

---

---

## ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ $\text{KNaSO}_4$ В ТЕРМОРЕНТГЕНОВСКОЙ УСТАНОВКЕ И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТА СИНТЕЗА В ПРОЦЕССЕ ЕГО ОХЛАЖДЕНИЯ

© 2021 г. О. Ю. Шорец<sup>1, 2</sup>, С. К. Филатов<sup>2</sup>, В. А. Фирсова<sup>1</sup>, Р. С. Бубнова<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. А.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

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

\*e-mail: rimma\_bubnova@mail.ru

Поступила в редакцию 31.08.2020 г.

После доработки 03.12.2020 г.

Принята к публикации 04.12.2020 г.

Впервые описан метод синтеза сульфатов натрия и калия в терморентгеновской установке с последующим охлаждением с целью изучения его термического поведения. Для этого была использована смесь сульфатов натрия и калия в соотношении 1 : 1.

**Ключевые слова:** сульфаты,  $\text{KNaSO}_4$ , термическое расширение, терморентгенография

**DOI:** 10.31857/S013266512102013X

### ВВЕДЕНИЕ

На диаграмме системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$  [1] отсутствует соединение  $\text{KNaSO}_4$ . Позже это соединение было обнаружено и расшифрована его кристаллическая структура в тригональной сингонии (пр. гр.  $P3m1$ ,  $a = 5.607$ ,  $c = 7.178 \text{ \AA}$ ,  $V = 195.45 \text{ \AA}^3$ ) [2]. В 2019 г. был открыт минерал беломаринаит [3] с той же химической формулой и структурой. В структуре синтетического и природного сульфата  $\text{KNaSO}_4$  имеются две неэквивалентные позиции атомов К, две позиции атомов Na [2, 3]. Катионы К(1) и К(2) координированы 12 и 10 атомами кислорода, Na(1) координирован шестью атомами кислорода с образованием октаэдра с характерными связями для Na–O, Na(2) координирован 10 атомами кислорода с экстремально удлиненными связями (в среднем  $2.8 \text{ \AA}$ ). Крайние члены системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  имеют несколько полиморфов: сульфат натрия кристаллизуется в низкотемпературном (НТ) полиморфе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (пр. гр.  $Fddd$ ,  $a = 5.859$ ,  $b = 12.307$ ,  $c = 9.815 \text{ \AA}$ ,  $V = 707.97 \text{ \AA}^3$ ) [4], промежуточном, пр. гр.  $Cmcm$  [5] и высокотемпературном (ВТ)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , пр. гр.  $P6_3/mmc$  [5]; у сульфата калия стабильны ромбическая НТ-фаза (пр. гр.  $Pm\bar{c}n$ ,  $a = 5.927$ ,  $b = 10.318$ ,  $c = 7.882 \text{ \AA}$ ,  $V = 482.02 \text{ \AA}^3$ ) [6] и гексагональная ВТ- $\text{K}_2\text{SO}_4$ , пр. гр.  $P6_3/mmc$  [7]. Все описываемые в системе структуры полиморфов типичны для сульфатов – островные с изолированными тетраэдрами  $\text{SO}_4$ .

В системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$  [1] выше  $239^\circ\text{C}$  для  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $583^\circ\text{C}$  для  $\text{K}_2\text{SO}_4$  формируется ряд непрерывных гексагональных твердых растворов на основе изоструктурных ВТ-модификаций  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Заметим, что катионные изоморфные замещения Na–К нередко бывают ограниченными, особенно с понижением температуры, что обусловлено существенным различием в размерах Na и К: согласно системе ионных радиусов Шеннона [8]  $R(\text{K})^{10|1} = 1.59 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Na})^{6|1} = 1.02 \text{ \AA}$  для координационного числа 10 и 6.

