

Отрицательное термическое расширение β -Rb₂SO₄

А. П. Шаблинский¹, С. В. Демина^{1,2}, Р. С. Бубнова¹, С. К. Филатов²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкова, РАН, 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2, e-mails: shablinskii.andrey@mail.ru; demina.sofya@bk.ru; rimma_bubnova@mail.ru

²Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, 199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, e-mail: filatov.stanislav@gmail.com

Поступила в редакцию 19.01.2024 г., принята к печати 01.03.2024 г.

Объект исследования. Низкотемпературная модификация сульфата β -Rb₂SO₄ (*Pmcn*). **Цель.** Низкотемпературное исследование термического расширения β -Rb₂SO₄ методом порошковой терморентгенографии в сопоставлении с кристаллической структурой, а также трактовка анизотропии термического расширения β -Rb₂SO₄. **Методы.** Порошковая рентгенография, порошковая терморентгенография. **Результаты.** Методом низкотемпературной порошковой терморентгенографии впервые изучено термическое расширение сульфата β -Rb₂SO₄ в сопоставлении с кристаллической структурой. Фазовый состав подтверждался методом порошковой рентгеновской дифракции. Термическое расширение β -Rb₂SO₄ практически изотропно. В интервале температур от –177 до –140°C сульфат испытывает отрицательное термическое расширение. Дальнейшее повышение температуры ведет к изменению термического расширения – оно становится положительным. Предложено рассматривать кристаллическую структуру сульфата β -Rb₂SO₄ как смешанный каркас [RbSO₄]^{–1}, который, в свою очередь, состоит из фундаментальных строительных единиц (микроблоков) Rb(SO₄)₆. В интервале температур от комнатной до –100°C максимальное расширение сульфата β -Rb₂SO₄ происходит вдоль оси *a*. Минимальное термическое расширение наблюдается вдоль оси *c*, вдоль направления простираения колонн, состоящих из микроблоков ($\alpha_a = 65.4(3) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_b = 59.7(2) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_c = 58.6(2) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ при 25°C). В интервале температур –177...–140°C термическое расширение отрицательно по всем трем направлениям ($\alpha_a = -10.3(3) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_b = -8.6(2) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_c = -9.7(2) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ при –170°C). **Выводы.** Впервые изучено термическое расширение сульфата β -Rb₂SO₄ в низкотемпературном интервале (–177...–25°C), дана его структурная трактовка, проведено сопоставление с термическим расширением изоструктурного β -K₂SO₄.

Ключевые слова: сульфат рубидия, отрицательное термическое расширение, порошковая терморентгенография

Источники финансирования

Рентгеновские эксперименты выполнены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”. Работа в части проведения рентгеновских экспериментов, интерпретации рентгеновских данных, обобщения полученных результатов поддержана Российским научным фондом (РНФ) (№ 23-77-10066)

Negative thermal expansion of β -Rb₂SO₄

Andrey P. Shablinskii¹, Sofya V. Demina^{1,2}, Rimma S. Bubnova¹, Stanislav K. Filatov²

¹Institute of Silicate Chemistry, RAS, 2 Makarova emb., 199034 Saint Petersburg, Russia, e-mails: shablinskii.andrey@mail.ru; demina.sofya@bk.ru; rimma_bubnova@mail.ru

²Saint Petersburg State University, Institut des Géosciences, 7/9 Universitetskaya emb., 199034 Saint Petersburg, Russia

Received 19.01.2024, accepted 01.03.2024

Research subject. The low-temperature modification of β -Rb₂SO₄ sulfate (*Pmcn*). **Aim.** Low-temperature study of the thermal expansion of β -Rb₂SO₄ by high-temperature powder X-ray diffraction in comparison with the crystal structure, as well as interpretation of the anisotropy of β -Rb₂SO₄ thermal expansion. **Materials and Method.** Powder X-ray diffraction and high-temperature powder X-ray diffraction. **Results.** The thermal expansion of β -Rb₂SO₄ sulfate was studied for the first time using low-temperature powder thermal X-ray diffraction in comparison with the crystal structure. The phase composition was confirmed by powder X-ray diffraction. The thermal expansion of β -Rb₂SO₄ is practically isotropic. Across the temperature range from –177 to –140°C, the sulfate experiences negative thermal expansion. A further increase in temperature leads to a change in its thermal expansion, which becomes positive. It is proposed to consider the crystal structure of

Для цитирования: Шаблинский А.П., Демина С.В., Бубнова Р.С., Филатов С.К. (2024) Отрицательное термическое расширение β -Rb₂SO₄. *Литосфера*, 24(2), 254-263. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-254-263>

For citation: Shablinskii A.P., Demina S.V., Bubnova R.S., Filatov S.K. (2024) Negative thermal expansion of β -Rb₂SO₄. *Lithosphere (Russia)*, 24(2), 254-263. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-254-263>

© А.П. Шаблинский, С.В. Демина, Р.С. Бубнова, С.К. Филатов, 2024

β -Rb₂SO₄ sulfate as a mixed framework of [RbSO₄]⁻¹, which, in turn, consists of fundamental building units (microblocks) of Rb(SO₄)₆. Across the temperature range from room temperature to -100°C, the maximum expansion of β -Rb₂SO₄ sulfate occurs along the *a* axis. The minimum thermal expansion is observed along the *c*-axis, along the columns consisting of microblocks ($\alpha_a = 65.4(3) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_b = 59.7(2) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_c = 58.6(2) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ at +25°C). In the temperature range from -177 to -140°C, thermal expansion is negative in all three directions ($\alpha_a = -10.3(3) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_b = -8.6(2) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_c = -9.7(2) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ at -170°C). *Conclusion.* The thermal expansion of β -Rb₂SO₄ sulfate in the low-temperature range (from -177 to -25°C) was studied for the first time, its structural interpretation was performed. A comparison was given with the thermal expansion of isostructural β -K₂SO₄.

Keywords: rubidium sulfate, negative thermal expansion, high temperature powder X-ray diffraction

Acknowledgements

X-ray diffraction experiments were carried out using the equipment of the resource center of St. Petersburg State University "X-ray diffraction research methods". The work regarding the conduct of X-ray experiments, interpretation of X-ray data, generalization of the results obtained was supported by the Russian Science Foundation (RSF) (No. 23-77-10066)

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно развивается уже ставшая классической концепция "От минералов к перспективным материалам" (Krivovichev, 2008; Bindi et al., 2020; Yakubovich et al., 2020; Aksenov, Deyneko, 2022), которая в некоторых случаях оказывается гораздо более эффективной для прогнозирования и получения новых синтетических соединений, чем традиционно используемый синтез методом проб и ошибок. Аналогичным образом и многие исследования химических соединений могут быть перенесены на природные объекты.

