn_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ досліджували за допомогою комбінації методів ДТА, РФА та вимірювання маси. Встановлено концентраційну залежність дегідратації та розкладу досліджуваних зразків.

Спектри оптичного пропускання монокристалів твердих розчинів $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ та $K_2Co_xZn_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ досліджували в діапазоні довжин хвиль 190–1100 нм. Було встановлено, що всі одержані кристали мали високий коефіцієнт пропускання в діапазоні UVB і можуть бути використані у ролі оптичних фільтрів.

IRODALOMJEGYZÉK

1. ААНЕЕУААА, I. A. –НИ.ИЕЕИА, I. E. –АЮЕИЕИ, A. I.– АА.ЕИ, E. A.– АИЕЮЕИА. Y. (2015): Трансформация структуры в ряду смешанных монокристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.
2. ABU EL-FADL A., NASHAAT A.M., 2017. Growth, structural, and spectral characterizations of potassium and ammonium zinc sulfate hydrate single crystals. *Appl. Phys. A.* 123, 339.
3. BABAJEWA A. W.–DANILUSCHKINA, E. I.– ANORG, Z. (1938): *Allg. Chem.* p. 226, 338.
4. BOKOR, J.: *Pallas Nagy Lexikona- 1893-1897.*
5. BOSI, –FERDINANDO, – BELARDI, – GIROLAMO, – BALLIRANO, –PAOLO, (2009): "Structural features in Tutton's salts $K_2[M^{2+}(H_2O)_6](SO_4)_2$, with $M^{2+} = Mg, Fe, Co, Ni, Cu,$ and Zn ". *American Mineralogist.*
6. CHATTERJEE, A. K. (2001): in *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology* p. 47.
7. CLEGG, W. (2003): in *Comprehensive Coordination Chemistry II.*
8. DOVGIE, YA. M.–MAN'KOVSKAYA, I. G. (1998): *Fiz. Tverd. Tela (St. Petersburg)* 40 (9), 1608, [*Phys. Solid State* 40, p.1460].
9. ERDEY, L. - Bevezetés a kémiai analízisbe I.
10. FÜLÖP. J, (1998): *Rövid kémiai értelmező és etimológiai szótár. Celldömök: Pauz Westermann Könyvkiadó Kft.*
11. GANESH, G.–RAMADOSS, A.–KANNAN, P. S. (2013): Subbiah Pandi Crystal growth, structural, thermal, and dielectric characterization of Tutton salt $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ crystals.
12. GENBO, S.–YOUPIING, H.–ZHENG DONG, L. J. (2000): *Cryst. Growth* p. 213, 99.
13. GEORGIEV1, M.–MARINOVA2, D.–STOILOVA, D. (2010): 2 INFRARED SPECTROSCOPIC STUDY OF TUTTON COMPOUNDS. I. VIBRATIONAL BEHAVIOR OF SO_4^{2-} IONS INCLUDED IN $Me_2'Me''(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($Me' = K, NH_4^+$; $Me'' = Mg, Co, Ni, Cu, Zn$).
14. GREENWOOD, –NORMAN, N.–EARNSHAW, –ALAN, (1997): *Chemistry of the Elements.*
15. GRUEHN, M.:(1979): Title Zur thermischen Dehydratisierung des $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ und zum Hochtemperaturverhalten von wasserfreiem $ZnSO_4$ Author(s) Spiess R. *Reference Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* 456, p. 222-240.
16. HATAKEYAMA, T.–ZHENHAI LIU, (1999): *Handbook of Thermal Analysis.*
17. HOFFMANN, K.–GOSLAR, J.–HILCZER, W.–AUGUSTYNIAK-JABŁOKOW, J. M. A. (2001): *Phys. Condens. Matter.*
18. HOLDEN, –ALAN, –MORRISON, –PHYLIS, (1982): *Crystal and Crystal Growing.*
19. HOUSECROFT, C. E.–SHARPE, A. G. (2008): *Inorganic Chemistry (3rd ed.).* Prentice Hall.

