

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ СУЛЬФАТОВ
СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$**

© 2022 г. О. Ю. Шорец^{1, 2}, С. К. Филатов², М. Г. Кржижановская^{1, 2},
В. А. Фирсова¹, Р. С. Бубнова^{1, *}

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

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

*e-mail: rimma_bubnova@mail.ru

Поступила в редакцию 26.07.2021 г.

После доработки 13.09.2021 г.

Принята к публикации 06.12.2021 г.

В системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$ на данный момент известно 9 фаз. В настоящей работе впервые приведены значения коэффициентов термического расширения непрерывных высокотемпературных твердых растворов, кристаллизующихся в пространственной группе $P6_3/mmc$, низкотемпературных ограниченных твердых растворов на основе натроафгиталита и афгиталита ($P3-m1$), и полиморфа II Na_2SO_4 ($Pbnm$) в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$. Выявлена генетическая преемственность полиморфов $P3m1$ и $P3-m1 \leftrightarrow P6_3/mmc$, которая проявилась в двойных сульфатах этой системы.

Ключевые слова: сульфаты щелочных металлов, термическое расширение, терморентгенография

DOI: 10.31857/S0132665122020093

ВВЕДЕНИЕ

Система безводных сульфатов $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$, построенная в 1985 г. [1], до сих пор не была уточнена, хотя в последние годы было обнаружено несколько новых фаз. Более того в 1980 г. была расшифрована кристаллическая структура соединения KNaSO_4 [2], однако существование этого соединения не было отражено на фазовой диаграмме [1]. В системе по данным [1] при высоких температурах существует непрерывный ряд гексагональных твердых растворов вплоть до 239°C для Na_2SO_4 и 583°C для K_2SO_4 , с понижением температуры в части, обогащенной Na, твердые растворы распадаются на сульфат натрия, который претерпевает серию полиморфных переходов и твердый раствор на основе тригонального афгиталита $(\text{K,Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$. В центральной части происходит полиморфный переход гексагональных твердых растворов с понижением симметрии до тригональной в твердые растворы на основе афгиталита, область смеси которых резко сужается с понижением температуры. Со стороны сульфата калия твердые растворы распадаются на низкотемпературный ромбический сульфат калия и твердый раствор на основе афгиталита, существует узкая область изоморфной смеси на основе низкотемпературного сульфата K_2SO_4 .

До 2016 г. был известен лишь один сульфатный щелочной минерал – афгиталит $(\text{K,Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ (идеализированная формула $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$) [3]. Этот минерал был от-

крыт более двухсот лет назад из fumarольных отложений вулкана Везувий (Италия). Четыре недавно обнаруженных минерала, структурно близких афтиталиту, происходят из активных fumarол вулкана Толбачик: метатенардит – высокотемпературный полиморф Na_2SO_4 [4], натроафтиталит $\text{K}(\text{Na},\text{K})_2\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ [5], беломаринаит KNaSO_4 [6], бубноваит $\text{K}_2\text{Na}_8\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$ [7] и др. Все эти минералы, включая афтиталит и высокотемпературный полиморф $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ [8], кристаллизуются в гексагональной или тригональной сингонии с близкими размерами элементарной ячейки ($a = 5.3\text{--}5.8$ и $c = 7.05\text{--}7.45$ Å). Кристаллохимия этих структурно родственных тригональных и гексагональных фаз изложена в [4, 5], они различаются составом, симметрией, что приводит к разному количеству независимых катионных позиций и распределению катионов в этих позициях. Афтиталито-подобные структуры могут быть описаны в терминах катионных упаковок [9]. Катионы в кристаллической структуре образуют трехмерную псевдоплотнейшую упаковку. Три гексагональных плотноупакованных слоя обозначаются как А, В, С. В элементарной ячейке четыре слоя катионов находятся перпендикулярно оси c в последовательности АВАС. В двух геометрически идентичных слоях А располагаются разные катионы. В отличие от кристаллической структуры афтиталита, где последовательность слоев катионов может быть записана как $\text{A}[\text{K}]\text{--}\text{B}[\text{K}]\text{--}\text{A}[\text{Na}]\text{--}\text{C}[\text{K}]$, в KNaSO_4 последовательность катионов имеет вид $\text{A}[\text{K}]\text{--}\text{B}[\text{Na}]\text{--}\text{A}[\text{Na}]\text{--}\text{C}[\text{K}]$. Структура натроафтиталита отличается от афтиталита преобладанием Na над K в позициях В и С и, следовательно, последовательность катионов в натроафтиталите имеет вид $\text{--}\text{A}[\text{K}]\text{--}\text{B}[\text{Na}]\text{--}\text{A}[\text{Na}]\text{--}\text{C}[\text{Na}]$. Таким образом афтиталит и натроафтиталит отличаются от беломаринаита соотношением Na : K, пространственной группой и упорядочением катионов. Беломаринаит, имеющий промежуточное соотношение Na : K, является полностью упорядоченным веществом в ряду природных афтиталито-подобных сульфатов. Все эти три тригональных соединения структурно близки к гексагональным высокотемпературным фазам натрия и калия (пр. гр. $P6_3/mmc$).

В связи с обнаружением новых минералов на вулкане Толбачик [4–7] актуально изучение системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$.

На 2021 г. в системе известно 9 фаз: среди синтетических соединений пять полиморфов Na_2SO_4 , они традиционно обозначаются как фазы I–V [1, 10, 11], натроафтиталит $\text{K}(\text{Na},\text{K})_2\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ [5], NaKSO_4 [2, 6], афтиталит $(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ [3], высокотемпературный и низкотемпературный полиморфы K_2SO_4 [8, 12]. Ниже приведена краткая кристаллохимия фаз и их фазовые превращения в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$, как и другие сульфаты они относятся к категории островных.

В литературе известно пять полиморфов сульфата натрия Na_2SO_4 . Картина фазовых переходов достаточно сложна, хотя фазовые превращения сульфата натрия были изучены ранее. Данные о переходах Na_2SO_4 сильно различаются. В работе [11] фаза IV вообще не была встречена и поставлено под сомнение ее существование.

