

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТРЕУГОЛЬНЫХ, ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ И СМЕШАННЫХ АНИОННЫХ ГРУПП

© 2025 г. Р. С. Бубнова^{1,2,*}, М. Г. Кржижановская², С. К. Филатов²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, филиал НИЦ “Курчатовский институт” –
ПНПФ ИХС, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: rimta_bubnova@mail.ru

Поступила в редакцию 21.11.2024 г.

После доработки 17.12.2024 г.

Принята к публикации 17.12.2024 г.

Обобщены данные о термических свойствах 200 кислородных соединений, построенных из треугольных (бораты, карбонаты, нитраты) и тетраэдрических (силикаты, сульфаты) групп. На основе систематики по С.К. Филатову, базирующейся на величине остаточного заряда Z , приходящегося на один анионный полиэдр вне этого полиэдра, осуществлен анализ зависимости коэффициента объемного термического расширения α_v этих соединений и их температуры плавления. Величина остаточного заряда Z анионной группы характеризует степень “полимеризации” этих групп. Подход использован для смешанных групп (тетраэдрических с разным зарядом центрального атома) и развит для гетерополиэдрических анионных групп (кислородные треугольники и тетраэдры в боратах). Показано, что объемное термическое расширение увеличивается, а температура плавления понижается по мере уменьшения остаточного заряда Z вследствие повышения размерности аниона и ослабления прочности связей катион–кислород. При одинаковом остаточном заряде Z анионной группировки разброс значений α_v позволяет определить влияние заряда и размера катиона: термическое расширение увеличивается по мере уменьшения заряда и увеличения радиуса катиона. Среди изученных кислородных соединений минимальными значениями коэффициента объемного термического расширения характеризуются соединения с тетраэдрами (бораты $\langle \alpha_v \rangle_3 = 22 \times 10^{-6}$, боросиликаты $\langle \alpha_v \rangle_{27} = 29 \times 10^{-6}$, алюмосиликаты $\langle \alpha_v \rangle_{27} = 28 \times 10^{-6}$, силикаты $\langle \alpha_v \rangle_{34} = 27 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Промежуточные значения демонстрируют соединения с треугольными группами (бораты $\langle \alpha_v \rangle_{32} = 41 \times 10^{-6}$, карбонаты $\langle \alpha_v \rangle_{10} = 40 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) и бораты со смешанными анионами ($\langle \alpha_v \rangle_{40} = 43 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Максимально расширяются сульфаты с изолированными тетраэдрами ($\langle \alpha_v \rangle_{21} = 90 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) и нитраты с изолированными треугольными группами ($\langle \alpha_v \rangle_5 = 132 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), что вызвано ослаблением связей вне анионного комплекса.

DOI: 10.31857/S0023476125020063, EDN: BYSVQW

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. История становления направления “Высокотемпературная кристаллохимия” на Кафедре кристаллографии ЛГУ–СПбГУ

2. Методологические подходы к исследованию термического расширения кристаллических веществ

3. Термическое расширение кислородных соединений

4. Термическое расширение кислородных соединений с треугольными анионными группами

5. Термическое расширение кислородных соединений с тетраэдрическими анионными группами

6. Термическое расширение кислородных соединений с гетерополиэдрическими (треугольными и тетраэдрическими) анионными группами

7. Температура плавления кислородных соединений

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Эпиграфом к этому обзору могут служить слова гениального кристаллографа Е.С. Федорова о роли термического расширения [1]: “Прежде всего успеха в направлении более глубокого понимания связи физических явлений в кристаллах с их структурой следует ожидать от изучения явления термического расширения”. Эти слова были сказаны до открытия рентгеновских лучей, в то время не было расшифровано ни одной кристаллической структуры. С кристаллохимической точки зрения термическое расширение представляет широкие возможности для установления закономерностей и анализа корреляций “химический состав—кристаллическая структура—физические и химические свойства” веществ. Что же послужило причиной безошибочного выделения термического расширения из физических свойств кристаллов для выделения его связи с атомным строением?

Скалярный (ненаправленный) характер воздействия температуры позволяет кристаллу расширяться через термическое расширение свое атомно-молекулярное строение [2]. Именно скалярное термическое воздействие наряду с тем, что температура является легко измеряемым и регулируемым параметром, позволило Е.С. Федорову сделать свое предсказание. И сейчас, после многочисленных исследований строения кристаллических веществ, их физических и химических свойств, остается лишь восхищаться предвидением гения.

Сжимаемость вещества конечна, атомы при тепловых колебаниях сближаются друг с другом труднее, чем расходятся; потенциальная энергия $E(r)$ взаимодействия двух атомов изменяется асимметрично в зависимости от межатомного расстояния r . Вследствие ангармонизма колебаний расстояние между колеблющимися атомами увеличивается по сравнению с расстоянием между атомами, находящимися в состоянии покоя. Иными словами, при повышении температуры происходит увеличение межатомных расстояний — термическое расширение. Оно проявляется тем сильнее, чем больше асимметрия кривой $E(r)$ и чем больше амплитуды колебаний атомов. Ангармонизму тепловых колебаний атомов посвящен обзор С.Н. Волкова и соавт. [3].

Действительно, термическое расширение как одно из основных физических свойств веществ проявляется в науке, технике, природе и ежедневной жизни человека, если температура даже незначительно изменяется. Востребованность знаний об этом свойстве обуславливает необходимость прогнозирования термического расширения разных материалов. С исследованиями термического расширения, начавшимися очень давно, связаны имена известных ученых: в двадцатые годы XIX века явление отрицательного термического расширения было открыто молодым немецким ученым

Э. Митчерлихом [4]; после открытия рентгеновской дифракции первая кристаллическая структура (β -кристобалита) при высоких температурах была расшифрована Уайковым в 1925 г. [5]; по-видимому, впервые представил в общем виде формы тензора термического расширения для кристаллов разных сингоний А.В. Шубников в первом томе журнала “Кристаллография”, вышедшем в 1956 г. [6]; исследованиям кристаллохимических закономерностей термического расширения посвящены обобщающие монографии [7–13]. Особые возможности для анализа термического расширения, как и многих других явлений и свойств, дает кристаллохимия — она позволяет по структурным данным прогнозировать величину и характер термического расширения, термическую стабильность вещества, температуру плавления.

Во второй половине XX века было показано [14, 15], что термические, механические, электрические и другие свойства преимущественно ионных кристаллов коррелируют с энергией решетки, а для соединений с ионно-ковалентной связью целесообразно использовать энергию атомизации [16]. Однако прочные химические связи, которые сохраняются в атомных группировках в аморфной фазе (стекло), жидкости или газе после разложения кристаллического вещества (плавление, распад, аморфизация), не могут отвечать за термическую устойчивость кристаллического химического соединения в целом. С.К. Филатов [9, 17] выдвинул следующее положение: “прочностные свойства химического соединения определяются энергией его наименее прочных связей”. Мерой прочности наиболее слабых связей в кислородных соединениях в соответствии с [9, 17] в первом приближении может служить остаточный заряд Z вне анионной группировки (полиэдра) (“внешний” заряд), рассчитанный на один полиэдр. Этот остаточный заряд Z зависит от количества сочлененных анионных групп и заряда центрального атома группы. На основе варьирования этого остаточного заряда была предложена систематика кислородных соединений, включающих в себя треугольные и тетраэдрические анионные группы [9, 17].

К настоящему времени литературные источники и многочисленные работы коллектива кафедры кристаллографии ЛГУ—СПбГУ представляют довольно большой объем экспериментальных данных о термическом расширении химических соединений разных классов, многие из которых приведены в обзорах и монографиях [7–9, 12, 13, 18–25]. Этот материал ожидает обобщения и выводов, что и стало целью настоящего обзора. В обзоре анализ данных основан на кристаллохимической систематике кислородных соединений, разработанной в [9, 17] для треугольных (боратов, карбонатов, нитратов) и тетраэдрических (силикатов, сульфатов) групп. Более того, систематика расширена на смешанные

группы — тетраэдрические с разными зарядами центрального атома (алюмосиликаты, боросиликаты, ферросиликаты) — и разработана для гетерополиэдрических анионов (треугольных и тетраэдрических в боратах): для каждого типа анионных групп проанализировано изменение термического расширения и температуры плавления в зависимости от остаточного заряда Z , приходящегося на один полиэдр.

Одной из ярких страниц истории исследований термического расширения кристаллических веществ является зарождение и становление научного направления и научно-педагогической школы “Высокотемпературная кристаллохимия” на кафедре кристаллографии ЛГУ–СПбГУ, которые получили мировое признание и стали брендом кафедры. Большинство экспериментальных данных о термическом расширении, представленных в обзоре, получено преимущественно на кафедре кристаллографии ЛГУ–СПбГУ и в Научном парке Ресурсного центра “Рентгенодифракционные методы исследования”. Поскольку выпуск журнала посвящен 100-летию кафедры кристаллографии ЛГУ–СПбГУ, обзор начинается с истории становления научного направления “высокотемпературная кристаллохимия”, здесь упомянуты имена сотрудников и коллег, которые этому способствовали.

1. ИСТОРИЯ СТАНОВЛЕНИЯ НАПРАВЛЕНИЯ “ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ” НА КАФЕДРЕ КРИСТАЛЛОГРАФИИ ЛГУ–СПбГУ

Контуры будущего раздела науки “высокотемпературная кристаллохимия”, ставшего со временем брендом кафедры кристаллографии ЛГУ–СПбГУ, наметились более полувека назад — для кафедры кристаллографии была приобретена термоприставка КРВ-1200, и работы по становлению метода терморентгенографии возглавили два молодых сотрудника (аспирант С.К. Филатов и В.Б. Трофимов). Первые результаты, полученные с использованием метода терморентгенографии на кафедре, были опубликованы С.К. Филатовым и В.А. Франк-Каменецким в 1967 и 1969 гг. [26, 27] — анизотропное термическое расширение моноклинных оксидов ZrO_2 и HfO_2 . Там же, по-видимому, впервые была нарисована вручную вслед за А.В. Шубниковым [6], но уже по экспериментальным данным форма тензора термического расширения моноклинного бадделейта. Это стало темой кандидатской диссертации С.К. Филатова “Кристаллохимия и термостойкость двуокиси циркония” (1969).

Принципиальным для создания нового направления стала разработка в 1969 г. С.К. Филатовым совместно с А.А. Книзелем первой программы для ЭВМ-вычисления главных (собственных) значений тензора термических деформаций кристаллических веществ. Позже алгоритм программы, приемы ее практического использования и структурной

трактовки результатов были изложены в ставшем легендарным учебном кафедральном пособии “Руководство по рентгеновскому исследованию минералов”, изданном под редакцией профессора В.А. Франк-Каменецкого [28], “Высокотемпературной кристаллохимии” [9] и других учебных пособиях. С.К. Филатов и его ученики, авторы настоящего обзора, обеспечивают на кафедре лекционные курсы и лабораторные работы по внедрению в практику созданных семи версий программ для ЭВМ по терморентгенографии.

В 1975 г. теория и практика высокотемпературной кристаллохимии были изложены в пособии [28], окончательно новое направление оформилось в докторской диссертации С.К. Филатова “Кристаллохимические основы термических деформаций минералов” (1987), которая вскоре была издана в виде монографии “Высокотемпературная кристаллохимия” [9]. Книга стала настольной для студентов, аспирантов и молодых ученых, которые проявляли склонность к изучению и применению на практике теории и методов исследования термического поведения вещества. Кристаллохимические спецкурсы, проводимые С.К. Филатовым на кафедре, он со временем преобразовывал в секции на научных конференциях, и в конечном итоге они создали основу для проведения Российских научных школ для молодых ученых по терморентгенографии и высокотемпературной кристаллохимии. В 2020 г. была проведена IV Конференция и Школа для молодых ученых “Терморентгенография и рентгенография наноматериалов (ТРРН-4)”. В помощь студентам и “школьникам” были изданы учебные пособия по терморентгенографии поликристаллов [29, 30], а также учебники [31, 32].

Монография “Высокотемпературная кристаллохимия” [9] стала, по существу, первым систематическим многоплановым учебником, который на протяжении четверти века обеспечивал преподавание метода, теории и результатов данной науки. К середине XX столетия сложилась ситуация, когда исходя из представлений о прочности химической связи можно было теоретически вычислить коэффициент термического расширения кубического кристалла с точностью несколько процентов, и в то же время не удавалось предсказать, даже качественно, анизотропию расширения многих некубических кристаллов.

С.К. Филатов выдвинул дополнительно к прочностной теории симметричное положение — принцип термических деформаций кристаллических веществ в направлении повышения их симметрии при нагревании (подобно известной тенденции повышения симметрии веществ при их полиморфных превращениях): была разработана теория соответствующих (сдвиговых) деформаций, объяснявшая фактически все накопившиеся к тому времени экспериментальные данные о термических преобразованиях веществ [2, 9].

Благодаря широкому использованию программ для вычисления тензора термического расширения за первые десять лет был собран фактический материал, позволивший обнаружить в 1982 г. отрицательное линейное термическое расширение минералов, составляющих $\sim 1/3$ массы земной коры (многие полевые шпаты, пироксены, амфиболы, слоистые силикаты, ряд оксидов и других минералов). С тех пор С.К. Филатов создал учение, позволяющее более обоснованно объяснять термическое разуплотнение горных пород в различных оболочках Земной коры, циркуляцию флюидов по возникающим микротрещинам и формирование метасоматических рудопроявлений [34]. Неожиданным было то, что отрицательное линейное термическое расширение, которое со времен Э. Митчерлиха считали если не уникальным, то редким явлением, оказалось рядовым среди косоугольных кристаллов [9, 35]. За это открытие и созданное на его основе учение проф. С.К. Филатову была присуждена медаль им. Георга Агриколы Немецким минералогическим обществом в 2009 г. –

Идеи, изложенные четверть века назад в книге “Высокотемпературная кристаллохимия” [9], были развиты в докторских диссертациях учеников С.К. Филатова, профессоров кафедры акад. С.В. Кривовичева, Е.Н. Котельниковой, Р.С. Бубновой. Эти идеи стали новыми научными направлениями и изложены в соответствующих монографиях. В первой из этих книг “Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров” [36] внимание смещено на природные высокотемпературные объекты, прежде всего на формирование на вулканах минералов-возгонов и трактовку вулканических процессов на атомно-молекулярном уровне – это направление “анионоцентрированная кристаллохимия”, развитое акад. С.В. Кривовичевым, также стало брендом кафедры, со временем его подхватил проф. О.И. Сийдра, ученик С.В. Кривовичева. Следующая книга “Кристаллохимия парафинов” [12] посвящена особенностям высокотемпературной кристаллохимии в органической химии, новым ротационно-кристаллическим состояниям вещества. Последняя книга “Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов” [13] используется при изучении высокотемпературной кристаллохимии применительно к неорганической химии.

Рассмотрим специфику основных ветвей высокотемпературной кристаллохимии в приложении к неорганическим и органическим соединениям с учетом особенностей их кристаллического строения и формы теплового движения атомов и молекул, ставших самостоятельными научными направлениями.

Высокотемпературная кристаллохимия природных процессов. Естественным представляется приложение достижений высокотемпературной

кристаллохимии к более полному пониманию природных процессов, прежде всего при изучении вулканизма; эти результаты включены в спецкурсы кафедры. Изложены принципиальные результаты, полученные группой сотрудников, аспирантов и студентов кафедры под руководством С.К. Филатова, С.В. Кривовичева (СПбГУ) и Л.П. Вергасовой (Институт вулканологии и сейсмологии РАН). Начиная с 1977 г. эта группа совершила более двух десятков экспедиций на вулканы Камчатки, последняя экспедиция под руководством С.К. Филатова и Л.П. Вергасовой состоялась летом 2021 г. Сейчас экспедициями руководят уже ученики академика С.В. Кривовичева – профессора О.И. Сийдра и Е.В. Назарчук, а независимыми экспедициями – ученик С.К. Филатова, к.г.-м.н. А.П. Шаблинский; экспедиции геологического факультета МГУ около 10 лет возглавляет чл.-корр. РАН И.В. Пеков.

Представлены краткие сведения о более ста изученных минералах, образовавшихся из вулканических газов или при их участии, охарактеризована выделенная и названная авторами особая генетическая группа минералов вулканических эксгаляций. Сообщается об открытых авторами новых (эксгаляционных) минеральных видах (их около пятидесяти), о расшифровке их кристаллических структур, обнаружении в них оксоцентрированных тетраэдров, обобщении и систематизации и издании новой “Кристаллохимии минералов и неорганических соединений с комплексами анион-центрированных тетраэдров” (монография и обзор) [36, 37]. Принципиальным является то, что такие $ОА_4$ -тетраэдры могут соединяться между собой не только вершинами (как в силикатах тетраэдры SiO_4), но и ребрами, а в одной вершине может сходиться до восьми тетраэдров. По этой причине, перекидывая мостик от классики, говорим о том, что новая кристаллохимия представляет собой геометрическое обобщение классической кристаллохимии силикатов и их аналогов и включает ее как частный случай.

О генезисе минералов данной группы говорят, что высокая температура вулканических процессов и их окислительная среда способствуют проявлению оксоцентрических форм переноса металлов вулканическими газами и что это оказалось возможным обнаружить благодаря рентгеноструктурным исследованиям минералов, образовавшихся из вулканических газов. Двигаться в газовой фазе могут не только отдельные металлические тетраэдры, например OSi_4 , но и их конечные комплексы, связанные вершинами и ребрами.

Все это послужило темой докторской и нескольких кандидатских диссертаций. Акад. С.В. Кривовичев за развитие и обобщение данного направления науки был удостоен ряда высоких российских и международных наград – он лауреат медали с премией РАН для молодых ученых (1999 г.), премии

Фонда поддержки образования и науки (Алферовского фонда) для молодых ученых (2005 г.), премии Президента Российской Федерации в области науки и инноваций для молодых ученых (2008 г.), медали Ордена “За заслуги перед Отечеством” II степени (2024 г.) за большой вклад в развитие отечественной науки, многолетнюю плодотворную деятельность и в связи с 300-летием со дня основания Российской академии науки. В 2011 г. комплекс работ “Высокотемпературная кристаллохимия”, представленный четырьмя упомянутыми монографиями профессоров С.К. Филатова, Р.С. Бубновой, Е.Н. Котельниковой, С.В. Кривовичева, был удостоен премии Санкт-Петербургского государственного университета.