20. I. POLOVYNKO, S. RYKHLYUK, I. KARBOVNYK, V. KOMAN, M. PICCININI, M. CASTELLA GUIDI, (2009): A new method of growing $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($x=0; 0.4; 0.8; 1$) mixed crystals and their spectral investigation, – J. Cryst. Growth, 311, p. 4704-4707.
21. KOGAN, V. B.–FRIDMAN, V. M.–KAFAROV, V.V. (1961): Hand-book on Solubility (Akad. Nauk SSSR, Leningrad), Vol. 1, p. 358 [in Russian].
22. KOKKOROS, P. A.–RENTZEPERIS, P. J. (1958): Title The crystal structure of the anhydrous sulfates of copper and zinc Author(s) Reference Acta Crystallographica (1,1948-23,1967) 11, p. 361-364.
23. KWANG-SEI, J. L. (2014): Therm. Anal. Calorim.
24. LENGYEL. B, – SZARVAS P –PROSZT, J. - Általános és szervetlen kémia
25. MANOMENOVA V.L., RUDNEVA E.B., VOLOSHIN A.E., (2016): Crystals of the simple and complex nickel and cobalt sulfates as optical filters for the solar-blind technology, Russ. Chem. Rev., 85, p. 585–609.
26. MASALOV V, M., –VASILYEVA N. A., – MANOMENOVA V.L.– ZHOKHOV A.A.– RUDNEVA
27. E.B.—VOLOSHIN A. E, –EMELCHENKO G.A. (2017): Growth of mixed $K_2(Ni,Co)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ crystals under stationary conditions of supercooling and forced convection of the aqueous solution.
28. MELLOR, J. W. (1936): A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretic Chemistry (Longmans. Green and Co, London; New York; Toronto), Vol. 15, p. 454.
29. METTLER, T. (2015): UV/VIS spectrophotometry – Fundamentals and Applications. – ResearchGate, p. 53.
30. MISTURE, S. T– SNYDER, R. L. (2001): in Encyclopedia of Materials: Science and Technology.
31. MOXON, J. R. L. RENSHAW, A. R. I. J. TEBBUTT, J. PHYS. D, (1991): Appl. Phys. 24, p. 1187.
32. N. KHAYYAT, H.R. DIZAJI (2015): Growth of $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ crystal by Sankaranarayanan-Ramsamy (SR) method for UV light band-pass filter, Optik - International Journal for Light and Electron Optics (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.07.180>)
33. RAJESHKUMAR, S.– GEETHA, R. (2019): in Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles.
34. RAN LIM. (2012): Thermodynamic properties and phase transitions of Tutton salt $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ crystals.
35. RITZ, F. (2003): Környezetvédelmi mérések fotoakusztikus FTIR műszerrel.
36. RUDNEVA, E. B.–MAMOMENOVA, V. L.–MALAKHOVA, L.F.–VOLOSHIN, A. E.–SMIRNOVA, T. N. (2006): Crystallogr. Rep. 51 (2).