При использовании материалов в условиях переменных температур требуется контроль и корректный учет термического расширения материалов во многих современных промышленных технологиях, поскольку даже небольшое изменение (10^{-5}C^{-1}) материала или изделия значительно ухудшает характеристики высокоточных устройств и изделий. Чтобы удовлетворить все возрастающие требования к контролю и учету термического расширения, обусловленные бурным развитием промышленных технологий, в последнее десятилетие разработаны разнообразные материалы, использующиеся в качестве компенсаторов термического расширения, с объемным отрицательным термическим расширением и предложены подходы к учету термического расширения (Mary et al., 1996; Takenaka, 2018; Dang et al., 2021). Поэтому обнаружение и исследование соединений, которые проявляют отрицательное объемное термическое расширение, представляют собой достаточно актуальную задачу.

Сульфат β -Rb₂SO₄ кристаллизуется в структурном типе минерала арканита β -K₂SO₄, его кристаллическая структура впервые уточнена в работах (Ogg, 1928; Nord, 1974; Weber et al., 1989). Соединение характеризуется ромбической сингонией. В последних работах по уточнению кристаллической структуры описывается в пространствен-

ной группе *Pnam* (нестандартная установка) с параметрами элементарной ячейки $a = 7.8128(5)$, $b = 10.4255(7)$, $c = 5.9694(5)$ Å; $Z = 4$, но в настоящем исследовании β -Rb₂SO₄ описан в пространственной группе *Pmcsn* для сопоставления с β -K₂SO₄. Хотя эта установка также не является стандартной, но она используется в абсолютном большинстве работ, посвященных соединениям, кристаллизующимся в структурном типе β -K₂SO₄. Многие кристаллизующиеся в структурном типе арканита соединения проявляют интересные свойства, в особенности в зависимости от температуры. Например, в работе (Ojima et al., 1995), посвященной изучению кристаллической структуры β -K₂SO₄ в температурном интервале -258...-23°C, упоминается о проявлении сульфатом (NH₄)₂SO₄ (с.т. β -K₂SO₄) (Unruh, 1970) спонтанной поляризации и о переходе K₂SeO₄ (с.т. β -K₂SO₄) (Iizumi et al., 1977) в несоответственно модулированную фазу. Термическое расширение β -Rb₂SO₄ ранее исследовано только методом дилатометрии (Tutton, 1899) в температурном интервале 0...+96°C. Коэффициенты термического расширения по данным (Tutton, 1899) в интерпретации (Krishnan et al., 1979): $\alpha_a = 33.85 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_b = 31.95 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_c = 35.90 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ при 0°C.

В кристаллической структуре β -Rb₂SO₄ атомы Rb(1) и Rb(2) окружены 10 и 9 атомами кислорода соответственно, формируя полиэдры RbO₁₀ и RbO₉, связанные между собой тетраэдрами SO₄.

При температуре +645°C β -Rb₂SO₄ переходит в высокотемпературную фазу α -Rb₂SO₄ (Mueller, 1910; Плющев, 1962; Korytnaya et al., 1980). α -Rb₂(SO₄) кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственной группе *P6₃/mmc* ($a = 6.129(2)$, $c = 8.460(5)$ Å) (Fischmeister et al., 1962). Высокотемпературная модификация плавится при температуре 1074°C (Плющев, 1962).

В настоящей работе приводятся данные о низкотемпературных исследованиях термического расширения β -Rb₂SO₄ методом порошковой термоморфнографии в сопоставлении с кристалли-

ческой структурой, а также трактовка анизотропии его термического расширения. В низкотемпературном интервале обнаружено отрицательное термическое расширение по всем трем направлениям, обусловленное кристаллохимическими причинами.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Данные порошковой дифракции получены с использованием дифрактометра Rigaku MiniFlex II (CoK α , $2\Theta = 15\text{--}80^\circ$, шаг 0.02° , скорость 3 град/мин). Образцы для эксперимента наносили на подложку осаждением из гексановой суспензии. Фазовый состав определялся с использованием программного комплекса PDXL (Sasaki et al., 2010) и базы данных PDF-2 2016 (ICDD).

Данные низкотемпературной порошковой терморентгенографии получены с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV с термоприставкой R-300 при низком вакууме и охлаждении азотом (CuK α , 40 кВ/35 мА, геометрия на отражение, высокоскоростной энергодисперсионный детектор D/teX Ultra, интервал температур от -177 до $+25^\circ\text{C}$ с шагом 10°C в диапазоне углов 2Θ от 5 до 70°). Обработка эксперимента, аппроксимация параме-

тров элементарной ячейки в зависимости от температуры, вычисление значений коэффициентов термического расширения и визуализация характеристической поверхности тензора термического расширения производились в программном комплексе Rietveld To Tensor (Бубнова и др., 2018). При обработке данных терморентгеновских экспериментов методом Ритвельда осуществлялось уточнение смещения образца, места нуля, размеров кристаллитов и параметров элементарной ячейки.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования использовался реактив сульфата $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ (осч) производства Новосибирского завода редких металлов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Порошковая рентгенография

По результатам порошковой рентгенографии сульфат $\beta\text{-Rb}_2\text{SO}_4$ гомогенен, наблюдаются только пики, относящиеся к фазе $\beta\text{-Rb}_2\text{SO}_4$. Дифрактограммы в линейном и логарифмическом масштабах приведены на рис. 1 и 2.

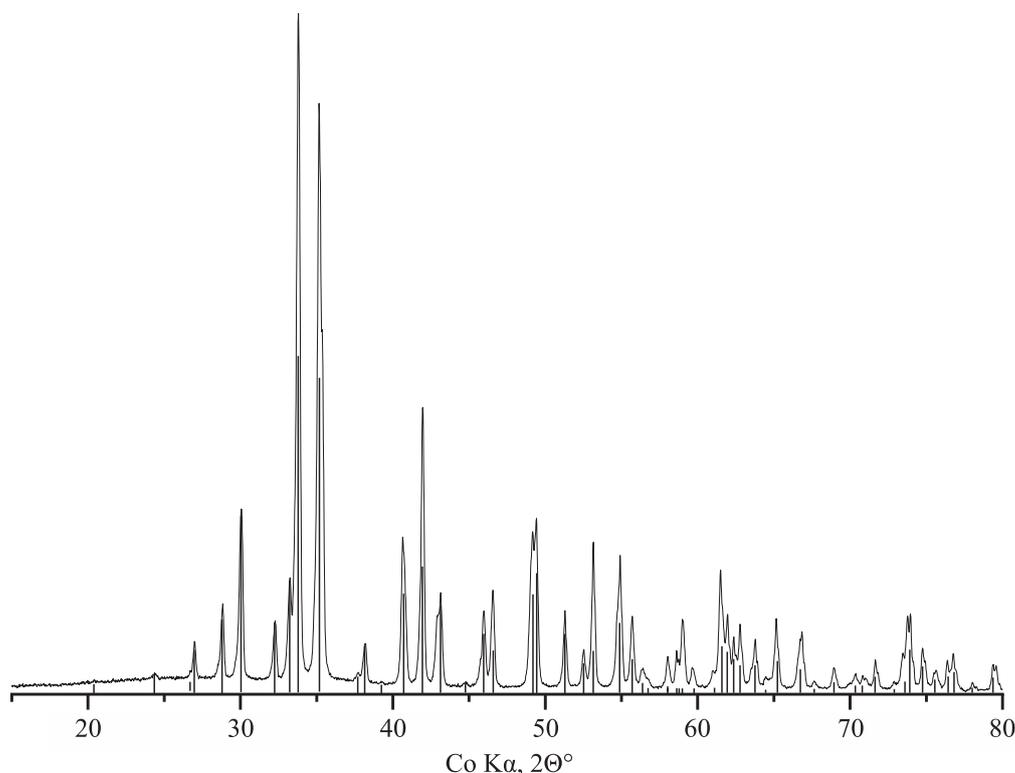


Рис. 1. Дифрактограмма сульфата $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$, расчетная рентгенограмма изображена линиями (ICDD 00-008-0051).