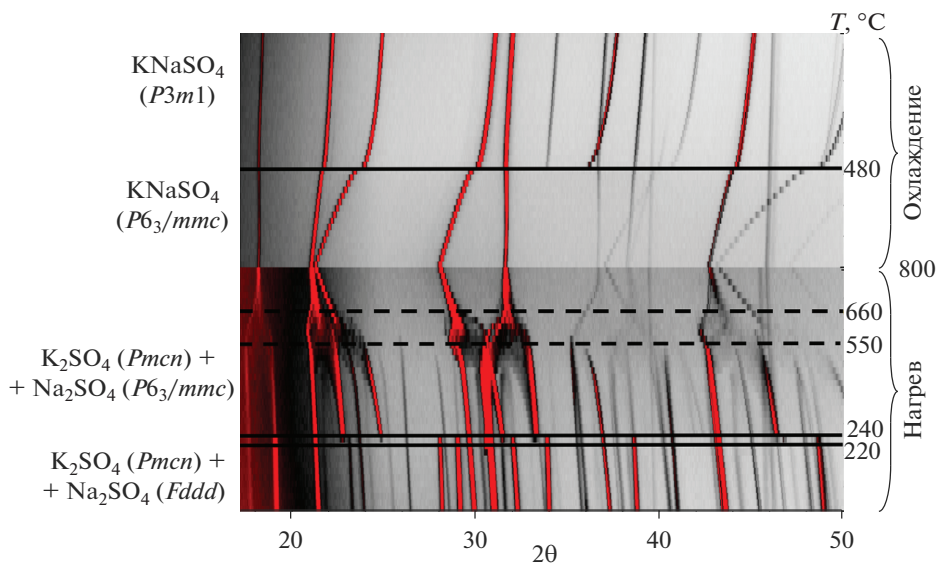


Рис. 1. Термические фазовые превращения в шихте  $1\text{Na}_2\text{SO}_4 : 1\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Для получения сульфата  $\text{KNaSO}_4$  была предпринята попытка его стандартного твердофазного синтеза в интервале температур  $500\text{--}800^\circ\text{C}$  с выдержкой от 5 до 20 ч. Результатами синтеза не всегда являлась гомогенная фаза и трудно было выявить, когда начинается формирование  $\text{KNaSO}_4$  и завершается гомогенизация этой фазы. Поэтому вместо традиционного твердофазного синтеза было решено приготовить шихту и рентгенографировать ее в терморентгеновской установке при нагревании до  $800^\circ\text{C}$ , изучая процесс образования требуемой фазы вплоть до ее гомогенизации, с последующим охлаждением с целью изучения термического поведения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

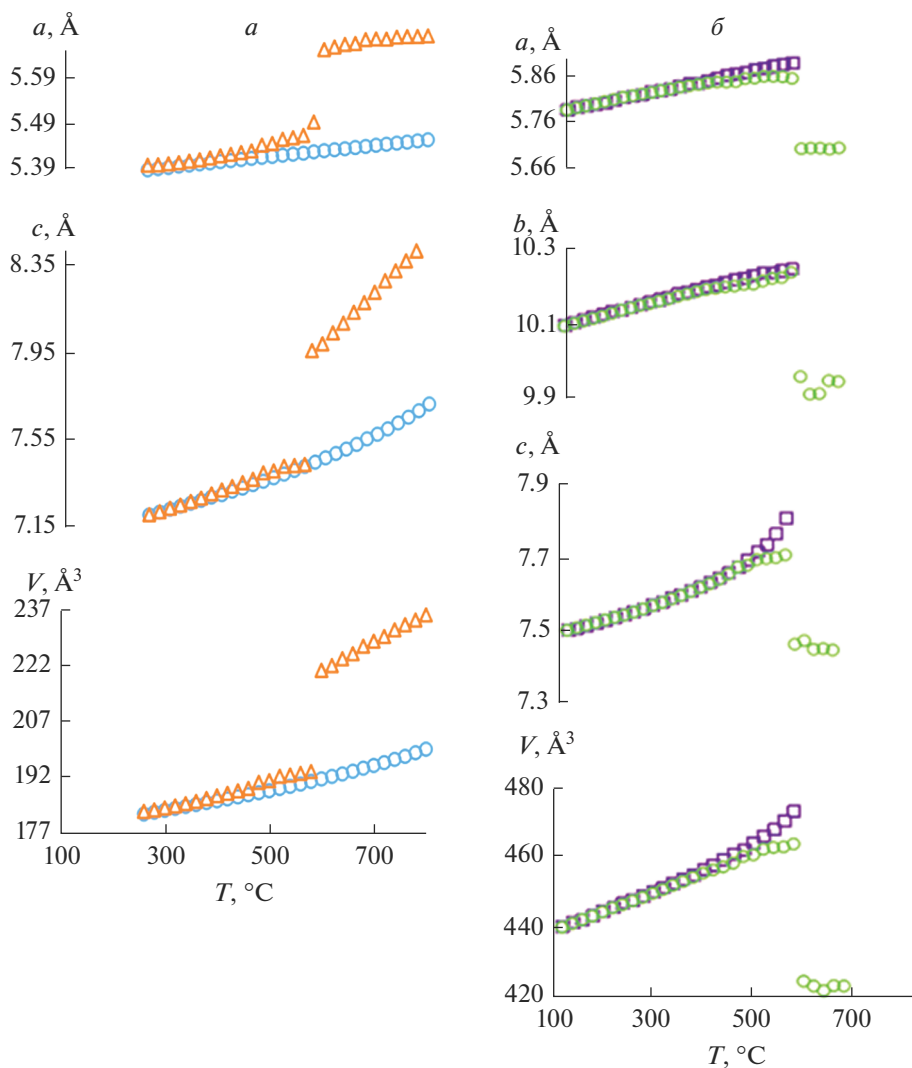
**Терморентгенография.** В качестве объекта исследования была использована механическая эквимольная смесь сульфатов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  “ос. ч.” – фаза *Fddd* [4, 5] и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  “ос. ч.” – фаза *Pmcn* [6] согласно данным РФА. Образец нагревали от комнатной температуры до  $800^\circ\text{C}$  с последующим охлаждением, шаг по температуре –  $20^\circ\text{C}$ .