Высокотемпературная кристаллохимия органических соединений. В области органической химии в качестве модельных аналогов высокомолекулярных полимеров исследовали в зависимости от температуры нормальные парафины, что отражено в монографии – учебном пособии “Кристаллохимия нормальных парафинов” [12] (докторская и три кандидатские диссертации). Пробы брали из нефти, покрытия овощей, фруктов и листьев, из продукции тароупаковочной и электронной промышленности, пчелиных сот, мозга животных.

В кристаллохимии упоминается, а в соответствующих спецкурсах детально изложено на примерах авторских работ, что характерной чертой органических (молекулярных) соединений является переход с ростом температуры к вращательным формам теплового движения молекул, особенно вблизи температуры плавления вещества. Рассматривают термическое поведение различных парафиновых гомологов и их композиций в интервале от комнатной температуры до точки плавления, отмечают новые формы ротационно-кристаллического состояния соединений и их твердых растворов, проявляющих полное или заторможенное вращение алифатических цепочек. Анализируют диаграммы состояния парафинов одинаковой и смешанной четности по рентгенодифракционным данным. На этом основании более полно раскрыта природа образования и разжижения парафиновых пробок в нефтяных скважинах и нефтепроводах. Данное направление продолжает развиваться на кафедре, обновляются соответствующие спецкурсы.

Высокотемпературная кристаллохимия неорганических соединений и минералов. Из неорганических соединений наиболее широко представлены кислородные соединения, а среди них повышенный интерес вызывают бораты, поскольку бор может находиться в окружении как четырех атомов кислорода и гидроксильных групп, расположенных в вершинах тетраэдра (подобно кремнию в силикатах), так и трех атомов кислорода или гидроксильных групп в вершинах треугольника (подобно

углероду в карбонатах) или даже двух атомов кислорода – гантели, подобно кристаллическому CO_2 .

Именно боратам прежде всего посвящены докторская и восемь кандидатских диссертаций, выполненных под руководством С.К. Филатова и Р.С. Бубновой и обобщенных в монографии “Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов” [13], созданной в рамках многолетнего научного сотрудничества СПбГУ и Института химии силикатов РАН. Книга широко используется как учебное пособие при проведении курсов “Кристаллохимия”, “Высокотемпературная кристаллохимия”, “Кристаллохимия высоких температур и давлений” и других.

Помимо учения классиков кристаллохимии боратов авторы преподают обнаруженное ими уникальное явление – сильную анизотропию термического расширения практически всего класса боратов, этот феномен объясняется формированием в боратах жестких В–О-групп. Анализируют причины непревзойденной вязкости боратов, которая в сочетании с высокой температурой плавления силикатов делает боросиликаты и их стекла ценным материалом для производства химической (Pyrex) и кухонной посуды, при захоронении радиоактивных отходов, подсветке памятников архитектуры. Рассматривают обнаруженные в последние десятилетия нелинейно-оптические, пьезоэлектрические, люминесцентные свойства боратов.

Авторы разработали и преподают ряд оригинальных методик терморентгенографического *in situ*-изучения разнообразных фазовых превращений и построения по этим данным диаграмм состояния систем. Подобные исследования ведутся на кафедре в настоящее время на сульфатах, боросиликатах, ванадатах, фосфатах, карбонатах, нитратах и других соединениях.

Авторы “Высокотемпературной кристаллохимии боратов и боросиликатов” отмечены Премией РАН имени И.В. Гребенщикова (2009 г.) и медалью Ордена “За заслуги перед Отечеством II степени” (2023 г.) (проф. Р.С. Бубнова). Проф. С.К. Филатову посвящена международная конференция по боратым стеклам, кристаллам и расплавам (2014 г.). Защищены одна докторская и 10 кандидатских диссертаций. На основе боратов созданы “новые перспективные оптические материалы”, защищенные пятью патентами РФ (правообладатели – ИХС и СПбГУ), а также разработан принципиально новый подход к изучению термического поведения вещества, получены свидетельства РФ на программы для ЭВМ.

Методология и подходы к терморентгенодифракционным исследованиям. Параллельно с развитием теории и исследованиями школой высокотемпературной кристаллохимии был создан и развивается обобщенный программно-методический подход. Он включает в себя комплекс оригинальных

разработанных *in situ*-методик исследования термического расширения и разнообразных фазовых превращений (полиморфных, дегидратации, аморфизации, твердофазного разложения, в том числе с удалением летучих компонентов, плавления и другие превращения) [9, 13, 28–30, 38], вплоть до построения диаграмм состояния конденсированных систем, дополненных методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии, дилатометрии, термодесорбции в условиях переменных температур, а также программный комплекс вычисления параметров тензора термического расширения, визуализацию поверхности тензора термического расширения и его сечений [28–30, 38–46]. Анализ поведения кристаллических фаз с изменением температуры (особенно вблизи температур фазовых превращений) основан на исследовании изменения количественных характеристик – кристаллохимических параметров фаз в зависимости от температуры и химического состава, аппроксимация зависимостей различными функциями.

Программное обеспечение для терморентгенографии и высокотемпературной кристаллохимии. Первая программа для ЭВМ-вычисления количественных характеристик тензора термического расширения кристаллических веществ была создана в 1969 г. (А.А. Книзель, С.К. Филатов), позже с развитием ЭВМ и аппаратуры ее сменили пять поколений программ, алгоритмы которых, приемы их практического использования и структурной трактовки результатов были изложены и опубликованы (соавторами стали сотрудники и студенты Л.В. Андрианова [39], М.И. Домнина, Р.И. Белоусов [40]). Последние обновляемые программные комплексы [41–46] разработаны и сертифицированы в сотрудничестве с Институтом химии силикатов им. И.В. Гребенщикова.

Основным ядром программ и их изюминкой по-прежнему является алгоритм вычисления главных (собственных) значений тензора термического расширения, впервые опубликованный в [28]. Это ядро сохраняется и в обновляемых комплексах ТТТ и РТТ [41–46], направленных на согласованную обработку больших массивов (*big data*) экспериментальных данных – десятков (иногда сотен) порошковых рентгеновских дифракционных картин, полученных в условиях переменных термодинамических параметров T – P – X (температуры или давления, или химического состава в случае изоморфных замещений). Эти программы обеспечивают компьютерное выполнение всех этапов обработки экспериментальных дифракционных данных – от углов дифракции до значений тензора деформаций (ThetaToTensor), а последняя версия [46] позволяет еще и уточнять кристаллическую структуру вещества при разных температурах исследования.

Следующим шагом в этом направлении планируется создание базы коэффициентов термического расширения кристаллических веществ. С этой целью на первом этапе разработана и сертифицирована программа работы с базой данных тензора расширения Tensorbase [47] и начато заполнение базы. Как результат сотрудничества ИХС РАН и СПбГУ созданы версии программы для ЭВМ-вычисления главных значений тензора термического расширения (Свидетельства о государственной регистрации № 2011615363, 2011 г. – золотая медаль на Петербургской технической ярмарке, бронзовая медаль на 15-м Юбилейном международном Салоне изобретений и инновационных технологий “Архимед-2012”, Москва; № 201163611071, 2013; № 2015661205, 2015).

Профессора кафедры продолжают интенсивно преподавать высокотемпературную кристаллохимию в различных аспектах. В Ресурсном центре СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”, созданном под руководством заведующего кафедрой С.В. Кривовичева, достигли высокого уровня экспериментального обеспечения лабораторных работ, в частности терморентгенографические эксперименты плодотворно курирует доцент М.Г. Кржижановская. Защищена докторская диссертация ученика акад. С.В. Кривовичева проф. О.И. Сийдры, в которой представлены результаты полевых работ на вулканах и рентгенодифракционных расшифровок кристаллических структур продуктов вулканизма и синтезированных автором соединений. Защищают и готовят кандидатские диссертации в области высокотемпературной структурной химии и кристаллохимии минералов аспиранты кафедры. Эстафета исследований и преподавания в Школе высокотемпературной кристаллохимии не прерывается.

В последнее время интерес к термическому расширению резко возрос. С одной стороны, это обусловлено лучшей оснащенностью лабораторий оборудованием и программным обеспечением, доступностью синхротронного и нейтронного излучения для сбора экспериментальных данных, с другой стороны, накопленные данные о термическом расширении ждут обобщений и выявления тенденций. Несомненно, интерес обусловлен и востребованностью этих данных для практики.

2. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Подходы к исследованию термического расширения содержат описание изучаемых соединений в соответствии с используемой кристаллохимической систематикой, методы исследования и получения данных, их обработки и интерпретацию полученных результатов. В настоящем обзоре

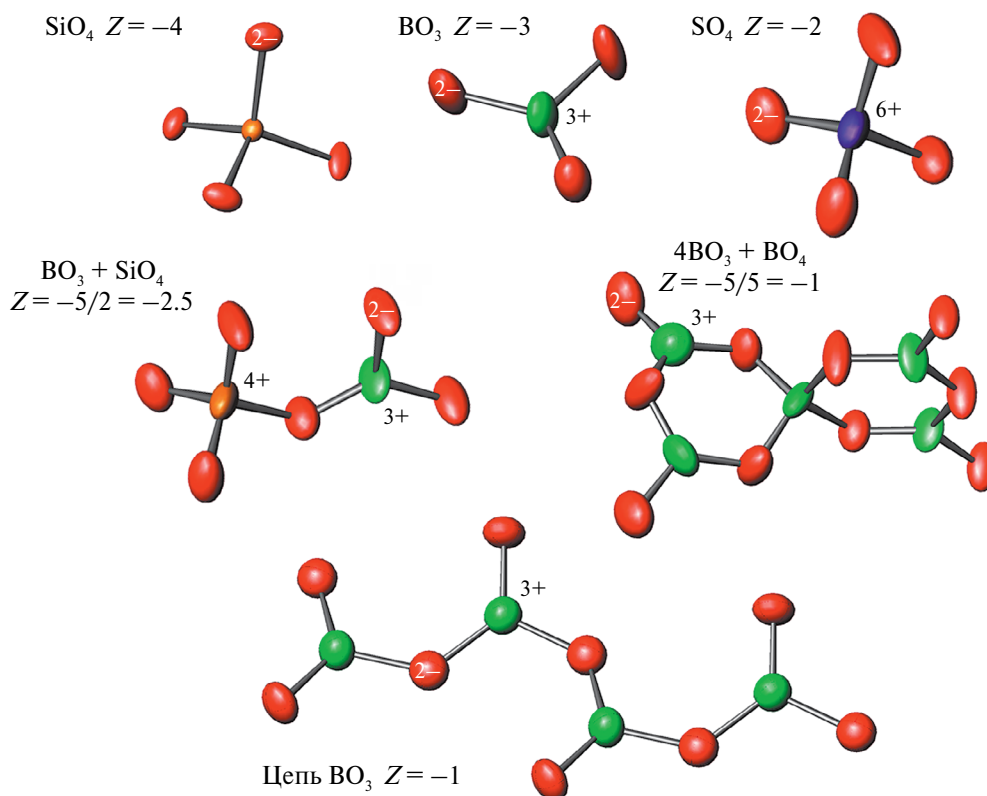


Рис. 1. Остаточный заряд Z , рассчитанный на один полиэдр, для разных типов анионов.

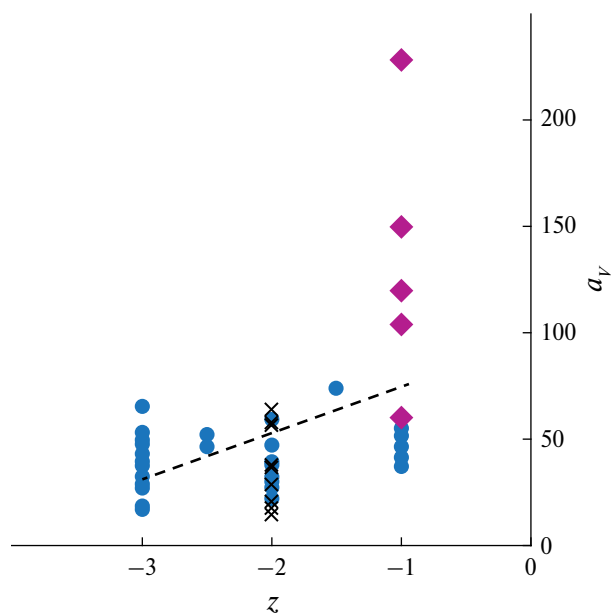


Рис. 2. Коэффициент объемного расширения α_v ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) соединений с изолированными кислородными треугольниками в зависимости от остаточного заряда Z . Бораты показаны кружками, нитраты — ромбиками, карбонаты — крестиками.

соединения описаны в соответствии с систематикой кислородных соединений С.К. Филатова [9, 17], основанной на двух параметрах — величине

заряда центрального атома T и степени “полимеризации”, характеризуемой отношением O/T . В зависимости от изменения этих параметров определяется остаточный заряд Z , приходящийся на один полиэдр. Например, для изолированных треугольников $[\text{B}^{3+}\text{O}_3]^{3-}$ усилие связи $\text{B}-\text{O}$ внутри треугольника равно 1 валентной единице (в. ед.), и у каждого иона кислорода остается остаточный заряд -1 вне треугольника, в целом остаточный заряд Z , приходящийся на треугольник, равен -3 . В цепи из треугольников остаточный заряд Z , приходящийся на треугольник, уже равен -1 , так как только у одного апикального кислорода остается заряд -1 вне треугольника, два остальных кислорода стали мостиковыми. Примеры расчета остаточного заряда Z на один полиэдр для различных анионов приведены на рис. 1.

На основе этой систематики исследованы закономерности объемного термического расширения и анизотропии в зависимости от остаточного заряда Z , приходящегося на один полиэдр, для разных вариантов сочленения полиэдров (рис. 2). Систематика расширена на полиэдры одного типа — тетраэдры, но с разными зарядами центрального атома — алюминатные или боратные с зарядом центрального атома $+3$ и силикатные ($+4$), соответственно, средний заряд центрального атома будет равен $+3.5$. В алюмо- и боросиликатах

остаточный заряд Z , приходящийся на один тетраэдр, в структурах с изолированными тетраэдрами после усреднения будет равен -4.5 , а в димерах из двух тетраэдров разного заряда, объединенных одной вершиной, -3.5 , такие нередко встречаются в боросиликатах. Впервые разработана систематика смешанных групп, центральные атомы в которых находятся в тройной и тетраэдрической координации. На ее основе в зависимости от Z рассмотрены термические свойства этих соединений, отвечающие за их прочность, — термическое расширение и температура плавления.

Систематика кислородных соединений. В кислородных соединениях анионы представляют собой структурные атомные группировки, среди которых из простейших наиболее широко распространены группы, формирующие треугольники $[TO_3]$ и тетраэдры $[TO_4]$ (T — центральный атом). Центральные атомы этих полиэдров можно условно разделить на три группы: “высокозарядные (валентность центрального атома превосходит число вершин в радикале), среднезарядные (валентность равна числу вершин) и слабозарядные (валентность меньше числа вершин)” [9, 17].

Треугольники характерны для боратов $[B^{3+}O_3]^{3-}$, карбонатов $[C^{4+}O_3]^{2-}$, нитратов $[N^{5+}O_3]^-$. Тетраэдры являются основой боратов $[B^{3+}O_4]^{5-}$, силикатов $[Si^{4+}O_4]^{4-}$, фосфатов $[P^{5+}O_4]^{3-}$, сульфатов $[S^{6+}O_4]^{2-}$, перхлоратов $[Cl^{7+}O_4]^-$ и химических соединений других классов. Практически важно, что кислородные соединения составляют почти всю массу земной коры и широко используются в промышленности, науке, технике, быту. Они представляют собой гетеродесмические соединения. Связи в пределах анионных комплексов в них существенно ковалентные, а за пределами комплексов — существенно ионные. По мере увеличения заряда центрального атома и количества объединенных полиэдров внешние связи анионных групп становятся менее прочными по сравнению со связями внутри них. Согласно [9, 17] это можно рассматривать как постепенный переход от кислородных соединений с ионно-ковалентным характером связей (фосфаты, сульфаты, селенаты, теллулаты) к молекулярным оксидам фосфора, серы, селена, теллура.

В [9, 17] выявлены возможные варианты объединения треугольных и тетраэдрических групп через общие вершины при условии, что каждая вершина может принадлежать не более чем двум простейшим группам — кислородным полиэдрам. Однако там же [17] указано, что можно рассмотреть и другие группы, в том числе смешанные — “для случаев совместного присутствия треугольных и тетраэдрических радикалов, для пятивершинников, октаэдров и других типов радикалов и их комбинаций при вершинном, реберном или гранном сочленении” [17]. Возможными для кислородных соединений без дополнительных анионов являются

полиионы, имеющие отрицательный заряд или, в частности, электронейтральные, но появление в структуре кислородных соединений дополнительных анионов увеличивает возможности “полимеризации”. “При замене кислорода другим двухвалентным анионом результаты сохраняются; замена одновалентным анионом сокращает пределы полимеризации, в частности замещение кислорода ионом гидроксила $(OH)^-$ приводит к уменьшению остаточного заряда ..., соединения с гидроксильными ионами ... обладают меньшей способностью к полимеризации, чем соединения с ионом кислорода” [9]. Учитывая сказанное выше, в настоящем обзоре этот подход развит для смешанных групп (тетраэдрических с разным зарядом центрального атома) и впервые разработан для гетерополиэдрических анионных групп (треугольников и тетраэдров в боратах). Соединения с гидроксильными группами $[OH]^-$, понижающими остаточный заряд анионной группы и, соответственно, степень “полимеризации” анионных группировок, здесь не рассматриваются.

