

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS MISTOS (NH₄)₂Ni_xCu_(1-x)(SO₄)₂·6H₂O

Fabiane Leocádia da Silva¹
Carlos Joel Franco²

Resumo

Cristais da família cristalográfica do sal de Tutton A₂B(XO₄)₂·6H₂O, A=K, NH₄, Rb, Cs, Tl, B=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, V, Cr, X=S e Se têm sido investigados por diversas técnicas experimentais com o objetivo de compreender suas propriedades físicas e potenciais aplicações tecnológicas. Investigações sobre o comportamento estrutural têm sido realizadas por difração de raios-x a fim de compreender suas propriedades estruturais, principalmente a distorção Jahn-Teller presentes nos cristais com cromo e cobre. A estrutura dos cristais desta série à temperatura ambiente é monoclinica, grupo espacial P2₁/a com duas moléculas por célula unitária. Bons monocristais da série (NH₄)₂Ni_xCu_(1-x)(SO₄)₂·6H₂O com 0 < x < 1 foram obtidos em todo o intervalo de composição. Os resultados do crescimento dos cristais, das medidas de difração de raios-x, microscopia óptica e microscopia de força atômica foram obtidos para estes cristais. Dados de difração de raios-x revelam que a estrutura das amostras com x em torno de 0,5 apresenta-se com forte distorção quando comparada com aquelas de baixos ou altos valores de x.

Palavras-chave: Cristais mistos; Difração de raios-x; Microscopia óptica; Microscopia de força atômica.

GROWTH AND CHARACTERIZATION OF MIXED CRYSTALS (NH₄)₂Ni_xCu_(1-x)(SO₄)₂·6H₂O

Abstract

Crystals of the family of crystallographic Tutton salt A₂B(XO₄)₂·6H₂O, A=K, NH₄, Rb, Cs, Tl, B=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, V, Cr, X=S e Se has been investigated by various experimental techniques in order to understand their physical properties and potential technological applications. Investigations on the structural stability have been performed by x-ray diffraction in order to understand their structural properties, mainly the Jahn-Teller distortion present in the crystals with chromium and copper. The crystal structure of this series at room temperature is monoclinic, space group P2₁/a with two molecules per unit cell. Results of crystal growth series (NH₄)₂Ni_xCu_(1-x)(SO₄)₂·6H₂O with 0 < x < 1 and results of measurements of X ray diffraction, optical microscopy and Atomic force microscopy were obtained. Crystals of this family were obtained over the entire range of composition, though for higher concentrations of copper exhibit milky appearance. Data X ray diffraction revealed that the structure of the samples with x around 0.5 is presented with strong distortion when compared with those of low or high values of x.

Keywords: Mixed crystals; X Ray diffraction; Optical microscopy; Atomic force microscopy.

1 INTRODUÇÃO

As técnicas de preparação de cristais são consideradas como a ciência e a tecnologia do controle de transição de fase, com o objetivo de obter um monocristal. O crescimento e caracterização de cristais mistos da família do sal de Tutton com fórmula química geral (NH₄)₂Ni_xCu_(1-x)(SO₄)₂·6H₂O com x variando de 0,0 a 1,0 (com variação de 0,1), são produzidos em diferentes tamanhos, dependendo do tipo particular de aplicações. Com o desenvolvimento da ciência e da tecnologia

a partir do século XVIII, descobriu-se que a quase totalidade dos materiais existentes no planeta terra podem ser obtidos em laboratório sob a forma de cristais em condições de produção controladas, rigorosamente, o que não ocorre durante a formação de cristais naturais onde a presença de impurezas, abundantes na vizinhança, não permite isto. É possível obter cristais sintéticos, com o objetivo de melhor compreendermos suas propriedades e utilizá-los em aplicações tecnológicas [1,2].

¹ Rede Temática em Engenharia dos Materiais, Departamento de Física, Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil.
E-mail: fabianels.uabmat@cead.ufop.br; fabileocadia@yahoo.com.br

² Departamento de Física, Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil.

A preparação de um material na forma de monocristal é mais difícil do que na forma policristalina como, por exemplo, cerâmicas, e esses esforços só se justificam se o cristal apresentar vantagens relevantes para as suas aplicações tecnológicas que estão, principalmente, relacionadas com a sua anisotropia, a uniformidade na composição e na ausência dos contornos de grãos, inevitavelmente presentes nas formas policristalinas dos compostos, que alteram muitas de suas propriedades físicas, como a sua absorção ótica e espalhamento, aprisionamento de elétrons de condução, etc. [3]. A importância dos monocristais vai desde científica: o estudo dos processos de crescimento e estudo dos monocristais e suas propriedades físicas até tecnológicas: cristais de materiais como silício e arseneto de gálio utilizados na confecção de circuitos integrados eletrônicos e óticos, Memórias Óticas, Lasers de Estado Sólido, Supercondutores, Gemas, etc.

