

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СОДАЛИТОПОДОБНОГО АЛЮМИНАТА $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{MoO}_4)_2$

С. Н. Волков^{1,2}, С. К. Филатов¹, Р. С. Бубнова^{1,2}, В. Л. Уголков², В. Дипмайер³

¹ – Санкт-Петербургский государственный университет

² – Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН

³ – Кильский университет, Германия

Представлены результаты изучения термического поведения соединения $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{MoO}_4)_2$ (далее – САМ) в диапазоне температур 30–1600 °С следующими методами: терморентгенография 20–900 °С (STOE HDK S1), дифференциальная сканирующая калориметрия до 1450 °С (NETZSCH STA 429 CD), дилатометрия до 1600 °С (NETZSCH DIL 402 C) и термооптика в интервале 20–400 °С. Выполнен также симметричный анализ полиморфных переходов САМ.

Изучаемое вещество относится к группе содалитов, каркас структуры построен из тетраэдров AlO_4 [Брек, 1976]. В каркасе присутствуют полости размером порядка 10 Å, в которых располагаются тетраэдры MoO_4 , скоординированные 8 атомами Са. Полиморфизм данного соединения обусловлен процессами ориентационного порядка-беспорядка тетраэдров MoO_4 . Высокотемпературная модификация САМ относится к кубической (sub) сингонии с параметрами ~ 9.999 Å³ и характеризуется максимальной степенью ориентационной разупорядоченности тетраэдров MoO_4 ; низкотемпературная ромбическая (ort) модификация напротив, характеризуется высокой степенью упорядоченности данных тетраэдров и имеет структурное соотношение с кубической ячейкой $a_{\text{ort}} = 2a_{\text{cub}}\sqrt{2}$, $b_{\text{ort}} = a_{\text{cub}}\sqrt{2}$, $c_{\text{ort}} = c_{\text{cub}}$. Помимо этого, есть сведения о двух переходных тетрагональных (tetr) модификациях, их параметры характеризуются структурными соотношениями $a_{\text{tetr}} = a_{\text{cub}}\sqrt{2}$, $c_{\text{tetr}} = c_{\text{cub}}$ [Van Smaalen et al., 1976].

Высокотемпературная дифрактометрия представлена несколькими экспериментами. По результатам обзорного эксперимента был выбран узкий интервал углов 2Θ , в пределах которого расчет параметров ячейки представлялся наиболее компактным и точным. На выбранном интервале углов проведено несколько детальных по температуре экспериментов (рис. 1); графики температурной зависимости параметров ячейки приведены на рис. 2. На кривых зависимости параметров ячейки от температуры можно выделить два интенсивных (344, 368 °С) и один слабый промежуточный эффект (356 °С).

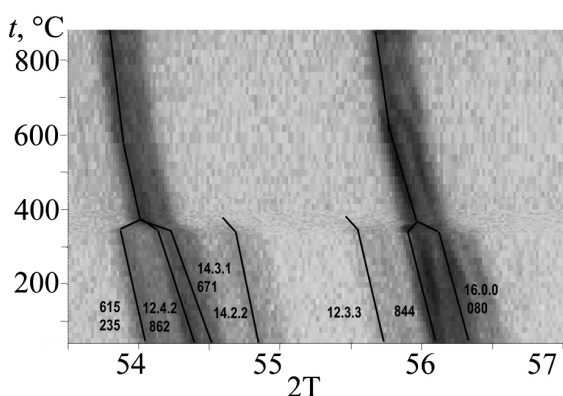


Рис. 1. Термическое изменение дифракционной картины САМ.

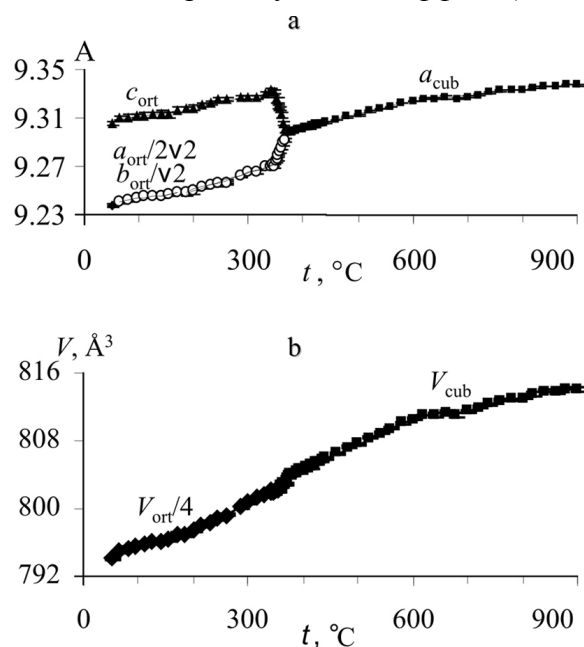


Рис. 2. Зависимость параметров (а) и объема элементарной ячейки (б) САМ от температуры. Данные величины приведены к кубу с ребром ~ 9 Å.