Возможность объединения полиэдров определяется разностью зарядов центрального и координирующего атомов. При постоянном координирующем атоме (кислород) это условие сводится к учету заряда центрального атома. При обобществлении вершин полиэдров — атомов кислорода — уменьшается заряд, который полиэдр может использовать для связывания с катионами. Соответственно, уменьшается прочность структуры — температура плавления и твердость, сжимаемость, растворимость. Учитывая многообразие типов полиионов и возможность присутствия в одной структуре ионов различных типов, будем вслед за Ф. Либау [48] и Д.Ю. Пушаровским [49] характеризовать степень “полимеризации” отношением количеств координирующих и центральных атомов O/T , которое отражает среднее число мостиковых (общих для двух полиэдров) вершин и для большинства структур соответствует определенной геометрии полииона.

Из бесконечного многообразия полианионов в качестве примеров рассмотрим простейшие анионные группировки: для центрального атома в тройной координации атомами кислорода — треугольники, сдвоенные треугольники, кольца из трех треугольников, цепи из треугольников; для центрального атома в тетраэдрической координации атомами кислорода — тетраэдры, сдвоенные тетраэдры, кольца, бесконечные цепи и ленты — многорядные цепи, слои и каркасы.

Впервые рассмотрено термическое расширение кислородных соединений со смешанными анионными группами, содержащими в одной структуре треугольники и тетраэдры. Соединениями, в которых одновременно присутствуют оба типа координации центрального атома, оказались бораты и несколько боросиликатов 0D- и 1D-размерности.

Программное обеспечение терморентгенографии и высокотемпературной кристаллохимии. Подход к вычислению главных значений тензора теплового расширения по данным порошковой терморентгенографии, визуализации его объемной фигуры и сечений, и ориентации осей тензора относительно кристаллографических осей кристаллической структуры, изложенный впервые в [28] и позже в [9], сохранился и в разработанных обновляемых программных комплексах ТТТ и РТТ [41–46]. Однако принципиально расширен начальный этап, включающий в себя согласованную обработку массивов экспериментальных данных (big data) — десятков порошковых дифрактограмм — методом Ритвельда [44–46] либо с помощью подгонки профиля (profile-fitting) с последующим уточнением параметров элементарной ячейки методом наименьших квадратов [41–43]. Появление новых подходов к представлению и обработке результатов измерений обусловлено применением современных автоматических дифрактометров с термopриставками, при использовании которых резко возрастает количество дифракционных картин, снятых при разных температурах. Удачным приемом программы обработки терморентгеновских данных вплоть до уточнения структурных параметров (методом Ритвельда) при разных температурах и исследования кинетики представляется также программный комплекс Powder 3D [50, 51].

Зависимость параметров элементарной ячейки и других структурных параметров от температуры позволяет решать методом порошковой терморентгенографии обширный спектр задач, основными из которых являются расчет параметров тензора теплового расширения, его визуализация и ориентация относительно кристаллографических осей. Эта задача была расширена на рентгенодифракционные данные, полученные в условиях переменных термодинамических параметров T – P – X (температура–давление–химический состав (изоморфные замещения)).

В обновляемых программных комплексах ТТТ и РТТ [41–46] при разработке алгоритма расчета компонент тензора использовали работы [17, 40, 52]. Компоненты тензора определяются для всех сингоний в кристаллофизической системе координат как решение системы из шести уравнений следующего вида [40]:

$$\alpha_d = \alpha_{11}x_d^2 + \alpha_{22}y_d^2 + \alpha_{33}z_d^2 + 2\alpha_{12}x_dy_d + 2\alpha_{23}y_dz_d + 2\alpha_{13}x_dz_d,$$

где α_{ij} — компоненты тензора, x_d , y_d , z_d — направляющие косинусы нормали по кристаллофизическим осям hux . Тепловое расширение вдоль межплоскостного расстояния d :

$$\alpha_d = \frac{-d_{hkl}^2}{2} \left(\frac{\partial f}{\partial a} \frac{da}{dT} + \frac{\partial f}{\partial b} \frac{db}{dT} + \frac{\partial f}{\partial c} \frac{dc}{dT} + \frac{\partial f}{\partial \alpha} \frac{d\alpha}{dT} + \frac{\partial f}{\partial \beta} \frac{d\beta}{dT} + \frac{\partial f}{\partial \gamma} \frac{d\gamma}{dT} \right),$$

где $d_{hkl}^{-2} = f(h, k, l, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ — функция индексов hkl и параметров ячейки.

Систему уравнений составляют для плоскостей (100), (010), (001), (110), (101), (011). Главные оси тензора определяют методом Якоби. По вычисленным собственным значениям тензора строят 3D-изображение поверхности симметрического тензора второго ранга, или, иными словами, фигуру коэффициентов термического расширения и ее 2D-сечения (рис. 3). Каждый радиус-вектор такой фигуры отображает величину коэффициента α в данном направлении.

Задача определения параметров тензора термического расширения до сих пор решается в единичных программах, например [17, 40–46, 53–55], однако для расчета по этим программам требуется знание либо температурной зависимости параметров кристаллической решетки [17, 40–46, 54, 55], либо межплоскостных расстояний d_{hkl} при различных температурах [53]. Визуализация поверхности тензора осуществлена только в [40–46, 55], методика рисования сечений поверхности тензора дана в [17, 28].

3. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящем обзоре экспериментальные данные о термическом расширении кислородных соединений различных классов представлены в соответствии с учением [9, 17] о влиянии на термическое расширение остаточного заряда Z , рассчитанного на один полиэдр. Приведены выборочные данные преимущественно для боратов, карбонатов, нитратов, силикатов, боро- и алюмосиликатов и некоторых сульфатов. В таблицах для каждого представителя даны формула (и/или название минерального вида), краткая информация о строении аниона, остаточный заряд Z , приходящийся на один полиэдр, коэффициент объемного расширения α_v , равный сумме главных значений тензора термического расширения $\alpha_v = \alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}$, ссылки на источник (часто для краткости приведены ссылки на монографии и обзорные статьи, в которых даны ссылки на оригинальные работы). Основные характеристики термического расширения (главные значения тензора и параметр анизотропии) в таблицах не приводятся, хотя для большинства соединений и минералов эти данные, как и более подробную информацию о строении, можно найти по указанным ссылкам. В основном это работы сотрудников, аспирантов, студентов

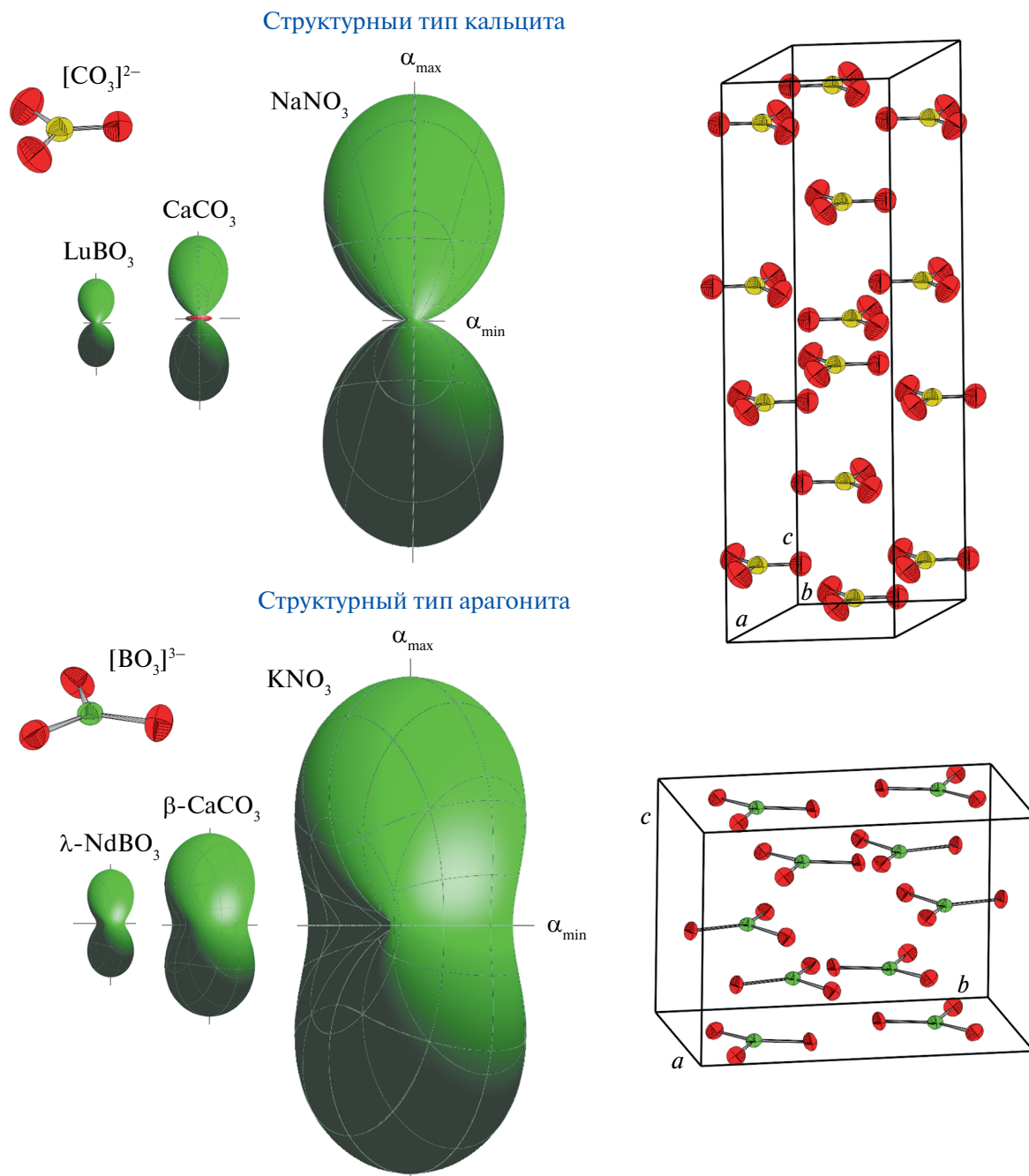


Рис. 3. Сопоставление анизотропии и величин тензора термического расширения фаз $МТО_3$ ($T = B, C, N$) кальцитового ($M = Lu, Ca, Na$) (а) и арагонитового (Nd, Ca, K) (б) строения [32].

кафедры кристаллографии СПбГУ, хотя включено немало литературных данных о разных кислородных соединениях, полученных преимущественно с использованием методов терморентгенографии, а также дилатометрии.

Первичное деление кислородных соединений осуществляется по координации центрального атома простейшей анионной группировки — треугольные (бораты, карбонаты, нитраты), тетраэдрические (силикаты, боросиликаты,

алюмосиликаты, сульфаты) и смешанные (треугольные и тетраэдрические — такими оказались фактически бораты и несколько боросиликатов) группы разной степени “полимеризации”. В классах боратов, силикатов, боро- и алюмосиликатов по мере увеличения количества присоединенных полиэдров понижается остаточный заряд одного полиэдра и повышается размерность аниона. Карбонаты, нитраты и сульфаты построены из изолированных полиэдров и сохраняют постоянный

остаточный заряд Z , приходящийся на один полиэдр. Соответственно, сопоставляли разные классы соединений, а также соединения внутри класса в зависимости от заряда катиона и объема элементарной ячейки.

По-видимому, наиболее многочисленными, разнообразными и представительными оказались выборки боратов и силикатов. В боратах бор может находиться в двойной (гантели) [56], тройной (треугольники), тетраэдрической [13, 18, 57–59] и смешанной (треугольной и тетраэдрической) [13, 18, 60] координации. Бораты применяют повсеместно: в стеклах, как нелинейно-оптические кристаллы в лазерах или матрицы для ионов-активаторов в светодиодах, в качестве микроэлементов в сельском хозяйстве, в качестве ингибитора грибов и в других областях [13, 56, 59–61].

Среди соединений с треугольными анионными группами (боратов, карбонатов, нитратов) в боратах встречаются разные способы сочленения структурных единиц в зависимости от содержания бора: по мере уменьшения остаточного анионного заряда Z , приходящегося на один треугольник, размерность боратного аниона изменяется от 0D (изолированные треугольники $[\text{BO}_3]$, конечные В–О-группировки – сдвоенные треугольники $[\text{B}_2\text{O}_5]$ и кольца из трех треугольников $[\text{B}_3\text{O}_6]$) до 1D (бесконечные цепи из треугольников). Начиная с 1D-цепей может появляться тетраэдрически координированный бор, в анионных группировках 2D-слоев его содержание возрастает, и практически сразу появляются 3D-каркасы (нередко двойные, взаимопроникающие). Содержание тетраэдрически координированного бора достигает максимума при соотношении оксидов 1 : 2 [62]. Если 0D-бораты построены преимущественно из треугольных боратных анионов (их около 65% [18], редко встречаются более сложные группировки), то слои и каркасы содержат бор в треугольной и тетраэдрической координации в разном соотношении и образуют бесконечное разнообразие структур [13, 18, 56, 59, 60]. Бораты в тетраэдрической координации кристаллизуются преимущественно в условиях высоких давлений и температур, для них характерен кислород в тройной координации, хотя тройная координация кислорода нередко встречается в боратах, синтезированных в атмосферных условиях. Среди фаз высокого давления встречаются бораты, сочлененные по ребрам, что до сих пор не выявлено в силикатах. Впервые бораты, сочлененные по ребрам, были синтезированы известной научной школой проф. Х. Хуппертца в 2002 г., предложена их нотация [57–59]; сейчас это направление интенсивно развивается, собралась неплохая коллекция таких структур.

В классах карбонатов и нитратов в отличие от боратов кристаллизуются соединения только с изолированными треугольными группами. Соответственно, остаточный заряд не меняется.

4. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ТРЕУГОЛЬНЫМИ АНИОННЫМИ ГРУППАМИ

Треугольная координация TO_3 ($T = \text{V}^{3+}, \text{C}^{4+}, \text{N}^{5+}$) встречается в боратах, карбонатах, нитратах. Также она встречается в бериллатах, однако данных о термическом расширении бериллатов найти не удалось. Усилие связи $T\text{--O}$ внутри группы треугольника $[\text{T}^{2+}\text{O}_3]^{4-}$ равно $2/3$ в. ед., остаточный заряд каждого атома кислорода $-4/3$. Соответственно, возможны все варианты объединения через вершины.

$[\text{T}^{3+}\text{O}_3]^{3-}$: бораты. Валентное усилие связи В–О внутри треугольника равно 1 в. ед., как и остаточный заряд каждого атома О. Это позволяет образовывать атому кислорода связи не только с одним атомом бора (димер), но и с двумя, в результате чего треугольники $[\text{BO}_3]$ соединяются в более сложные анионные комплексы – тройные кольца и бесконечные цепи. Отношение О/В в комплексах может изменяться от 3 до 1.5 включительно. Полионы с $\text{O/V} < 1.5$ невозможны без дополнительных анионов. Бор в кислородных соединениях может принимать также четверную координацию, и часто в боратах реализуются треугольники и тетраэдры одновременно, которые соединяются в жесткие группировки [13, 18–20] (смешанные группы).

$[\text{T}^{4+}\text{O}_3]^{2-}$: карбонаты. В группе $[\text{C}^{4+}\text{O}_3]^{2-}$ валентное усилие $4/3$ превосходит половину заряда атома O^{2-} , поэтому согласно [63] оказывается недостаточным для образования связи с другим атомом С, в результате все карбонаты островные. Однако в [63] отмечалось, что при неравномерном распределении заряда возможно существование группы $[\text{C}_2\text{O}_5]^{2-}$ из двух треугольников, в которой мостиковый атом О может образовывать с каждым из двух атомов С связи усилием 1, не мостиковые – усилием 1.5. Недавно в условиях высоких давлений и температур были обнаружены новые карбонаты MC_2O_5 с пирокарбонатными группами из сдвоенных треугольников [64–66]. Более того, синтезированы карбонаты с супертетраэдрами [67], которые до этого в редких случаях были получены в боратах и боросиликатах. Но пока нет данных о термическом расширении этих соединений. Циклические группы колец и бесконечные цепи $[\text{CO}_2]^{0-}$ электронейтральны и в карбонатах пока не выявлены. Термическое расширение карбонатов изучено только в случае изолированных треугольников.

$[\text{T}^{5+}\text{O}_3]^{-}$: нитраты, хлораты, броматы, йодаты. Допустимы отношения О/Т от 3 до 2.5 включительно; $\text{O/T} = 2.5$ соответствует молекулярным кристаллам. Термическое расширение нитратов изучено только в случае изолированных треугольников. Относительно крупные для треугольной кислородной координации атомы Cl^{5+} , Br^{5+} и I^{5+} существенно отклоняются от плоскости треугольника.

$[\text{T}^{6+}\text{O}_3]^0$. Валентность центрального атома насыщена, треугольники TO_3 электронейтральные,

образованные ими кристаллы — молекулярные, “полимеризация” без дополнительных анионов невозможна. Группировка $[T^{7+}O_3]^+$ не может существовать в соединениях без дополнительных анионов.