Os cristais da família do sal de Tutton tem fórmula química geral $\text{A}_2\text{M}(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ A = K, Ce, NH_4 , Rb, Tl, M = Co, Ni, Zn, Mn, Mg, Fe, Cu, V, Cd, Cr, X = S, Se, constituem uma série isomórfica de compostos que pertencem ao sistema monoclinico e tem parâmetros de células elementares de aproximadamente $a \approx 0,9$ nm, $b \approx 1,2$ nm, $c \approx 0,6$ nm e $\beta \approx 106^\circ$. Íons e átomos idênticos ocupam posições simétricas idênticas [4,5]. Os cristais pertencem ao grupo espacial $\text{P2}_1/\text{a}$ (C_{2h})⁵ com duas unidades de fórmula ($Z = 2$) na célula elementar e tem um conjunto de posições especiais [6]:

$$4\text{C}_i(2) \left\{ (a)000(b) \frac{1}{2}00 (c)00 \frac{1}{2} \frac{1}{2}0 \frac{1}{2} \right\}; \quad (1)$$

$$\text{C}_1(4) \left\{ (e)xyz \right\}$$

Nota-se na Equação 1 que, a posição especial $\text{C}_i(2)$ pode ser ocupada apenas uma vez. Os átomos de Zn, Co e Ni estão exatamente em posições $\text{C}_i(2) \{000$ e $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\}$, isto é a simetria local do grupo $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ é C_i . Todos os outros átomos e íons K^+ , SO_4^{2-} e NH_4^+ ocupam posições especiais $\text{C}_1(4)$. A Figura 1 mostra a representação estrutural de cristais do sal de Tutton [7].

O melhor método para a preparação de um monocristal está relacionado com as propriedades químicas e físicas do composto utilizado como matéria-prima na preparação, bem como, as características que se deseja preservar nos monocristais. Então, se o objetivo é obter cristais com faces naturais e elevada perfeição estrutural, o melhor método será o de solução, pois, devido ao crescimento lento e à ausência de grandes gradientes térmicos os monocristais desenvolvem faces naturais e normalmente possui uma menor densidade de defeitos estruturais. Um dos parâmetros mais importantes para crescer cristais através do método de crescimento por solução é a solubilidade do soluto em um solvente apropriado.

A solubilidade é a concentração de saturação sob as condições dadas de temperatura, pressão, etc. A curva de supersolubilidade relaciona concentração da substância e temperatura, sendo importante para a obtenção de

informações sobre a possibilidade da ocorrência de nucleação espontânea e, conseqüentemente, do surgimento dos cristais. Esta curva de supersolubilidade pode ser alcançada por três formas diferentes: por resfriamento da solução ao longo de uma linha imaginária paralela ao eixo de temperatura a uma dada concentração constante, sem perda de solvente; por evaporação do solvente à temperatura constante ou por um processo de evaporação e resfriamento simultâneos, que pode correr ao longo de uma linha imaginária oblíqua em direção à Curva de Supersaturação. O caminho mais adequado depende da forma da curva real de solubilidade de um composto e das condições experimentais existentes no laboratório. O crescimento de cristais na região estável ou insaturada (abaixo da Curva de solubilidade) é impossível, pois o potencial químico da solução é menor que o potencial químico da fase sólida (cristalina).

Na curva de solubilidade, solução e cristal podem coexistir sem crescimento ou dissolução do cristal, isto é, estão em equilíbrio termodinâmico. Quando a concentração é aumentada a partir da curva de saturação na direção da curva de supersaturação não ocorre nucleação espontânea de cristais porque nestas condições, a solução supersaturada pode ser relativamente estável para determinados intervalos de tempo, o que significa que a barreira de energia imposta para a formação do núcleo cristalino não pode ser transposta por meio de pequenas variações na concentração da substância. Mesmo assim pode ocorrer crescimento de cristais por meio de uma semente (nucleação não espontânea) [3].

As técnicas pelo método de solução podem ser simples como, a precipitação de uma solução aquosa para formação de monocristais. Essa técnica apresenta como principais vantagens: proporcionar alta velocidade de crescimento, a dispensa de controladores de temperatura (uma vez que, o processo se dá à temperatura constante), baixo volume de solução utilizada em relação ao volume de amostras de monocristais obtidos e utilização de equipamentos simples e com um custo relativamente baixo. Quanto às desvantagens temos a dificuldade de controle do processo de crescimento (transporte de calor e massa por convecção natural) o que, inevitavelmente, provoca o aparecimento de inclusões, de

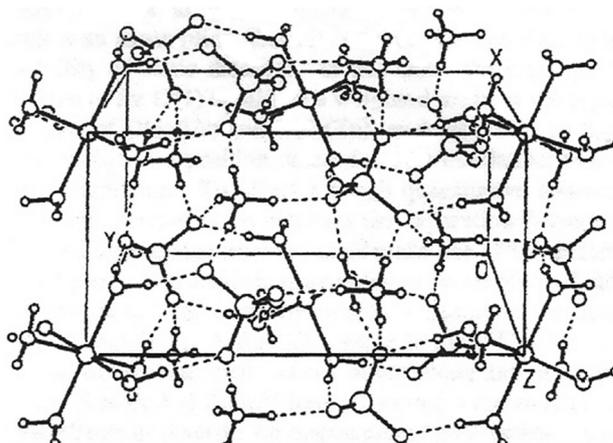


Figura 1. Representação estrutural de cristais do sal de Tutton.

solvente, na fase cristalina, ou ainda, a contaminação por impurezas diluídas na solução. Portanto, este trabalho estuda o potencial crescimento desses monocristais mistos de Ni e Cu utilizando o método de evaporação isotérmica da solução em água, com o objetivo de compreender suas propriedades físicas e potenciais aplicações tecnológicas.

