

СУЛЬФАТЫ $\text{Rb}_2(\text{SO}_4)$, $\text{Cs}_2(\text{SO}_4)$ И $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$: ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Шаблинский А.П.¹, Демина С.В.^{1,2}, Кржижановская М.Г.²,
Бирюков Я.П.¹, Бубнова Р.С.¹, Филатов С.К.²

¹ Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, Россия, shablinskii.andrey@mail.ru

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия, filatov.stanislaw@gmail.com

В настоящей работе приводятся результаты исследований сульфатов $\beta\text{-Rb}_2\text{SO}_4$, $\alpha\text{-Rb}_2\text{SO}_4$, $\beta\text{-Cs}_2\text{SO}_4$, $\alpha\text{-Cs}_2\text{SO}_4$, $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$. Рассмотрены их кристаллические структуры с позиции фундаментальных строительных единиц. Методом порошковой терморентгенографии выполнено исследование полиморфных превращений и термического расширения $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$, $\alpha\text{-Rb}_2\text{SO}_4$, $\beta\text{-Cs}_2\text{SO}_4$, $\alpha\text{-Cs}_2\text{SO}_4$, и $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$. Проведен комплексный термический анализ (ДСК+ТГ).

$\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ относится к с.т. лангбейнита $P2_13$, $a = 10.553(3) \text{ \AA}$ [Boujelben et al., 2007]. Основой кристаллической структуры $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ является каркас $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$, из связанных по вершинам структурных единиц $\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$, состоящий из октаэдра CaO_6 соединенного с тетраэдрами SO_4 по вершинам. Подобные структурные единицы (модули) $M(\text{TO}_4)_6$ были выделены впервые в [Воронков и др., 1975] для описания октаэдрических-тетраэдрических каркасов. Результаты исследования $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ не выявили полиморфных переходов в температурном интервале 25–900 °С. Коэффициенты термического расширения: $\alpha_a = 10.4(2)$ при 25 °С до $\alpha_a = 14.2(2)$ при 900 °С. По результатам ДСК и ТГ плавление происходит при температуре 1049 °С.

$\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ и $\beta\text{-Cs}_2\text{SO}_4$ кристаллизуются в пр. гр. $Pmcn$ ($a = 5.9834(1)$, $b = 10.4492(2)$, $c = 7.8292(2) \text{ \AA}$ для $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$). Основой кристаллической структуры $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ [Weber et al., 1989] является каркас $\text{Rb}_2(\text{SO}_4)$, состоящий из фундаментальных строительных единиц $\text{Rb}(\text{SO}_4)_6$, связанных по вершинам. Изучено термическое расширение обеих моди-

фикаций в интервале температур –170—1000 °С. $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ испытывает отрицательное термическое расширение от –170 до –130 °С ($\alpha_a = -10.3(3)$, $\alpha_b = -8.6(2)$, $\alpha_c = -9.7(2)$ при –170 °С). При температуре 675 °С низкотемпературная модификация $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ переходит в высокотемпературную $\alpha\text{-Rb}_2(\text{SO}_4$, который кристаллизуется в пр. гр. $P6_3/mmc$ ($a = 6.129(2)$, $c = 8.460(5) \text{ \AA}$). Коэффициенты термического расширения $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ составляют $\alpha_a = 36.9(6)$, $\alpha_b = 21.23(7)$, $\alpha_c = 144.4(8)$ при 650 °С. Коэффициенты термического расширения $\alpha\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ составляют $\alpha_a = 32.4(1)$, $\alpha_c = 92.1(9)$ при 675 °С. Кристаллическую структуру $\alpha\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ также составляет каркас $\text{Rb}_2(\text{SO}_4)$, связанный по ребрам, а структура фундаментальных строительных единиц $\text{Rb}(\text{SO}_4)_6$ претерпевает изменения из-за разупорядочения атомов кислорода.

Работа выполнена за счет гранта Российского Научного Фонда № (№23-77-10066) и с использованием оборудования СПбГУ РЦ РДМИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. Кристаллохимия смешанных каркасов. Принципы их формирования // Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 556–566.
2. Boujelben M., Toumi M., Mhiri T. Langbeinite-type $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ // Acta Cryst. 2007. E63. P. 157.
3. Weber H.J., Schulz M., Schmitz S. Determination and structural application of anisotropic bond polarisabilities in complex crystals // J. of Phys.: Cond. Mat. 1989. V. 1. P. 8543–8557.