Термическое расширение. Кристаллическое строение и химический состав изученных боратов, построенных на основе треугольников, разнообразны. В табл. 1 представлены бораты одновалентных

Таблица 1. Объемное термическое расширение α_V ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) соединений с треугольными анионами в зависимости от остаточного заряда аниона

Формула и/или название минерала	$n\Delta$	Z	α_V	Литература	Формула и/или название минерала	$n\Delta$	Z	α_V	Литература
0D-бораты					0D-бораты, $Z = -1$ (кольца)				
					$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$	$\langle 3\Delta \rangle$	-1	51	[20]
0D-бораты, $Z = -3$					$\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$	$\langle 3\Delta \rangle$	-1	40	[20]
Li_3BO_3	Δ	-3	65	[18]	$\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$	$\langle 3\Delta \rangle$	-1	46	[73]
$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$	Δ	-3	38	[20]	$\langle \alpha_V \rangle_{30}$ 0D-бораты			45.7	
$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$	Δ	-3	49	[20]	1D-бораты, $Z = -1$				
$\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$	Δ	-3	46	[20]	$\alpha\text{-LiBO}_2$	Δ^∞	-1	55	[18]
$\text{Ba}_3\text{Sr}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$	Δ	-3	53	[20]	CaB_2O_4	Δ^∞	-1	37	[20]
$\pi\text{-NdBO}_3$	Δ	-3	37	[18]	SrB_2O_4	Δ^∞	-1	41	[20]
$\lambda\text{-NdBO}_3$	Δ	-3	43	[18]	$\langle \alpha_V \rangle_4$ 1D-бораты			44.3	
$\beta\text{-LuBO}_3$	Δ	-3	17	[68]	$\langle \alpha_V \rangle_{32}$ 0D-, 1D-бораты			40.6	
$\text{Bi}_4(\text{BO}_3)_2\text{O}_3$	Δ	-3	14	[18]	0D-карбонаты, $Z = -2$				
$\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$	Δ	-3	38	[69]	MgCO_3 , магнезит	Δ	-2	38	[76, 77]
$\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$	Δ	-3	46	[69]	ZnCO_3 , смитсонит	Δ	-2	37	[77]
$\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$	Δ	-3	34	[70]	CdCO_3 , отавит	Δ	-2	18	[77]
$\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$ вонсенит	Δ	-3	32	[71]	MnCO_3 , родохрозит	Δ	-2	21	[77]
$(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Sn})(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$, халсит	Δ	-3	29.5	[71]	CaCO_3 , кальцит	Δ	-2	15	[77]
$\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}$	Δ	-3	27	[75]	FeCO_3 , сидерит	Δ	-2	29	[9]
$\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}$	Δ	-3	39	[74]	CaCO_3 , арагонит	Δ	-2	58	[78]
$\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}$	Δ	-3	42	[74]	SrCO_3 , стронционит	Δ	-2	58	[78]
$\langle \alpha_V \rangle_{17}$			38.4		PbCO_3 , церрусит	Δ	-2	64	[78]
0D-бораты, $Z = -2.5$					BaCO_3 , витерит	Δ	-2	57	[78]
$\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$	$\Delta\Delta, \Delta$	-2.5	46	[18]	$\langle \alpha_V \rangle_{10}$, 0D-карбонаты			39.5	
$\text{Ba}_2\text{Sr}_3\text{B}_4\text{O}_{11}$	$\Delta\Delta, \Delta$	-2.5	52	[18]	0D-нитраты, $Z = -1$				
$\langle \alpha_V \rangle_2$			49		NaNO_3 нитратин	Δ	-1	150	[79]
0D-бораты, $Z = -2$					KNO_3	Δ	-1	228	[80]
$\alpha\text{-Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$	$\Delta\Delta$	-2	59	[18]	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Δ	-1	120	[81]
$\beta\text{-Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$	$\Delta\Delta$	-2	47	[18]	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Δ	-1	60	[81]
$\gamma\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$	$\Delta\Delta$	-2	31	[20]	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Δ	-1	102 105	[81] [82]
$\alpha\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$	$\Delta\Delta$	-2	38	[20]	$\langle \alpha_V \rangle_5$, 0D-нитраты			132	
$\gamma\text{-Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$	$\Delta\Delta$	-2	28	[20]					
$\alpha\text{-Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$	$\Delta\Delta$	-2	39	[20]					
$\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$	$\Delta\Delta$	-2	22	[72]					
$\langle \alpha_V \rangle_7$			37.7						
$\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$	$\Delta\Delta\Delta\Delta$	-1.5	74	[18]					

Примечание. В колонке $n\Delta$ указано соотношение треугольников в анионной группе. Полу жирным шрифтом выделены коэффициенты среднего объемного расширения для структур с разным Z .

(щелочные металлы и ион аммония), двухвалентных (Mg, Ca, Sr, Ba) и трехвалентных (Bi^{3+} , *REE*) металлов в порядке возрастания степени “полимеризации” и содержания бора: 0D-размерность боратного аниона меняется от кластеров из треугольников до 1D (бесконечные цепи). 0D-кластеры представлены простейшими группами — изолированными треугольниками $[\text{BO}_3]^{3-}$, $Z = -3$, конечные B—O-группировки-кластеры — сдвоенные треугольники $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$, $Z = -2$, кольца из трех треугольников $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$, $Z = -1$; остаточный заряд Z постепенно уменьшается от -3 до -1 . Коэффициенты теплового расширения карбонатов и нитратов представлены только для структур с изолированными треугольниками — карбонатов двухвалентных металлов и нитратов одновалентных и двухвалентных соответственно.

Коэффициенты объемного расширения α_V боратов, карбонатов и нитратов, построенных на основе треугольников 0D- и 1D-размерности, в зависимости от остаточного заряда Z , приходящегося на один треугольник, представлены на рис. 2, где отчетливо выявляется закономерность: с понижением остаточного заряда Z резко повышается коэффициент объемного расширения α_V . В то же время в пределах одинакового остаточного заряда Z наблюдается довольно большой разброс значений, на первый взгляд, неожиданный. Например, для $Z = -3$ и -2 разброс значений α_V составляет $(17\text{--}65) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ и $(15\text{--}60) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ соответственно, а для $Z = -1$ разброс значений α_V возрастает до $(40\text{--}230) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. В действительности такой разброс закономерен, поскольку прочность “внешних” связей комплекса, в данном случае изолированных треугольников, значительно слабеет в случае нитратов, остаточный заряд треугольника Z становится равным -1 по сравнению с карбонатами (-2) и боратами (-3).

Разительное различие коэффициентов термического расширения и одновременно схожий характер анизотропии боратов, карбонатов и нитратов, построенных из треугольных анионных групп TO_3 , демонстрируют соединения двух структурных типов — кальцита и арагонита (рис. 3). Характер анизотропии термического расширения фаз этих двух семейств схож — тригональные фазы кальцитового строения (рис. 3а) максимально расширяются вдоль оси c и минимально — в плоскости ab . Аналогично в ромбических фазах арагонитового строения (рис. 3б) выделяется направление максимального расширения — ось c . В обоих семействах направление максимального расширения перпендикулярно плоскости треугольных групп TO_3 . Вместе с тем коэффициенты максимального линейного и объемного расширения резко возрастают при переходе от боратов к карбонатам и нитратам в обоих семействах, т.е. нитраты уступают карбонатам в прочности, а бораты превосходят их.

Резкое возрастание коэффициента объемного расширения α_V обусловлено уменьшением остаточного заряда в ряду треугольных анионных групп TO_3 , $T = \text{B}^{3+}$, C^{4+} , N^{5+} ($[\text{BO}_3]^{3-}$, $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{NO}_3]^{-}$) в соответствии с систематикой кислородных соединений с треугольными радикалами [17], характер анизотропии сохраняется. Примечательно, что в NaNO_3 , как и в кальците, вращение анионных групп NO_3 начинается при более низких температурах (выше 275°C). Ротационная фаза NaNO_3 описывается пр. гр. $R\bar{3}m$ (ICSD № 92574, 180920—180923).

Сопоставление нитратной и боратной ветвей кальцит-арагонитового морфотропного ряда с карбонатной ветвью может способствовать пониманию принципов образования кристаллического вещества. В природных условиях вещество в этих структурных типах с общей формулой MTO_3 формируется независимо от таких характеристик химического соединения, как формальный заряд центрального атома треугольного радикала TO_3 и валентность катиона M . Требуется лишь согласовать валентность для сохранения электронейтральности соединения. Важным фактором становятся радиусы катионов. Действительно, если в формуле карбонатов $M^{2+}[\text{C}^{4+}\text{O}_3]^{2-}$ увеличить степень окисления центрального атома треугольного аниона от 4 до 5, заменив углерод на азот, то уменьшится остаточный заряд аниона $[\text{N}^{5+}\text{O}_3]^{-}$ ($Z = -1$) и, соответственно, уменьшится заряд катиона. Образуется ряд $M^+\text{NO}_3$, в котором нитраты лития и натрия относятся к типу кальцита, а калия — к типу арагонита.

Если в формуле карбонатов $M^{2+}\text{CO}_3$ заменить четырехвалентный углерод трехвалентным бором, то остаточный заряд аниона $[\text{B}^{3+}\text{O}_3]^{3-}$ возрастет ($Z = -3$) и, соответственно, должен возрасти заряд катиона с образованием боратов трехвалентных металлов $M^{3+}\text{BO}_3$ кальцитового и арагонитового строения (рис. 3). Такими металлами могут быть редкоземельные элементы, для которых трехвалентное состояние типично, например ионы Sc, In и Y образуют кальцитоподобные структуры, Nd и La — арагонитовые [13]. В боратах кальцитового строения кристаллизуются и такие редкие соединения, как трехвалентный титан, если окислительно-восстановительные условия будут благоприятными. Бораты $\text{Ti}^{3+}\text{BO}_3$ и V^{3+}BO_3 не будут существовать, скорее всего, в одной ассоциации с $\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3$ в природе, поскольку катионы Ti^{3+} и V^{3+} характерны для восстановительных условий, а железо здесь проявляет свою высшую валентность, характерную для окислительной обстановки [32].

В целом термическое расширение кристалла — интегральная характеристика, на его величину и характер влияют размер и заряд атомов, их смещения и тепловые вибрации, кооперативные движения атомных группировок, симметрия и другие

факторы. По мере понижения остаточного заряда Z и, соответственно, уменьшения прочности связей вне комплекса можно ожидать, что будет возрастать влияние других параметров — заряда и размера катиона, объема элементарной ячейки и числа формульных единиц, структурной сложности.

На рис. 4а представлены данные о влиянии разных параметров на термическое расширение боратов. На рисунке отчетливо видна прогнозируемая тенденция возрастания α_V с понижением Z , также при каждом Z наблюдается довольно большой разброс значений α_V : максимальный разброс для $Z = -3$, минимальный — для $Z = -1$. На рис. 4б–4г показана зависимость α_V боратов от заряда катиона при постоянном значении Z . При максимально возможном остаточном заряде $Z = -3$ в случае изолированных треугольников возможно присоединение катионов разной валентности. Хорошо видно, что термическое расширение боратов, содержащих катионы с зарядом $+3$ (рис. 4б), существенно меньше (наименьший коэффициент расширения $\alpha_V = 17 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ у кальцитоподобного

полиморфа $\beta\text{-LuBO}_3$ [68]), чем боратов с катионами $+2$ (рис. 4б) — максимально расширяется щелочной борат Li_3BO_3 ($\alpha_V = 65 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [18]) с наименьшим радиусом катиона (рис. 4б). Зависимость объемного расширения от заряда катиона сохраняется и для других значений остаточного заряда, хотя для $Z = -2$ и -1 меньше примеров.

В карбонатах и нитратах (табл. 1, рис. 2) в силу возрастания заряда центрального атома до $+4$ и $+5$ остаточный заряд аниона Z уменьшается до -2 и -1 соответственно. Термическое расширение карбонатов [77, 78] и нитратов [79–82] изучено фактически для двух структурных типов — кальцита и арагонита, фазы этих же семейств найдены в боратах, структурных типах кальцита [68] и арагонита [18]. Исторически именно на кальците молодым ученым Э. Митчерлихом впервые было обнаружено отрицательное термическое расширение [4]. Зависимость коэффициента объемного расширения α_V фаз семейств кальцита и арагонита от заряда катиона, представленная на рис. 5а, четко демонстрирует тенденцию повышения коэффициента

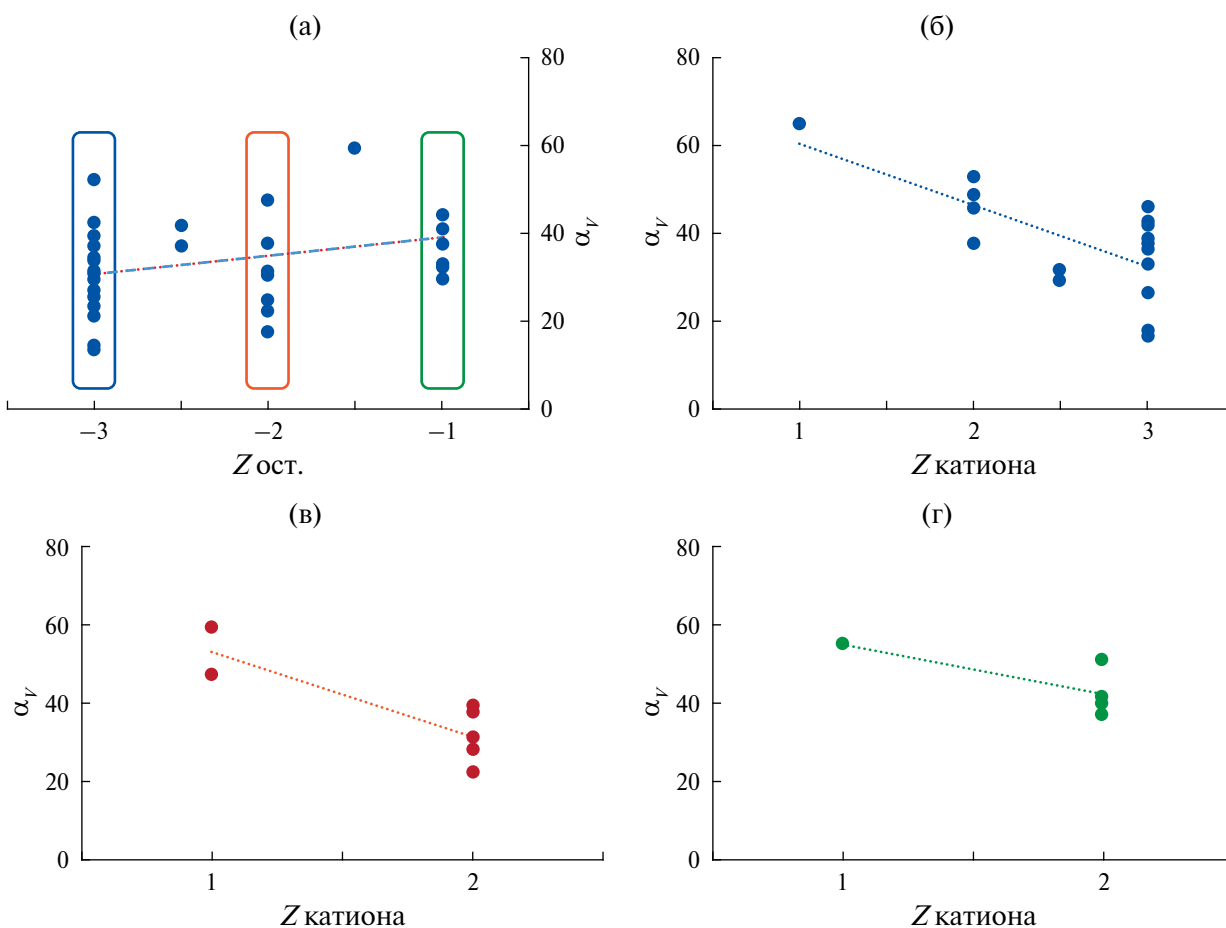


Рис. 4. Зависимость коэффициента объемного расширения α_V ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) боратов, построенных из треугольников, от остаточного заряда аниона (Z) (а) и от заряда катиона для разных типов анионов: б — изолированные, остаточный заряд (-3), в — двоянные треугольники, остаточный заряд (-2), г — кольца и цепи из треугольников, остаточный заряд (-1).

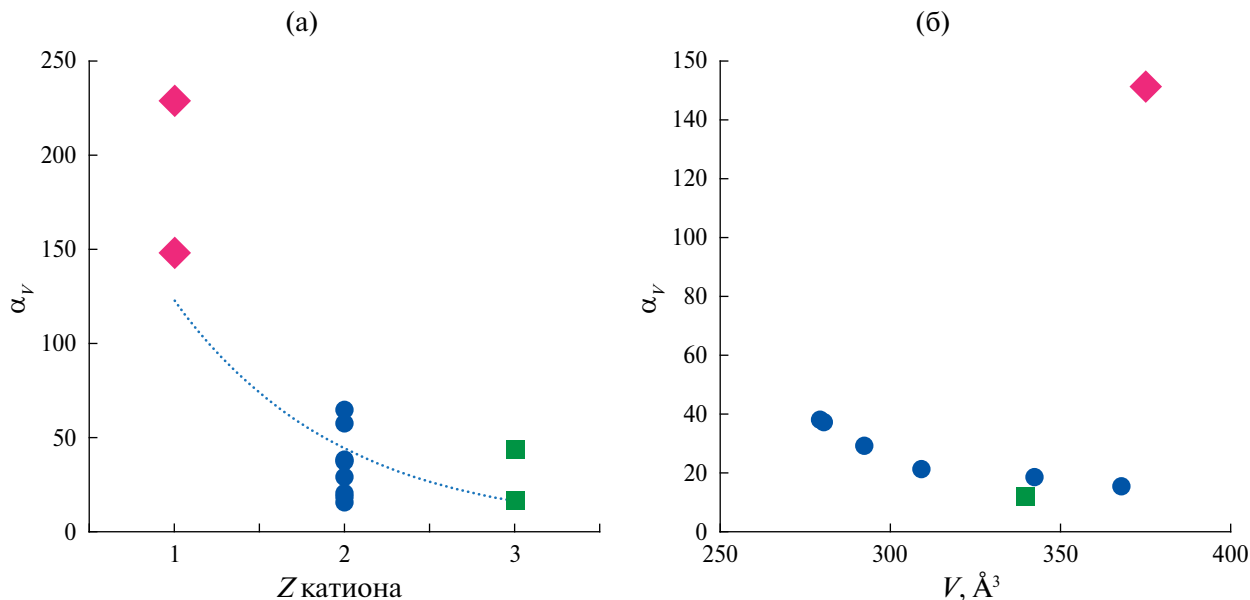


Рис. 5. Зависимость коэффициента объемного расширения α_v ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) фаз семейств кальцита и арагонита от заряда катиона (а) и объема элементарной ячейки (б) для фаз со структурным типом кальцита. Карбонаты показаны кружками, LuBO_3 — квадратами, NaNO_3 — ромбиками.