2 METODOLOGIA

As soluções para crescimento dos cristais mistos de $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram preparadas a partir da razão estequiométrica dada pela fórmula composicional $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Prepararam-se onze soluções para crescimento de x variando de 0 até 1,0 e no preparo de cada uma delas, foram utilizado aproximadamente 5g de sulfato de amônia $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e, em seguida, adicionou-se água deionizada. As soluções foram agitadas em um agitador magnético até que fossem completamente diluídas, em seguida, foram filtradas e colocadas em béqueres cobertos com filme de plástico com orifício de 7mm^2 de área, de modo a controlar a taxa de evaporação. As soluções foram colocadas em uma estufa, a uma temperatura de aproximadamente 35°C . A Tabela I mostra as massas dos sais $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ utilizadas na preparação das soluções de crescimento de cristais mistos.

Monocristais dos compostos mistos $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Cu}_{(x-1)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram obtidos pelo método de evaporação isotérmica para todas as soluções mistas após um período de 4 a 9 dias.

Como os monocristais obtidos neste trabalho foram crescidos utilizando-se unicamente o método de solução o que se tem, basicamente, é um controle do processo de precipitação de uma solução supersaturada aberta ou parcialmente aberta mergulhada em banho térmico mantido a temperatura constante. A supersaturação é provocada pela evaporação do solvente ou pela queda lenta da temperatura do banho. Já o efeito de rotação, intermediada pelo agitador é responsável, principalmente, pela homogeneização da solução e criação de camadas de convecção forçadas, o que é determinante para o crescimento do monocristal. Neste trabalho foi substituído o banho térmico por uma estufa seca

com bom controle de temperatura de modo que a solução possa ser mantida à temperatura constante, com uma flutuação da ordem de 1°C .

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em nossos experimentos de crescimento conseguimos crescer bons cristais destes sais com dimensões de até $(0,02 \times 0,015 \times 0,01)\text{m}^3$. Estes cristais foram crescidos por solução pelo método de evaporação isotérmica, estudando o processo de crescimento desses cristais e compreendendo os efeitos de modificação, composição e seus reflexos na estrutura e propriedades dos cristais. A Figura 2 mostra as onze amostras dos monocristais desta família que foram obtidos em todo o intervalo de composição.

Nota-se que, durante o processo de crescimento dos cristais, para aquelas soluções de maior teor de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em sua composição, foi observado a formação de muitos cristais, o que é indicativo de uma alta taxa de nucleação. Por outro lado quando aumenta o teor de $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ observa-se, pouca formação de cristais na solução, sendo indicativo de uma baixa taxa de nucleação.

3.1 Análise Estrutural por Difratomia de Raios-X

Na Figura 3 podem ser vistos os picos de difração referentes aos principais planos $\{hkl\}$ das espécies puras $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e das espécies mistas de $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Cu}_{(x-1)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtidas em laboratório. A mudança de intensidade dos picos evidencia a variação composicional em termos de $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Estes resultados sugerem a formação de estruturas diferentes quando se varia a concentração dos metais Ni e Cu. Nota-se que o maior pico da amostra de $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se refere ao plano de difração $(-2\ 2\ 1)$, e o maior pico da amostra de $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se refere ao plano de difração $(2\ 0\ -1)$.

Com os dados encontrados nas análises de raios-x, através do *software powder cell* foi possível obter o arranjo dos átomos de $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ puro é mostrado na Figura 4. Este arranjo está de acordo com a representação

Tabela I. Massas dos sais $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Varição de Cu (1-x)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (g)	$x\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	$(1-x)\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (g)
1,0	5	0,0000	9,4479
0,9	5	0,9944	8,5301
0,8	5	1,9891	7,5583
0,7	5	2,9836	6,6134
0,6	5	3,9782	5,6686
0,5	5	4,9728	4,7241
0,4	5	5,9673	3,7793
0,3	5	6,9619	2,8345
0,2	5	7,9564	1,8897
0,1	5	8,9511	0,9448
0,0	5	9,9455	0,0000