Согласно [13] полиморфные переходы при нагревании происходят по следующей схеме: низкотемпературная фаза (V) (тенардит), стабильная при комнатной температуре, переходит в III и II модификации; фаза II является метастабильной. Гексагональная модификация I образуется при температуре 237°C , она стабильна в интервале $237\text{--}883^\circ\text{C}$, ее структура решена для минерала метатенардита, стабилизированного микропримесями [4]. Выше 883°C происходит плавление. При охлаждении фаза I переходит сначала в фазу II, потом и в модификацию III [10].

В структурах всех полиморфных модификаций сульфата натрия изолированные группы $[\text{SO}_4]^{2-}$ чередуются с полиэдрами Na [10]. В структурах фаз I, II и III расположение полиэдров $[\text{SO}_4]^{2-}$ и катионов Na схоже. Структура гексагональной фазы I – метатенардита [4], как и высокотемпературного полиморфа K_2SO_4 [8], а также фазы

LiKSO_4 [14] характеризуется позиционным беспорядком атомов кислорода тетраэдров $[\text{SO}_4]^{2-}$.

Поскольку структурный мотив фаз I, II и III сохраняется, их пространственные группы имеют отношения надгруппы и подгруппы. *Стсм* (фаза III) является подгруппой группы *P6₃/mmc* (фаза I), а *Pbnt* (фаза II) является подгруппой группы *Стсм* (фаза III) [13].

Структура тенардита (фаза V) впервые была расшифрована в 1932 г. [15]. В этой структуре изолированные $[\text{SO}_4]^{2-}$ тетраэдры связаны катионами Na, имеющими искаженную октаэдрическую координацию, полиэдры натрия связаны ребрами и вершинами в каркас.

Сульфат калия K_2SO_4 кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа *Pmcn*, $a = 5.77$, $b = 10.07$, $c = 7.48$ Å [12]. Ромбическая модификация K_2SO_4 , стабильная при комнатной температуре, при нагревании (584°C) претерпевает полиморфный переход в гексагональную фазу. Пространственная группа высокотемпературной модификации *P6₃/mmc*, $a = 5.92$, $c = 8.182$ Å. Структуры схожи с вышеописанными структурами сульфата натрия. В основе структур лежат полиэдры SO_4 [8].

Аналог натроафтиталита $\text{K}(\text{Na},\text{K})_2\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ был синтезирован и описан впервые Хилми, идеализированная формула $\text{KNa}_3(\text{SO}_4)_2$ (1953; JCPDS-ICDD, #20-0926), но кристаллическая структура этой фазы не была расшифрована. Впервые структура была описана на природном образце минерала натроафтиталита в [5]. Сульфат $\text{K}(\text{Na},\text{K})_2\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ кристаллизуется в тригональной сингонии, в пространственной группе *P3-m1*, $a = 5.608$, $c = 7.185$ Å, 3 независимых позиции для катионов K^+ и Na^+ . Кислородные полиэдры K^+ и Na^+ формируют каркас, пространство между полиэдрами заполнено тетраэдрами SO_4 .

Структура синтетического KNaSO_4 была впервые определена в работе [2] и уточнена на природном образце [6] с участием авторов данной работы, минерал назван беломарианитом. Вследствие отсутствия центра инверсии в кристаллической структуре KNaSO_4 имеются две симметрично независимых позиции K, две позиции Na, две S и четыре O. Атомы K(1) и K(2) координированы двенадцатью и десятью атомами кислорода, со средними длинами связей 3.0 Å. Na(1) координирован шестью атомами кислорода с образованием октаэдра с длиной связи 2.284–2.403 Å, Na(2) координирован десятью атомами кислорода с экстремально удлиненными связями (в среднем 2.8 Å). Структура, как это типично для сульфатов, островная с изолированными тетраэдрами SO_4 . Термическое расширение обоих полиморфов минерала определено в [16].

Первоначально структура $(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ была определена в [3]. Структуры синтетического аналога афтиталита были решены в работе [2]. Сульфат $(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ кристаллизуется в тригональной сингонии, в пространственной группе *P3-m1*, $a = 5.68$, $c = 7.33$ Å, 3 независимых позиции для катионов K^+ и Na^+ как и в натроафтиталите из-за присутствия центра инверсии – одна независимая позиция Na и две позиции K разной кратности.

Таким образом, природные и синтезированные сульфаты щелочных металлов являются объектами многочисленных исследований, однако термическое расширение известно только для некоторых полиморфов Na_2SO_4 [17 и др.], обоих полиморфов K_2SO_4 [17 и др.] и KNaSO_4 [16], большинство данных получено авторами настоящей работы. Соответственно, учитывая слабую изученность термического расширения сульфатов щелочных металлов, данная статья посвящена этой теме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения сульфатов системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$ вместо традиционного твердофазного синтеза были приготовлены 3 шихты (механические смеси сульфатов натрия и калия в пропорциях – 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3) и рентгенографированы в терморентгеновской установке при нагревании до 800°C , изучая процесс образования твердых растворов вплоть до их гомогенизации, с последующим охлаждением с целью изучения термического поведения. Аналогично изучали и крайние члены системы. В качестве химических реактивов для синтеза использованы Na_2SO_4 и K_2SO_4 марки “ос. ч.”.

Исследования проводили с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV ($\text{CuK}_{\alpha 1+2}$, 40 кВ, 30 мА, геометрия на отражение, высокоскоростной энергодисперсионный детектор DTEX/ULTRA) с высокотемпературной камерой SHT-1500. Диапазон углов дифракции 2θ 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 полученным данным вычисляли коэффициенты термического расширения с использованием программного комплекса RietTensor [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже было описано во введении, Na_2SO_4 претерпевает несколько фазовых переходов. Термические фазовые переходы и термическое расширение некоторых полиморфов представлены в [17], последние данные по термическому расширению полиморфа Na_2SO_4 , в частности впервые фазы III (*Cmcm*) приведены в статье авторов 2019 г., поэтому ниже приведено лишь краткое описание.

Рис. 1 иллюстрирует терморентгенографический эксперимент для сульфата натрия (вид сверху). На рисунке видно, что при комнатной температуре образец был ромбическим, пр. гр. *Fddd*. По данным [13] переход из ромбической сингонии в гексагональную происходит при $237\text{--}240^\circ\text{C}$. С этими данными хорошо согласуются данные настоящей работы: в интервале температур $240\text{--}250^\circ\text{C}$ существуют 2 полиморфные модификации сульфата натрия – ромбическая и гексагональная. По данным терморентгенографического эксперимента при охлаждении не удалось обнаружить метастабильную фазу с пространственной группой *Pbnm*, указанную в [10]. Гексагональная фаза ниже 250°C переходит в ромбическую с группой *Cmcm*, что хорошо согласуется с данными [11].