объемного расширения с понижением заряда катиона. Зависимость примерно в 3 раза более резкая по сравнению с боратами.

При исследовании фаз семейства кальцита установлено, что по мере увеличения объема элементарной ячейки коэффициент термического расширения понижается (рис. 5б), это вытекает из положений высокотемпературной кристаллохимии [17]. Однако резко выпадают нитраты, которые, по-видимому, следует рассматривать как соединения, близкие к молекулярным [9, 17].

5. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ТЕТРАЭДРИЧЕСКИМИ АНИОННЫМИ ГРУППАМИ

Тетраэдрическая координация аниона (TO_4) среди кислородных соединений, по-видимому, самая распространенная, тетраэдры встречаются в боратах $[\text{B}^{3+}\text{O}_4]^{5-}$, силикатах $[\text{Si}^{4+}\text{O}_4]^{4-}$, фосфатах $[\text{P}^{5+}\text{O}_4]^{3-}$, ванадатах $[\text{V}^{5+}\text{O}_4]^{3-}$, арсенатах $[\text{As}^{5+}\text{O}_4]^{3-}$, сульфатах $[\text{S}^{6+}\text{O}_4]^{2-}$. В настоящем обзоре рассмотрены данные о термическом расширении силикатов, алюмо- и боросиликатов (рис. 6) и кратко — боратов и сульфатов, построенных из тетраэдров разной размерности (табл. 2). Если сопоставить коэффициенты термического расширения в разных классах соединений, то можно увидеть, что они возрастают с уменьшением остаточного заряда. В островных силикатах расширение минимально, например в случае циркона ZrSiO_4 ($\alpha_v = 8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [17] и силикатов

редкоземельных элементов REE_2SiO_5 ($\text{REE} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Dy}$ ($\alpha_v = (15-20) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [98]. В то же время коэффициент достигает максимальных значений в случае щелочных сульфатов вплоть до $\alpha_v = 300 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (высокотемпературный полиморф минерала беломаринаита KNaSO_4 [109, 110]), поскольку в сульфатах остаточный заряд $Z = -2$, приходящийся на один тетраэдр $[\text{S}^{6+}\text{O}_4]^{2-}$, повышается по сравнению с силикатами в 2 раза ($Z = -4$, $[\text{Si}^{4+}\text{O}_4]^{4-}$). Поэтому сначала кратко рассмотрим возможные варианты соединения тетраэдров для этих классов соединений.

$[\text{T}^{3+}\text{O}_4]^{5-}$: бораты, алюминаты. Допустимы все варианты соединения через вершины тетраэдров (также $[\text{T}^{3+}\text{O}_3]^{3-}$). Однако бораты, построенные только из тетраэдров, характерны для фаз высоких температур и давлений [13, 18, 20, 57–59], в которых они нередко сочленяются по ребрам или содержат кислород в тройной координации. Тетраэдр $[\text{Al}^{3+}\text{O}_4]^{5-}$ встречается в некоторых алюминатах и очень широко представлен в алюмосиликатах.

$[\text{T}^{4+}\text{O}_4]^{4-}$: силикаты, германаты. Валентное усиление 1, остаточный заряд -1 ; ион O^{2-} имеет возможность образовывать связи с двумя атомами T^{4+} , соединяя тетраэдры в разнообразные анионные комплексы, отвечающие отношениям O/T от 4 до 2 включительно. Ранее в структурах силикатов было обнаружено 27 соотношений O/Si и девять соотношений O/Ge [49], сейчас их число, несомненно, возросло. Тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{2-}$ наиболее склонен к объединению благодаря оптимальному валентному усилию 1 и благоприятному для тетраэдрической координации отношению радиусов $R_T/R_O = 0.29$

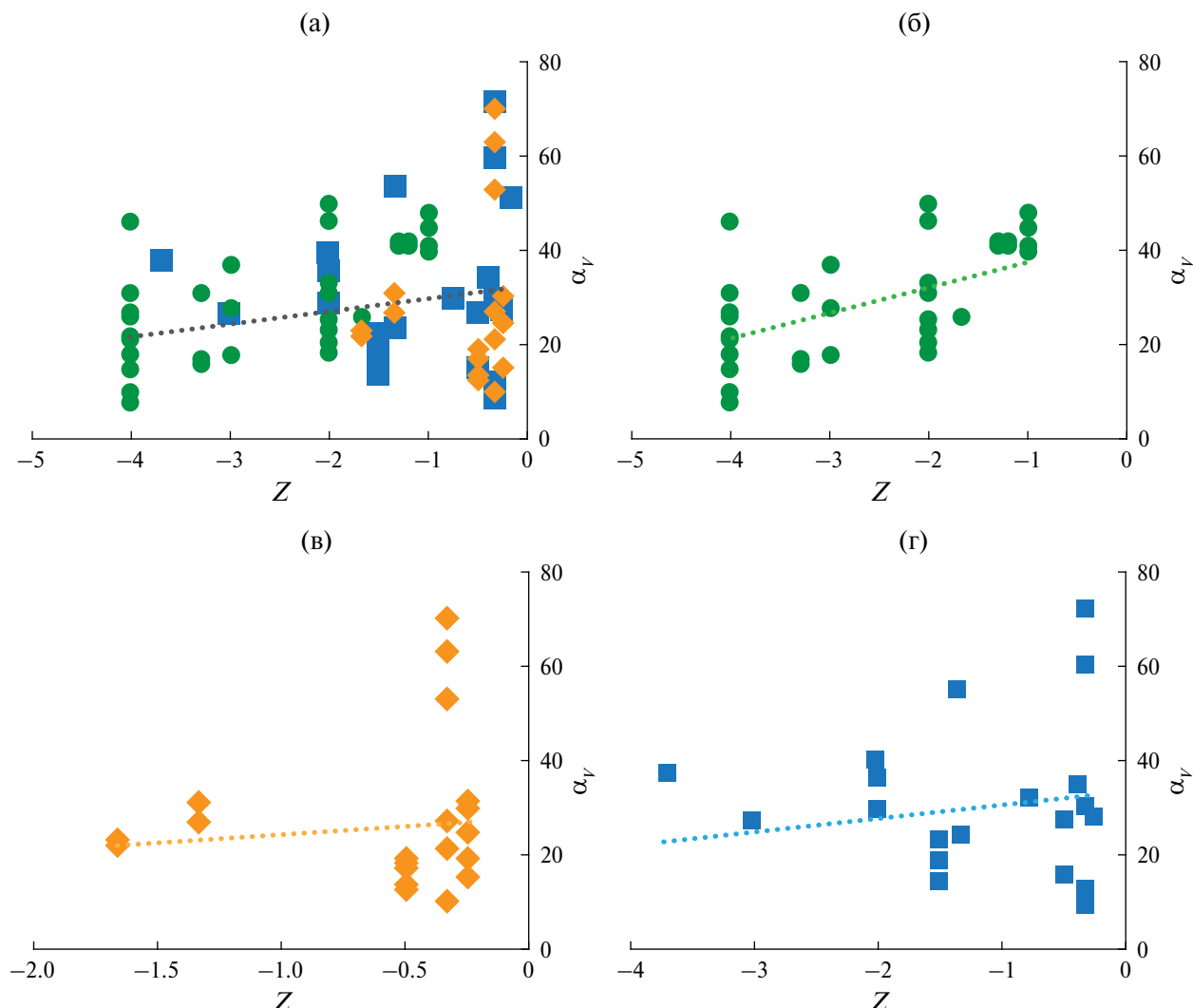


Рис. 6. Зависимость коэффициента объемного расширения α_v ($10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) соединений с тетраэдрическими анионными группами (силикаты, алюмо-, боросиликаты) от остаточного заряда аниона Z (а) и независимо для каждого из этих классов соединений: б – силикаты, в – алюмосиликаты, г – боросиликаты. Силикаты обозначены кружками, алюмосиликаты – ромбиками, боросиликаты – квадратами.

[49], хотя каркасы в силикатах не образуются вследствие их электронейтральности $[T^{4+}O_2]^0$.

$[T^{5+}O_4]^{3-}$: *ванадаты, фосфаты, арсенаты*. Тетраэдры VO_4 и PO_4 могут объединяться, в фосфатах и метаванадатах формируются цепи $[T_2O_6]^{2-}$, известны диортогруппы $[T_2O_7]^{3-}$, что свидетельствует о неравномерном распределении заряда в них. Атомы V^{5+} допускают также пятерную и шестерную координацию атомами кислорода. Термическое расширение многих из этих соединений изучено, но здесь пока не обсуждается.

$[T^{6+}O_4]^{2-}$: *сульфаты, хроматы, молибдаты, вольфраматы*. Возможны полиионы, отвечающие отношению O/T от 4 до 3, радикал $[TO_3]^0$ электронейтральный. В сульфатах и хроматах наряду с изолированными тетраэдрами существуют диортогруппы

$[TO_{3.5}]$; радикал SO_3 реализуется в оксиде молекулярного строения. Для крупных атомов Mo^{6+} и W^{6+} характерны искаженные тетраэдры в структурах типа шеелита и искаженные октаэдры в структурах вольфрамитового типа. Термическое расширение практически изучено только для соединений с изолированными тетраэдрами.

$[T^{7+}O_4]^-$: *перхлораты, периодаты, перренаты, перманганаты*. Возможны полиионы с отношением O/T от 4 до 3.5; радикал сдвоенных тетраэдров $[T_2O_7]^0$ электронейтральный, “полимеризация” не обнаружена.

Термическое расширение. Для кислородных соединений, построенных из тетраэдров TO_4 – боратов $[B^{3+}O_4]^{5-}$, боро- и алюмосиликатов $[(B^{3+}, Si^{4+})O_4]^{4.5-}$, силикатов $[Si^{4+}O_4]^{4-}$, сульфатов $[S^{6+}O_4]^{2-}$, с

Таблица 2. Объемное термическое расширение α_V ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) кислородных соединений на основе тетраэдров (боро- и алюмосиликатов, силикатов, сульфатов) в зависимости от остаточного заряда аниона

Формула и/или название минерала	Z	α_V	Литература	Формула и/или название минерала	Z	α_V	Литература
Боросиликаты				Алюмосиликаты			
0D*				2D			
$\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$	-2	39	[25]	$\text{CaAl}_2\text{SiO}_7$, гейленит	-1.33	27.0	[87, 88]
$\alpha\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$	-2	30	[25]	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, акерманит	-1.33	31.0	[87]
$\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$	-2	36	[25]	$\text{TbCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$	-1.66	22	[88]
$\text{Nd}_3\text{BSi}_2\text{O}_{10}$	-3	26	[83]	$\text{SmCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$	-1.66	23	[88]
$\text{Eu}_3\text{BSi}_2\text{O}_{10}$	-3	27	[83]				
$\text{Gd}_3\text{BSi}_2\text{O}_{10}$	-3	27	[83]	3D			
$\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$	-3.7	38	[84]	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, альбит	-0.25	31	[89]
1D				$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, гейленит	-0.5	14	[89, 90]
LaBSiO_5	-1.5	16	[85]	KAlSi_3O_8 , ортоклаз	-0.25	25	[23]
HT-LaBSiO_5	-1.5	16	[85]	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, альбит**	-0.25	30	[23]
CeBSiO_5	-1.5	19	[86]	Анортит, 0–50 мол. %**	-0.33	19	[23]
HT-CeBSiO_5	-1.5	23	[86]	Анортит, 50–100 мол. %**	-0.33	14	[23]
NdBSiO_5	-1.5	14	[85]	$\text{RbAlSi}_3\text{O}_8$	-0.25	15	[23]
HT-NdBSiO_5	-1.5	23	[85]	$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	-0.5	14	[23]
2D				$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	-0.5	17	[91]
$\text{HT-Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$	-1.33	54	[25]	$\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	-0.5	13	[92]
$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$	-1.33	24	[25]	$\text{RbGaSi}_3\text{O}_8$	-0.25	15	[23]
$\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$	-0.75	30	[25]	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	-0.5	19	[93]
3D				$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	-0.5	13	[93]
NaBSi_3O_8 , ридмержерит	-0.25	27	[25]	$(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$, нефелин	-0.5	51	[94]
KBSi_3O_8	-0.25	27	[25]	KAlSiO_4 , кальсилит	-0.5	34	[94]
$\text{CsBSi}_5\text{O}_{12}$	-0.17	51	[25]				
$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, данбурит	-0.5	15	[25]	$\text{HT-KAlSi}_2\text{O}_6$	-0.33	27***	[95]
$\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, пековит	-0.5	15	[25]	$\text{HT-RbAlSi}_2\text{O}_6$	-0.33	21***	[95]
$\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, малеевит	-0.5	27	[25]	$\text{HT-CsAlSi}_2\text{O}_6$	-0.33	10***	[95]
$\text{LT-KBSi}_2\text{O}_6$	-0.33	72	[25]	$\text{HT-KFeSi}_2\text{O}_6$	-0.33	27***	[95]
$\text{HT-KBSi}_2\text{O}_6$	-0.33	30	[25]	$\text{LT-KAlSi}_2\text{O}_6$	-0.33	53***	[95]
$\text{LT-RbBSi}_2\text{O}_6$	-0.33	60	[25]	$\text{LT-RbAlSi}_2\text{O}_6$	-0.33	70***	[95]
$\text{HT-RbBSi}_2\text{O}_6$	-0.33	12	[25]	$\text{LT-CsAlSi}_2\text{O}_6$	-0.33	63***	[95]
CsBSi_2O_6	-0.33	9	[25]	$\text{LT-KFeSi}_2\text{O}_6$	-0.33	56***	[95]
$\langle \alpha_V \rangle_{27}$		29.1		$\langle \alpha_V \rangle_{27}$		27.9	
Силикаты				Силикаты			
0D-силикаты				1D-силикаты			
$[\text{SiO}_4]^{4-}$, Z = -4							
Be_2SiO_4	-4	10	[9]	MgSiO_3	-2	23	[9]
Zn_2SiO_4	-4	10	[96]	CaSiO_3	-2	35.7	[96]
ZrSiO_4	-4	8	[9]	SrSiO_3	-2	32.7	[97]
Ca_2SiO_4	-4	31	[96]	$\beta\text{-BaSiO}_3$	-2	50 46	[22] [21]
Ca_2SiO_4	-4	26	[96]	$\langle \alpha_V \rangle_{14}$		27.1	

Окончание таблицы 2.

Формула и/или название минерала	Z	α_V	Литература	Формула и/или название минерала	Z	α_V	Литература
Sr_2SiO_4	–4	38.4	[97]	$\text{Ba}_2\text{CaZn}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$	–1.67	24	[96]
Ba_2SiO_4	–4	46	[21, 22]	$\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$	–1.3	41	[22]
$\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	–4	16	[9]	$\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$	–1.2	41 32	[22] [21]
$\text{Ca}_2\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$	–4	17	[9]	2D-силикаты			
Sc_2SiO_5	–4	18	[98]	$\alpha\text{-BaSi}_2\text{O}_5$	–1	41	[22]
Y_2SiO_5	–4	21	[98]	$\beta\text{-BaSi}_2\text{O}_5$	–1	45 48	[22] [21]
La_2SiO_5	–4	15	[99]	$\langle\alpha_V\rangle_{42}$		26.6	
Nd_2SiO_5	–4	27	[98]	Сульфаты			
DySi_2O_5	–4	22	[98]	LT- Li_2SO_4 , монокл.	–2	53 66	[104] [105]
ErSi_2O_5	–4	22	[98]	HT- Li_2SO_4 , кубич.	–2	129	[104]
Yb_2SiO_5	–4	22	[98]	Na_2SO_4 , ромб.	–2	75.5	[106]
$\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	–4	26.7	[100]	Na_2SO_4 , гексаг.	–2	184	[106]
$\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	–4	26.7	[100]	HT- KNaSO_4 , белормаринаит	–2	150	[110]
$\langle\alpha_V\rangle_{18}$		21.4		KNaSO_4	–2	250	[109]
$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, $Z = -3$				K_2SO_4 , ромб.	–2	110	[112]
$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$	–3	28	[96]	K_2SO_4 , гексаг.	–2	158	[112]
$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	–3	32.4	[96]	$(\text{NH}_4)_2[\text{SO}_4]$	–2	110	[9]
$\delta\text{-Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	–3	13.5	[101]	$\text{Rb}_2[\text{SO}_4]$	–2	103	[9]
$\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	–3	22	[101]	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$, монокл.	–2	69	[108]
$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	–3	18	[99]	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$, ромб.	–2	79	[108]
$\langle\alpha_V\rangle_5$		23.7		$\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$, добровольскит	–2	150	[113]
1D-силикаты				$\text{K}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$	–2	110	[107]
$\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$	–2	30	[96]	$\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)$	–2	36	[9]
$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$	–2	19	[102]	$\text{K}_2\text{Mg}_2[\text{SO}_4]_3$	–2	39	[9]
$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	–2	22	[103]	CaSO_4	–2	37	[9]
$\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$	–2	24	[103]	PbSO_4	–2	58	[9]
$\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$	–2	23	[103]	$\text{Ba}[\text{SO}_4]$, барит	–2	53	[9]
$\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$	–2	18	[103]	$\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$	–2	–29	[111]
$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	–2	25	[103]	$\text{YEu}(\text{SO}_4)_3$	–2	–39	[111]
$\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$	–2	25	[103]	$\langle\alpha_V\rangle_{21}$		90.1	
$\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$	–2	20	[103]				
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	–2	33	[103]				

Примечание. Полужирным шрифтом выделены коэффициенты среднего объемного расширения для структур с разным Z .

*0D-боросиликаты содержат тетраэдры и треугольники.

