

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.32.654.42

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

© 2021 г. Н. Н. Бушуев<sup>а, \*</sup>, Г. С. Тюльбенджян<sup>а</sup>, Ю. А. Великодный<sup>б</sup>,  
А. Н. Егорова<sup>а</sup>, Т. Б. Шаталова<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Миусская площадь, 9, Москва, 125047 Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: nbushuev@muctr.ru

Поступила в редакцию 23.06.2020 г.

После доработки 14.09.2020 г.

Принята к публикации 20.09.2020 г.

Методами рентгенофазового, дифференциального термогравиметрического анализа и электронной микроскопии исследована система  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Определены пределы существования двух типов твердых растворов: на основе структуры гексагональной модификации  $\alpha\text{-SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  в концентрационном интервале 10–70 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и на основе структуры ромбической модификации  $\beta\text{-SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  в концентрационном интервале 85–100 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

*Ключевые слова:* сульфат стронция, моногидрат двойного сульфата калия и лантана, термогравиметрия, рентгенография

DOI: 10.31857/S0044457X21030041

ВВЕДЕНИЕ

Ромбическая модификация безводного  $\text{CaSO}_4$  является хорошим абсорбентом лантаноидов в виде  $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$ , в результате гетеровалентного замещения двух ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ln}^{3+}$ , имеющие близкие ионные радиусы. В работах [1–4] методом твердофазных реакций исследованы бинарные системы  $\text{CaSO}_4 - \text{NaLn}(\text{SO}_4)_2$  и определены области указанного выше изоморфного замещения. В работах [5, 6] установлены пределы аналогичного изоморфного замещения в структуре гексагональной модификации  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . При изоморфном замещении в системе  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{CePO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  происходит одновременная компенсация зарядов в катионной ( $3\text{Ca}^{2+} = 2\text{Ce}^{3+}$ ) и анионной ( $3[\text{SO}_4]^{2-} = 2[\text{PO}_4]^{3-}$ ) подрешетках структуры. Этот процесс требует больше времени для достижения равновесия по сравнению с системой  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Структура  $\text{LnPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  наиболее устойчива для лантаноидов цериевой группы ( $\text{La} - \text{Sm}$ ) [7]. В фосфорной кислоте (38 мас. %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) реализуется структурная форма  $\text{CePO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , изоморфная  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  [8, 9]. Эти соединения образуют широкую область твердых растворов на основе структуры  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Структурное родство  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и указанных соединений РЗЭ позволяет использовать полугидрат сульфата кальция в качестве затравочного материала для

сорбционного извлечения лантаноидов из растворов экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) с образованием твердых растворов на основе структуры  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Поиск дешевых адсорбентов РЗЭ из ЭФК без использования дорогостоящих ионообменных смол [10] или органических экстрагентов [11], в том числе на основе широко известного  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , имеет важное научное и практическое значение. Как показано в работе [12], присутствие солей натрия в растворах ЭФК приводит к уменьшению концентрации лантаноидов в жидкой фазе и образованию осадков  $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$ . Однако использование абсорбционной способности ионов лантаноидов кристаллической матрицей  $\text{CaSO}_4$  или  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  приводит к ряду существенных затруднений в процессе отделения соединений кальция от соединений лантаноидов [13–15].

Методами твердофазного синтеза при температуре выше  $550^\circ\text{C}$  была исследована безводная система  $\text{CaSO}_4 - \text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ , в которой не установлено образование промежуточных соединений или областей твердых растворов, что исключает возможность изоморфного включения лантаноидов в структуру безводной модификации  $\text{CaSO}_4$  с участием ионов калия по схеме гетеровалентного замещения  $\text{K}^+ + \text{La}^{3+} = 2\text{Ca}^{2+}$  вследствие большого различия их ионных радиусов [16].

Целью настоящей работы является изучение возможности гетеровалентного замещения достаточно близких по размеру ионов  $\text{K}^+ + \text{La}^{3+} = 2\text{Sr}^{2+}$ , что может предполагать использование  $\text{SrSO}_4$  в качестве матрицы для извлечения РЗЭ из различных сульфатных систем калия и лантаноидов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Первый этап работы заключался в исследовании безводной системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$  и изучении возможности образования кристаллогидратных форм в системе  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Твердофазное взаимодействие исходных компонентов осуществлялось в широком концентрационном и температурном интервале с целью выяснения возможности образования индивидуальных соединений или твердых растворов в результате возможного гетеровалентного замещения  $\text{K}^+ + \text{La}^{3+} = 2\text{Sr}^{2+}$  в катионной подрешетке структуры сульфатов.