Сульфат калия K_2SO_4 исследовали при нагревании от комнатной температуры до 940°C , с шагом 20°C (рис. 2). От комнатной температуры и до 580°C образец кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой *Pmcm*. Выше и до 940°C образец претерпевает известный фазовый переход в гексагональную сингонию (пр. гр. *P6₃/mmc*), что согласуется с данными.

Термические фазовые превращения и термическое расширение двойных сульфатов в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$. В системе изучено 3 образца в соотношении 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3 методом терморентгенографии, на рис. 3–5 показаны дифракционные картины образцов в зависимости от температуры. При нагревании все три образца имеют сходную картину фазовых превращений за исключением меняющейся интенсивности пиков разных фаз, что обусловлено изменением исходного количественного фазового состава смеси. Происходят следующие фазовые превращения (разница по температурам $\pm 10^\circ\text{C}$): при комнатной температуре и до 240°C образцы содержали низкотемпературные фазы сульфатов натрия (*Fddd*) и калия (*Pmcm*). В интервале $240\text{--}260^\circ\text{C}$ можно видеть эти фазовые превращения. Видны сразу три фазы: низкотемпературные

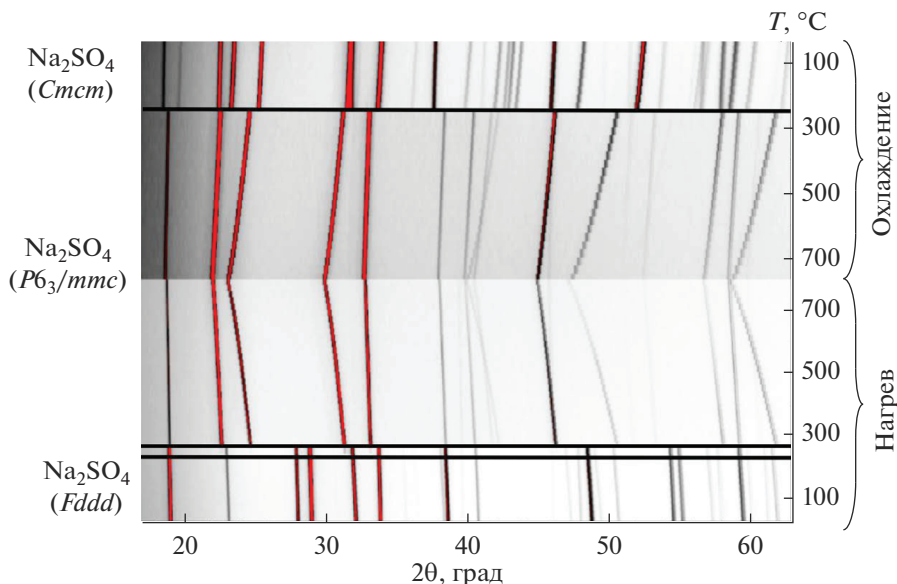


Рис. 1. Термические фазовые превращения в Na_2SO_4 . Линиями обозначены температуры фазовых переходов.

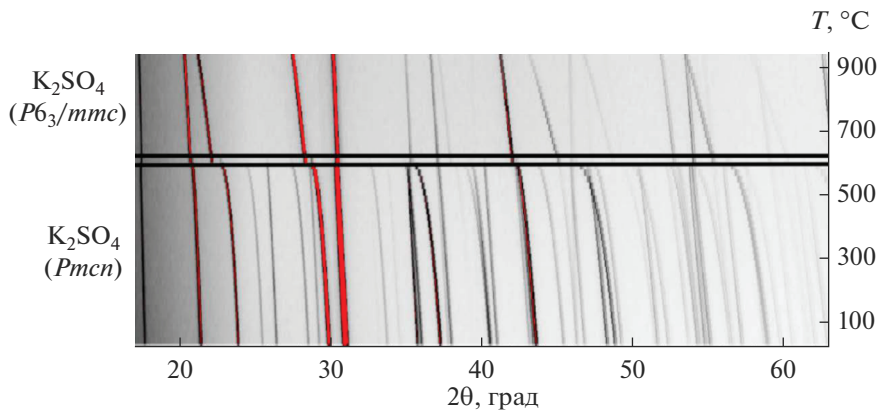


Рис. 2. Термические фазовые превращения в K_2SO_4 . Линией обозначена температура фазового перехода.

ромбические сульфаты натрия и калия и высокотемпературная гексагональная модификация Na_2SO_4 . Выше 260°C переход низкотемпературной модификации Na_2SO_4 завершается в высокотемпературную. В промежутке $550\text{--}680^\circ\text{C}$ происходит гомогенизация фаз, в результате образуется гомогенный гексагональный твердый раствор $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{SO}_4$.

В отличие от нагревания, где мы наблюдаем похожие картины для всех 3 образцов (3 : 1, 1 : 1, 1 : 3), при охлаждении дифракционные картины различаются. На рис. 3–5 можно видеть, что твердые растворы на основе сульфатов калия и натрия для образцов в соотношении 3 : 1 и 1 : 3 распадаются, образец со стехиометрией 1 : 1 сохраняется однофазным, что соответствует упорядоченному химическому соединению KNaSO_4 .