**Приведены усредненные значения из работ разных авторов.

***Расчет объемного коэффициента теплового расширения проведен по данным [95].

уменьшением остаточного заряда повышается коэффициент термического расширения.

Структуры боратов, построенные только из тетраэдров $[\text{B}^{3+}\text{O}_4]^{5-}$, встречаются преимущественно в фазах высокого давления. Как правило, это слои

и каркасы, в которых атом кислорода находится в тройной координации атомами бора. В этой группе изучено термическое расширение только трех боратов (в таблицах они не приведены): 0D-полиморфа $\lambda\text{-LuVO}_3$, построенного из изолированных тройных

тетраэдрических колец, который подобен волластониту, и двух каркасных фаз с кислородом в тройной координации бором (SrB_4O_7 и фаза высокого давления $\gamma\text{-NiB}_4\text{O}_7$). Главные значения тензора термического расширения этих фаз невелики — среднее объемное расширение $\langle\alpha_V\rangle = 23 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, что прогнозируемо. Для $\pi\text{-LuBO}_3$ $\alpha_{11} = 7.7 \times 10^{-6}$, $\alpha_{22} = 8.5 \times 10^{-6}$, $\alpha_{33} = 5.1 \times 10^{-6}$, $\alpha_V = 21.3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 20°C ; $\alpha_{11} = 15.39 \times 10^{-6}$, $\alpha_{22} = 14.46 \times 10^{-6}$, $\alpha_{33} = 3.7 \times 10^{-6}$, $\alpha_V = 33.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 1000°C [68]. Для SrB_4O_7 $\alpha_{11} = 7.0 \times 10^{-6}$, $\alpha_{22} = 9.3 \times 10^{-6}$, $\alpha_{33} = 8.1 \times 10^{-6}$, $\alpha_V = 24 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ в интервале $25\text{--}900^\circ\text{C}$ [20]. Для $\gamma\text{-NiB}_4\text{O}_7$ $\alpha_{11} = \alpha_{22} = 5.1 \times 10^{-6}$, $\alpha_{33} = 4.2 \times 10^{-6}$, $\alpha_V = 14 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 25°C ; $\alpha_{11} = \alpha_{22} = 8.3 \times 10^{-6}$, $\alpha_{33} = 5.6 \times 10^{-6}$, $\alpha_V = 22 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 600°C [114].

Кремний Si^{4+} в тетраэдрах $[\text{Si}^{4+}\text{O}_4]^{4-}$ способен формировать разнообразные структуры с анионами 0D-, 1D- (однорядные цепи и многорядные ленты), 2D-размерности, но не в состоянии образовывать каркасные силикаты. Ионы Al^{3+} , B^{3+} или Fe^{3+} , замещая Si^{4+} в тетраэдрах структуры силикатов, освобождают часть отрицательного заряда тетраэдрического каркаса для присоединения катионов металлов с образованием полевых шпатов, содалитов, цеолитов, лейцитов — так формируются каркасные алюмо-, боро- и ферросиликаты (табл. 2). Соответственно, наличие Al^{3+} , B^{3+} и Fe^{3+} в тетраэдрах понижает средний заряд центрального атома, средний остаточный заряд аниона, и, по-видимому, не искажает общую картину, а дополняет ее при сопоставлении коэффициентов термического расширения соединений, построенных из тетраэдров TO_4 . Данные для силикатов, алюмо-, боро- и ферросиликатов (рис. 6а) демонстрируют закономерное повышение коэффициента объемного термического расширения по мере понижения остаточного заряда Z , приходящегося на один тетраэдр. Независимо силикаты, алюмо- и боросиликаты проявляют аналогичную тенденцию (рис. 6б–6г); поскольку ферросиликаты

представлены в ограниченном количестве, то на рисунках они не приведены.

Заметна постепенная смена силикатов со средним зарядом центрального атома Si^{4+} на алюмо-, боро- и ферросиликаты с более низким зарядом Al^{3+} , B^{3+} и Fe^{3+} (табл. 2, рис. 6), что и приводит к образованию алюмо- и боросиликатных каркасов. Также по мере уменьшения остаточного заряда Z на один тетраэдр области разной размерности (изолированные комплексы, слои и каркасы) постепенно сменяют одна другую, что хорошо видно в случае алюмосиликатов (рис. 7). Вместе с тем постепенно, хоть и незначительно, возрастает коэффициент термического расширения из-за ослабления прочности связей вне анионных тетраэдров. Из-за близких к нулю величин Z ($Z < 0.5$) разброс значений коэффициента термического расширения резко возрастает ($\alpha_V = (10\text{--}70) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), поскольку из-за слабых связей вне анионного комплекса сильнее проявляются другие факторы, ответственные за величину и характер термического расширения.

Влияние этих факторов можно рассмотреть, анализируя термическое расширение фаз одного и того же структурного типа. Например, анализ зависимости коэффициента объемного расширения α_V соединений структурных типов лейцита и полевых шпатов от радиуса катиона, а точнее от объема элементарной ячейки фаз, позволяет выявить несколько тенденций (рис. 8). Во-первых, низкотемпературные полиморфы проявляют большее термическое расширение по сравнению с высокотемпературными, что обусловлено принципами высокотемпературной кристаллохимии: в результате перехода объем структуры возрастает, расширение уменьшается (рис. 8а). Во-вторых, выглядит необычным то, что размер мелкого каркасного катиона в большей степени влияет на объем и расширение элементарной ячейки, чем размер крупного внекаркасного катиона. Однако нельзя забывать, что лейциты относятся к структурному типу ANA

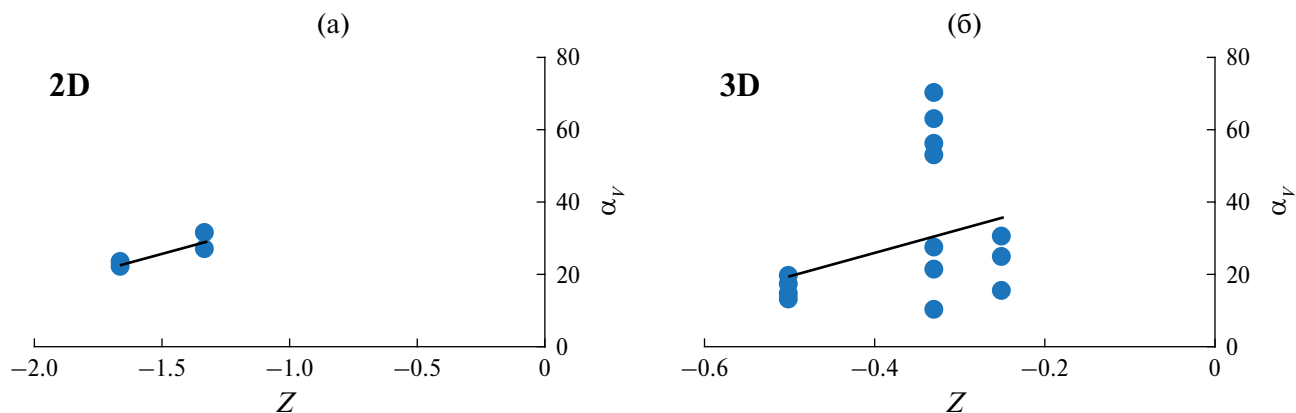


Рис. 7. Зависимость коэффициента объемного расширения α_V ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) 2D (а) и 3D (б) алюмосиликатов от остаточного заряда Z .

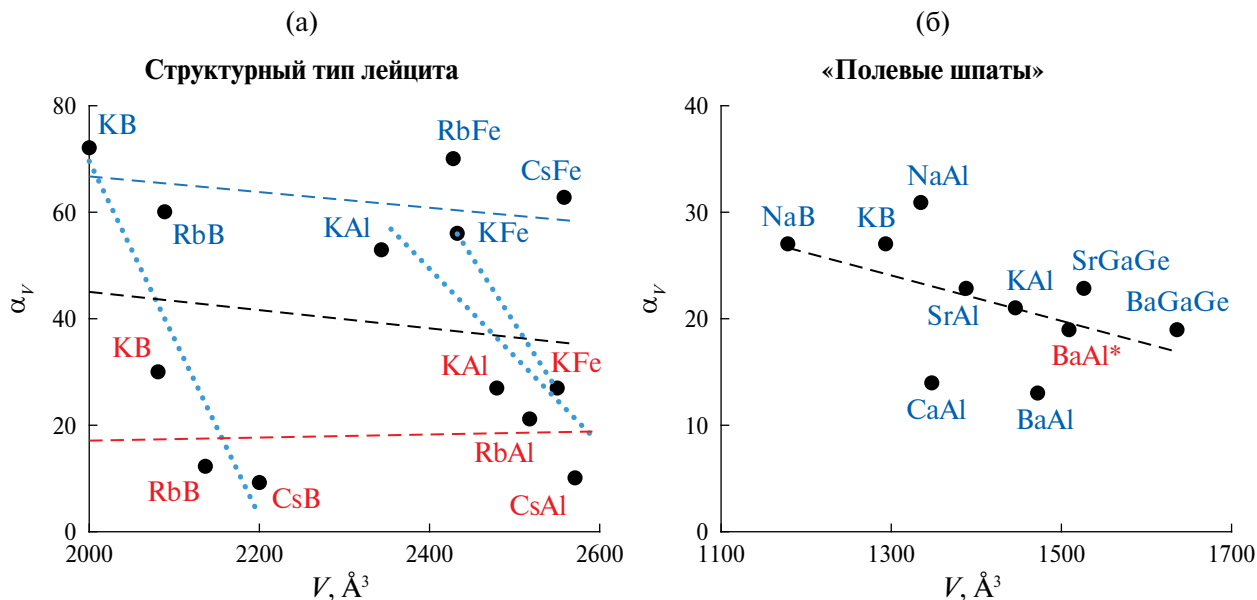


Рис. 8. Зависимость коэффициента объемного расширения α_V ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) соединений структурных типов лейцита (а) и полевых шпатов (б) от объема элементарной ячейки.

(анальцима), т.е. к цеолитоподобным соединениям. В цеолитоподобных каркасах полости для катионов часто бывают довольно большими и слабо реагируют на вхождение внекаркасного катиона большего радиуса, в то время как замещение каркасного катиона вызывает сжатие/распрямление каркаса вследствие изменения углов между тетраэдрами. Уменьшение термического расширения при увеличении объема для соединений типа полевых шпатов было показано ранее [23, 94]. Эта тенденция сохраняется при добавлении боросиликатной составляющей в анализируемую группу полевых шпатов (рис. 8б).

Если проанализировать рис. 6, 7, то в целом коэффициент объемного термического расширения постепенно, хоть и незначительно, возрастает с уменьшением Z . Это заметно в случае боратов и силикатов, поскольку в этих классах соединений реализуются разные варианты сочленения анионных полиэдров. В силикатах нет каркасов, но они появляются в боро- и алюмосиликатах вследствие повышения Z из-за понижения среднего заряда центрального атома.

В сульфатах вследствие высокого заряда центрального атома встречаются только изолированные тетраэдры, и остаточный заряд в сульфатах сохраняется постоянным ($Z = -2$). В табл. 2 и на рис. 9 приведены избранные данные о термическом расширении для некоторых сульфатов с катионами разной валентности. Соответственно, по сравнению с силикатами заряд центрального атома S^{6+} в тетраэдре возрастает в 1.5 раза (на +2), валентное усилие связи S—O становится 1.5 в. ед. вместо 1 в

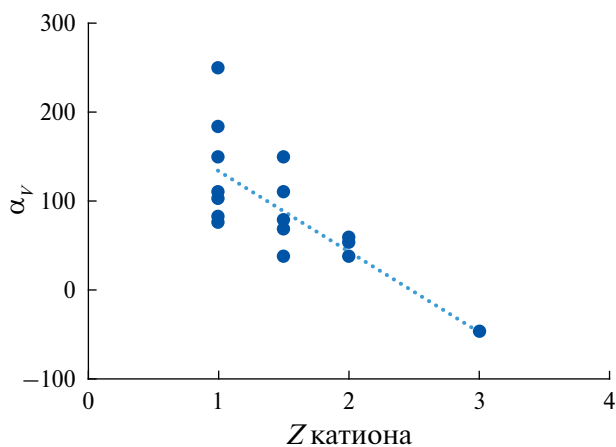


Рис. 9. Зависимость коэффициента объемного расширения α_V ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) от заряда катиона для некоторых сульфатов, остаточный заряд (-2) аниона $[S^{6+}O_4]^{2-}$.

силикатах и коэффициент термического расширения увеличивается в среднем в 3 раза. Разброс значений коэффициента объемного расширения α_V максимален для сульфатов: от отрицательных значений $-44 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ($YEu(SO_4)_3$ [111] при 500°C) до $300 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (высокотемпературный полиморф $KNaSO_4$ [109, 110]). На рис. 9 представлена зависимость α_V сульфатов от заряда катиона подобно боратам с разным зарядом катиона (рис. 4б–4г) при постоянном значении остаточного заряда $Z = -2$. Щелочные сульфаты, содержащие катионы с зарядом +1, характеризуются максимальным термическим расширением ($\alpha_V \sim 150 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), которое

уменьшается в случае двойных сульфатов, содержащих щелочные и щелочноземельные катионы в разных соотношениях (заряд +1.5). Еще больше коэффициент понижается в случае сульфатов щелочноземельных металлов ($\alpha_V \sim 40 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) и доходит до рекордного отрицательного значения, недавно обнаруженного в сульфатах $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{YEu}(\text{SO}_4)_3$ ($\alpha_V \sim -35 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [111].

Такая тенденция (рис. 9) позволяет прогнозировать поиск соединений с заданным объемным расширением, в том числе отрицательным. Это важно для разных областей применения материалов. В частности, относительно недавно было показано, что именно материалы с отрицательным объемным расширением, известные как материалы с антитуплением люминесценции, проявляют способность к повышению люминесценции с возрастанием температуры, это продемонстрировано в сульфате $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$, активированном ионами Eu^{3+} [111].

6. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ГЕТЕРОПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ (ТРЕУГОЛЬНЫМИ И ТЕТРАЭДРИЧЕСКИМИ) АНИОННЫМИ ГРУППАМИ

В обзоре впервые рассмотрено термическое расширение кислородных соединений на основе смешанных анионных групп в контексте подхода С.К. Филатова. Как отмечалось в [9, 17], данный подход может быть применен “для случаев совместного присутствия треугольных и тетраэдрических радикалов, для пятивершинников, октаэдров и других типов радикалов и их комбинаций при вершинном, реберном или гранном сочленении”. Возможность совместного присутствия центрального атома анионной группы в тройной и тетраэдрической координации атомов кислорода демонстрируют разнообразные структуры боратов [13, 18, 56, 59, 60]. В табл. 3 бораты перечислены в

Таблица 3. Объемное термическое расширение α_V ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) боратов с треугольными и тетраэдрическими анионами в зависимости от остаточного заряда аниона

Формула и/или название минерала	$n\Delta : m\Box$	Z	α_V	Литература	Формула и/или название минерала	$n\Delta 0 : m\Box$	Z	α_V	Литература
0D-Бораты					3D-Бораты				
$\text{CaBi}_2[\text{B}_4\text{O}_9]\text{O}$	$3\Delta : 1\Box$	-1.5	25	[18]					
$\text{SrBi}_2[\text{B}_4\text{O}_9]\text{O}$	$3\Delta : 1\Box$	-1.5	24	[18]	BaB_4O_7	$4\Delta : 4\Box$	-0.5	16	[20]
$\text{AgBi}_2[\text{B}_5\text{O}_{10}]\text{O}$	$4\Delta : 1\Box$	-1	31	[115]	$\text{Li}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$	$4\Delta : 3\Box$	-0.43	30	[18]
$\text{Bi}_3[\text{B}_5\text{O}_{11}]\text{O}$	$3\Delta : 2\Box$	-1.2	27	[116]	LiB_3O_5	$2\Delta : 1\Box$	-0.33	61	[18]
$\langle \alpha_V \rangle_4$			26.8		LiB_3O_5	$2\Delta : 1\Box$	-0.33	32	[118]
1D-Бораты					LiB_3O_5	$2\Delta : 1\Box$	-0.33	54	[119]
$\text{BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$	$1\Delta : 3\Box$	-1.19	38	[18]	$\text{LiCsB}_6\text{O}_{10}$	$2\Delta : 1\Box$	-0.33	18	[18]
					KB_3O_5	$6\Delta : 3\Box$	-0.33	46	[18]
2D-Бораты					$\text{K}_2\text{NaB}_9\text{O}_{15}$	$6\Delta : 3\Box$	-0.33	55	[18]
$\alpha\text{-BiB}_3\text{O}_6$	$1\Delta : 1\Box$	-1	36	[117]	$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_3\text{B}_9\text{O}_{15}$	$6\Delta : 3\Box$	-0.33	61	[18]
$\alpha\text{-Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$	$6\Delta : 2\Box$	-0.75	41	[18]	$\text{Rb}_{0.9}\text{Cs}_{0.1}\text{B}_3\text{O}_5$	$2\Delta : 1\Box$	-0.33	57	[18]
$\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$		-0.52	28	[18]	$\alpha\text{-RbB}_3\text{O}_5$	$2\Delta : 1\Box$	-0.33	76	[18]
$\alpha\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$6\Delta : 6\Box$	-0.5	54	[18]	$\beta\text{-RbB}_3\text{O}_5$	$2\Delta : 1\Box$	-0.33	96	[18]
$\beta\text{-NaB}_3\text{O}_5$	$6\Delta : 3\Box$	-0.5	32	[18]	CsB_3O_5	$2\Delta : 1\Box$	-0.33	82	[18]
$\text{Rb}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$	$8\Delta : 6\Box$	-0.43	65	[18]	$\text{Rb}_5\text{B}_{19}\text{O}_{31}$	$6\Delta : 4\Box$	-0.26	41	[18]
$\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}$	$8\Delta : 6\Box$	-0.43	30	[20]	$\alpha\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$	$6\Delta : 2\Box$	-0.25	46	[18]
$\alpha\text{-CsB}_5\text{O}_8$	$4\Delta : 1\Box$	-0.2	80	[18]	$\beta\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$	$6\Delta : 2\Box$	-0.25	52	[18]
$\langle \alpha_V \rangle_8$			45.8		$\text{SrB}_8\text{O}_{13}$	$12\Delta : 4\Box$	-0.25	36	[20]
3D-Бораты					$\text{LT-BaB}_8\text{O}_{13}$	$12\Delta : 4\Box$	-0.2	18	[20]
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$2\Delta : 2\Box$	-0.5	21	[18]	$\alpha\text{-KB}_5\text{O}_8$	$4\Delta : 1\Box$	-0.2	24	[18]
$\gamma\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$6\Delta : 6\Box$	-0.5	32	[18]	$\beta\text{-KB}_5\text{O}_8$	$4\Delta : 1\Box$	-0.2	77	[18]
$\text{Rb}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$3\Delta : 5\Box$	-0.5	57	[18]	$\alpha\text{-RbB}_5\text{O}_8$	$4\Delta : 1\Box$	-0.2	23	[18]
$\alpha\text{-CaB}_4\text{O}_7$	$4\Delta : 4\Box$	-0.5	24	[20]	$\langle \alpha_V \rangle_{25}$			45.4	
					$\langle \alpha_V \rangle_{40}$			42.8	
					0D-3D-бораты				

Примечание. В колонке $n\Delta : m\Box$ указано соотношение треугольников и тетраэдров. Полужирным шрифтом выделены средние коэффициенты объемного расширения для структур с разным Z .