Образцы для исследования безводной системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$  готовили смешиванием стехиометрических количеств  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ , предварительно синтезированного методом твердофазных реакций при температуре  $500^\circ\text{C}$  исходя из  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (ч. д. а.) и  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  (ч. д. а.), и образцов  $\text{SrSO}_4$  (ч. д. а.) с шагом 10 мол. %. Образцы в количестве 1–2 г тщательно смешивали, перетирали в агатовой ступке и подвергали отжигу при  $550^\circ\text{C}$  в течение 30 ч с промежуточным перетиранием через каждые 5 ч отжига с целью увеличения скорости твердофазных реакций и достижения состояния равновесия.

В результате выполненных исследований, включающих рентгенографический анализ, в системе  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$  не установлено какое-либо взаимодействие. Все образцы с различными стехиометрическими составами, отожженные ниже температуры разложения  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  ( $905^\circ\text{C}$ ), содержали фазы исходных  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{SrSO}_4$  без видимого смещения дифракционных линий на соответствующих рентгенограммах, что исключает существование областей твердых растворов в указанной безводной системе.

С целью исследования возможности образования кристаллогидратных соединений в системе  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  образцы с шагом 5–10 мол. % (при необходимости 2–3 мол. %) готовили из растворов с концентрацией нитрата калия и нитрата лантана 1 моль/л, с одной стороны, и раствора с концентрацией 1 моль/л нитрата стронция – с другой. Осаждение сульфатных осадков осуществляли внесением эквивалентного количества серной кислоты с концентрацией 1 моль/л в подготовленные смеси растворов нитратов. Полученные осадки тщательно отфильтровывали на мелкопористом стеклянном нутч-фильтре № 4 и

промывали небольшим количеством этилового спирта для удаления остаточной адсорбированной влаги.

Рентгенографический анализ выполняли с помощью фокусирующей камеры-монохроматора G-670 фирмы HUBER ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, шаг измерения  $2\theta$   $0.005^\circ$ ) и программного комплекса WinXPow (version 2.20 2006 г.) фирмы STOE. Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) образцов проводили на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 409 PC в режиме ТГ–ДСК в динамическом потоке воздуха (30 мл/мин) при нагреве до 1000 или  $1400^\circ\text{C}$  со скоростью 1 град/мин. Образцы сульфатов массой 10 мг помещали в корундовый тигель и нагревали. Микроскопическое исследование концентратов РЗЭ выполнено в аналитическом центре ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6510LV, оснащенного камерой X-max 20 мм.

Методом рентгенофазового анализа установлена кристаллизация чистого однофазного моногидрата состава  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с параметрами тригональной ячейки  $a = 7.172(2)$ ,  $c = 13.286(2)$  Å (пр. гр.  $P3_221$ ), очень близкими к параметрам этого соединения ( $a = 7.149$ ,  $c = 13.244$  Å), полученного в работе [17]. Аналогичным образом – смешиванием растворов нитрата стронция и серной кислоты с концентрацией 1 моль/л – нами получен осадок чистого безводного сульфата стронция  $\text{SrSO}_4$ , кристаллизующегося в ромбической сингонии с параметрами  $a = 8.369(2)$ ,  $b = 5.355(2)$ ,  $c = 6.875(2)$  Å,  $V = 307.0(3)$  Å<sup>3</sup>, которые очень близки к параметрам  $\text{SrSO}_4$ , определенным в работах [18, 19].

На рис. 1 приведена кривая потери массы (ТГ) образца исходного  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , из которой видно, что при температуре  $250$ – $260^\circ\text{C}$  происходит удаление всей кристаллогидратной воды. В результате термогравиметрических исследований системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  установлено, что кристаллогидратная вода в синтезированных образцах существует во всем концентрационном интервале, а ее количественное содержание позволяет рассматривать систему  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  как квазибинарную.