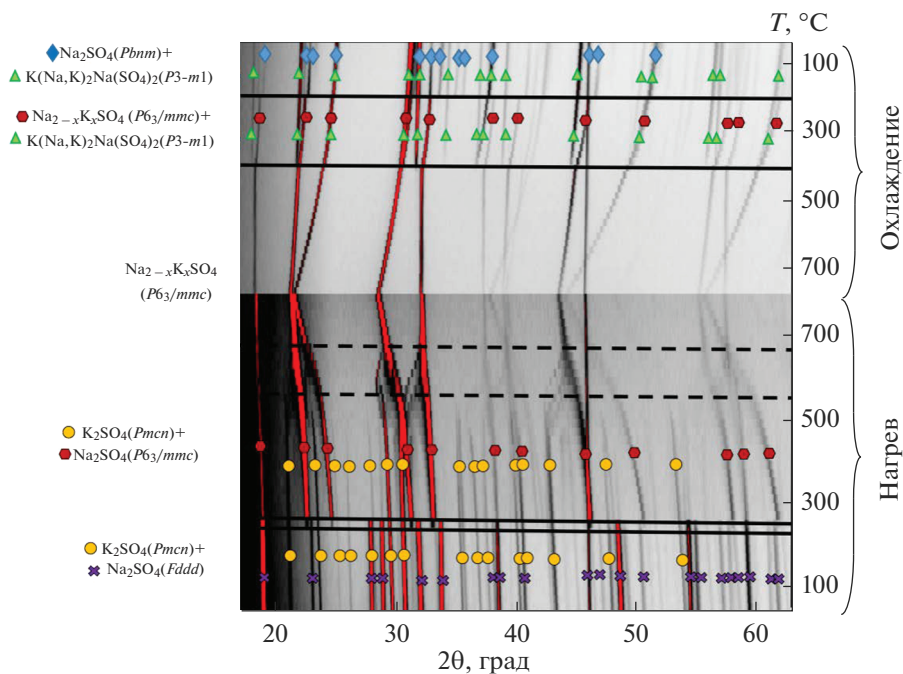


Рис. 3. Термические фазовые превращения твердого раствора на основе сульфатов натрия и калия при нагревании и охлаждении для образца в соотношении 3 : 1. Линиями обозначены температуры фазовых переходов.

При охлаждении образца $3\text{Na}_2\text{SO}_4 : 1\text{K}_2\text{SO}_4$ (рис. 3) при достижении температуры 400°C гомогенный твердый раствор начал распадаться с выделением фазы натроафтиталита – $\text{K}(\text{Na},\text{K})_2\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ [5]. При 200°C высокотемпературная гексагональная модификация переходит во II полиморф сульфата натрия с пр. гр. *Pbnm*, этот полиморф сохраняется до комнатной температуры.

При охлаждении образца с соотношением $1\text{Na}_2\text{SO}_4 : 1\text{K}_2\text{SO}_4$, который содержит разупорядоченный гексагональный твердый раствор $(\text{K},\text{Na})_2\text{SO}_4$ (рис. 4), при 480°C переходит в упорядоченную фазу KNaSO_4 (беломаринаит), сохраняя гомогенность и упорядоченность вплоть до комнатной температуры.

При охлаждении образца с соотношением $1\text{Na}_2\text{SO}_4 : 3\text{K}_2\text{SO}_4$, как и для образца с соотношением 3 : 1, гомогенная фаза не сохраняется (рис. 5). В интервале $460\text{--}440^\circ\text{C}$ высокотемпературный твердый раствор начинает распадаться – появляются пики низкотемпературной фазы K_2SO_4 (пр. гр. *Pmcn*) и афтиталита $(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$. При этих температурах сохраняется и высокотемпературный твердый раствор. Ниже 440°C высокотемпературная модификация исчезает и до комнатной температуры сохраняются две фазы.

Для всех фаз двойных сульфатов, образующихся в образцах стехиометрии 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3 были построены графики изменения параметров и объема элементарной ячейки от температуры при нагревании и охлаждении. На рис. 6 при нагревании приведены графики параметров ячейки низкотемпературной ромбической фазы на основе K_2SO_4 (пр. гр. *Pmcn*) и гексагональных твердых растворов (пр. гр. *P63/mmc*), содержащихся в промежуточных составах. Для сопоставления параметров решетки ромбической и гек-

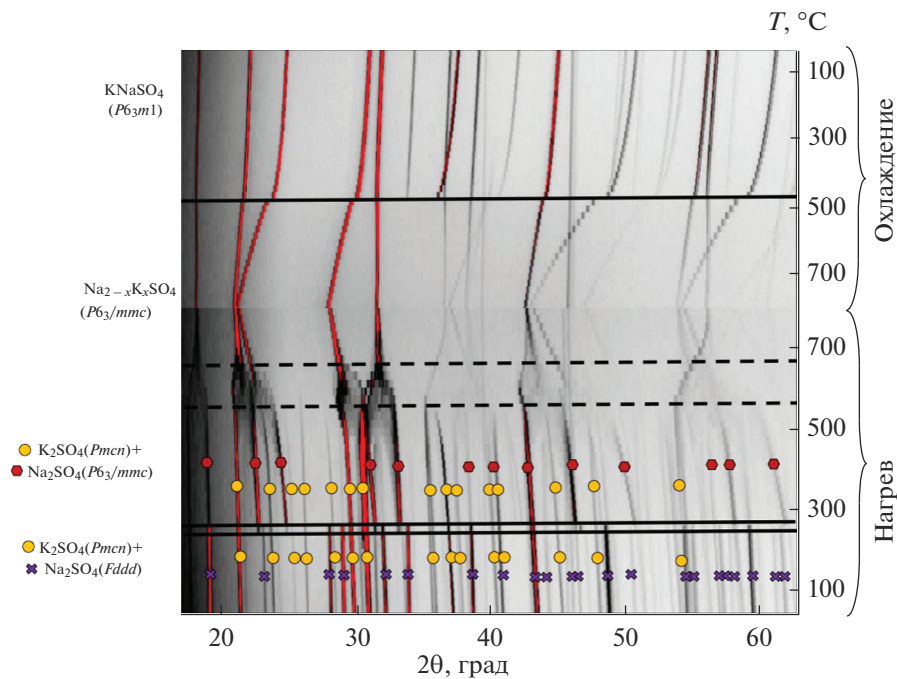


Рис. 4. Термические фазовые превращения твердого раствора на основе сульфатов натрия и калия при нагревании и охлаждении для образца в соотношении 1 : 1. Линиями обозначены температуры фазовых переходов.

сагональной фаз параметры гексагональной фазы вычисляли в ромбической установке, параметры ромбической фазы K_2SO_4 уменьшили в два раза.