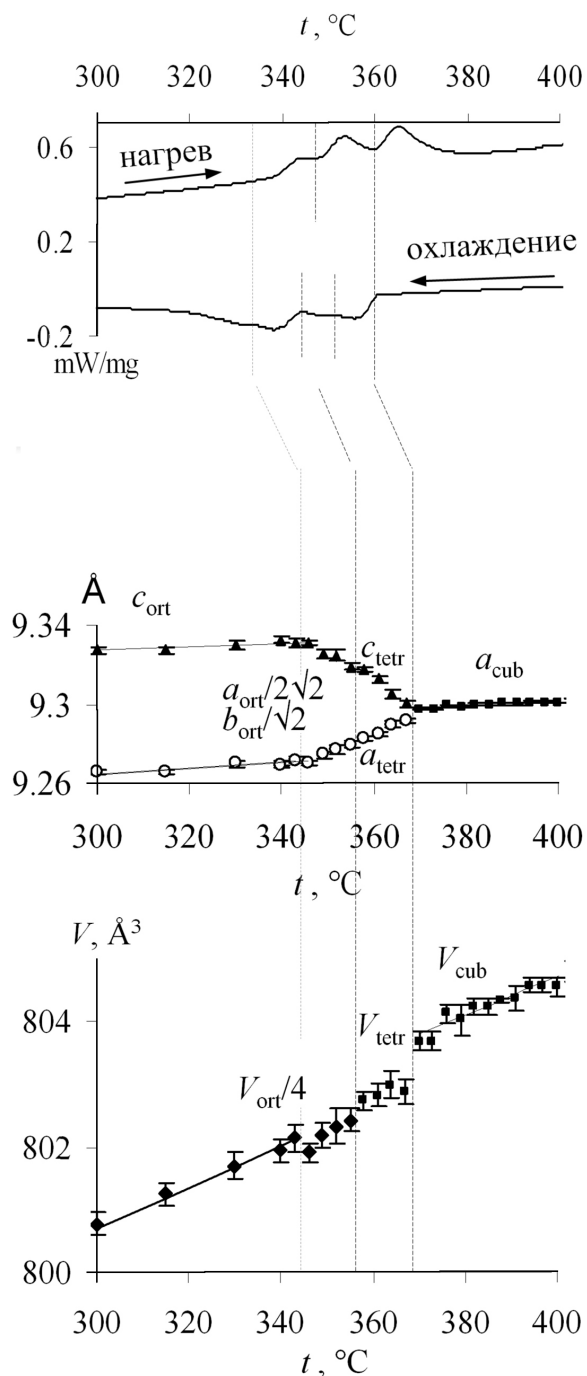


Рис. 3. Корреляция тепловых эффектов (фрагмент кривой ДСК) и эффектов изменения теплового расширения (фрагменты температурных зависимостей параметров и объема ячейки).

Одновременно с дифрактометрией, наличие трех эффектов в области 320–380 °С подтвердили калориметрические (рис. 3), dilatометрические и термооптические исследования.

С целью изучения симметричного аспекта полиморфизма данного соединения было изучено термическое поведение рефлексов 131 и 14.2.2. Первый из них может существовать лишь в базе с размерностью $\sim 26 \cdot 13 \cdot 9 \text{ \AA}^3$, второй – как в этом базисе, так и в базисе $\sim 13 \cdot 13 \cdot 9 \text{ \AA}^3$. Таким образом, обе переходные тетрагональные фазы, упоминаемые выше, должны характеризоваться отсутствием рефлекса 131 и присутствием рефлекса 14.2.2. Однако высокотемпературный эксперимент показал, что рефлекс 131 существует до второго, слабого эффекта. Рефлекс 14.2.2 исчезает в результате третьего эффекта.

На основании сопоставления этих данных (рис. 3) можно полагать, что не все из трех выявленных эффектов соответствуют полиморфным переходам с изменением трансляционной симметрии. Первый из них, происходящий при наиболее низкой температуре, хотя и сопровождается значительным термическим эффектом, изменением двупреломления и изменением температурной зависимости параметров ячейки, не сопровождается сокращением базиса; по-видимому, это своего рода структурная перестройка в направлении повышения трансляционной симметрии [Филатов, 1990]. Второй эффект происходит также с тепловым и оптическим эффектами, но крайне малым изменением КТР; однако именно здесь наблюдается сокращение базиса вдвое. После этого, при дальнейшем изменении параметров ячейки (сближении их приведенных к кубу величин), происходит полиморфный переход в кубическую модификацию.

Литература

- Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Москва, 1976. 781 с.
 Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 288 с.
 Depmeier W. Aluminate sodalite $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$ at room temperature // Acta Cryst. 1984. C40. P. 226–231.
 Depmeier W. Structure of cubic aluminate sodalite $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$ in comparison with orthorhombic phase and with cubic $\text{Sr}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{CrO}_4)_2$ // Acta Cryst. 1988a. B44. P. 201–207.
 Depmeier W. Aluminate sodalites – a family with strained structures and ferroic phase transitions // Phys Chem Minerals. 1988b. 5. 419–426.

Depmeier W. X-Ray and neutron investigation on the intermediate phase of the Ca-WO₄ aluminate sodalite CAW // *Phase Transitions*. 1991. 32. P. 211–214.

Inorganic crystal structure database (84678, 84679, 84680, 84681). National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, 2006. II version.

International Centre for Diffraction Data, PDF-2.

Van Smaalen S., Dinnebier R.E., Katzke H., Depmeier W. Structural Characterization of the High-Temperature Phase Transition in Ca₈[Al₁₂O₂₄](MoO₄)₂ Aluminate Sodalite using X-ray Powder Diffraction // *J. Sol. State Chem.* 1997. 129. P. 130–143.