37. SCHMAHL, G.–RUDOLPH, D.–GUTTMANN, P.–SCHNEIDER, G.–THIEME, J.–NIEMANN, B. (1995): Rev. Sci. Instrum. 66, p. 1282.
38. SEEVAKAN, K.–BHARANIDHARAN, S. (2018): DIFFERENT TYPES OF CRYSTAL GROWTH METHODS.
39. SIDEL'NIKOV, A. A.–CHUPAKHIN, A. P.–LYAKHOV, N. Z.– BOLDYREV, V. V. (1981): Dokl. Akad. Nauk SSSR p. 258 (1), 158.
40. SOBOLEVA, L. V. (1995): Neorg. Mater. 31 (5), p. 614.
41. SOBOLEVA, L. V.–RUDNEVA, E. B.–SMOL'SKIĖ, I. L. (1998): Kri-stallografiya p. 43 (4), 756
Crystallogr. Rep. p. 43, 706
42. STADNICKA, K.–GLAZER, A. M.– KORALEWSKI, M. (1987): Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci 43, p. 319.
43. SUMITHRAJ PREMKUMAR, P.– SAHAYA SHAJAN, X. (2010): X-Ray and Thermal Studies on $Zn_xMg_{1-x}SO_4 \cdot 7H_2O$ Crystals E-Journal of Chemistry, 7 (S1), S121-S126.
44. VITALIJ, K.–PECHARSKY, P.–ZAVALIY, Y. (2005): FUNDAMENTALS OF POWDERDIFFRACTION AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF MATERIALS
45. YOUPIING, H.– GENBO, S.– XIANCHUM, Y.:(1996): Cryst. Growth 169, p. 193
46. YOUPIING, H.–JIANRONG, C.–GENBO, S.–XINXINZHUANG, –GUOHUI LEE,–RIHONGJIANG, J. (2001): Cryst. Growth 233.
47. ZAITSEVA, N.– CARMAN, L. (2001): Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. p.43.
48. ZHUANG X.X., SU G.B., HE Y.P., ZHENG G.Z., (2006): Growth and characterization of potassium cobalt sulfate hexahydrate for UV light filters, Cryst. Res. Technol. 41, p. 1031-1035.
49. ЛИДИН, Р. А.–АНДРЕЕВА, Л. Л.–МОЛОЧКО, В. А. (2006): Константы неорганических веществ: справочник / Под ред. ЛИДИНА, Р. А. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Дрофа, 98, p. 460, 620. — 685.
50. ЛИДИН, Р. А.–МОЛОЧКО, В. А.–АНДРЕЕВА, Л. Л. (2007): Реакции неорганических веществ: справочник / ПОДРЕД, Р. А.–ЛИДИНА, — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Дрофа, p. 120—121. — 637.
51. РЕМИ, Г. (1966): Курс неорганической химии. Т.2. — М.,
52. Справочник химика / Редкол.: НИКОЛЬСКИЙ Б.П. и др.. (1971): — 3-е изд., испр. — Л.: Химия, р. — Т. 2. — 1168.

Internetes források:

Internet 1: https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/dta.html?fbclid=IwAR2jTi8XerjKSlugLnDYVNB6uOkIwa1E_gYKNSh5JKsZePtbMJzC4h_Qn-U

Internet 2.: [https://www.researchgate.net/publication/274400086_XRay_Diffraction
Instrumentation and Applications](https://www.researchgate.net/publication/274400086_XRay_Diffraction_Instrumentation_and_Applications)

ÁBRÁK JEGYZÉKE

1. ábra. $\text{CoSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ rendszer	7
2. ábra. A $\text{NiSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ rendszer (КИРГИНЦЕВ et al., 1975)	8
3. ábra. A $\text{ZnSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ rendszer (КИРГИНЦЕВ et al., 1975)	9
4. ábra. A $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ rendszer (КИРГИНЦЕВ et al., 1975)	10
5. ábra. A $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elemi cellájának általános megjelenése $[\text{SO}_4]$, $[\text{K}_2\text{O}]$, $[\text{NiO}_6]$ poliéderekkel (a) és a z tengely mentén (b)	12
6. ábra. A DTA blokkdiagramja (a) és elméleti DTA görbe (b)	16
7. ábra. A $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ egykristályok ($C=0,5\text{mol/dm}^3$)	19
8. ábra. A $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ egykristály ($\text{pH}=4$, $C=0,5\text{mol/dm}^3$)	20
9. ábra. Különböző pH-jú oldatból növesztett $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ egykristályok pordiffraktogramjai	20
10. ábra. Különböző pH-jú oldatból növesztett $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ egykristályok spektrumai	21
11. ábra. A $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ egykristályok	21
12. ábra. Különböző CoSO_4 : K_2SO_4 arányokból növesztett $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ egykristályok spektrumai	22
13. ábra. A növesztett $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ összetett kristályok általános kinézete	23
14. ábra. A növesztett $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ összetett kristályok pordiffraktogramjai	23
15. ábra. Az elemi cella paraméterei kompozíciós függése $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rendszerben	24
16. ábra. A növesztett $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ összetett kristályok DTA görbéje	25
17. ábra. A $\text{K}_2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ minta diffraktogramja DTA után	25
18. ábra. Effektusok a DTA görbéken a $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ összetett kristályoknál	26
19. ábra. A $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ összetett kristályok spektrumai	27
20. ábra. A növesztett $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ összetett kristályok általános kinézete	28
21. ábra. A növesztett $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ összetett kristályok pordiffraktogramjai	28
22. ábra. Az elemi cella paraméterei kompozíciós függése $\text{K}_2\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rendszerben	29
23. ábra. A növesztett $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ összetett kristályok DTA görbéje	30
24. ábra. A $\text{K}_2\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ minta diffraktogramja DTA után	30
25. ábra. A $\text{K}_2\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ és $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ minták diffraktogramjai gyors és lassú hűtés után	31
26. ábra. Effektusok a DTA görbéken a $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ összetett kristályoknál	32
27. ábra. A $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ összetett kristályok spektrumai	32