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ sulfate, calculated XRD-pattern is depicted by lines (ICDD 00-008-0051).

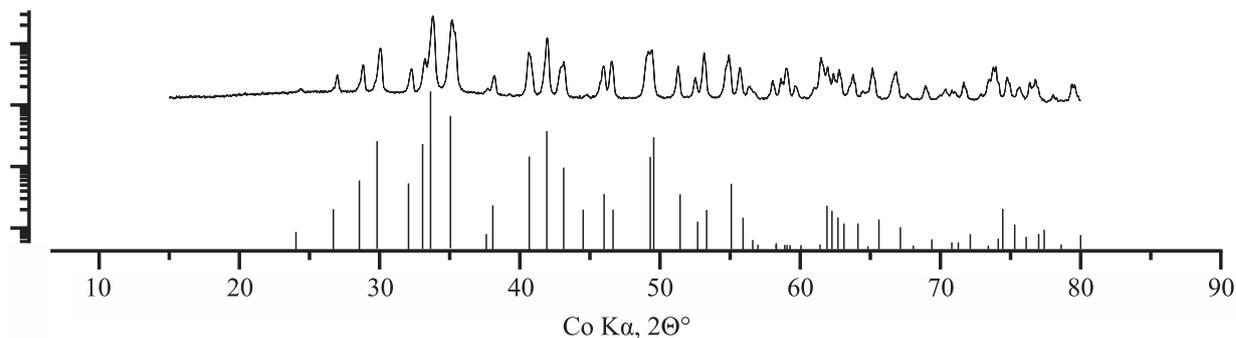


Рис. 2. Рентгенограмма сульфата $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ в логарифмическом масштабе.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ sulfate on a logarithmic scale.

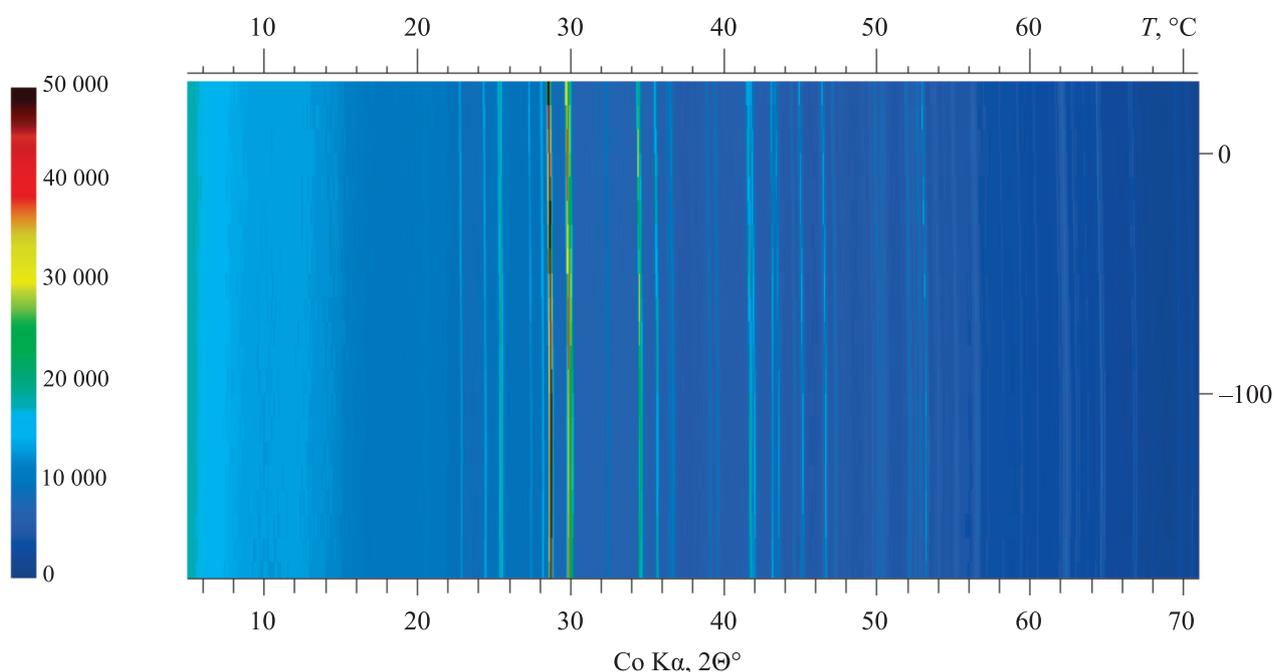


Рис. 3. 2D-изображение рентгенограмм сульфата $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$.

Fig. 3. The 2D image of X-ray diffraction patterns of $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ sulfate.

Параметры элементарной ячейки, уточненные по порошковым данным: пр. гр. *Ptсn*, $a = 5.9834(1)$, $b = 10.4492(2)$, $c = 7.8292(2)$ Å; $Z = 4$.

Низкотемпературная порошковая терморентгенография

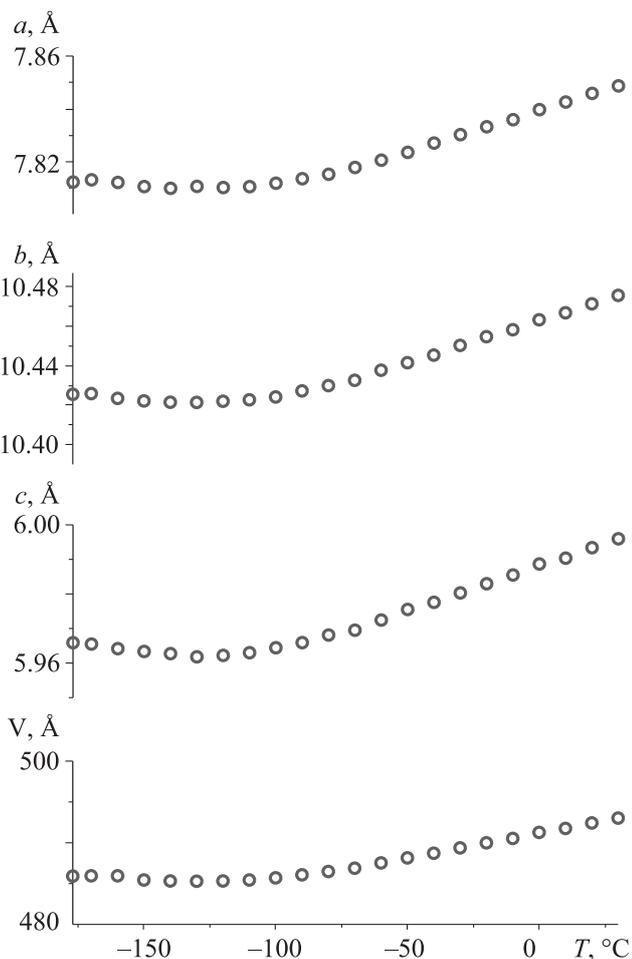
По данным низкотемпературной порошковой терморентгенографии ($-177\dots+25^\circ\text{C}$), в исследуемом температурном интервале не наблюдается изменений на рентгенограммах (рис. 3), сульфат стабилен. Рассчитанные значения параметров элементарной ячейки от температуры приведены в табл. 1. Температурные зависимости параметров элементарной

ячейки (рис. 4) аппроксимированы полиномами второй степени (табл. 2).