Гетеровалентное замещение двух ионов стронция на ионы калия и лантана стабилизирует существование метастабильной модификации полугидратной формы  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . В концентрационном интервале от 100 до 85 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  установлено существование области гомогенности, представляющей собой твердый раствор на основе структуры ромбической модификации  $\beta\text{-SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . В интервале концентраций 70–

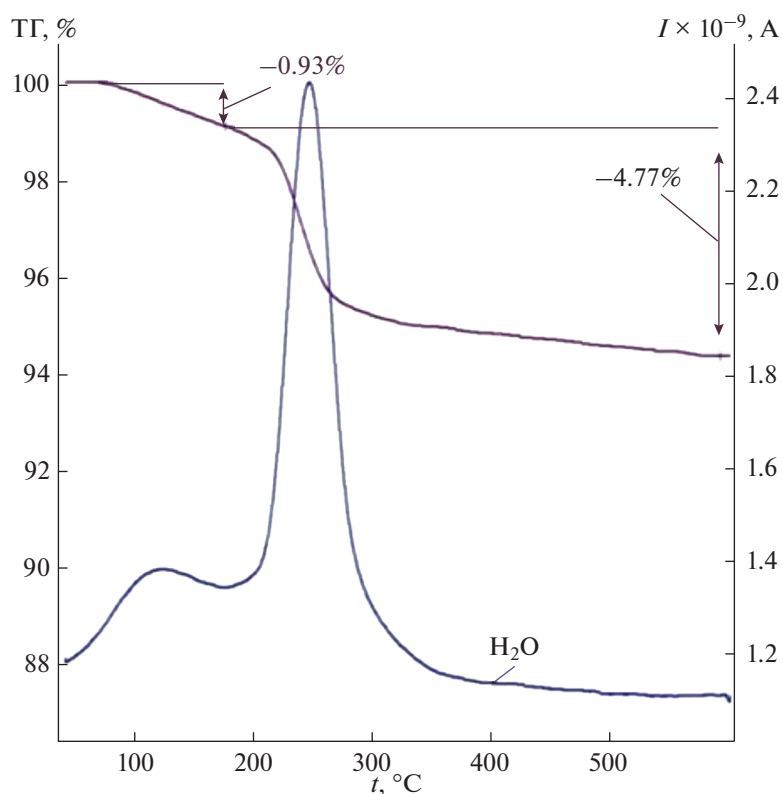


Рис. 1. Термограмма образца  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

10 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  образуется твердый раствор на основе гексагональной структуры  $\alpha\text{-SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , достаточно близкой к гексагональной модификации  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В концентрационном интервале 10–0 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  существует двухфазная область, включающая исходный  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и образовавшийся твердый раствор на основе структуры  $\alpha\text{-SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Изоморфное гетеровалентное замещение двух атомов стронция на атомы калия и лантана в гексагональной структуре твердого раствора  $\alpha\text{-SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  протекает без строгого чередования атомов K, La, Sr. Такое статистическое распределение этих атомов сопровождается исчезновением некоторых дифракционных линий на соответствующих рентгенограммах. Статистическое расположение атомов в катионной подрешетке твердого раствора на основе  $\alpha\text{-SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  приводит к уменьшению параметра  $c$  в 2 раза по сравнению с параметром  $c$  достаточно близкой гексагональной структуры исходного образца  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В табл. 1 представлены результаты индицирования линий рентгенограммы образца твердого раствора состава 33.3 мол. %  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 66.7 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , свидетельствующие о его однофазности. Параметры его гексагональной элементарной ячейки равны:  $a = 7.208(2)$ ,  $c = 6.642(2)$  Å,  $V =$

$= 298.9(2)$  Å<sup>3</sup> (гексагональный тип структуры  $\alpha\text{-SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ). Существование подобной гексагональной модификации с близкими параметрами отмечалось нами в работах [18, 19], а также в работах других исследователей [20, 21].

На рис. 2 представлена термограмма образца 33.3 мол. %  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 66.7 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , из которой видно, что основная потеря кристаллогидратной воды происходит в интервале температур 230–250°C, что близко к температуре дегидратации исходного чистого образца  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Остаточное количество воды удаляется при 350°C.

При температуре 250–260°C кристаллогидратная вода удаляется из образцов всех составов в системе  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3).

На рис. 4а и 4б приведены соответственно электронные фотографии кристаллов исходного соединения  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и гексагональных кристаллов твердого раствора состава 33.3 мол. %  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 66.7 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

Как видно из фотографий, образование твердого раствора сопровождается уменьшением размеров кристаллов по сравнению с размером кристаллов  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . На рис. 4в приведена электронная фотография кристаллов твердого раствора (увеличение  $\times 5000$ ), на которой отчет-

**Таблица 1.** Результаты индиферирования линий рентгенограммы образца состава 33.3 мол. %  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 66.7 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 