порядке возрастания степени “полимеризации” и содержания бора независимо от типа координационного окружения – треугольника или тетраэдра, соотношение треугольников и тетраэдров указано в отдельной колонке (табл. 3). До соотношения оксидов 1 : 1 существуют 0D-бораты, преимущественно в треугольной координации (табл. 1). Цепи возможны как из треугольников, например MB_2O_4 , $M = Ca, Sr$ [20], так и из сложных группировок $BaBi_2B_4O_{10}$ [18]. 2D-слои и 3D-каркасы (нередко двойные, взаимопроникающие) содержат бор в треугольной и тетраэдрической координации в разном соотношении, образуя сложные группировки, и проявляют удивительное разнообразие [13, 18, 56, 59, 60].

Термическое расширение боратов (рис. 10), построенных из смешанных полиэдров, увеличивается по мере понижения остаточного заряда Z , приходящегося на один анионный полиэдр, для всех боратов в целом (табл. 1, 3, рис. 10а), для боратов из смешанных полиэдров (табл. 3, рис. 10б) и независимо для соединений разной размерности –

1D-, 2D- и 3D-боратов (рис. 10в–10д). То есть установленные тенденции свидетельствуют, что понижение остаточного заряда Z , приходящегося на один анионный полиэдр, приводит к ослаблению связей вне аниона и понижению прочностных свойств структуры – увеличению термического расширения.

7. ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

К прочностным свойствам помимо расширения можно отнести температуру плавления или разложения вещества согласно [9]: “Мерой прочности соединения может служить, например, прочность химических связей, которые разрываются в первую очередь при разрушении соединения, т.е. наименее прочных связей”. В кислородных соединениях наименее прочные “внешние” связи анионных группировок. Вслед за С.К. Филатовым применим величину остаточного заряда Z , приходящегося на один полиэдр, для анализа температуры плавления соединений. Температуры плавления (разложения)

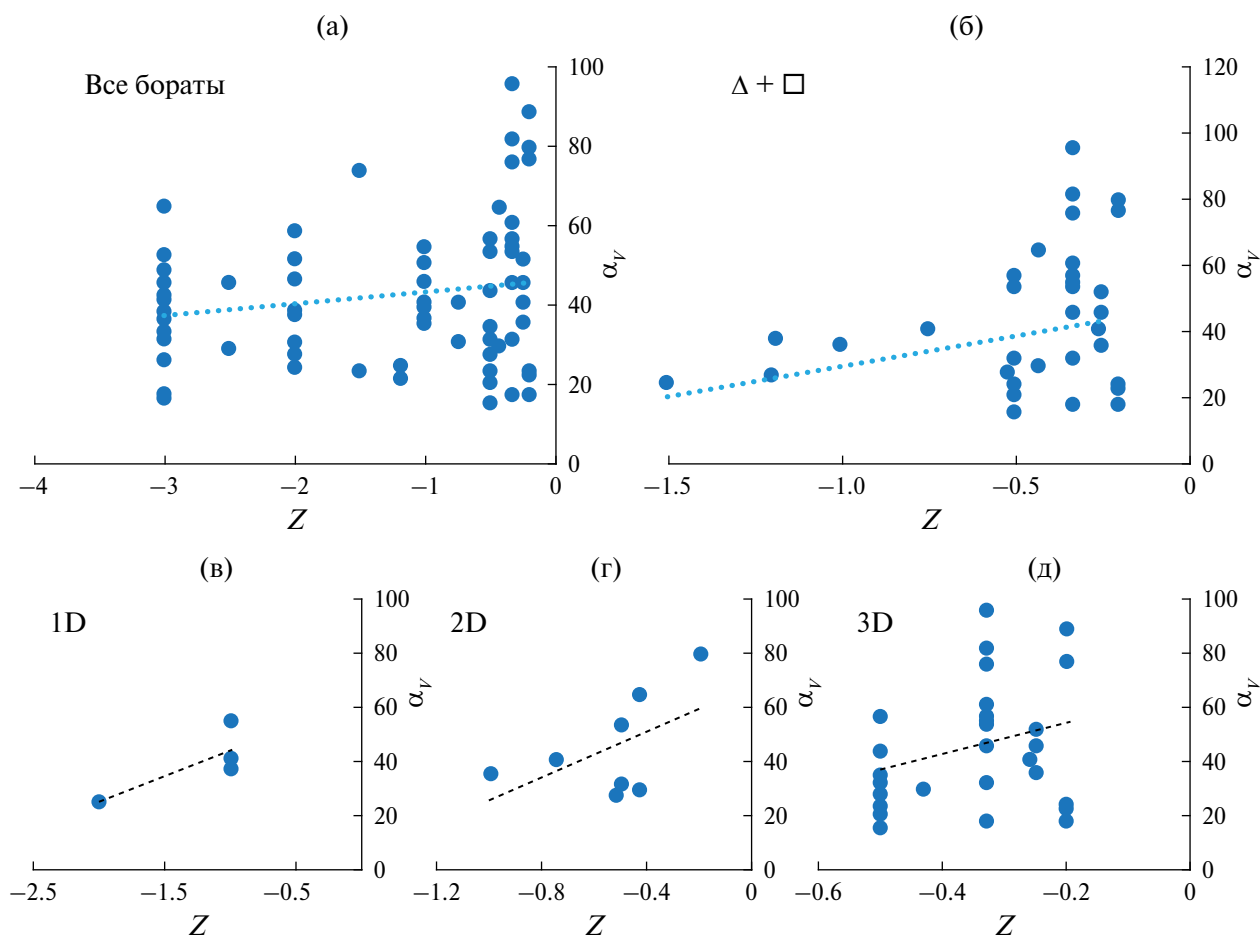


Рис. 10. Коэффициент объемного расширения α_v ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) боратов в зависимости от остаточного заряда: а – бораты 0D, 1D, 2D и 3D, б – бораты со смешанными анионами из треугольников и тетраэдров, в – 1D-бораты, г – 2D-бораты, д – 3D-бораты.

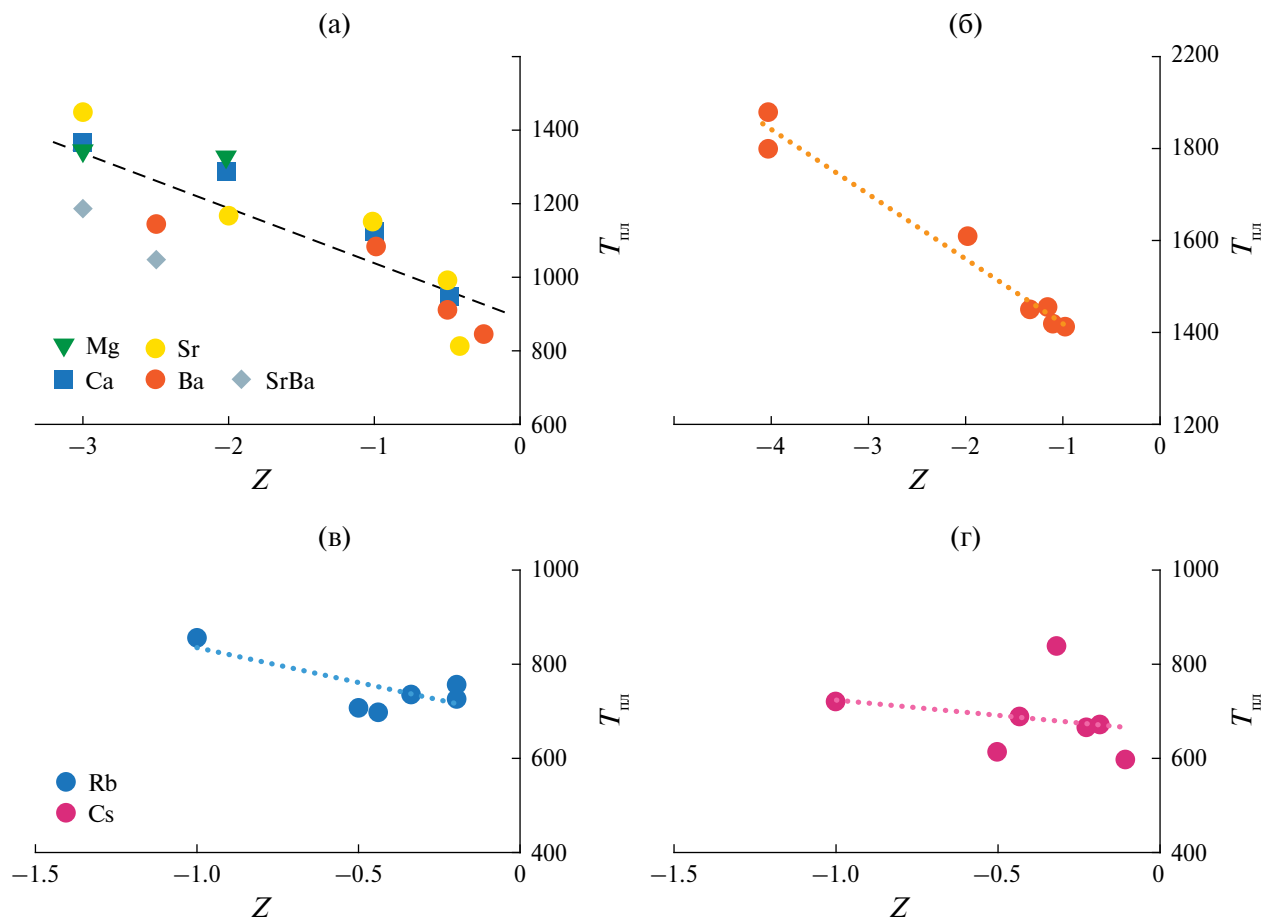


Рис. 11. Температура плавления некоторых групп кислородных соединений в зависимости от остаточного заряда: а – щелочноземельные бораты [20], б – силикаты бария [120], в – бораты рубидия [121, 122], г – бораты цезия [123].

щелочноземельных (Mg, Ca, Sr, Ba, Ba+Sr) [20] и щелочных (Rb [121, 122], Cs [123]) боратов и силикатов Ba [120] (рис. 11) понижаются с уменьшением остаточного заряда Z – решающим фактором оказывается ослабление связей вне анионных группировок. Примечательно, что разброс температур плавления щелочноземельных боратов невелик, хотя размеры атомов сильно различаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре на основе систематики кислородных соединений по С.К. Филатову исследована зависимость термических свойств (объемного термического расширения и температуры плавления) от “внешнего” остаточного заряда аниона Z , приходящегося на один полиэдр, характеризующего степень “полимеризации” анионных полиэдров. Варьируя два параметра – величину заряда центрального атома T анионной группы и отношение O/T , можно определить остаточный заряд Z , приходящийся на один полиэдр анионного комплекса.

В этом контексте обобщены данные о термическом расширении кислородных соединений с треугольными и тетраэдрическими анионными

группами. Подход распространен на смешанные группы – тетраэдрические с разными зарядами – алюминатные или боратные с зарядом центрального T атома (+3) и силикатные (+4). Соответственно, в алюмо- и боросиликатах средний заряд центрального атома учитывали как +3.5 вместо классического +4, например в структурах с изолированными тетраэдрами, что приводит к понижению и объясняет повышение коэффициента термического расширения вследствие ослабления связей анионного комплекса по сравнению с силикатами.

Впервые разработан подход для гетерополиэдрических анионных групп (кислородные треугольники и тетраэдры в боратах), на его основе в зависимости от Z рассмотрены термические свойства этих соединений, отвечающие за их прочность – термическое расширение и температура плавления.

Основная закономерность сохраняется для всех рассмотренных классов кислородных соединений с треугольными (бораты, карбонаты, нитраты), тетраэдрическими (бораты, боро-и алюмосиликаты, силикаты, сульфаты) и смешанными (треугольники и тетраэдры в боратах) анионными группами:

по мере уменьшения “внешнего” остаточного заряда Z , рассчитанного на один полиэдр, ослабевают прочностные свойства, что приводит к увеличению термического расширения, а также понижению температуры плавления. Используя некоторые выявленные тенденции, можно прогнозировать поиск новых фаз с заданным термическим расширением, в том числе нулевым и отрицательным.

В целом термическое расширение кристалла — интегральная характеристика, на его величину и характер влияют помимо остаточного заряда Z размер и заряд атомов, их смещения и тепловые вибрации, кооперативные движения атомных группировок, симметрия и другие факторы. Показано, что по мере понижения остаточного заряда Z и уменьшения прочности связей вне аниона возрастает влияние других параметров — заряда и размера катиона, объема элементарной ячейки и т.д.

Среди изученных соединений минимальный коэффициент среднего объемного расширения демонстрируют соединения с тетраэдрами (бораты $\langle\alpha_V\rangle_3 = 22 \times 10^{-6}$, боросиликаты $\langle\alpha_V\rangle_{27} = 29 \times 10^{-6}$, алюмосиликаты $\langle\alpha_V\rangle_{27} = 28 \times 10^{-6}$, силикаты $\langle\alpha_V\rangle_{34} = 27 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), промежуточные значения — соединения с треугольными группами (бораты $\langle\alpha_V\rangle_{32} = 41 \times 10^{-6}$, карбонаты $\langle\alpha_V\rangle_{10} = 40 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) и бораты со смешанными анионами ($\langle\alpha_V\rangle_{40} = 43 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Максимально расширяются сульфаты с изолированными тетраэдрами ($\langle\alpha_V\rangle_{21} = 90 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) и нитраты с изолированными треугольными группами ($\langle\alpha_V\rangle_5 = 132 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), что обусловлено наиболее прочными связями S—O и N—O внутри обеих анионных групп (1.5 и 1.67 в. ед. соответственно) и наиболее слабыми связями вне этих групп.

Терморентгеновские исследования проведены с использованием оборудования РЦ “РДМИ” Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета в рамках проекта № 125021702335-5.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00317, <https://rscf.ru/project/22-13-00317/>), синтез некоторых образцов выполнен в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” — ПИЯФ — Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (№ 1023033000085-7-1.4.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров Е.С. Сокращенный курс кристаллографии. СПб.: Экон. типо-литогр., 1910. 276 с.
2. Филатов С.К. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. С. 369.
3. Volkov S.N., Charkin D.O., Firsova V.A. et al. // Crystallogr. Rev. 2023. V. 29. P. 151. <https://doi.org/10.1080/0889311X.2023.2266400>
4. Манолов К. Великие химики. Т. I. М.: Мир, 1977. 456 с.
5. Wyckoff R.W.G. // Z. Kristallogr. 1925. V. 62. P. 189. <https://doi.org/10.1524/zkri.1925.62.1.189>
6. Шубников А.В. // Кристаллография. 1956. Т. 1. С. 95.
7. Krishnan R.S., Srinivasan R., Devanarayanan S. Thermal Expansion of Crystals. Pergamon Press, 1979. 305 p.
8. Hazen R.M., Finger L.W. Comparative Crystal Chemistry. New York: J. Wiley and Sons, 1982. 231 p.
9. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 288 с.
10. Filatov S.K., Hazen R.M. High-temperature and high-pressure crystal chemistry // Advanced Mineralogy. Berlin; New York: Springer-Verlag, 1994. V. 1. P. 76.
11. High-Temperature and High-Pressure Crystal Chemistry / Eds. Hazen R.M., Downs R.T. // Rev. Miner. Geochem. 2000. V. 41. Mineralogical Society of America, Washington DC, USA, 596 p.
12. Котельникова Е.Н., Филатов С.К. Кристаллохимия парафинов. СПб: Журнал Нева, 2002. 352 с.
13. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб: Наука, Изд-во РАН, 2008. 760 с.
14. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.; Л.: Физматгиз, 1963. 312 с.
15. Newnham R.E. Structure-property relations. Springer, 1975. 234 p.
16. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 336 с.
17. Филатов С.К. // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1987. Т. 116. С. 417.
18. Bubnova R.S., Filatov S.K. // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2013. V. 228. P. 395. <https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1646>
19. Bubnova R.S., Volkov S.N., Albert B., Filatov S.K. // Crystals. 2017. V. 7. P. 93. <https://doi.org/10.3390/cryst7030093>
20. Bubnova R., Yukhno V., Krzhizhanovskaya M. et al. // Crystals. 2024. V. 14. P. 600. <https://doi.org/10.3390/cryst14070600>
21. Kerstan M., Rüssel Ch. // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 7578. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.035>
22. Gorelova L.A., Bubnova R.S., Krivovichev S.V. et al. // J. Solid State Chem. 2016. V. 235. P. 76. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.12.012>
23. Henderson C.M.B. // Solids. 2021. V. 2. P. 1. <https://doi.org/10.3390/solids2010001>
24. Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S., Filatov S.K. // J. Struct. Chem. 2014. V. 55. P. 1342. <https://doi.org/10.1134/S0022476614070154>
25. Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S., Filatov S.K. // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B. 2019. V. 60. P. 129. <https://doi.org/10.13036/17533562.60.4.049>
26. Filatov S.K., Frank-Kamenetskij V.A. // Krist. Tech. 1967. V. 2. P. 577.