Главные значения тензора термического расширения при некоторых температурах приведены в табл. 3. Наблюдается отрицательное объемное термическое расширение сульфата $\beta\text{-Rb}_2\text{SO}_4$ в температурном интервале $-177\dots-140^\circ\text{C}$ (см. табл. 3). В этом температурном диапазоне расширение вдоль всех трех кристаллографических осей сопоставимо (см. рис. 4) ($\alpha_a = -10.3(3)\cdot 10^{-6}\text{C}^{-1}$, $\alpha_b = -8.6(2)\cdot 10^{-6}\text{C}^{-1}$, $\alpha_c = -9.7(2)\cdot 10^{-6}\text{C}^{-1}$ при -170°C). При температуре выше -140°C термическое расширение становится положительным, а параметры элементарной ячейки начинают монотонно возрастать.

Таблица 1. Рассчитанные параметры элементарной ячейки β -Rb₂SO₄ при различных температурах**Table 1.** Evaluated β -Rb₂SO₄ unit cell parameters at different temperatures

$T, ^\circ\text{C}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
-177	7.8125(2)	10.4244(2)	5.9657(2)	485.85(4)
-170	7.8134(2)	10.4248(3)	5.9652(2)	485.88(4)
-160	7.8132(2)	10.4232(3)	5.9633(2)	485.64(4)
-150	7.8109(2)	10.4217(3)	5.9627(2)	485.38(4)
-140	7.8099(2)	10.4208(3)	5.9619(2)	485.21(4)
-130	7.8010(2)	10.4206(3)	5.9617(2)	485.19(4)
-120	7.8104(2)	10.4213(3)	5.9624(2)	485.31(4)
-110	7.8116(2)	10.4223(3)	5.9631(2)	485.49(4)
-100	7.8133(2)	10.4241(3)	5.9643(2)	485.77(4)
-90	7.8147(2)	10.4276(3)	5.9659(2)	486.15(4)
-80	7.8172(2)	10.4300(3)	5.9679(2)	486.58(4)
-70	7.8198(2)	10.4331(3)	5.9693(2)	487.00(4)
-60	7.8227(2)	10.4383(3)	5.9722(2)	487.66(4)
-50	7.8267(2)	10.4423(3)	5.9756(2)	488.38(5)
-40	7.8304(2)	10.4455(3)	5.9771(2)	488.88(5)
-30	7.8332(2)	10.4508(3)	5.9798(2)	489.53(5)
-20	7.8363(2)	10.4556(3)	5.9826(2)	490.17(5)
-10	7.8397(2)	10.4588(3)	5.9855(2)	490.77(5)
0	7.8433(2)	10.4638(3)	5.9885(2)	491.48(5)
10	7.8451(2)	10.4674(3)	5.9900(2)	491.89(5)
20	7.8488(2)	10.4718(3)	5.9935(2)	492.61(5)
30	7.8518(2)	10.4764(3)	5.9957(2)	493.20(5)

**Рис. 4.** Температурные зависимости параметров элементарной ячейки сульфата β -Rb₂(SO₄).**Fig. 4.** The temperature dependences of the unit cell parameters of β -Rb₂(SO₄) sulfate.**Таблица 2.** Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки сульфатов β -Rb₂SO₄ (-177...+25 $^\circ\text{C}$) и β -K₂SO₄ (-258...+23 $^\circ\text{C}$) $a(t) = a_0 + a_1 \cdot 10^{-3}t + a_2 \cdot 10^{-6}t^2$ **Table 2.** Approximation equations of the temperature dependences of the unit cell parameters of β -Rb₂SO₄ (-177...+25 $^\circ\text{C}$) and β -K₂SO₄ (-258...+23 $^\circ\text{C}$) sulfates $a(t) = a_0 + a_1 \cdot 10^{-3}t + a_2 \cdot 10^{-6}t^2$

Параметр	a_0	a_1	a_2
β -Rb ₂ SO ₄			
$a(t)$ (Å)	5.9876(5)	0.33(1)	1.16(9)
$b(t)$ (Å)	10.4616(7)	0.53(2)	1.83(1)
$c(t)$ (Å)	7.8386(5)	0.39(1)	1.37(8)
$V(t)$ (Å ³)	491.0(1)	77.9(3)	268.0(2)
β -K ₂ SO ₄			
$a(t)$ (Å)	5.771(1)	0.33(2)	0.5(1)
$b(t)$ (Å)	10.072(1)	0.51(2)	0.86(6)
$c(t)$ (Å)	7.478(2)	0.48(4)	0.10(2)
$V(t)$ (Å ³)	434.6(2)	73.0(4)	132(14)

Таблица 3. Главные значения тензора термического расширения сульфата $\beta\text{-Rb}_2\text{SO}_4$ при различных температурах
Table 3. Principal values of the thermal expansion tensor of $\beta\text{-Rb}_2\text{SO}_4$ sulfate at different temperatures

$\alpha, 10^{-6}\text{C}^{-1}$	T, C°						
	-250	-170	-150	-130	-100	-50	25
$\beta\text{-Rb}_2\text{SO}_4$							
α_a		-10.3(3)	-6.4(3)	5.3(2)	17.0(1)	36.5(1)	65.4(3)
α_b		-8.6(2)	-5.0(2)	5.5(1)	16.0(8)	33.5(9)	59.7(3)
α_c		-9.7(2)	-6.2(2)	4.3(1)	14.9(7)	32.5(8)	58.6(2)
α_v		-28.6(7)	-6.7(6)	15.2(4)	47.9(2)	102.5(3)	183.7(8)
$\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$							
α_a	10.9(4)	25.5(2)	29.1(1)	33(1)	38.2(1)	47.3(3)	60.7(5)
α_b	7.6(1)	21.3(5)	24.7(4)	28.1(4)	33.2(7)	41.7(1)	54.3(2)
α_c	-3.9(6)	18.1(2)	23.6(2)	29.1(1)	37.3(2)	50.9(4)	71.1(7)
α_v	14.6(8)	64.9(3)	77.4(2)	90.0(2)	108.7(3)	139.8(6)	186(1)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллическая структура сульфата $\beta\text{-Rb}_2\text{SO}_4$ содержит две кристаллографические позиции для крупных катионов, занимаемые атомами Rb, и изолированные тетраэдры SO_4 .