$d, \text{Å}$	$I, \%$	$hkl$	$2\theta_{\text{эксп}},$ град	$2\theta_{\text{расч}},$ град	$2\theta_{\text{эксп}} - 2\theta_{\text{расч}},$ град
6.241	51.2	100	14.179	14.176	0.0036
4.547	16.1	101	19.506	19.499	0.0065
3.605	62.0	110	24.678	24.681	-0.0025
3.162	2.7	111	28.203	28.147	0.0562
3.122	98.1	200	28.569	28.574	-0.0056
2.932	100.0	102	30.467	30.466	0.0017
2.825	0.9	201	31.643	31.648	-0.0048
2.442	15.0	112	36.769	36.771	-0.0025
2.360	10.4	210	38.109	38.109	0.0007
2.274	6.1	202	39.601	39.594	0.0066
2.224	32.4	211	40.539	40.541	-0.0020
2.217	14.9	003	40.661	40.724	-0.0622
2.086	2.2	103	43.335	43.330	0.0055
1.9859	12.9	301	45.646	45.650	-0.0045
1.9236	55.0	212	47.211	47.217	-0.0057
1.8863	3.3	113	48.203	48.202	0.0015
1.8042	11.6	203	50.549	50.501	0.0476
1.7636	20.1	302	51.796	51.806	-0.0102
1.7398	1.5	221	52.559	52.578	-0.0192
1.7318	18.4	310	52.822	52.833	-0.0117
1.6754	2.8	311	54.745	54.744	0.0016
1.6158	1.0	213	56.942	56.995	-0.0529
1.6049	4.9	104	57.366	57.378	-0.0125
1.5842	4.3	222	58.188	58.199	-0.0106

ливо видна игольчатая форма, характерная для гексагональных кристаллитов.

На рис. 5а и 5б приведены соответственно электронные фотографии кристаллов исходного соединения  $\text{SrSO}_4$  и кристаллов впервые обнаруженного нами твердого раствора на основе ромбической модификации  $\beta\text{-SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

Образование твердого раствора также сопровождается уменьшением размеров кристаллов по сравнению с образцом безводного ромбического  $\text{SrSO}_4$ . При увеличении в 5000 раз отчетливо видна характерная ромбическая огранка (рис. 5в). Параметры элементарной ромбической ячейки твердого раствора 11 мол. %  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 89 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  на основе ромбической модификации  $\beta\text{-SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  составляют:  $a = 8.389(2), b = 5.364(2), c = 6.879(2) \text{Å}, V = 310(3) \text{Å}^3$ .

Следует отметить, что образцы в интервале концентраций 85–70 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  содержат как  $\beta\text{-SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , так и  $\alpha\text{-SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

Такое неустойчивое состояние сопровождается образованием рентгеноаморфной фазы, состав которой ориентировочно отвечает  $\text{SrSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . На рис. 3 приведена кривая потери массы (ТГ) при нагревании образца, содержащего 80 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Видно, что исходный образец содержит избыточное количество адсорбированной влаги по сравнению со стехиометрическим содержанием влаги в системе  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . При нагревании этого образца при 120°C происходит интенсивная потеря воды в результате разложения предполагаемой фазы  $\text{SrSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Как видно из термограмм, приведенных на рис. 2 и 3, окончательная потеря кристаллогидратной воды завершается при температуре 230–250°C, что характерно для всех образцов системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Определить точный состав и структуру рентгеноаморфной фазы, существующей в области концентраций 85–70 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , нам не удалось. Однако на рентгенограмме образца 80 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  нами обнаружены следы метастабильной моноклинной модификации сульфата стронция с неуказанным количеством кристаллогидратной воды, упомянутой в работе Takahashi S. [22].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Авторами [20] установлено образование гексагональной кристаллогидратной формы  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  с параметрами ячейки  $a = 7.178, b = c = 6.589 \text{Å}$ , которая существует при нормальной влажности, давления и комнатной температуре только в течение 120 мин. В отличие от работы [20], образцы полученного нами твердого раствора на основе  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , имеющие аналогичную гексагональную структуру, достаточно устойчивы и стабилизированы за счет гетеровалентного замещения  $2\text{Sr}^{2+} = \text{K}^+ + \text{La}^{3+}$ . Например, твердый раствор состава 33.3 мол. %  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 66.7 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  может существовать в течение нескольких месяцев при обычных условиях. При нагревании гексагональный полугидрат сульфата стронция  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  полностью обезвоживается с переходом в ромбическую структуру  $\text{SrSO}_4$ . Изоморфное замещение двух ионов  $\text{Sr}^{2+}$  на ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{La}^{3+}$  в областях существования твердых растворов с ростом содержания  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  сопровождается незначительным увеличением объема элементарной ячейки вследствие большего размера иона  $\text{K}^+$  (1.38 Å) по сравнению с ионом  $\text{Sr}^{2+}$  (1.16 Å) [23].

