

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СУЛЬФАТЕ
 $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

© 2019 г. Н. В. Дмитриева¹, Р. С. Бубнова^{1, 2}, С. К. Филатов¹,
А. П. Шаблинский^{1, 2}, М. Г. Кржижановская²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Россия 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

²Санкт-Петербургский государственный университет,
Россия 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

*e-mail: rimma_bubnova@mail.ru

Поступила в редакцию 16.11.2018 г.

После доработки 24.12.2018 г.

Принята к публикации 06.06.2019 г.

Изучено термическое поведение $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ в интервале температур $-180...220^\circ\text{C}$ в форвакууме. При температуре 180°C соединение разлагается на смесь фаз: Na_2SO_4 (Cm), Na_2SO_4 (P6₃/mmc), Na_2SO_4 (Fddd), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Максимальное термическое расширение наблюдается вблизи оси α_{33} . С ростом температуры степень анизотропии термического расширения резко понижается.

Ключевые слова: сульфаты, терморентгенография, термическое расширение, фазовые превращения

DOI: 10.1134/S0132665119050044

ВВЕДЕНИЕ

Соединение $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ впервые было обнаружено в 1926 г. [1]. Позднее была определена его кристаллическая структура [2]: моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$, параметры $a = 8.648(1)$, $b = 9.648(1)$, $c = 9.143(1)$ Å, $\beta = 108.77(1)^\circ$, $V = 722.3(1)$ Å³. Более поздние исследования термических фазовых превращений с применением монокристалльного рентгеноструктурного анализа показали противоречивые результаты [3, 4]. В [3] $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ переход из моноклинной ($P2_1/c$) сингонии в триклинную происходит при температуре ниже -95°C . В [4] в интервале $-173...227^\circ\text{C}$ полиморфный переход не наблюдаются. В [5] описан природный минерал с аналогичной структурой – ивсит. Согласно [2–5] в $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ атом H образует симметричную водородную связь с двумя ближайшими атомами O в тетраэдрах SO_4 . В подобных соединениях могут проявляться сегнетоэлектрические свойства, так как водородная связь искажает тетраэдр, образуя диполь, в данном случае SO_3OH [6].

Структура состоит из двух независимых тетраэдров SO_4 и полиэдров NaO_6 и NaO_7 . Полиэдры образуют бесконечные зигзагообразные цепочки, связываясь через вершины и ребра по три и по шесть в направлении [101]. Полиэдры образуют трехмерный каркас, объединяясь между собой через поделенные вершины [5].