При нагревании во всех трех образцах (рис. 6) выше 240°C ромбическая фаза Na_2SO_4 претерпевает фазовый переход в гексагональную и с повышением температуры параметры и объем ромбической (K_2SO_4) и гексагональной (Na_2SO_4) фаз незначительно сближаются, а при 640 ($3 : 1$), 600 ($1 : 1$) и 700°C ($1 : 3$) соответственно происходит скачком гомогенизация образцов – образуется гомогенный разупорядоченный гексагональный твердый раствор $(\text{K,Na})_2\text{SO}_4$ ($P6_3/mmc$) согласно фазовой диаграмме [1]. При гомогенизации параметры и объем калиевой ромбической фазы незначительно уменьшаются с ростом температуры, поскольку в результате изоморфных замещений эта фаза обогащается натрием, натриевая фаза обогащается калием и ее параметры соответственно увеличиваются. Ионные радиусы по Шеннону для $\text{Na}^+ = 1.16$, $\text{K}^+ = 1.65 \text{ \AA}$ [18] для среднего значения координационного числа 6 и 12 соответственно. Более мелкий атом натрия входит в позицию крупного атома калия, в то время как более крупному атому калия приходится расширять исходную позицию.

При охлаждении от 800°C в трех твердых растворах двойных сульфатов $(\text{K,Na})_2\text{SO}_4$ ($3 : 1$, $1 : 1$, $1 : 3$) высокотемпературные гексагональные твердые растворы с понижением температуры переходят в низкотемпературные частично упорядоченные тригональные фазы, при этом, по-видимому, со стороны Na_2SO_4 формируется фаза, близкая к натроафтиталиту $\text{K}(\text{Na,K})_2\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ и Na_2SO_4 , в середине системы для стехиометрии 1 : 1 образуется упорядоченное соединение KNaSO_4 , при дальнейшем увеличении содержания калия – фаза, близкая к афтиталиту $(\text{K,Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ и K_2SO_4 .

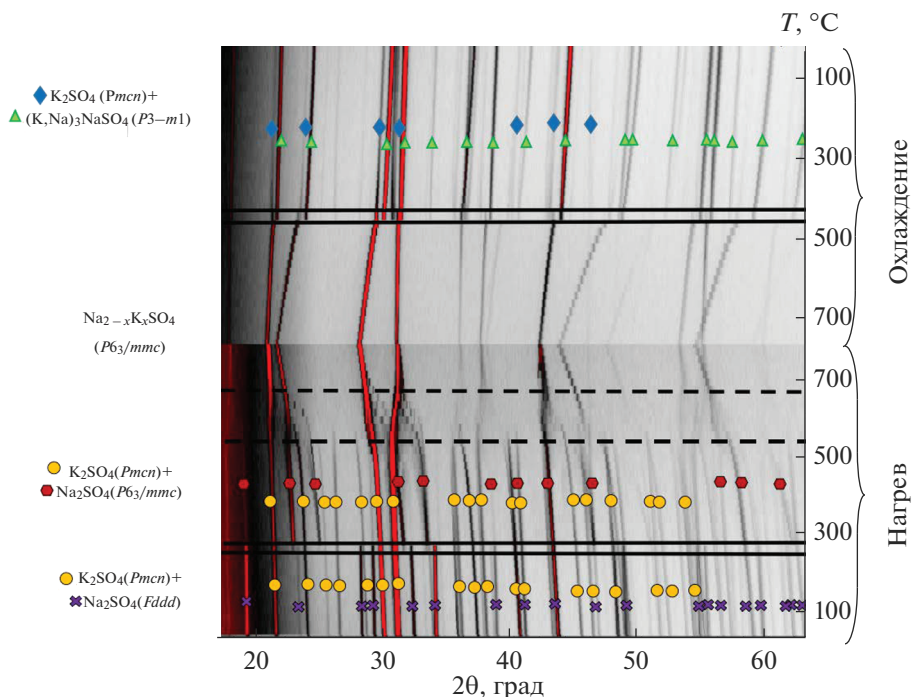


Рис. 5. Термические фазовые превращения твердого раствора на основе сульфатов натрия и калия при нагревании и охлаждении для образца в соотношении 1 : 3. Линиями обозначены температуры фазовых переходов.

На рис. 7 приведены графики изменения параметров и объема элементарной ячейки тригональных и гексагональных твердых растворов от температуры. Для образца $3\text{Na}_2\text{SO}_4 : 1\text{K}_2\text{SO}_4$, содержащего выше 200°C обе эти фазы, на графике параметра a и объема V обеих фаз отчетливо видно, что сначала (при $200\text{--}260^\circ\text{C}$) параметр a гексагональной фазы близок к параметру Na_2SO_4 , в то время как параметр a тригонального твердого раствора сопоставим с параметром a натроафтиталита и соединением KNaSO_4 , что свидетельствует о близости состава образовавшейся фазы к натроафтиталиту. С повышением температуры параметр a гексагональной фазы Na_2SO_4 резко возрастает в результате замещения ионов натрия калием и приближается к параметру натроафтиталита, не достигая его. Выше 380°C исчезает тригональный натроафтиталит, параметры гексагонального твердого раствора резко увеличиваются — виден изгиб при $380\text{--}400^\circ\text{C}$ на рис. 7 (треугольники). В двухфазном образце 1 : 3 ромбическая фаза, близкая к K_2SO_4 , существует при более высоких температурах вместе с афтиталитом до 440 и при 460°C образуется гексагональный разупорядоченный твердый раствор (кружки на рис. 7). Тригональная гомогенная фаза KNaSO_4 существует до 460°C , выше скачкообразно переходит в разупорядоченный твердый раствор. В целом видно, что параметры и объем тригональной и гексагональной ячейки увеличиваются с ростом температуры, также значения параметров и объема ячейки возрастают по мере увеличения содержания калия.

В табл. 1 представлены значения коэффициентов и степени анизотропии термического расширения большинства фаз, известных в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$: двух полиморфов Na_2SO_4 , причем для фазы $Pb\bar{m}$ — впервые; двух полиморфов K_2SO_4 ; двух три-