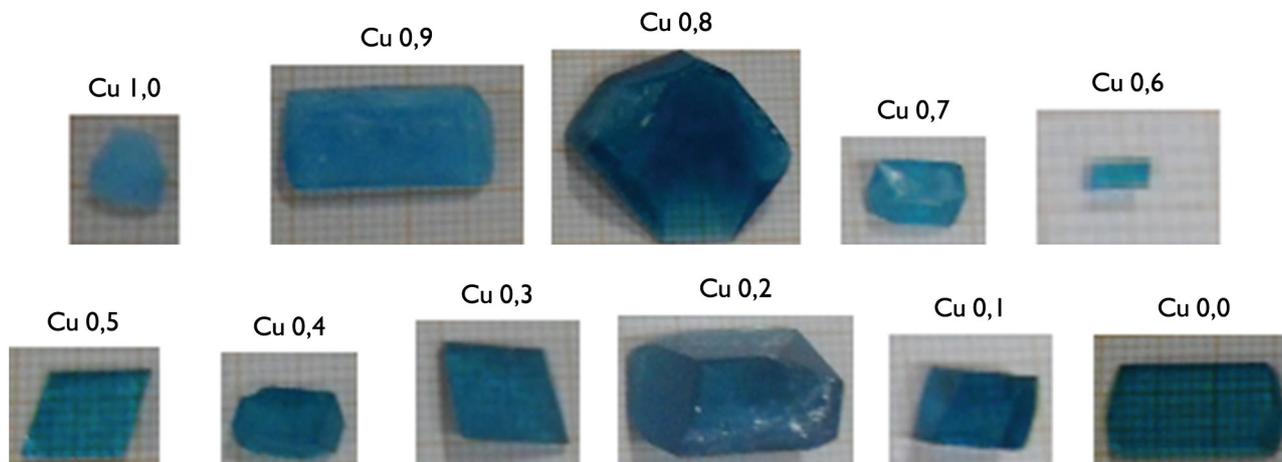


Figura 2. Amostras dos cristais mistos de $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtidas no crescimento.

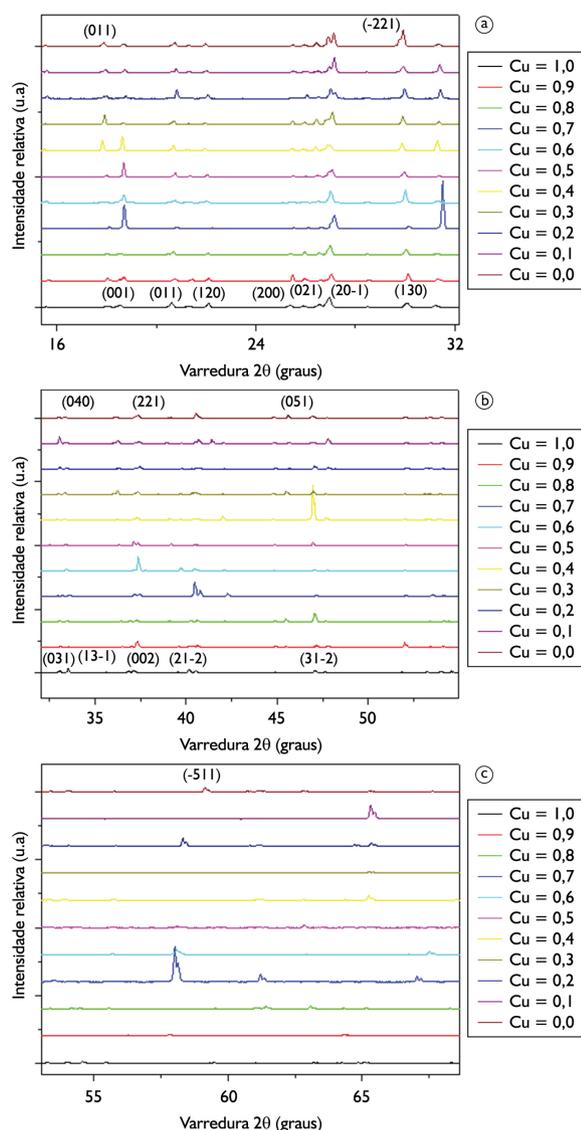


Figura 3. Difratoogramas de raios-x para as amostras monocristalinas de composição $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, onde: (a) compreende o intervalo de varredura de 16 a 32 graus, (b) o intervalo de 32 a 50 graus e (c) o intervalo de 55 a 65 graus.

estrutural de cristais do sal de Tutton e de acordo com a literatura [8,9].

3.2 Análise da Superfície por Microscopia de Força Atômica (AFM)

As medidas de Microscopia de Força atômica foram feitas em três amostras dos cristais mistos $\text{Cu} = 1,0$; $\text{Cu} = 0,6$ e $\text{Cu} = 0,0$. As Figuras 5, 6 e 7 mostram os modelos de crescimento dos cristais representados por imagens bidimensionais e tridimensionais de AFM da superfície das três amostras, mostrando detalhes da morfologia da superfície de crescimento. Percebe-se que, a superfície não é perfeitamente lisa e aparecem saliências e depressões, indicando um perfil crescimento não plano. O modelo de crescimento desses cristais é denominado pela literatura como modelo *Layer-by-Layer* (trem de camadas) [3]. Nota-se também que, é possível perceber nas imagens as inclusões e/ou defeitos dos cristais mistos.

Analisando a Figura 8 de AFM pode-se concluir que a altura das camadas dos cristais é de aproximadamente 1nm que corresponde ao valor do parâmetro de rede a perpendicular a estas faces. A largura dos platôs não é homogênea, mas está dentro do previsto pelos modelos de teoria de crescimento que é da ordem de $0,1\mu\text{m}$ [3].

3.3 Análise da Superfície por Microscopia Óptica

Foram feitas imagens microscópicas dos cristais mistos da serie $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para analisar sua forma de crescimento, inclusões, incrustações e possíveis defeitos superficiais. Não se efetuou nenhum tratamento da superfície dos cristais. Nota-se que, as micrografias a, b, c, d, e, f, g, h, i, j e k, Figura 9, revelam as estruturas monoclinicas desses cristais.

