

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ
ДВУВОДНОГО ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ (УЭДДЕЛЛИТА)

**Изатулина А.Р. (alina.izatulina@mail.ru), Гуржий В.В. (vladgeo17@mail.ru),
Франк-Каменецкая О.В. (ofrank-kam@mail.ru)**

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский Государственный Университет

CRYSTAL STRUCTURE AND THERMAL STABILITY OF CALCIUM
OXALATE DIHYDRATE (WEDDELLITE)

Izatulina A.R., Gurzhiy V.V., Frank-Kamenetskaya O.V.

Saint Petersburg branch. Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

Одноводный оксалат кальция (уэвеллит) и двуводный оксалат кальция (уэдделлит) являются наиболее часто встречающимися компонентами почечных камней (55%-75% в зависимости от региона). Кристаллическая структура уэдделлита почечных камней известна, однако влияние на неё воды исследовано недостаточно полно, что не позволяет проанализировать влияние содержания воды на устойчивость структуры. Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа уточнены кристаллические структуры уэдделлитов почечных камней (17 экспериментов).

Двуводный оксалат кальция человека характеризуются переменным количеством воды, что отражает нестационарные условия его образования. Основными «строительными» блоками кристаллической структуры уэдделлита (пр. гр. $I4/m$) являются Са-полиэдры – слегка искаженные «томсоновские кубы» (квадратные антипризмы). Каждый атом кальция окружен шестью атомами кислорода ($4O1+2O2$), принадлежащими четырем эквивалентным оксалатным группам, а также двумя атомами кислорода молекул воды ($OW1, OW2$). Каждый Са-полиэдр связан через общие ребра с двумя соседними Са-полиэдрами, что приводит к образованию бесконечных цепочек из квадратных антипризм вдоль направления $[001]$. В центре каналов, проходящих через начало координат и центр элементарной ячейки (на оси симметрии четвертого порядка) расположены молекулы «цеолитной воды» $W3$, позиция атома кислорода которой расщеплена на две близкие независимые существенно вакантные позиции ($OW3$ и $OW31$), расстояние между которыми $\sim 0.6 \text{ \AA}$. Результаты проведенного исследования и имеющиеся литературные данные свидетельствуют о том, что количество молекул «цеолитной» воды в уэдделлитах почечных камней меняется от 0.13 до 0.37 ф.ед., что соответствует формуле: $CaC_2O_4 \cdot (2+x)H_2O$, где $0.13 \leq x \leq 0.37$ ф.ед. По мере увеличения содержания «цеолитной» воды в структуре уэдделлита растет число октаэдрических группировок из молекул воды, что сопровождается расширением каналов, проходящих через начало координат вдоль $[001]$, увеличением размера полиэдра кальция и параметра a элементарной ячейки. Между значением параметра a и количеством «цеолитной» воды x наблюдается значимая прямая корреляция ($R^2 = 0.86$). Полученное линейное регрессионное уравнение: $x = 5.43a - 66.80$ позволяет определять количество молекул цеолитной воды в уэдделлите (x) со средней

погрешностью ± 0.03 ф.ед. при точности определения параметра $a \leq 0.001\text{\AA}$. Значения x для уэдделлитов из монофазных камней варьируют в диапазоне от 0.13 до 0.24 ф.ед., что указывает на устойчивость уэдделлита в этом диапазоне. При уменьшении, также как и увеличении, количества «цеолитной» воды уэдделлит становится неустойчивым и, вследствие дегидратации, постепенно превращается в уэвеллит.

С использованием порошковой рентгенографии были изучены дегидратация и тепловое расширение уэдделлита в интервале температур 25–150 °С. При нагревании уэдделлита в интервале температур 25–60 °С наблюдается выход «цеолитной» воды из структуры, что сопровождается уменьшением параметра a . В указанном интервале температур параметр c растет, что обусловлено термическим расширением структуры и согласуется с монокристалльными данными. В интервале температур 60–125 °С наблюдается рост параметров a и c , что связано с термическим расширением. После 125 °С уэдделлит теряет одну из двух координационных молекул воды и переходит в одноводный оксалат кальция, уэвеллит. Стоит отметить, что температурные интервалы, а также скорость перехода уэдделлита в одноводный оксалат кальция может варьировать. Это явление можно проследить на примере двух изученных образцов и, по всей видимости, связано с размером кристаллитов, количеством воды в структуре исходного вещества и, безусловно, скоростью нагрева (в нашем случае 1 °С в минуту). Для образца 1 уэдделлит полностью переходит в уэвеллит в интервале температур 130–140 °С, в то время как для образца 2 этот переход начинается более интенсивно: при 130 °С образец состоит из уэвеллита уже на 65%, но полностью переход завершается только к 145 °С. Данные температурные интервалы, в целом, согласуются с результатами многочисленных термогравиметрических исследований оксалатов кальция. Незначительный выход молекул «цеолитной» воды из структуры происходит уже при небольшом нагреве и может продолжаться до 100 °С. Около 90 °С начинается выход первой из координационных молекул воды, при этом, судя по данным рентгеновской дифракции, сохраняется структура уэдделлита. Процесс перехода уэдделлита в уэвеллит сопровождается непрерывным процессом дегидратации (выход второй координационной молекулы воды начинается в районе 120 °С) вплоть до 280 °С с последующим переходом образца в фазу безводного оксалата кальция. По всей видимости, перестройка тетрагональной структуры двуводного оксалата кальция в моноклинную структуру уэвеллита начинается уже при значительном недостатке координационной воды (причем, вполне вероятно, даже воды непосредственно уэвеллита). Здесь также необходимо отметить устойчивость фазы уэвеллита: после полной дегидратации до CaC_2O_4 , безводный оксалат кальция при извлечении из печи сразу начинает адсорбировать воду, переходя в фазу уэвеллита.

Работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект 3.38.243.2015). Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсного Центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».