Исследования проводили с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV ( $\text{CuK}\alpha_{1+2}$ , 40 kV, 30 mA, геометрия на отражение, высокоскоростной энергодисперсионный детектор DTEX/ULTRA) с высокотемпературной камерой “SHT-1500”. Диапазон углов дифракции  $2\theta$  составлял  $10^\circ\text{--}80^\circ$ . Препарат готовили на подложке осаждением из гептановой суспензии.

Параметры элементарной ячейки различных фаз, в том числе в гетерогенных смесях, при разных температурах уточняли методом Ритвельда, температурные зависимости этих параметров аппроксимировали полиномами 2-ой степени и по данным коэффициентов полиномов вычисляли коэффициенты термического расширения с использованием программных комплексов RietTensor [8, 9].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

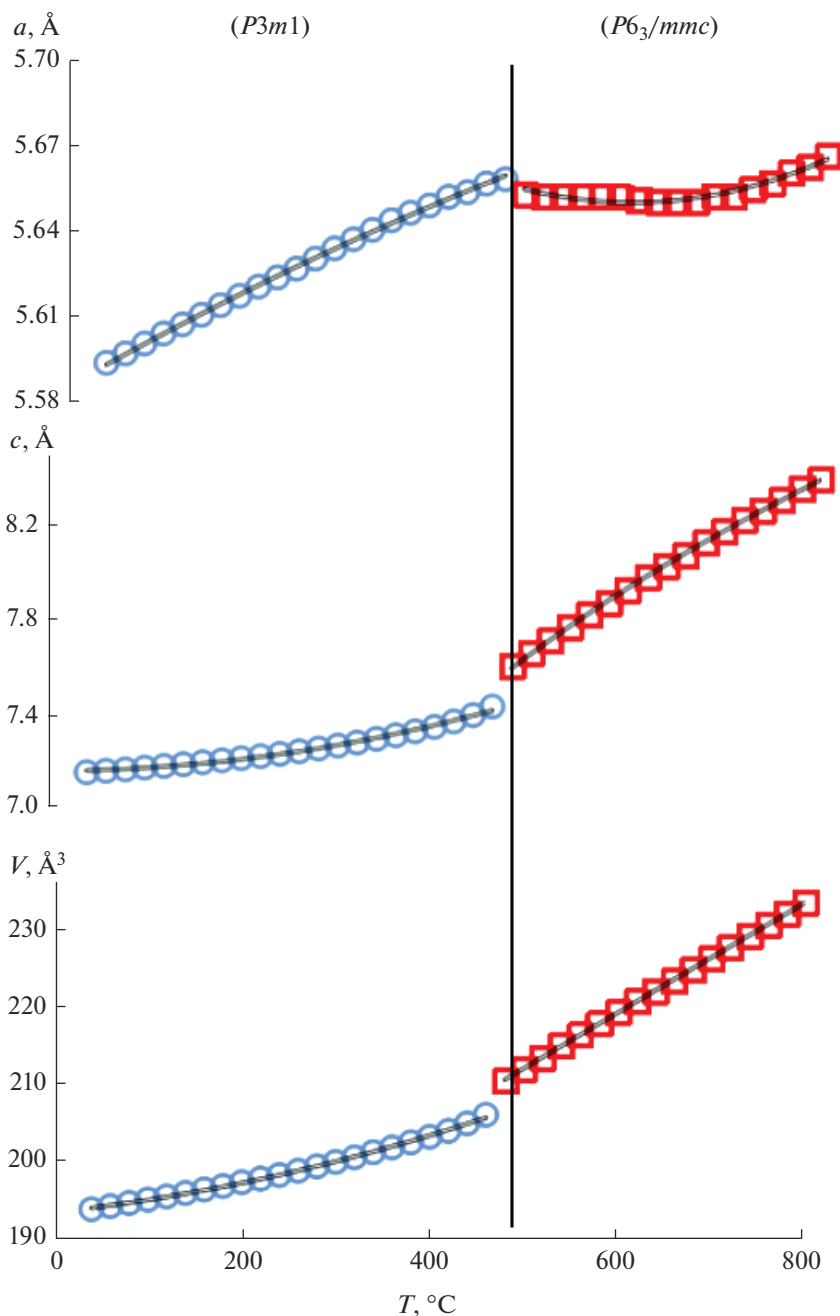
Ход эксперимента представлен на рис. 1. Эксперимент выполнен при нагревании от  $30$  до  $800^\circ\text{C}$  с последующим охлаждением до комнатной температуры (снизу вверх на рис. 1). Горизонтальными сплошными линиями обозначены температуры фазовых переходов.