Já a Figura 10 revela o processo de formação de camadas em um cristal que é o modelo já mencionado *layer-by-layer* (trem de camadas) constatado na análise de Microscopia de Força Atômica.

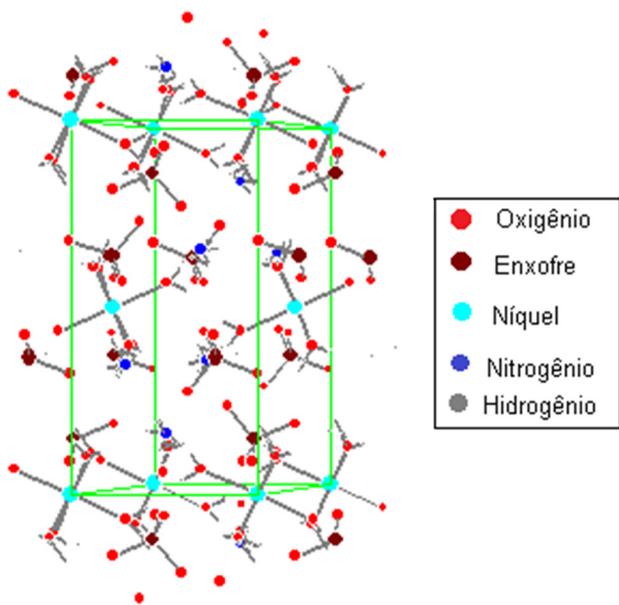


Figura 4. Arranjo dos átomos obtido através dos dados experimentais de raios-x do $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ puro.

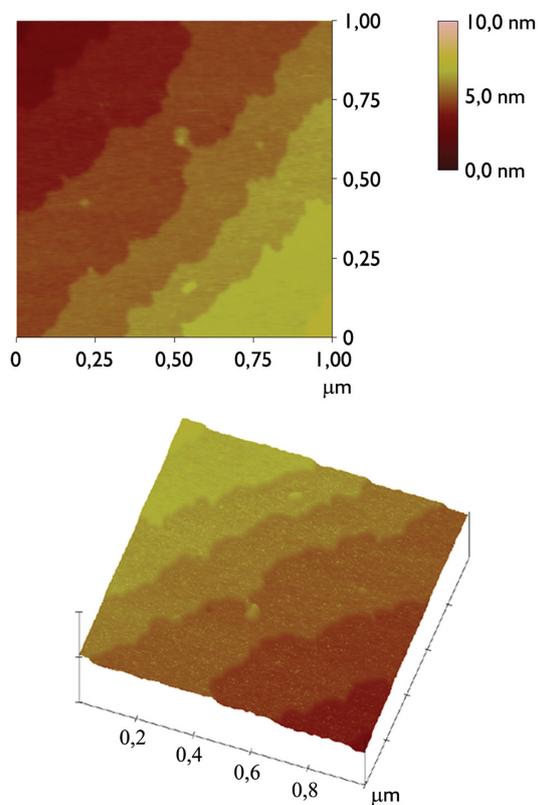


Figura 6. Análise morfológica bidimensional e tridimensional por AFM da amostra de $\text{Cu} = 0,6$.

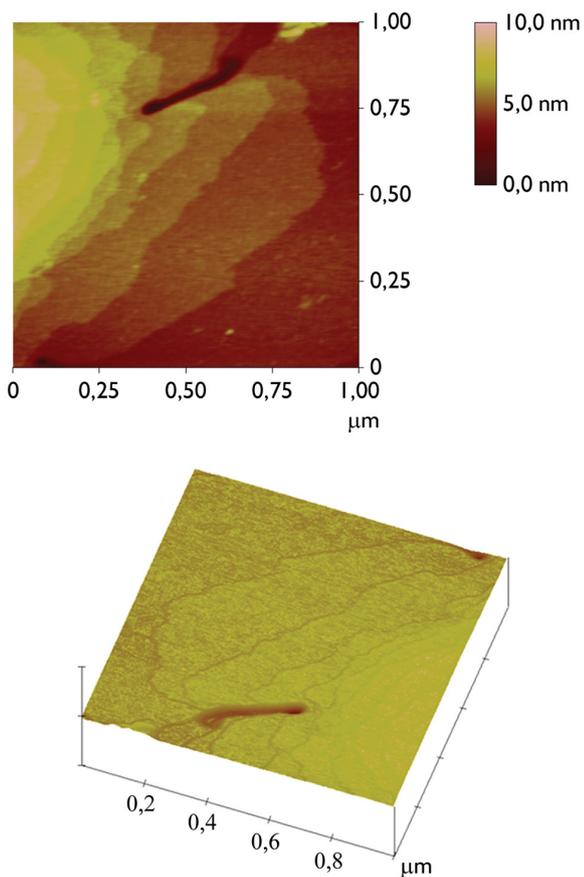


Figura 5. Análise morfológica bidimensional e tridimensional por AFM, da amostra de $\text{Cu} = 1,0$.