Полиэдры $\text{Rb}(1)\text{O}_{10}$ связаны между собой по ребрам и граням, а с SO_4 – по вершинам и граням тетраэдров. Полиэдры $\text{Rb}(2)\text{O}_9$ связываются друг с другом через вершины и грани, а с тетраэдрами SO_4 – через вершины и ребра (рис. 5). Координацию позиции $\text{Rb}(2)$ можно также рассмотреть как $6 + 3$ с длинами связей 2.88–2.95 и 3.05–3.24 Å соответственно. Такая координация данной позиции позволяет нам выделить в кристаллической структуре фундаментальные структурные единицы $\text{Rb}(2)(\text{SO}_4)_6$, состоящие из искаженного октаэдра RbO_6 , окруженного шестью тетраэдрами SO_4 (рис. 6), если отбросить три наиболее удаленные связи. Такие фундаментальные структурные единицы сходны со структурными единицами, предложенными А.А. Воронковым с соавторами (1975) и названными ими микроблоками. Данные микроблоки соединяются через грани октаэдров, формируя колонны, вытянутые вдоль оси c , которые, объединяясь по вершинам, образуют смешанный каркас. Если обозначить ориентировки тетраэдров, направленные апикальными вершинами вдоль оси c цифрами 1 и 2, как это обозначено в работе (Shablinskii et al., 2023), то в структуре можно выделить микроблоки $(\text{SO}_4\text{-}1)(\text{SO}_4\text{-}2)(\text{SO}_4\text{-}2)\text{Rb}(\text{SO}_4\text{-}1)(\text{SO}_4\text{-}2)(\text{SO}_4\text{-}2)$ и $(\text{SO}_4\text{-}2)(\text{SO}_4\text{-}2)(\text{SO}_4\text{-}1)\text{Rb}(\text{SO}_4\text{-}2)(\text{SO}_4\text{-}1)(\text{SO}_4\text{-}1)$. Формула гетерополиэдрического каркаса – $[\text{RbSO}_4]^{-1}$. Все типы ориентировки тетраэдров в данных микроблоках, которые имеются в с.т. $\alpha\text{-K}_2(\text{SO}_4)$, к которому относится и $\alpha\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$, в вершинной (арех) и реберной (edge) моделях встречаются лишь в минерале добровольскийите (Shablinskii et al., 2021).

Используя параметры элементарной ячейки $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ из работы (Ojima et al., 1995) при темпе-

ратурах 23, –73, –173, –223 и –258°C, мы рассчитали коэффициенты термического расширения $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ в низкотемпературной области для сопоставления этих данных с термическим расширением $\beta\text{-Rb}_2\text{SO}_4$. Аппроксимацию параметров элементарной ячейки от температуры мы проводили полиномом второй степени (см. табл. 2). Коэффициенты термического расширения приведены в табл. 3.

Термическое расширение $\beta\text{-Rb}_2\text{SO}_4$ практически изотропно. В интервале температур от комнатной до –100°C максимальное расширение сульфата $\beta\text{-Rb}_2\text{SO}_4$ происходит вдоль оси a . Минимальное термическое расширение наблюдается вдоль оси c , вдоль направления простирания колонн, состоящих из микроблоков (рис. 7, справа) ($\alpha_a = 65.4(3)$, $\alpha_b = 59.7(2)$, $\alpha_c = 58.6(2)$ при +25°C). В интервале температур –177...–140°C термическое расширение отрицательно по всем трем направлениям ($\alpha_a = -10.3(3) \cdot 10^{-6}\text{C}^{-1}$, $\alpha_b = -8.6(2) \cdot 10^{-6}\text{C}^{-1}$, $\alpha_c = -9.7(2) \cdot 10^{-6}\text{C}^{-1}$ при –170°C), а направление наибольшего расширения становится направлением максимального отрицательного термического расширения.

Термическое расширение сульфата $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$, который кристаллизуется в том же самом структурном типе, существенно различается. В интервале температур –50...+23°C максимальное термическое расширение происходит вдоль c , а минимальное – вдоль оси b . В температурном интервале –130...–50°C максимальное термическое расширение происходит вдоль оси a , а минимальное – вдоль оси b . От –250 до –130°C минимальное расширение наблюдается вдоль оси c , при температуре –250°C вдоль этого направления оно становится отрицательным.

Интерпретировать положительное (–130...+25°C) термическое расширение $\beta\text{-Rb}_2\text{SO}_4$ можно следующим образом: гетерополиэдрический каркас $[\text{RbSO}_4]^{-1}$ может расширяться за счет снятия гофрировки колонн, состоящих из микроблоков $\text{Rb}(2)(\text{SO}_4)_6$, вдоль направлений b и c (см. рис. 6), а мак-

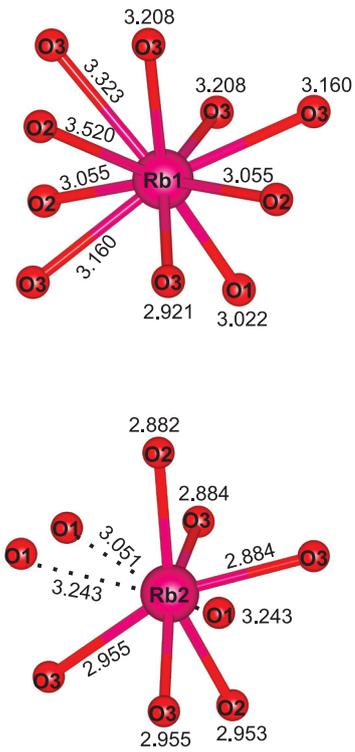
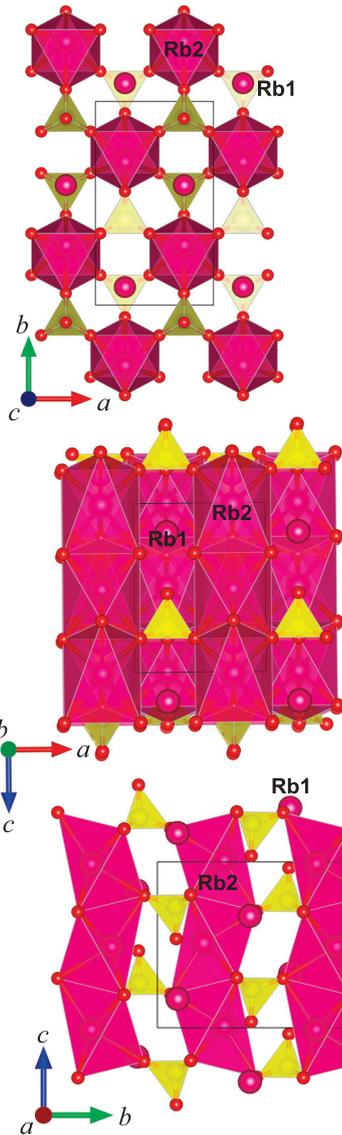


Рис. 5. Кристаллическая структура сульфата β - $\text{Rb}_2(\text{SO}_4)$ в трех различных кристаллографических проекциях (слева) и полиэдры Rb(1)O_{10} и Rb(2)O_9 (справа).