**Рис. 2.** Графики зависимости параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $V$  от температуры ВТ- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (а) и НТ- $\text{K}_2\text{SO}_4$  (б) в механической смеси 1 : 1. Для сопоставления приведены также параметры гексагонального ВТ-сульфата натрия из статьи [9] и НТ- $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

**Нагревание эквимольной механической смеси 1 : 1.** Как видно на рис. 1, от комнатной температуры до  $240^\circ\text{C}$  образец содержал пики НТ-сульфатов калия и натрия. При  $240^\circ\text{C}$  мы наблюдаем пики НТ-сульфатов калия и натрия, а также появляются пики ВТ-модификации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $P6_3/mmc$  [5]. Выше, при  $260^\circ\text{C}$ , пики НТ-сульфата натрия полностью исчезают, переход в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $Fddd \leftrightarrow P6_3/mmc$ ) происходит через двухфазную область  $(240\text{--}250) \pm 10^\circ\text{C}$  (рис. 1, две сплошные линии).

**Образование твердого раствора.** В интервале температур  $550\text{--}680^\circ\text{C}$  происходит несколько превращений: ВТ- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  постепенно обогащается калием. Поскольку радиус атома калия больше, чем натрия, параметры и объем элементарной ячейки увеличиваются (рис. 2а), при  $600^\circ\text{C}$  параметры и объем скачкообразно возрастают — образу-



**Рис. 3.** Зависимость параметров и объема элементарной ячейки фаз упорядоченной НТ- $\text{KNaSO}_4$  и разупорядоченной ВТ- $(\text{K,Na})_2\text{SO}_4$ .

ется твердый раствор  $(\text{K,Na})_2\text{SO}_4$ . В свою очередь НТ- $\text{K}_2\text{SO}_4$  постепенно обогащается натрием (рис. 2б), параметры и объем, соответственно, уменьшаются. В интервале 600–620°С начинает входить больше натрия – параметры и объем резко уменьшаются

**Таблица 1.** Коэффициенты термического расширения упорядоченной фазы НТ- $\text{KNaSO}_4$  и разупорядоченной ВТ- $(\text{K,Na})_2\text{SO}_4$  при некоторых температурах

Фаза	$T, ^\circ\text{C}$	$\alpha_a (\times 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$	$\alpha_c (\times 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$	$\alpha_V (\times 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$
<i>P3m1</i>	30	33(1)	15(5)	83(5)
	100	31(1)	40(3)	102(3)
	200	29(1)	70(1)	128(1)
	300	27(1)	100(2)	153(2)
	400	24(1)	129(4)	178(5)
<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	475	22(1)	151(5)	196(5)
	475	-14(2)	374(2)	345(3)
	500	-12(2)	365(2)	340(3)
	600	1(1)	325(2)	326(2)
	700	13(1)	287(1)	314(2)
	800	26(2)	256(2)	305(3)

скачком – происходит фазовый переход НТ- $\text{K}_2\text{SO}_4$  в ВТ-модификацию *P6<sub>3</sub>/mmc* [6] с образованием твердого раствора близкого по составу к  $(\text{K,Na})_2\text{SO}_4$ . Обилие превращений приводит, по-видимому, к самодиспергации частиц в процессе превращения, о чем свидетельствует размытие и уширение пиков (рис. 1). Образец гомогенизируется при  $700 \pm 10^\circ\text{C}$  – образуется гомогенный твердый раствор  $(\text{K,Na})_2\text{SO}_4$ .