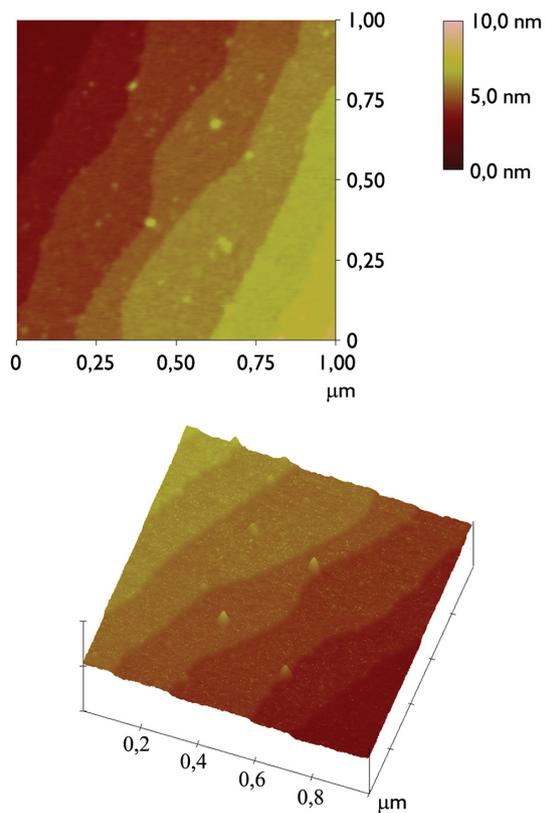


Figura 7. Análise morfológica bidimensional e tridimensional por AFM da amostra $\text{Cu} = 0,0$.

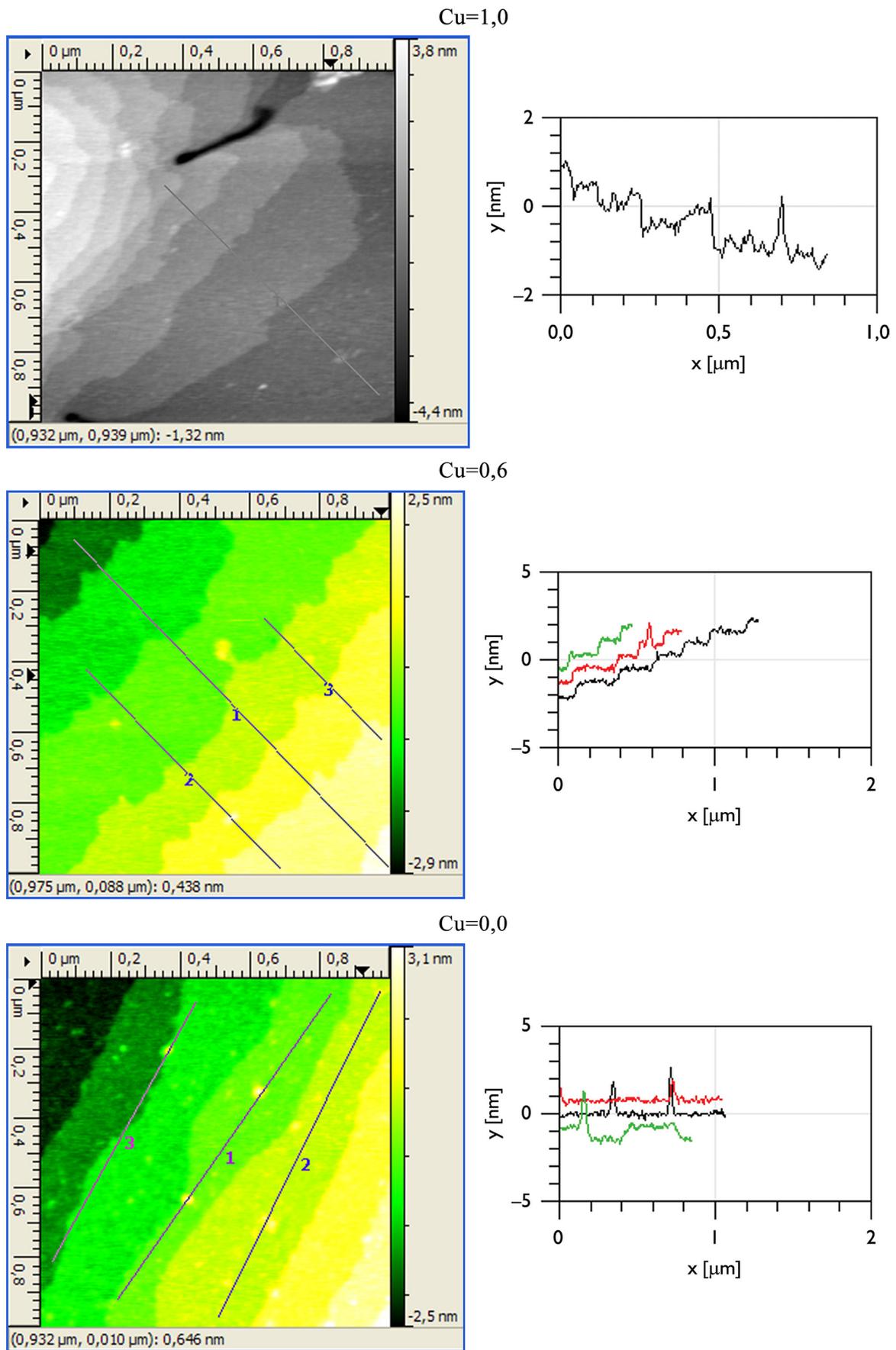


Figura 8. Análises das alturas das camadas dos cristais Cu=1,0; Cu= 0,6 e Cu= 0,0 através de AFM.