27. *Филатов С.К., Франк-Каменецкий В.А.* // Кристаллография. 1969. Т. 14. С. 804.
28. *Герасимов В.Н., Доливо-Добровольская Е.М., Каменцев И.Е. и др.* Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. Л.: Недра, 1975. 399 с.
29. *Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К.* Практическое руководство по терморентгенографии поликристаллов. Ч. I. Осуществление эксперимента и интерпретация результатов. СПб: Изд-во СПбГУ, 2011. 70 с.
30. *Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Терморентгенография поликристаллов. Ч. II. Определение количественных характеристик тензора термического расширения. СПб: Изд-во СПбГУ, 2013. 143 с.
31. *Филатов С.К., Кривовичев С.В., Бубнова Р.С.* Общая кристаллохимия. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2018. 276 с.
32. *Филатов С.К., Кривовичев С.В., Бубнова Р.С.* Систематическая кристаллохимия. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2019. 231 с.
33. *Филатов С.К.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. С. 1019.
34. *Filatov S.K.* // Int. Geol. Rev. 1988. V. 30. P. 496.
35. *Filatov S.K.* // Phys Status Solidi. B. 2008. V. 245. P. 2490. <https://doi.org/10.1002/pssb.200880256>
36. *Кривовичев С.В., Филатов С.К.* Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001. 200 с.
37. *Krivovichev S.V., Mentré O., Siidra O.I. et al.* // Chem. Rev. 2013. V. 113 (8). P. 6459. <https://doi.org/10.1021/cr3004696>
38. *Филатов С.К.* // Успехи химии. 1992. Т. 61 (11). С. 1983. <https://doi.org/10.1070/RC1992v061n11ABEH001018>
39. *Андрианова Л.В., Филатов С.К.* // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 32. Л.: Машиностроение, 1984. С. 88.
40. *Белоусов Р.И., Филатов С.К.* // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. С. 377.
41. *Фирсова В.А., Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Определение тензора термического расширения кристаллических веществ методом терморентгенографии — ThetaToTensor. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. RU 2011615363. 08.07.2011. Заявка № 2011613688 от 16.05.2011.
42. *Фирсова В.А., Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Определение тензора термического расширения кристаллических веществ методом терморентгенографии — ThetaToTensor, вторая версия. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2013611071. 09.01.2013. Заявка № 2012661177 от 05.12.2012.
43. *Bubnova R.S., Firsova V.A., Filatov S.K.* // Glass Phys. Chem. 2013. V. 39. P. 347.
44. *Фирсова В.А., Бубнова Р.С., Волков С.Н., Филатов С.К.* Исследование термических преобразований кристаллической структуры по данным терморентгенографии — RiefToTensor. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2015661205. 21.10.2015. Заявка № 2015616211 от 09.07.2015.
45. *Фирсова В.А., Бубнова Р.С., Волков С.Н., Филатов С.К.* Исследование термических преобразований кристаллической структуры по данным терморентгенографии — RiefToTensor, вторая версия. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2018663287. 24.10.2018. Заявка № 2018615098 от 21.05.2018.
46. *Bubnova R.S., Firsova V.A., Volkov S.N., Filatov S.K.* // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44. P. 33. <https://doi.org/10.1134/S1087659618010054>
47. *Фирсова В.А., Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Работа с базой данных тензора расширения — Tensorbase. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2020612656. 28.02.2020. Заявка № 2019663166 от 22.10.2019.
48. *Либав Ф.* Структурная химия силикатов / Пер. Пушаровского Д.Ю. М.: Мир, 1988. 412 с.
49. *Пушаровский Д.Ю.* Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.
50. *Hinrichsen B., Dinnebier R., Jansen M.* // Z. Kristallogr. 2006. Suppl. V. 23. P. 231. <https://doi.org/10.1524/9783486992526-040>
51. *Halasz I., Dinnebier R.E., Ross A.* // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 504.
52. *Ежкова З.И., Жданов Г.С., Уманский М.М.* // Кристаллография. 1959. Т. 4. Вып. 5. С. 723.
53. *Jessen S.M., Küppers H.* // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. P. 239. <https://doi.org/10.1107/S0021889891000778>
54. *Paufler P., Weber Z.* // Eur. J. Mineral. 1999. V. 11. P. 721. <https://doi.org/10.1127/ejm/11/4/0721>
55. *Langreiter T., Kahlenberg V.* // Crystals. 2015. V. 5. P. 143. <https://doi.org/10.3390/cryst5010143>
56. *Huang C., Mutailipu M., Zhang F. et al.* // Nat. Commun. 2021. V. 12. P. 2597. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22835-4>
57. *Huppertz H., Eltz B.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124 (32). P. 9376. <https://doi.org/10.1021/ja017691z>
58. *Huppertz H.* // Z. Naturforsch. B. 2003. V. 58. P. 278.
59. *Huppertz H., Keszler D.A.* Borates: Solid-State Chemistry // Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry. 2014. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0021.pub2>
60. *Mutailipu M., Poeppelmeier K.R., Pan S.* // Chem. Rev. 2021. V. 121. P. 1130. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00796>
61. *Huppertz H., Ziegler R.* Borate Applications. V. 2 From Energy Storage to Photofunctional Materials / Ed. Pöttgen R. et al. Berlin; Boston: De Gruyter, 2023. P. 153. <https://doi.org/10.1515/9783110798890-011>
62. *Wright A.C.* // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B. 2010. V. 51. P. 1.

63. Херлбат К., Клейн К. Минералогия по системе Дэна. М.: Недра, 1982. 728 с.
64. Spahr D., König J., Bayarjargal L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. P. 2899.
<https://doi.org/10.1021/jacs.2c00351>
65. Sagatova D.N., Gavryushkin P.N., Sagatov N.E., Banaev M.V. // J. Comput. Chem. V. 24. P. 23578.
<https://doi.org/10.1002/jcc.27210>
66. Banaev M.V., Sagatov N.E., Sagatova D.N., Gavryushkin P.N. // ChemistrySelect. 2022. V. 7. P. 32. e202201940.
<https://doi.org/10.1002/slct.202201940>
67. Koenig J., Spahr D., Bayarjargal L. et al. // ACS Earth Space Chem. 2022. V. 6. P. 73.
<https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.1c00284>
68. Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Krzhizhanovskaya M.G. et al. // Solid State Sci. 2020. V. 99. 106061.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106061>
69. Volkov S.N., Filatov S.K., Bubnova R.S. et al. // Glass Phys. Chem. 2012. V. 38. P. 162.
<https://doi.org/10.1134/S108765961201018X>
70. Filatov S.K., Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Shablinskii A.P. // Acta Cryst. 2019. V. 75. P. 697.
<https://doi.org/10.1107/S2052520619007443>
71. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Cherosov M.A. et al. // Acta Cryst. 2021. V. 77. P. 1021.
<https://doi.org/10.1107/S2052520621010866>
72. Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 229. P. 355.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.047>
73. Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Filatov S.K., Ugolkov V.L. // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 219. P. 233.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.033>
74. Shablinskii A.P., Bubnova R.S., Povolotskiy A., Filatov S.K. // Glass Phys. Chem. 2023. V. 49. P. 66.
<https://doi.org/10.1134/S1087659623600990>
75. Volkov S., Bubnova R., Shorets O. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2020. V. 122. P. 108262.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108262>
76. Markgraf S.A., Reeder R.J. // Am. Mineral. 1985. V. 70. P. 590.
77. Wang M., Shi G., Qin J., Bai Q. // Eur. J. Mineral. 2018. V. 30. P. 939.
<https://doi.org/10.1127/ejm/2018/0030-2768>
78. Ye Y., Smyth J.R., Boni P. // Am. Mineral. 2012. V. 97. P. 707.
<http://dx.doi.org/10.2138/am.2012.3923>
79. Rao K.V.K., Naidu S.V., Murthy K.S. // J. Phys. Chem. Solids. 1968. V. 29. P. 245.
80. Murthy K.S., Rao K.V.K. // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. P. 2350.
<https://doi.org/10.1007/bf00752105>
81. Srinivasan R. // Proc. Indian Acad. Sci. 1955. V. 41. P. 49.
<https://doi.org/10.1007/BF03047172>
82. Bichile G.K., Kulkarni R.G. // Acta Cryst. A. 1975. V. 31. P. 446.
<https://doi.org/10.1107/S0567739475001003>
83. Kopylova Yu.O., Krzhizhanovskaya M.G., Yukhno V.A., Bubova R.S. // Phys. Chem. Glass. 2025. V. 51. (in press).
84. Volkov S.N., Yuhno V.A., Bubnova R.S., Shilovskikh V.V. // Z. Krist. Cryst. Mater. 2018. V. 233. P. 379.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2017-2112>
85. Krzhizhanovskaya M.G., Vereshchagin O.S., Kopylova Yu.O. et al. // Opt. Mater. 2024. V. 147. P. 114651.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114651>
86. Krzhizhanovskaya M.G., Kopylova Yu.O., Obozova E.D. et al. // J. Solid State Chem. 2023. V. 318. P. 123786.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123786>
87. Merlini M., Gemmi M., Artioli G. // Phys. Chem. Miner. 2005. V. 32. P. 189.
<https://doi.org/10.1007/s00269-005-0458-7>
88. Peters L., Knorr K., Knapp M., Depmeier W. // Phys. Chem. Miner. 2005. V. 32. P. 546.
<https://doi.org/10.1007/s00269-005-0015-4>
89. Hovis G.L., Medford A., Conlon M. et al. // Am. Mineral. 2010. V. 95. P. 1060.
<https://doi.org/10.2138/am.2010.3484>
90. Tribaudino M., Angel R.J., Cámara F. et al. // Contrib. Mineral. Petr. 2010. V. 160. P. 899.
<https://doi.org/10.1007/s00410-010-0513-3>
91. Benna P., Bruno E. // Am. Mineral. 2001. V. 86. P. 690.
<https://doi.org/10.2138/am-2001-5-609>
92. Benna P., Tribaudino M., Bruno E. // Am. Mineral. 1999. V. 84. P. 120.
<https://doi.org/10.2138/am-1999-1-213>
93. Gorelova L., Britvin S., Krzhizhanovskaya M. et al. // Ceram. Int. 2024. V. 50. P. 54770.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.336>
94. Hovis G.L., Crelling J., Wattles D. et al. // Mineral. Mag. 2003. V. 67. P. 535.
<https://doi.org/10.1180/0026461036730115>
95. Palmer D.C., Dove M.T., Ibberson R.M., Powell B.M. // Am. Mineral. 1997. V. 82. P. 16.
<https://doi.org/10.2138/am-1997-1-203>
96. Kerstan M., Müller M., Rüssel Ch. // Mater. Res. Bull. 2011. V. 46. P. 2456.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.08.031>
97. Thieme Ch., Rüssel Ch. // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. P. 5533.
<https://doi.org/10.1007/s10853-015-9100-3>
98. Ridley M., Gaskins J., Hopkins P., Opila E. // Acta Mater. 2020. V. 195. P. 698.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.06.012>
99. Fukuda K., Asaka T., Uchida T. // J. Solid State Chem. 2012. V. 194. P. 157.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.04.043>
100. <https://ntrs.nasa.gov/citations/20210009690>
101. Stokes J.L., Harder B.J., Wiesner V.L., Wolfe D.E. // Solid State Chem. 2022. V. 312. 123166.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123166>
102. Knittle E., Jeanloz R., Smith G.L. // Nature. 1986. V. 319. P. 214.
103. Redhammer G.J., Camara Fo, Alvaro M. et al. // Phys. Chem. Miner. 2010. V. 37. P. 685.
<https://doi.org/10.1007/s00269-010-0368-1>

104. Augustsson B., Ekhed A. // Z. Naturforsch. A. 1968. V. 23. P. 1259.
<https://doi.org/10.1515/zna-1968-0903>
105. Meilander B.E., Nilsson L. // Z. Naturforsch. A. 1983. V. 38. P. 1396.
<https://doi.org/10.1515/zna-1983-1218>
106. Сапрыкина О.Ю., Бубнова Р.С., Филатов С.К. // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 6S. С. 95.
<https://doi.org/10.1134/S0132665118070156>
107. Шаблинский А.П., Филатов С.К., Бирюков Я.П. и др. // Физика и химия стекла. 2023. Т. 49. С. 448.
<https://doi.org/10.31857/S0132665123600206>
108. Siidra O.I., Lukina E.A., Nazarchuk E.V. et al. // Mineral. Mag. 2018. V. 82. P. 257.
<https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.037>
109. Белоусова М.Г., Сапрыкина О.Ю., Бубнова Р.С. и др. // Вулканология и сейсмология. 2021. Т. 1. С. 57.
<https://doi.org/10.31857/S0203030620060127>
110. Shablinskii A., Bubnova R., Shorets O. et al. // Crystals. 2024. V. 14. 27.
<https://doi.org/10.3390/cryst14010027>
111. Shablinskii A., Shorets O., Bubnova R. et al. // Crystals. 2024. V. 14 (12). 1074.
<https://doi.org/10.3390/cryst14121074>
112. Shorets O.Yu., Filatov S.K., Krzhizhanovskaya M.G. et al. // Glass Phys. Chem. 2022. V. 48. P. 130.
113. Шорец О.Ю., Шаблинский А.П., Филатов С.К., Бубнова Р.С. // Сб. тез. 2-го Междунар. симп. "Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства". 2021. С. 161.
114. Schmitt M.K., Huppertz H., Janka O. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 4217.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00243>
115. Volkov S., Charkin D., Bubnova R. et al. // Acta Cryst. 2019. V. 75. P. 910.
<https://doi.org/10.1107/S2053229619007605>
116. Filatov S., Shepelev Y., Bubnova R. et al. // Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 515.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.03.003>
117. Becker P., Bohaty' L. // Cryst. Res. Technol. 2001. V. 36. P. 1175.
[https://doi.org/10.1002/1521-4079\(200111\)36:11%3C1175::AID-CRAT1175%3E3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1521-4079(200111)36:11%3C1175::AID-CRAT1175%3E3.0.CO;2-T)
118. Mathews M.D., Tyagi A.K., Moorthy P.N. // Thermochim. Acta. 1998. V. 319. P. 113.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00408-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00408-0)
119. Lin Wei, Dai Guiqing, Huang Qingzhen et al. // J. Phys. D. Appl. Phys. 1990. V. 23. P. 1073.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/23/8/012>
120. Huntelaar M.E., Cordfunke E.H.P. // J. Nucl. Mater. 1993. V. 201. P. 250.
121. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. // Журн. неорганич. химии. 2001. Т. 46. С. 1006.
122. Bubnova R.S., Krzhizhanovskaya M.G., Polyakova I.G., Filatov S.K. // Cryst. Res. Technol. 2005. V. 40. P. 73.
<https://doi.org/10.1002/crat.200410309>
123. Penin N., Touboul M., Nowogrocki G. // J. Cryst. Growth. 2003. V. 256. P. 334.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01383-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01383-6)

THERMAL EXPANSION OF OXYGEN-CONTAINING COMPOUNDS WITH TRIANGULAR, TETRAHEDRAL, AND MIXED ANIONIC GROUPS

R. S. Bubnova^{a,*}, M. G. Krzhizhanovskaya^{a,b}, S.K. Filatov^b

^a*Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Branch of the National Research Centre "Kurchatov Institute" – Petersburg Nuclear Physics Institute (PNPI), St. Petersburg, Russia*

^b*St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*

*E-mail: rimma_bubnova@mail.ru

Abstract. This study summarizes data on the thermal properties of 200 oxygen-based compounds composed of triangular (borates, carbonates, nitrates) and tetrahedral (silicates, sulfates) groups. Based on the systematization by S.K. Filatov, which relies on the residual charge Z per anionic polyhedron outside the polyhedron, the dependence of the volumetric thermal expansion coefficient α_v and melting temperature of these compounds was analyzed. The residual charge Z of the anionic group characterizes the degree of "polymerization" of these groups. This approach was applied to mixed groups (tetrahedral groups with different central atom charges) and extended to heteropolyhedral anionic groups (oxygen triangles and tetrahedra in borates). It is shown that the volumetric thermal expansion increases, while the melting temperature decreases, with a reduction in the residual charge Z , due to the increasing dimensionality of the anion and the weakening of cation–oxygen bond strength. For anionic groups with the same residual charge Z , the variation in α_v values allows for the determination of the influence of cation charge and size: thermal expansion increases with decreasing cation charge and increasing cation radius. Among the studied oxygen compounds, the lowest average volumetric expansion coefficients are observed for compounds with tetrahedral groups (borates $\langle\alpha_v\rangle_3 = 22 \times 10^{-6}$, borosilicates $\langle\alpha_v\rangle_{27} = 29 \times 10^{-6}$, aluminosilicates $\langle\alpha_v\rangle_{27} = 28 \times 10^{-6}$, silicates $\langle\alpha_v\rangle_{34} = 27 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Intermediate values are exhibited by compounds with triangular groups (borates $\langle\alpha_v\rangle_{32} = 41 \times 10^{-6}$, carbonates $\langle\alpha_v\rangle_{10} = 40 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) and borates with mixed anions ($\langle\alpha_v\rangle_{40} = 43 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). The highest expansion is observed for sulfates with isolated tetrahedra ($\langle\alpha_v\rangle_{21} = 90 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) and nitrates with isolated triangular groups ($\langle\alpha_v\rangle_5 = 132 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), which is attributed to the weakening of bonds outside the anionic complex.