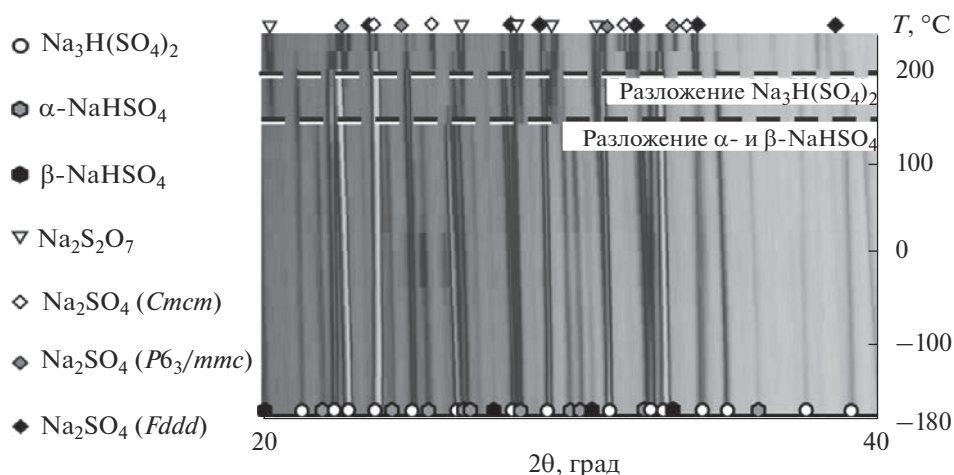


Рис. 1. 2D-терморентгенограмма $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (форвакуум, $T = -180 \dots 220^\circ\text{C}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ был получен методом выпаривания из водного раствора серной кислоты H_2SO_4 (98%) (0.5 мл) и сульфата натрия Na_2SO_4 (4.06 г), воду добавляли до полного растворения Na_2SO_4 (35°C). Раствор выдерживали при 100°C в течение суток. В результате получили образец, содержащий 85% $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и примеси NaHSO_4 и $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Образец исследовали методом терморентгенографии на дифрактометре Rigaku Ultima IV ($\text{CuK}_{\alpha 1+2}$, 40 kV, 40 mA, геометрия на отражение, позиционно-чувствительный счетчик D-Tech Ultra). Препарат готовили на медной подложке осаждением из гептановой суспензии. Исследовали в области температур $-180 \dots 220^\circ\text{C}$, форвакуум, $2\theta = 10\text{--}70^\circ$, средняя скорость нагревания $0.6^\circ\text{C}/\text{мин}$, шаг по температуре при нагревании 20°C .

Главные значения тензора термического расширения определяли с использованием программного обеспечения Rietveld To Tensor [7]. Методом Ритвельда при каждой температуре исследования уточняли: фазовый состав и параметры элементарной ячейки. Получение зависимости параметров и объема элементарной ячейки аппроксимировали полиномами первой и второй степени.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Форвакуум воздействует на соединения, содержащие структурную воду и гидроксильные группы, как повышение температуры, в результате процессы дегидратации могут происходить при более низкой температуре [8–10]. При комнатной температуре в форвакууме примесь $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ полностью переходит в α - и β - NaHSO_4 . Количество фазы ивсита в образце не изменилось по данным Ритвельда (85%).

При нагревании выше температуры 140°C обе полиморфные фазы NaHSO_4 переходят в $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, в результате чего образуется гомогенный образец, который в свою очередь при температуре выше 180°C разлагается на смесь фаз: Na_2SO_4 (*Cmcm*), Na_2SO_4 (*P6₃/mmc*), Na_2SO_4 (*Fddd*), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

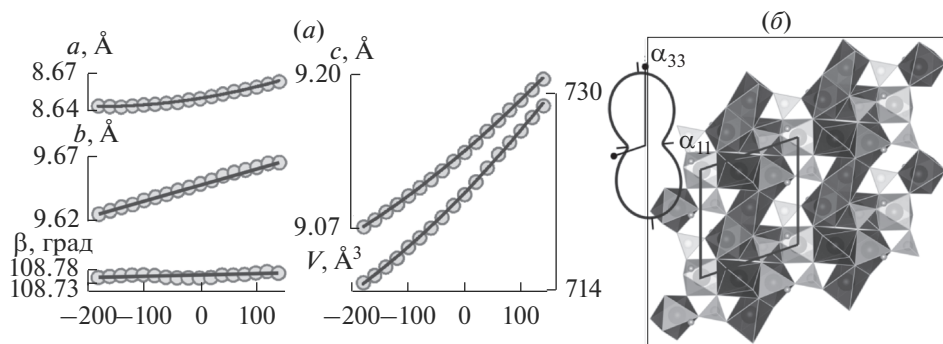


Рис. 2. Зависимость параметров ячейки от температуры в интервале $-180...140^{\circ}\text{C}$ (а), к трактовке анизотропии термического расширения $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$: кристаллическая структура и фигура коэффициентов термического расширения в плоскости ac моноклинности (б).

Зависимости параметров ячейки $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ от температуры представлены в табл. 1 и на рис. 2а. С использованием полиномов аппроксимации определяли главные значения тензора термического расширения, коэффициенты термического расширения вдоль кристаллографических осей и ориентировку тензора (табл. 1).

Наибольшее изменение наблюдается у параметра c (рис. 2а, б). Расширение максимально по оси тензора α_{33} близкой к c ($\mu_{3c} = 8.7^{\circ}$). Вдоль этого направления расположены гофрированные зигзагообразные цепочки полиэдров натрия. По-видимому с увеличением температуры цепочки распрямляются, что и объясняет максимальную величину термического расширения вдоль α_{33} (рис. 2б).