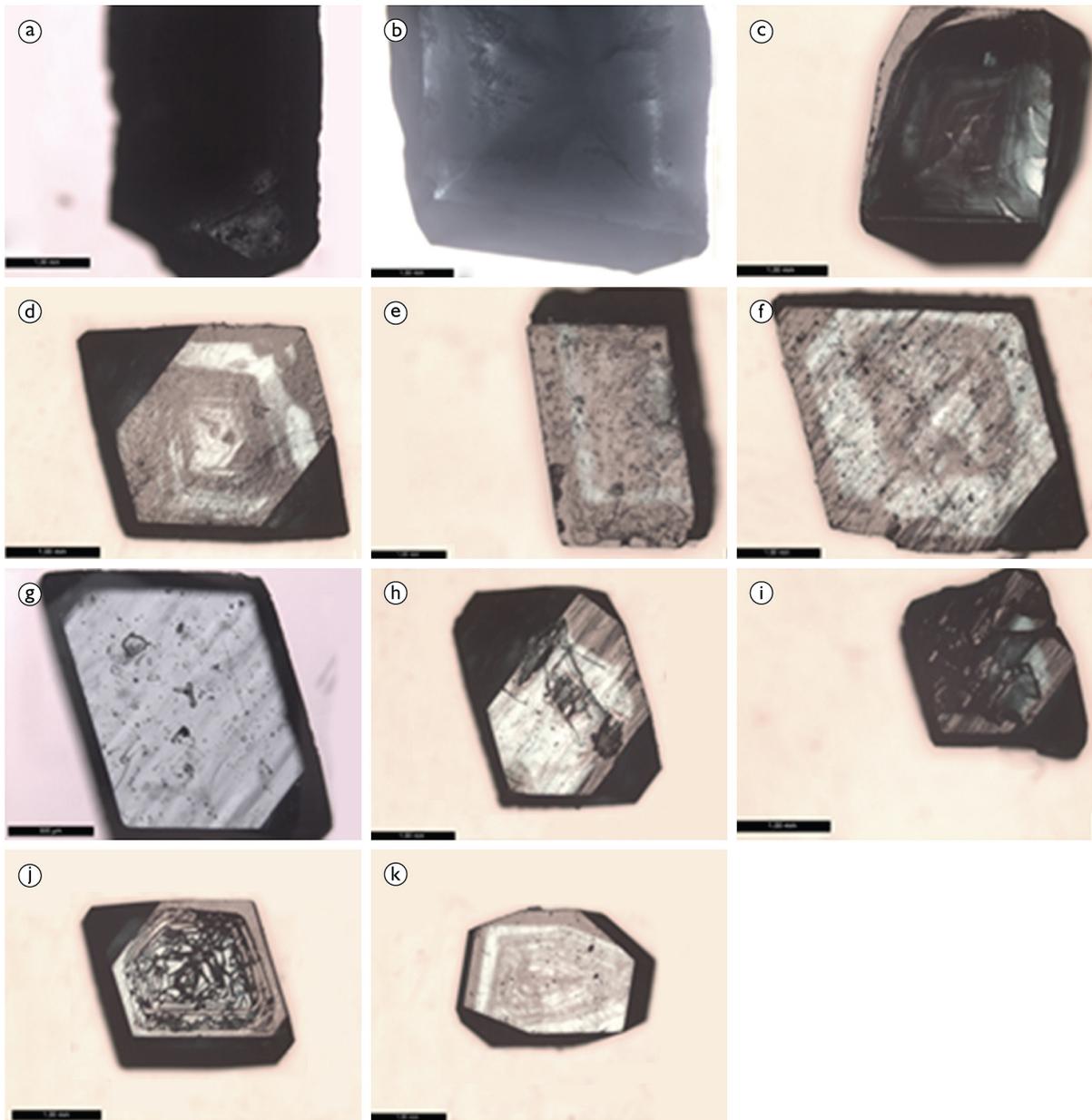


Figura 9. (a) Cu=1,0; (b) Cu= 0,9; (c) Cu= 0,8; (d) Cu=0,7; (e) Cu= 0,6; (f) Cu= 0,5; (g) Cu= 0,4; (h) Cu= 0,3; (i) Cu= 0,2; (j) Cu=0,1; (k) Cu= 0,0. Aumento de 25x.