TÁBLÁZATOK JEGYZÉKE

1. táblázat Néhány Tutton só rácsparaméterei.....	12
2. táblázat Kísérleti anyagok és főbb tulajdonságaik (BOSIET et al., 2009).....	15

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Filep Mihálynak, aki segítséget nyújtott, mind a szakirodalom feldolgozása során, mind pedig a gyakorlati rész kivitelezésében, hasznos tanácsokkal és ötletekkel látott el.

Köszönetet mondok a tanszék minden munkatársának, aki tanácsával hozzájárult a szakdolgozatom elkészítésében.

**Завідувачу кафедри
Когут Ержебет Імріївна
доктор філософії, доцент
здобувача вищої освіти
Кирпа Брігітта Ігорівна
студентка IV-го курсу, хімія
(ШБ студента, спеціальність, курс)**

ЗАЯВА

З правилами чинного Положення «Про академічну доброчесність в Закарпатському угорському інституті імені Ф. Ракоці П» від «30» серпня 2019 року, згідно з яким виявлення плагіату є підставою для відмови в допуску роботи до захисту і застосування заходів дисциплінарної та академічної відповідальності, ознайомлений(а).

Про використання Системи виявлення текстових збігів/ідентичності/ схожості в роботах здобувачів вищої освіти повідомлений(а) та надаю свою згоду на обробку та збереження моєї роботи в Базі даних Інституту. Також надаю ЗУІ право на передачу моєї роботи для обробки та збереження в Системі виявлення текстових збігів/ідентичності/схожості та використання роботи для виявлення плагіату в інших роботах, які завантажувалися/завантажуються для перевірки Системою виявлення текстових збігів/ідентичності/схожості та користувачами, які мають доступ до цієї Системи, виключно в обмежених цілях для виявлення плагіату в текстах робіт.

Робота для перевірки Інституту надається в друкованому та електронному варіанті. Електронна версія моєї роботи збігається (ідентична) з друкованою.

Дата

Підпис

Dr. Kohut Erzsébet
tanszékvezetőnek
Kirpa Brigitta
IV. évfolyamos, kémia szakos hallgató

NYILATKOZAT

A II. Rákoczi Ferenc Kárpátaljai Magyar Főiskola 2019. augusztus 30-án kelt tudományetikai szabályzatának pontjaival, amelyek szerint plágium felfedezése esetén a diplomamunka nincs védelemhez engedve, megismerkedtem.

Tájékoztatást kaptam a plágiumszűrő rendszer használatáról, hozzájárulok a munkám ellenőrzéséhez és tárolásához az intézményi adatbázisban. Felhatalmazom az intézményt, hogy a munkámat ellenőrzés után felhasználhassák a plágiumszűrő program működésénél a további munkák ellenőrzésének folyamatában.

A munkát ellenőrzés céljából elektronikusan és nyomtatott formában is benyújtottam az intézménynek.

Munkám elektronikus változata azonos a nyomtatott példánnyal.

Dátum

Aláírás