Fig. 5. The crystal structure of β - $\text{Rb}_2(\text{SO}_4)$ sulfate in three different crystallographic projections (left) and the Rb(1)O_{10} and Rb(2)O_9 (right) polyhedra.

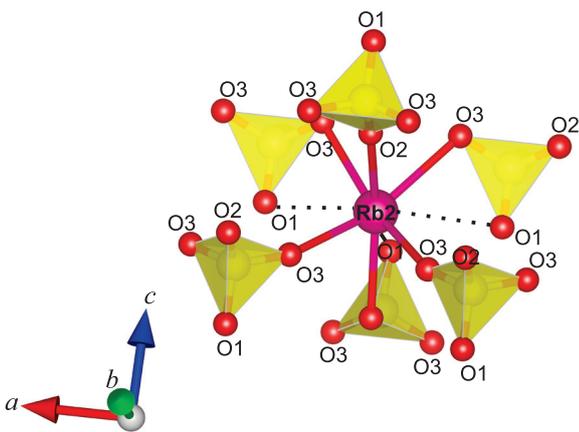


Рис. 6. Фундаментальная структурная единица $\text{Rb(2)(SO}_4)_6$.

Fig. 6. The $\text{Rb(2)(SO}_4)_6$ fundamental building block (FBB).

симальное термическое расширение происходит вдоль оси a . По всей видимости, такое расширение может быть объяснено анизотропией длин связей в полиэдре Rb(1)O_{10} , так как наиболее короткие связи располагаются преимущественно вдоль направлений b и c , а длинные – вдоль направления a .

У соединения β - K_2SO_4 снятие гофрировки колонн, состоящих из микроблоков $\text{K(2)(SO}_4)_6$, происходит интенсивнее, что выражается в больших коэффициентах термического расширения, а также в том, что термическое расширение в температурном интервале $-50 \dots +25^\circ\text{C}$ становится максимальным вдоль оси c . По всей видимости, разница в термическом расширении изоструктурных β - Rb_2SO_4 и β - K_2SO_4 заключается в том, что нежесткие полиэдры RbO_6 больше, чем KO_6 , за счет большего ионного кристаллического радиуса ^{91}Rb (1.77 Å) по сравнению с ^{91}K (1.69 Å) (Shannon, 1976). Соответственно, чем больше по размеру эти полиэдры

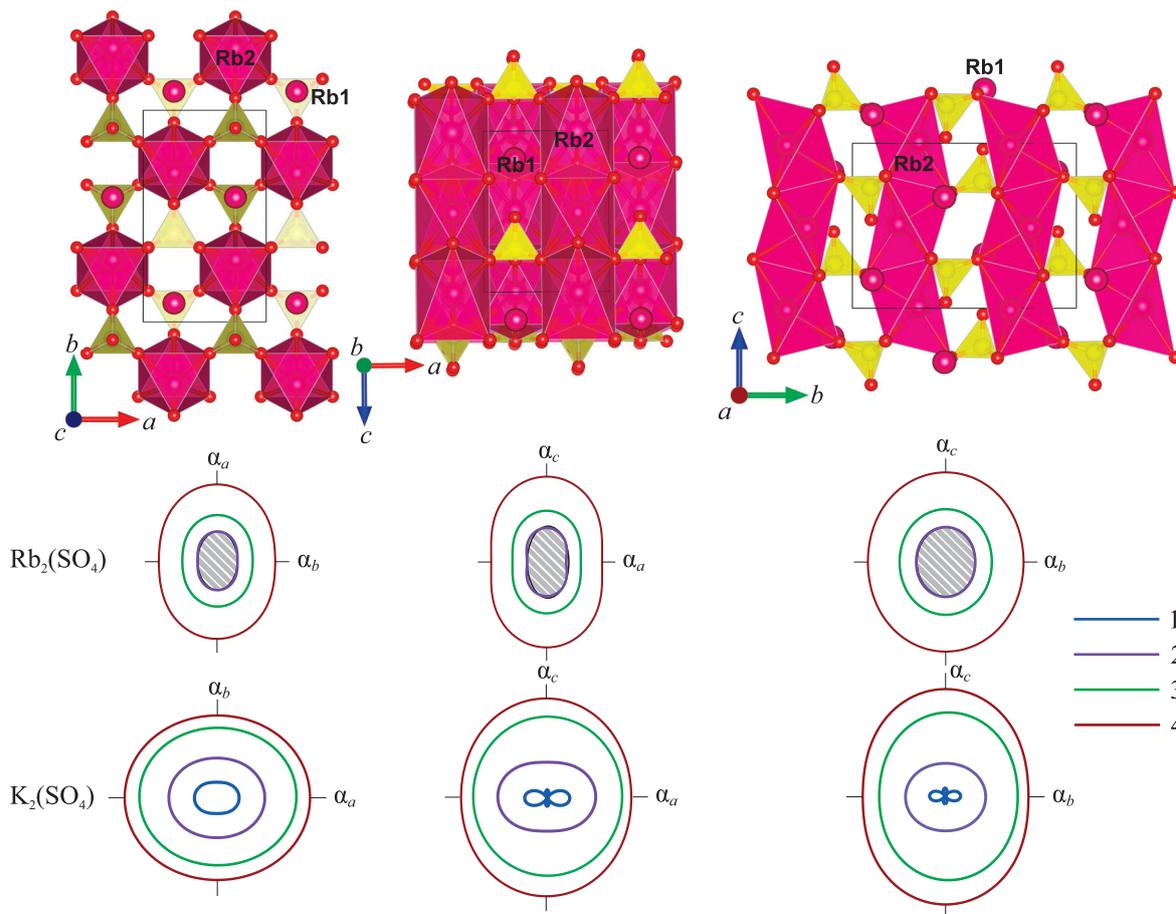


Рис. 7. Сопоставление кристаллической структуры сульфата $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ с фигурами главных значений тензора термического расширения $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ и изоструктурного $\beta\text{-K}_2(\text{SO}_4)$ при различных температурах.

T , °C: 1 – (–250), 2 – (–170), 3 – (–50), 4 – (+25). Заштрихованные области фигуры тензора означают отрицательное термическое расширение.

Fig. 7. The comparison of crystal structure of $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ sulfate and figures of principal values of the thermal expansion tensor $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ and isotypical $\beta\text{-K}_2(\text{SO}_4)$ at different temperatures.

T , °C: 1 – (–250), 2 – (–170), 3 – (–50), 4 – (+25). The shaded areas of the tensor figure mean negative thermal expansion.

в колоннах, тем менее интенсивно может выпрямляться гофрировка колонн при повышении температуры. Отрицательное же термическое расширение $\beta\text{-Rb}_2\text{SO}_4$ можно частично объяснить различной длиной связей в полиэдрах $\text{Rb}(1)\text{O}_6$, благодаря чему на начальном этапе гофрировка колонн лишь возрастает, что и приводит к отрицательному термическому расширению.