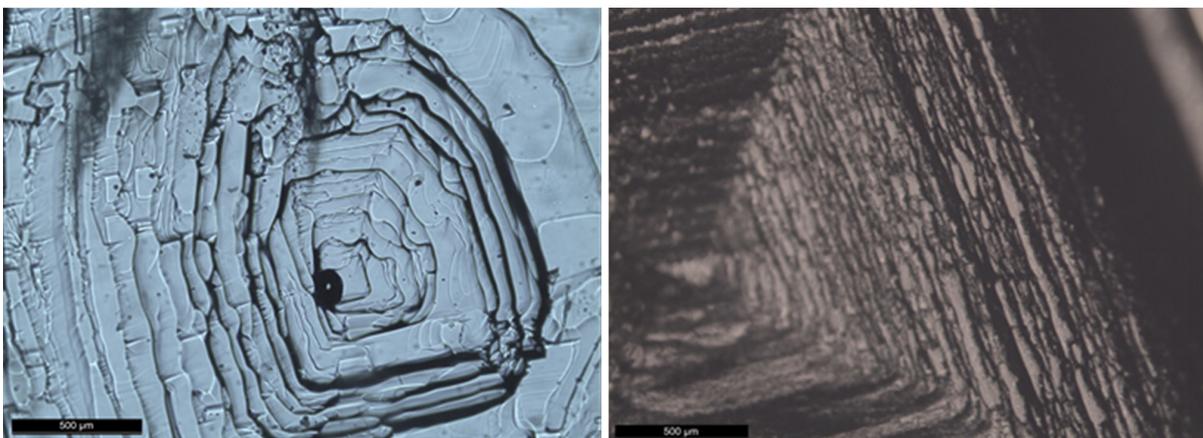


Figura 10. Superfície do cristal de Cu= 0,0.

Observou-se que, as medidas de Microscopia de Força Atômica e Óptica revelaram o modo como os cristais mistos $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crescem obedecendo ao modelo de *Frank Van Der Merwe layer-by-layer* (trem de camadas).

4 CONCLUSÕES

Bons monocristais da família $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Cu}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram obtidos em todo o intervalo de composição com dimensões de até $(0,02 \times 0,015 \times 0,01)\text{m}^3$, embora para concentrações maiores de cobre os cristais apresentaram aparência leitosa. Dados de difração de raios-x (método de pó) permitiram obter informações sobre o comportamento estrutural desses materiais e revelaram que a estrutura das amostras com x em torno de 0,5 apresenta-se com forte distorção quando comparada com aquelas de baixos ou altos valores de x. Além disso, foi possível obter a representação estrutural de cristais do sal de Tutton com os dados de raios-x assim como na literatura, demonstrando que esses

cristais tem o mesmo potencial tecnológico de outros da mesma família.

As imagens de AFM, juntamente com aquelas obtidas a partir de microscopia óptica, mostram a morfologia de crescimento e a forma como se processa este crescimento. Pode-se observar o crescimento tipo camada por camada (*layer by layer*). Nota-se também, nas imagens de microscopia óptica e AFM a presença de defeitos como inclusões e deslocamentos. Como vantagens do processo de crescimento dos cristais da família do sal de Tutton citados neste trabalho temos baixo custo além da simplicidade e menor tempo de crescimento dos cristais.

Agradecimentos

À Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) pelo incentivo e suporte à pesquisa e ao Laboratório de Crescimento de Cristais da UFOP coordenado pelo Professor Carlos Joel.

REFERÊNCIAS

- Chen Z, Fei S, Strauss HL. Switching the Jahn–teller distortion in crystalline ammonium hexaaquacopper sulfate (Tutton salt) with infrared radiation. *Journal of the American Chemical Society*. 1998;120(34):8789-8796. <http://dx.doi.org/10.1021/ja980782k>.
- Dobe C, Carver G, Bürgi HB, Tregenna-Piggott PL, McIntyre GJ, Augustyniak-Jablokow MA, et al. Low-temperature single-crystal Raman and neutron-diffraction study of the hydrogenous ammonium copper(II) Tutton salt and the deuterated analogue in the metastable state. *Inorganic Chemistry*. 2003;42(25):8524-8533. <http://dx.doi.org/10.1021/ic0343511>. PMID:14658909.
- Andreeta JP. *Cristalização: teoria e prática*. São Carlos: IFSC-USP; 2000.
- Brown GM, Chidambaram R. The structure of copper ammonium sulfate hexahydrate from neutron diffraction data. *Acta Crystallographica. Section B, Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1969;25(4):676-687. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567740869002810>.
- Kirfel A, Klapper H, Schäfer W, Schwabenländer F. The crystal structure of Tutton's salt type $\text{K}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$. A combined X-ray and neutron study. *Kristallogr.* 1998;213(9):456-464. <http://dx.doi.org/10.1524/zkri.1998.213.9.456>.
- Bokiy GB. *Crystal chemistry*. 3rd ed. Moscow: Nauka, 1971. 400 p.
- Cotton FA, Daniels LM, Falvello LR, Murillo CA, Schultz AJ. Solid solutions of Jahn-Teller compound in an undistorted host. 4. Neutron and X-ray single crystal structures of two Cr/ZnTutton Salt solid solutions and the observation of disorder by low-temperature neutron diffraction. *Inorganic Chemistry*. 1994;33(24):5396-5403.
- Marinova D, Georgiev M, Stoilova D. Vibration behavior of matrix-isolated ions in Tutton compounds. II. Infrared spectroscopic study of NH_4^+ and SO_4^{2-} ions included in copper sulfates and selenates. *Journal of Molecular Structure*. 2009;938(1-3):179-184. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.09.023>.
- Georgiev M, Marinova D, Stoilova D. Vibration behavior of matrix-isolated ions in Tutton compounds. III. Infrared spectroscopic study of NH_4^+ and SO_4^{2-} ions included in copper sulfates and selenates. *Vibrational Spectroscopy*. 2010;53(2):233-238. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2010.03.014>.

Recebido em: 2 Jan. 2015

Aceito em: 17 Set. 2015