**Термическое поведение твердого раствора  $(\text{K,Na})_2\text{SO}_4$  при охлаждении.** Как сказано в разделе “Эксперимент”, после нагревания и получения гомогенного твердого раствора образец охлаждали от  $800^\circ\text{C}$  и изучали термическое поведение образовавшегося твердого раствора  $(\text{K,Na})_2\text{SO}_4$  – фазовый переход и расширение обоих полиморфов. А поскольку процесс нагревание–охлаждение обратим, то даже изучая эту фазу при охлаждении мы можем рассматривать этот процесс как термическое расширение при нагревании.

На дифракционной картине (рис. 1) наблюдались пики ВТ-фазы  $(\text{K,Na})_2\text{SO}_4$ , изоструктурной ВТ-полиморфам  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  с пр. гр. *P6<sub>3</sub>/mmc*, при охлаждении до  $480 \pm 10^\circ\text{C}$ . При дальнейшем охлаждении происходил переход в упорядоченную НТ-модификацию  $\text{KNaSO}_4$ . Переход обратим как отмечалось в [1] и др.

Для полученных ВТ- и НТ-фаз сульфата  $\text{KNaSO}_4$  параметры ячейки  $a$ ,  $c$  и объем ячейки  $V$  в функции от температуры были аппроксимированы полиномами второй степени (рис. 3). Вычисленные по полиномам значения коэффициентов термического расширения с использованием программного комплекса ТТТ [10] при некоторых температурах приведены в табл. 1.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность стадийного твердофазного синтеза в терморентгеновской установке, описанного в этой статье на примере сульфата  $\text{KNaSO}_4$ . В дальнейшем планируется синтез и исследование этим же методом сульфатов  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiNaSO}_4$ ,  $\text{LiKSO}_4$  и др.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра СПБГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”. Терморентгенографическая съемка выполнялась доцентом М.Г. Кржижановской. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-35-90094)

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eysel W., Hoefler H.H., Keester K.L.* Crystal chemistry and structure of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (I) and its solid solutions // *Acta Crystallographica*. 1985. V. B41. P. 5–11.
2. *Okada K., Osaka J.* Structures of Potassium Sodium Sulphate // *Acta Crystallographica*. 1980. V. 36. P. 919–921.
3. *Filatov S.K., Shablinskii A.P., Vergasova L.P.* Belomarinaitе  $\text{KNaSO}_4$ : A new sulphate from 2012–2013 Tolbachik Fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // *Mineralogical Magazine*. 2019. V. 83. P. 569–575.
4. *Nord A.G.* Refinement of the Crystal Structure of Thenardite // *Acta Chemica Scandinavica*. 1973. P. 814–822.
5. *Rasmussen S.E., Jørgensen J.E., Lundtoft B.* Structures and Phase Transitions of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  // *J. Appl. Cryst.* 1996. V. 29. P. 42–47.
6. *Ojima K., Nishihata Y., Sawada A.* Structure of potassium sodium sulphate at temperatures from 296 K down to 15 K // *Acta Crystallographica*. 1995. V. B51. P. 287–293.
7. *Arnold H., Kurtz W., Richter-Zinnius A.* The phase transition of  $\text{K}_2\text{SO}_4$  at about 850 K // *Acta Crystallographica*. 1981. V. B37. P. 1643–1651.
8. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides chalcogenides // *Acta Crystallographica*. 1976. V. A32. P. 751–767.
9. *Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К.* Программа определения тензора термического расширения и рисования его характеристической поверхности (ThetaToTensor-TTT) // *Физика и химия стекла*. 2013. Т. 39. С. 505–509.
10. *Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К.* Rietveld To Tensor: программа для обработки порошковых рентгенодифракционных данных, полученных в переменных условиях // *Физика и химия стекла*. 2018. Т. 44. С. 33–40.
11. *Сапрыкина О.Ю., Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Термическое расширение  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Стет) и других полиморфов сульфата натрия // *Физика и химия стекла*. 2018. Т. 44. С. 95–99.