Таблица 1. Результаты исследования термического расширения $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ в интервале $-180...140^{\circ}\text{C}$ по данным терморентгенографии

Аппроксимация параметров элементарной ячейки										
a	$a = 8.650(1) + 0.00007(0) \cdot T + 0.0000001 \cdot T^2$									
b	$b = 9.649(3) + 0.00013(0) \cdot T$									
c	$c = 9.135(2) + 0.0004(0) \cdot T + 0.0000003 \cdot T^2$									
β	$\beta = 108.76(2) + 0.0004(1) \cdot T$									
V	$V = 721.894(4) + 0.0473(2) \cdot T + 0.0000344(0) \cdot T^2$									
Коэффициенты тензора термического расширения α ($\times 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$) и его ориентировка μ ($^{\circ}$)										
$T, ^{\circ}\text{C}$	α_{11}	α_{22}	α_{33}	μ_{1a}	μ_{3c}	α_a	α_b	α_c	α_{β}	α_V
-180	-0.9	13.7	34.1	10.1	8.7	0.21(4)	13.74(1)	33.25(6)	0	46.93(8)
140	13.7	13.7	52.6	10.0	8.8	14.92(3)	13.68(1)	51.73(5)	0	80.06(8)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что расширение максимально вблизи оси *c*. Вероятно, это связано с частичным распрямлением гофрированных цепочек из полиэдров натрия. Установлено, что в форвакууме $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ разлагается выше 180°C с образованием смеси фаз: Na_2SO_4 (*Cmcm*), Na_2SO_4 (*P6₃/mmc*), Na_2SO_4 (*Fddd*), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Исследования проведены в рамках гранта РФФИ 18-29-12106 с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Faust O., Esselman P. Das System Schwefelsäure–Natriumsulfat–Wasser // Zeitschrift (Anorganische Chemie. 1926. № 157. P. 290–298.
2. Catti M., Ferraris G., Ivaldi G. A very short and asymmetrical hydrogen bond in the structure of $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ and S–OH vs O–H ... O correlation // Acta Crystallographica. 1979. V. B35. P. 525–529.
3. Fukami T., Chen R.H. Structural phase transition and crystal structure of $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ in the low temperature phase // Ferroelectrics. 1998. № 211 P. 67–77.
4. Swain D., Row T. Analysis of Phase Transition Pathways in $\text{X}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ($\text{X} = \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{K}, \text{Na}$): Variable Temperature Single–Crystal X-ray Diffraction Studies // Inorganic Chemistry. 2007. V. 46. № 11. P. 4411–4421.
5. Филатов С.К., Карпов Г.А., Шаблинский А.П., Кривовичев С.В., Вергасова Л.П., Антонов А.В. Ивсит $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ – новый минерал вулканических эксгаляций из fumarol Трещинного Толбачинского извержения им. 50-летия ИВиС ДВО РАН // Доклады академии наук. 2016. Т. 468. № 6. С. 690–694.
6. Nakamura E., Kazuyuki I., Satoshi U., Kohji A., Hirihisa Y. Dielectric properties of lossy KH_2SO_4 crystals // Japanese J. Applied physics. 1981. V. 20. P. 59–62.
7. Bubnova R.S., Firsova V.A., Volkov S.N., Filatov S.K. RietveldToTensor: Program for Processing Powder X-Ray Diffraction. Data under Variable Conditions // Glass Physics and Chemistry. 2018. V. 44. P. 33–40.
8. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука, 2008. 760 с.
9. Filatov S.K., Paufler P., Vergasova L.P., Levin A.A., Janson O.M., Meyer D.K. Jubileum Fedorov session 2003, St. Petersburg Mining Institute. 79–80 (2003); Proc. Rus. Min. Soc. (2004).
10. Sennova N.A., Bubnova R.S., Filatov S.K., Paufler P., Meyer D.C., Levin A.A., Polyakova I.G. Room, low, and high temperature dehydration and phase transitions of kernite in vacuum and in air // Crystal Research and Technology. 2005. V. 10. № 6. P. 563–572.