Поскольку, по литературным данным, с повышением температуры до $+645^\circ\text{C}$ модификация $\beta\text{-Rb}_2\text{SO}_4$ переходит в модификацию $\alpha\text{-Rb}_2\text{SO}_4$ (Плющев, 1962), то можно установить, проявляется ли для данного сульфата преобладание перестройки структуры в полиморфном превращении. Такой подход применялся ранее при трактовке термического расширения ZrO_2 (Филатов, 1990). Действительно, можно наблюдать, что с повышением

температуры цепочки, состоящие из микроблоков, становятся более прямыми за счет вращения тетраэдров SO_4 и их гофрировка полностью снимается. Данное полиморфное превращение заключается в повышении симметрии координационного полиэдра позиции $\text{Rb}(2)$ за счет вращения тетраэдров SO_4 от искаженного девятивершинника до практически правильных октаэдра или двенадцатиугольника в зависимости от заселенности разупорядоченных позиций атомов кислорода.

ВЫВОДЫ

Впервые изучено термическое расширение сульфата $\beta\text{-Rb}_2\text{SO}_4$ в низкотемпературном интервале ($-177\dots+25^\circ\text{C}$), дана его структурная трактовка, проведено сопоставление с термическим рас-

ширением изоструктурного β - K_2SO_4 . Предложено рассматривать кристаллическую структуру сульфата как смешанный каркас $[RbSO_4]^{-1}$, который образуют фундаментальные структурные единицы $Rb(2)(SO_4)_6$. Термическое расширение практически изотропно. В температурном интервале от -177 до $-140^\circ C$ наблюдается отрицательное объемное термическое расширение. При дальнейшем повышении температуры термическое расширение становится положительным, а параметры элементарной ячейки начинают монотонно возрастать. Гетерополиэдрический каркас $[RbSO_4]^{-1}$ может расширяться за счет снятия гофрировки колонн, состоящих из микроблоков $Rb(2)(SO_4)_6$, вдоль направлений b и c , а максимальное термическое расширение происходит вдоль оси a . По всей видимости, такое расширение может быть объяснено анизотметрией длин связей в полиэдре $Rb(1)O_{10}$, так как наиболее короткие связи располагаются преимущественно вдоль направлений b и c , а длинные – вдоль направления a . Отрицательное же термическое расширение β - Rb_2SO_4 можно частично объяснить анизотметрией длин связей полиэдров $Rb(1)O_6$, благодаря чему на начальном этапе гофрировка колонн лишь возрастает, что и приводит к отрицательному термическому расширению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К. (2018) RietveldToTensor: программа для обработки порошковых рентгенодифракционных данных, полученных в переменных условиях. *Физика и химия стекла*, **44**(1), 48-60.
- Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. (1975) Кристаллохимия смешанных каркасов. Принципы их формирования. *Кристаллография*, **20**(3), 556-567.
- Плюшев В.Е. (1962) О бинарных системах Me_2SO_4 - $CaSO_4$. *Журн. неорган. химии*, **66**, 1377-1380.
- Филатов С.К. (1990) Высотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 288 с.
- Aksenov S.M., Deyneko D.V. (2022) Crystal chemistry and design of new materials with mineral-related structures: the structure-properties relationship. *Herald of the Kola Science Centre of the RAS*, **14**, 7-16, <https://doi.org/10.37614/2307-5228.2022.14.2.001>
- Bindi L., Nespolo M., Krivovichev S.V., Chapuis G., Biazioni C. (2020) Producing highly complicated materials. Nature does it better. *Rep. Progr. Phys.*, **83**, 106501.
- Dang P., Yun X., Zhang Q., Liu D., Lian H., Shang M., Lin J. (2021) Thermally stable and highly efficient red-emitting Eu^{3+} -doped $Cs_3GdGe_3O_9$ phosphors for WLEDs: non-concentration quenching and negative thermal expansion. *Light Sci. Appl.*, **10**, 29. <https://doi.org/10.1038/s41377-021-00469-x>
- Fischmeister H.F. (1962) Roentgenkristallographische Ausdehnungsmessungen an einigen Alkalisulfaten. *Monatshefte fuer Chemie*, **93**, 420-434. <https://doi.org/10.1007/BF00903139>
- Iizumi M., Axe J.D., Shirane G., Shimaoka K. (1977) Structural phase transformation in K_2SeO_4 . *Phys. Rev. B*, **15**, 4392-4411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.4392>
- Korytnaya F.M., Pokrovsky A.N., Degtyarev P.A. (1980) Investigation of phase equilibria in the systems K_2SO_4 - $Sc_2(SO_4)_3$, Rb_2SO_4 - $Sc_2(SO_4)_3$ and Cs_2SO_4 - $Sc_2(SO_4)_3$. *Thermochim. Acta*, **41**, 141-146. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(80\)80058-X](https://doi.org/10.1016/0040-6031(80)80058-X).
- Krishnan R.S., Srinivasan R., Devanarayanan S. (1979) Thermal expansion of crystals. Elsevier, 305 p.
- Krivovichev S.V. (2008) Minerals as Advanced Materials I. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-77123-4>
- Mary T.A., Evans J.S.O., Vogt T., Sleight A.W. (1996) Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW_2O_8 . *Science*, **272**, 90-92. <https://doi.org/10.1126/science.272.5258.90>
- Mueller N. (1910) System Rb_2SO_4 - $CaSO_4$. Solid solution regions do not obey phase rule. *Neues Jahrb. Mineral., Geol. Palaeontol., Beilageband*, **30**, 1-54.
- Nord A.G. (1974) Low-temperature rubidium sulphate. *Acta Cryst.*, **B30**, 1640-1641. <https://doi.org/10.1107/S0567740874005498>
- Ogg A. (1928) The crystal structures of the isomorphic sulphates of K, NH_4 , Rb, and Cs. *Philos. Mag.*, **5**, 354-371. <https://doi.org/10.1080/14786440208564474>
- Ojima K., Nishihata Y., Sawada A. (1995) Structure of Potassium Sulfate at Temperatures From 296 K Down to 15 K. *Acta Cryst.*, **B51**, 287-293. <https://doi.org/10.1107/S0108768194013327>
- Sasaki A., Akihiro H., Hisashi K., Norihiro M. (2010). Ab initio crystal structure analysis based on powder diffraction data used PDXL. *Rigaku J.*, **26**, 10-14.
- Shablinskii A.P., Filatov S.K., Biryukov Y.P. (2023) Crystal structures inherited from parent high-temperature disordered microblocks: Ca_2SiO_4 , Na_2SO_4 - K_2SO_4 sulfates, and related minerals (bubnovaite and dobrovolskyite). *Phys. Chem. Miner.*, **50**, 30. <https://doi.org/10.1007/s00269-023-01253-6>
- Shablinskii A.P., Filatov S.K., Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Moskaleva S.V., Avdontseva E.Yu., Knyazev A.V., Bubnova R.S. (2021) Dobrovolskyite, $Na_4Ca(SO_4)_3$, a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia. *Miner. Mag.*, **85**, 233-241. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.9>
- Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Takenaka K. (2018) Progress of research in negative thermal expansion materials: paradigm shift in the control of thermal expansion. *Front. Chem.*, **6**, 267. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00267>
- Tutton A.E. (1899) The thermal deformations of the crystallised normal sulphates of potassium, rubidium, and caesium. *Philos. Transact. Royal Soc. A*, **192**, 350-353. <https://doi.org/10.1098/rspl.1898.0112>
- Unruh H.G. (1970) The spontaneous polarization of $(NH_4)_2SO_4$. *Solid State Commun.*, **8**, 1951-1954. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(70\)90666-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90666-6)
- Weber H.J., Schulz M., Schmitz S., Granzin J., Siegert H. (1989) Determination and structural application of anisotropic bond polarisabilities in complex crystals. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **1**, 8543-8547. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/44/025>