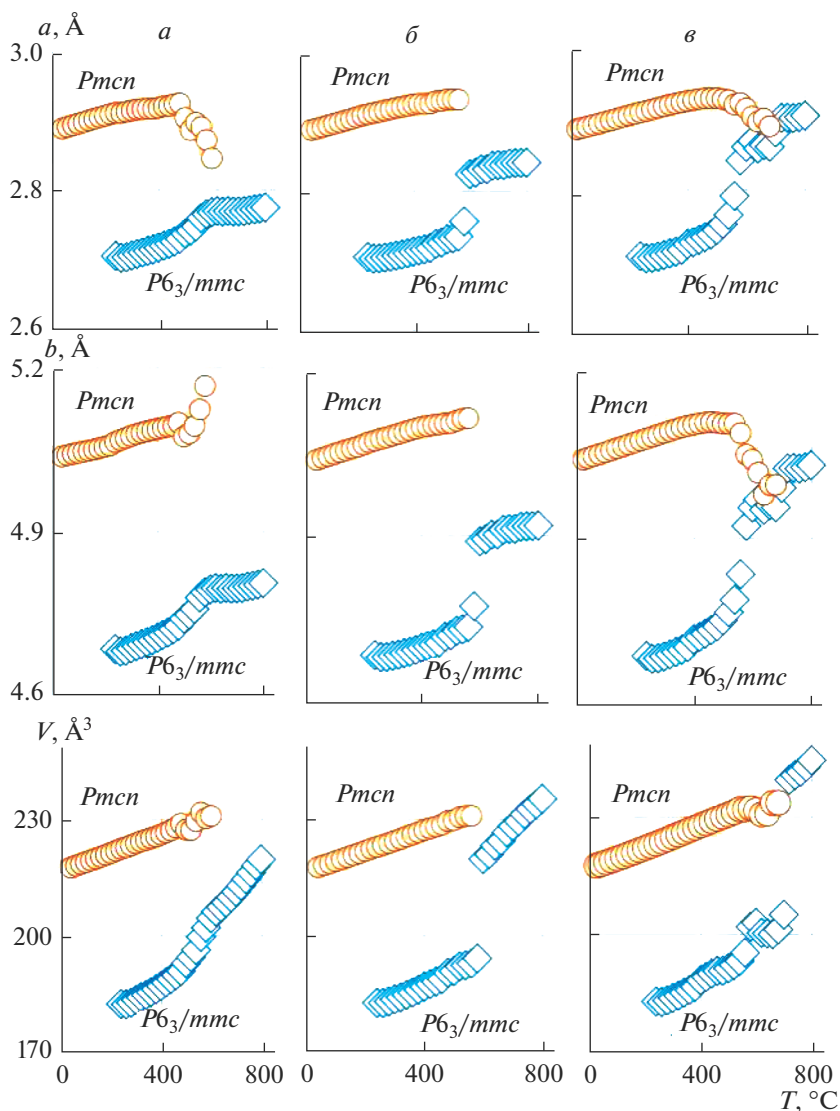


Рис. 6. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки фаз *Pmcn* (круги) и *P6₃/mmc* (ромбы) при нагревании: образца с соотношением 3Na₂SO₄ : 1K₂SO₄ (а), 1Na₂SO₄ : 1K₂SO₄ (б) и 1Na₂SO₄ : 3K₂SO₄ (в).

гональных *P3-m1*-фаз – натроафтиталита и афтиталита – впервые, так же, как высокотемпературных гексагональных твердых растворов Na_{2-x}K_xSO₄, $x = 0.25, 0.75$. Степень анизотропии оценивалась как $\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$ (табл. 1).

Структуры тригональных и гексагональных полиморфов максимально расширяются вдоль оси *c*, причем расширение возрастает к середине системы. Для тригональных фаз (3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3) наиболее резко расширяются те из них, в которых содержится больше натрия – на основе натроафтиталита и беломаринаита, при 300°C значения коэффициентов вдоль оси *c* равны $\alpha_c = 100$ и $104 \times 10^6 \text{C}^{-1}$ соответственно. Если

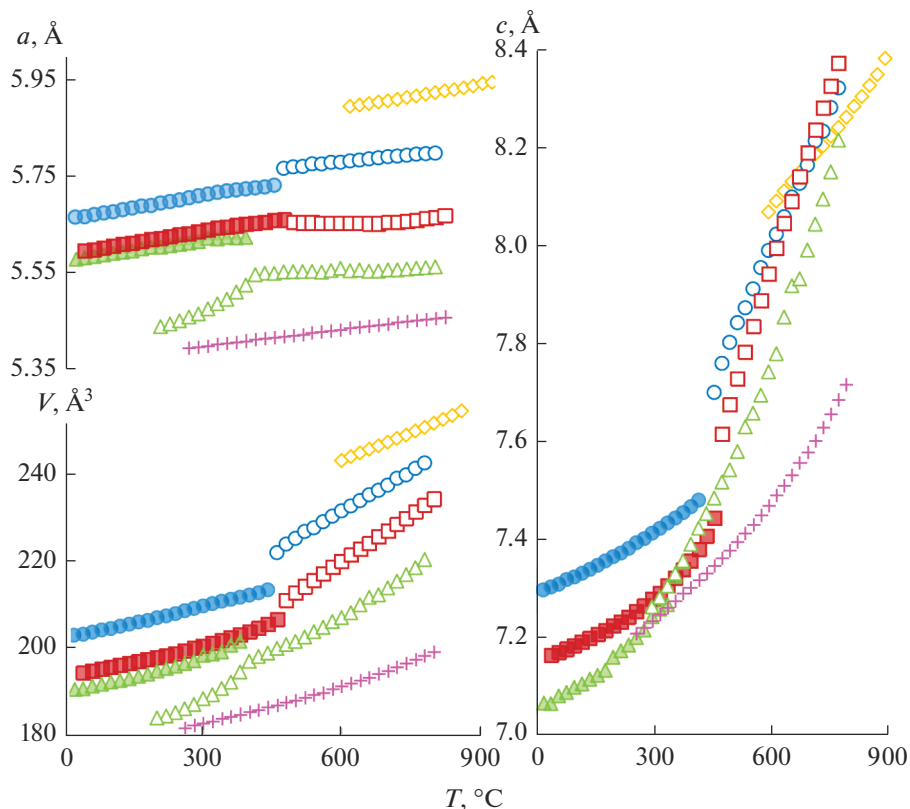


Рис. 7. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки тригональных и гексагональных твердых растворов в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$. Треугольниками обозначена фаза для образца $3\text{Na}_2\text{SO}_4 : 1\text{K}_2\text{SO}_4$, квадратами для образца $1\text{Na}_2\text{SO}_4 : 1\text{K}_2\text{SO}_4$, кружками для образца $1\text{Na}_2\text{SO}_4 : 3\text{K}_2\text{SO}_4$, ромбами для K_2SO_4 , символом + для Na_2SO_4 . Закрашенными значками обозначают тригональные твердые растворы, прозрачными – гексагональные.