Yakubovich O.V., Khasanova N., Antipov E.V. (2020) Mineral-inspired materials: synthetic phosphate analogues for battery applications, *Minerals*, **10**, 524.

REFERENCES

- Aksenov S.M., Deyneko D.V. (2022) Crystal chemistry and design of new materials with mineral-related structures: the structure-properties relationship. *Herald of the Kola Science Centre of the RAS*, **14**, 7-16. <https://doi.org/10.37614/2307-5228.2022.14.2.001>
- Bindi L., Nespolo M., Krivovichev S.V., Chapuis G., Biagioni C. (2020) Producing highly complicated materials. Nature does it better. *Rep. Progr. Phys.*, **83**, 106501.
- Bubnova R.S., Firsova V.A., Volkov S.N., Filatov S.K. (2018) RietveldToTensor, Program for processing powder X-ray diffraction data under variable conditions. *Glass Phys. Chem.*, **44**(1), 33-40 (translated from *Fizika i Khimiya Stekla* **44**(1), 48-60). <https://doi.org/10.1134/S1087659618010054>
- Dang P., Yun X., Zhang Q., Liu D., Lian H., Shang M., Lin J. (2021) Thermally stable and highly efficient red-emitting Eu³⁺-doped Cs₃GdGe₃O₉ phosphors for WLEDs: non-concentration quenching and negative thermal expansion. *Light Sci. Appl.*, **10**, 29. <https://doi.org/10.1038/s41377-021-00469-x>
- Filatov S.K. (1990) High-temperature crystal chemistry. Leningrad, Nedra Publ., 288 p. (In Russ.)
- Fischmeister H.F. (1962) Roentgenkristallographische Ausdehnungsmessungen an einigen Alkalisulfaten. *Monatshefte fuer Chemie*, **93**, 420-434. <https://doi.org/10.1007/BF00903139>
- Iizumi M., Axe J.D., Shirane G., Shimaoka K. (1977) Structural phase transformation in K₂SeO₄. *Phys. Rev. B*, **15**, 4392-4411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.4392>
- Korytnaya F.M., Pokrovsky A.N., Degtyarev P.A. (1980) Investigation of phase equilibria in the systems K₂SO₄-Sc₂(SO₄)₃, Rb₂SO₄-Sc₂(SO₄)₃ and Cs₂SO₄-Sc₂(SO₄)₃. *Thermochim Acta*, **41**, 141-146. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(80\)80058-X](https://doi.org/10.1016/0040-6031(80)80058-X)
- Krishnan R.S., Srinivasan R., Devanarayanan S. (1979) Thermal expansion of crystals. Elsevier, 305 p.
- Krivovichev S.V. (2008) Minerals as Advanced Materials I. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-77123-4>
- Mary T.A., Evans J.S.O., Vogt T., Sleight A.W. (1996) Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW₂O₈. *Science*, **272**, 90-92. <https://doi.org/10.1126/science.272.5258.90>
- Mueller N. (1910) System Rb₂SO₄-CaSO₄. Solid solution regions do not obey phase rule. *Neues Jahrb. Mineral., Geol. Palaeontol., Beilageband*, **30**, 1-54.
- Nord A.G. (1974) Low-temperature rubidium sulphate. *Acta Cryst.*, **B30**, 1640-1641. <https://doi.org/10.1107/S0567740874005498>
- Ogg A. (1928) The crystal structures of the isomorphous sulphates of K, NH₄, Rb, and Cs. *Philos. Mag.*, **5**, 354-371. <https://doi.org/10.1080/14786440208564474>
- Ojima K., Nishihata Y., Sawada A. (1995) Structure of Potassium Sulfate at Temperatures From 296 K Down to 15 K. *Acta Cryst.*, **B51**, 287-293. <https://doi.org/10.1107/S0108768194013327>
- Plyushchev V.E. (1962) Me₂SO₄-CaSO₄ binary systems. *Rus. J. Inorganic Chem.*, **7**, 709-712 (translated from *Zhurnal Neorgan. Chimii*, **66**, 1377-1380).
- Sasaki A., Akihiro H., Hisashi K., Norihiro M. (2010) Ab initio crystal structure analysis based on powder diffraction data used PDXL. *Rigaku J.*, **26**, 10-14.
- Shablinskii A.P., Filatov S.K., Biryukov Y.P. (2023) Crystal structures inherited from parent high-temperature disordered microblocks: Ca₂SiO₄, Na₂SO₄-K₂SO₄ sulfates, and related minerals (bubnovaite and dobrovolskyite). *Phys. Chem. Miner.*, **50**, 30. <https://doi.org/10.1007/s00269-023-01253-6>
- Shablinskii A.P., Filatov S.K., Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Moskaleva S.V., Avdontseva E.Yu., Knyazev A.V., Bubnova R.S. (2021) Dobrovolskyite, Na₄Ca(SO₄)₃, a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia. *Miner. Mag.*, **85**, 233-241. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.9>
- Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Takenaka K. (2018) Progress of research in negative thermal expansion materials: paradigm shift in the control of thermal expansion. *Front. Chem.*, **6**, 267. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00267>
- Tutton A.E. (1899) The thermal deformations of the crystallised normal sulphates of potassium, rubidium, and caesium. *Philos. Transact. Royal Soc. A*, **192**, 350-353. <https://doi.org/10.1098/rspl.1898.0112>
- Unruh H.G. (1970) The spontaneous polarization of (NH₄)₂SO₄. *Solid State Commun.*, **8**, 1951-1954. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(70\)90666-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90666-6)
- Voronkov A.A., Il'ukhin V.V., Belov N.V. (1975) Crystal chemistry of mixed frameworks. Principles of their formation. *Kristallografiya*, **20**(3), 556-567. (In Russ.)
- Weber H.J., Schulz M., Schmitz S., Granzin J., Siebert H. (1989) Determination and structural application of anisotropic bond polarisabilities in complex crystals. *J. Phys.: Condens Matter.*, **1**, 8543-8547. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/44/025>
- Yakubovich O.V., Khasanova N., Antipov E.V. (2020) Mineral-inspired materials: synthetic phosphate analogues for battery applications, *Minerals*, **10**, 524.