вспомнить описание этих структур, то именно эти фазы содержат большее количество слоев октаэдров NaO_6 . Перпендикулярно оси c в натроафтиталите (рис. 8а) чередуются слои в последовательности $\text{A}[\text{K}]\text{--B}[\text{Na}]\text{--A}[\text{Na}]\text{--C}[\text{Na}]$, т.е. один слой полиэдров KOn ($n = 8, 10, 12$) и три слоя октаэдров NaO_6 , в беломаринаите (рис. 8б) – $\text{A}[\text{K}]\text{--B}[\text{Na}]\text{--A}[\text{Na}]\text{--C}[\text{K}]$, что соответствует двум слоям полиэдров KOn ($n = 8, 10, 12$) и двум слоям октаэдров NaO_6 , в то время как в афтиталите (рис. 8в) максимальное содержание калия и последовательность слоев $\text{A}[\text{K}]\text{--B}[\text{K}]\text{--A}[\text{K}]\text{--C}[\text{Na}]$ означает три слоя полиэдров KOn ($n = 8, 10, 12$) и только один слой октаэдров NaO_6 .

Выше 300°C катионы натрия и калия становятся подвижными и частично разупорядочиваются – начинаются переходы K^+ и Na^+ между слоями. При замещении $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ толщина слоев октаэдров NaO_6 будет возрастать, соответственно в структурах с большим количеством слоев октаэдров NaO_6 более резко увеличиваться параметр c (рис. 7), что будет проявляться в увеличении термического расширения (табл. 1), которое в данном случае, по сути, является результатом двух процессов – собственно термического расширения и частичного $\text{Na}^+\text{--K}^+$ разупорядочения между слоями

Таблица 1. Значения коэффициентов термического расширения α ($\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) некоторых фаз, содержащихся в образцах системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$, при разных температурах

$\alpha \times 10^6$ $^\circ\text{C}^{-1}$	Na_2SO_4	$0.75(\text{Na}_2\text{SO}_4) : 0.25(\text{K}_2\text{SO}_4)$	$0.5(\text{Na}_2\text{SO}_4) : 0.5(\text{K}_2\text{SO}_4)$	$0.25(\text{Na}_2\text{SO}_4) : 0.75(\text{K}_2\text{SO}_4)$	K_2SO_4	
30 $^\circ\text{C}$						
	<i>Fddd</i>	Na_2SO_4 (<i>Pbnm</i>)	$\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{SO}_4$ (<i>P3-m1</i>), близкий $\text{K}(\text{Na},\text{K})_2\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	KNaSO_4 (<i>P3m1</i>)	$\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{SO}_4$ (<i>P3-m1</i>), близкий к $(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	<i>Pmcn</i>
α_a	11	46	25	35	29	36
α_b	39	17	25	35	29	36
α_c	18	68	102	30	63	11
α_V	68	132	152	79	121	83
$\alpha_{\text{max}} / \alpha_{\text{min}}$	3.6	4	4.1	1.2	2.2	3.3
300 $^\circ\text{C}$						
α_a			25	25	28	37
α_c			100	104	62	68
α_V			150	154	119	137
$\alpha_{\text{max}} / \alpha_{\text{min}}$			4	4.2	2.2	1.8
480 $^\circ\text{C}$ (<i>P6₃/mmc</i>)						
α_a	22		28	-12	16	
α_c	112		255	366	236	
α_V	156		311	342	268	
$\alpha_{\text{max}} / \alpha_{\text{min}}$	5.09		9.1	30.5	14.8	
650 $^\circ\text{C}$ (<i>P6₃/mmc</i>)						
α_a	21		28	4	16	25
α_c	140		245	306	226	108
α_V	182		301	314	259	158
$\alpha_{\text{max}} / \alpha_{\text{min}}$	6.67		8.75	76.5	14.13	4.32

без изменения симметрии. Примечательно, что термическое расширение в плоскости ab $\alpha_a = \alpha_b$ максимально для афтиталита с наибольшим содержанием K^+ .

Особенно резко возрастает термическое расширение и анизотропия гексагональных твердых растворов в середине системы, по сравнению с крайними членами системы (приблизительно в 10 раз). По-видимому, резкая анизотропия в твердых растворах $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{SO}_4$, максимальная ($\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}} = 76.5$) для $x = 0.5$ при 650 $^\circ\text{C}$, вызвана практически полным разупорядочением катионов натрия и калия по позициям в двух слоях (рис. 8) с повышением температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено термическое расширение полиморфных модификаций в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$. Резко анизотропный характер термического расширения НТ-полиморфов вызван стремлением фаз превратиться в ВТ-фазы. Полиморфный переход завершается

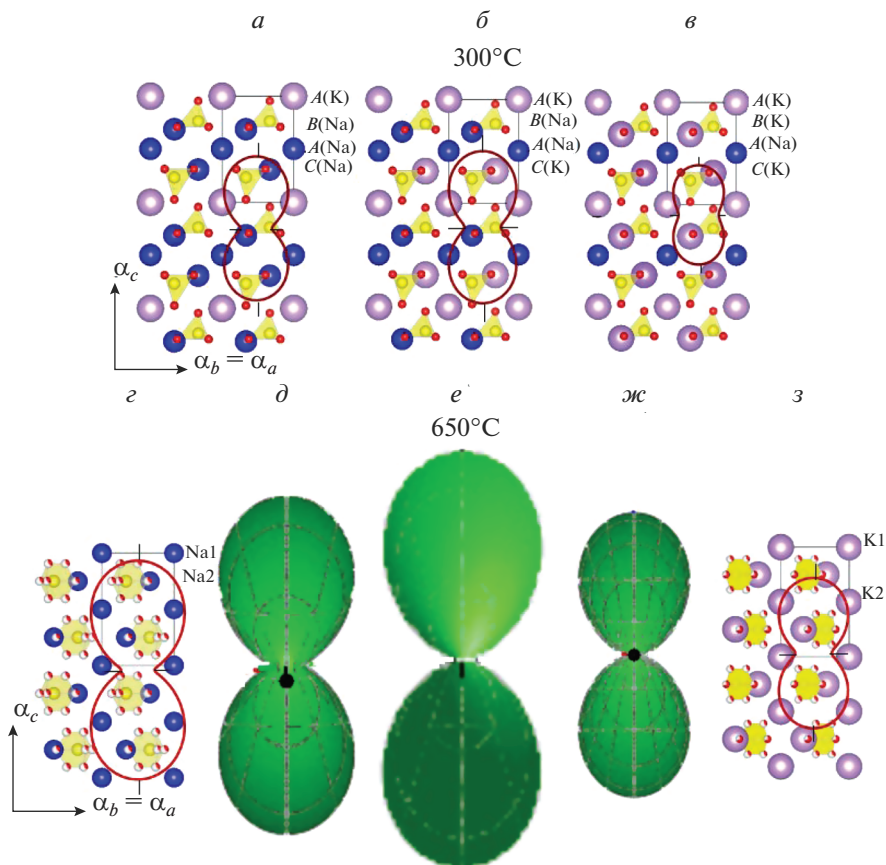


Рис. 8. Кристаллические структуры в проекции cb и сечения фигур коэффициентов термического расширения: $K(Na,K)_2Na(SO_4)_2$ (а), $KNaSO_4$ (б), $(K,Na)_3Na(SO_4)_2$ (в), Na_2SO_4 ($P6_3/mmc$) (г), $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, $x = 0.25$ (д), $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, $x = 0.5$ (е), $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, $x = 0.75$ (ж), K_2SO_4 ($P6_3/mmc$) (з).

скачкообразно, что свидетельствует о переходе первого термодинамического рода с незначительным скачком объема. Направленность полиморфного тригонально-гексагонального превращения согласуется с известной тенденцией повышения симметрии вещества с ростом температуры.

Сопоставление значений коэффициентов термического расширения твердых растворов в системе $Na_2SO_4-K_2SO_4$ показывает, что максимальное термическое расширение и его анизотропия наблюдаются в высокотемпературных гексагональных твердых растворах, причем максимально расширяется $(K_xNa_{1-x})_2SO_4$, $x = 0.5$, что по-видимому, обусловлено полным разупорядочением ионов натрия и калия.

Исследования выполнены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-35-90094) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 0097-2019-0013, ИХС РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eysel W., Höfer H.H., Keester K.L., Hahn Th.* Crystal chemistry and structure of Na_2SO_4 (I) and its solid solutions // *Acta Crystallographica*. 1985. V. B41. P. 5–11.
2. *Okada K., Ossaka J.* Structures of potassium sodium sulphate and tripotassium sodium disulphate // *Acta Crystallographica*. 1980. V. 36. P. 919–921.
3. *Gossner B.* Ueber die Kristallstruktur von Glaserit und Kaliumsulfat // *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie, Geologie und Palaeontologie. Beilage*. 1928. V. 57. P. 89–116.
4. *Pekov I.V., Shchipalkina N.V., Zubkova N.V., Gurzhiy V.V., Agakhanov A.A., Belakovskiy D.I., Chukanov N.V., Lykova I.S., Vigasina M.F., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G., Giester G.* Alkali sulfates with apthitalite-like structures from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. I. Metathénardite, a natural high-temperature modification of Na_2SO_4 // *Canadian Mineralogist*. 2020. V. 57(6). P. 885–901.
5. *Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Sidorov E.G.* Alkali sulfates with apthitalite-like structures from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. II. A new mineral, natroapthitalite, and new data on belomarinaite // *Canadian Mineralogist*. 2020. V. 58(2). P. 167–181.
6. *Filatov S.K., Shablinskii A.P., Vergasova L.P., Saprikina O.U., Bubnova R.S., Moskaleva S.V., Belousov A.B.* Belomarinaite KNaSO_4 : A new sulphate from 2012–2013 Tolbachik Fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // *Mineralogical Magazine*. 2019. V. 83. P. 569–575.
7. *Gorelova L.A., Vergasova L.P., Krivovichev S.V., Avdontseva E.Yu., Moskaleva S.V., Karpov G.A., Filatov S.K.* Bubnovaite, $\text{K}_2\text{Na}_8\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$, a new mineral species with modular structure from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia // *European J. Mineralogy*. 2016. V. 28. P. 677–686.
8. *Arnold H., Kurtz W., Richter-Zinnius A., Bethke J., Heger G.* The phase transition of K_2SO_4 at about 850 K // *Acta Crystallographica*. 1981. V. B37. P. 1643–1651.
9. *Krivovichev S.V., Filatov S.K.* Structural principles for minerals and inorganic compounds containing anion-centered tetrahedra // *American Mineralogist*. 1999. V. 84(7–8). P. 1099–1106.
10. *Rasmussen S.E., Jorgensen J.E., Lundtoft B.* Structures and Phase Transition of Na_2SO_4 // *J. Appl. Cryst.* 1996. V. 29. P. 42–47.
11. *Tanaka K., Naruse H., Morikawa H., Marumo F.* Phase-transition process of Na_2SO_4 (III) to Na_2SO_4 (I) and anharmonic thermal vibration // *Acta Crystallographica Section B*. 1991. V. B 47. P. 581–588.
12. *Ogg M.A.* The crystal structure of the isomorphous sulphates of potassium, ammonium, rubidium, and caesium // *Philosophical Magazine and Journal of Science*. 1928. V. 5. P. 354–367.
13. *Bo Chen, Tian-Hui Liu, Huan Jiao, Xi-Ping Jing.* Phase transitions and energy storage properties of some compositions in the $(1 - x)\text{Li}_2\text{SO}_4 - x\text{Na}_2\text{SO}_4$ system // *Phase Transitions*. 2014. V. 87. P. 629–640.
14. *Solans X., Calvet T.M., Martínez-Sarrion M.L., Mestres L., Bakkali A., Bocanegra E.H., Mata J., Herraiz M.* Thermal Analysis and X-Ray Diffraction Study on LiKSO_4 : A New Phase Transition // *J. Solid State Chemistry*. 1999. V. 148. P. 316–324.
15. *Zachariasen W.H., Ziegler G.E.* The crystal structure of anhydrous sodium sulfate // *Z. Krist.* 1932. V. 81. P. 92.
16. *Белуsoва М.Г., Сапрыкина О.Ю., Бубнова Р.С., Шаблинский А.П., Вергасова Л.П., Белоусов А.Б., Филатов С.К.* Термическое исследование нового минерала беломаринаита KNaSO_4 // *Вулканонология и Сейсмология*. 2021. № 1. С. 57–64.
17. *Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990.
18. *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.
19. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica*. 1976. V. A32. P. 751–767.