В результате проведенного исследования установлено, что в концентрационной области 100–90 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  существует твердый раствор на основе ромбической структуры  $\beta\text{-SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , содержащий кристаллогидратную воду.

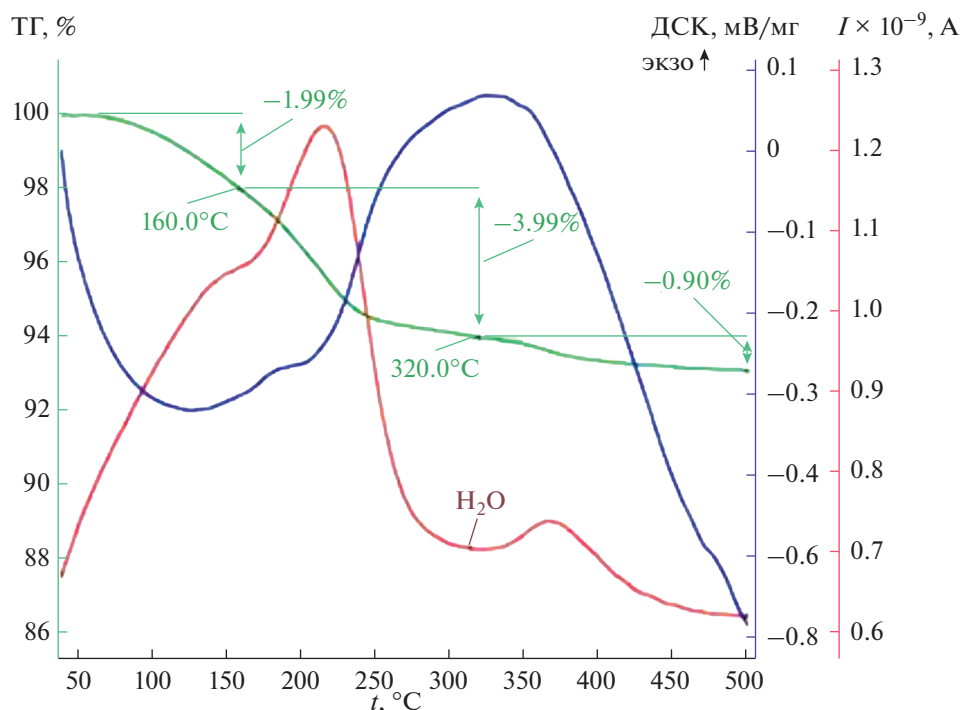


Рис. 2. Термограмма образца 33.3 мол. %  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 66.7 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

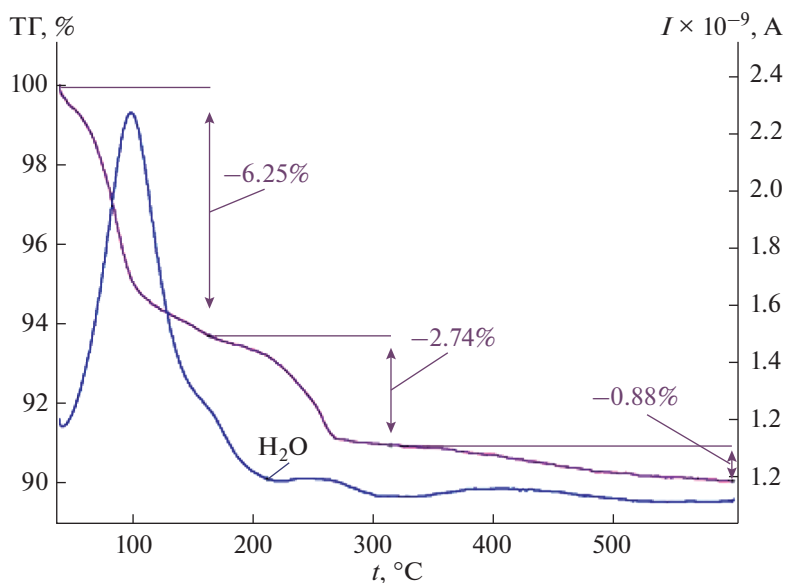
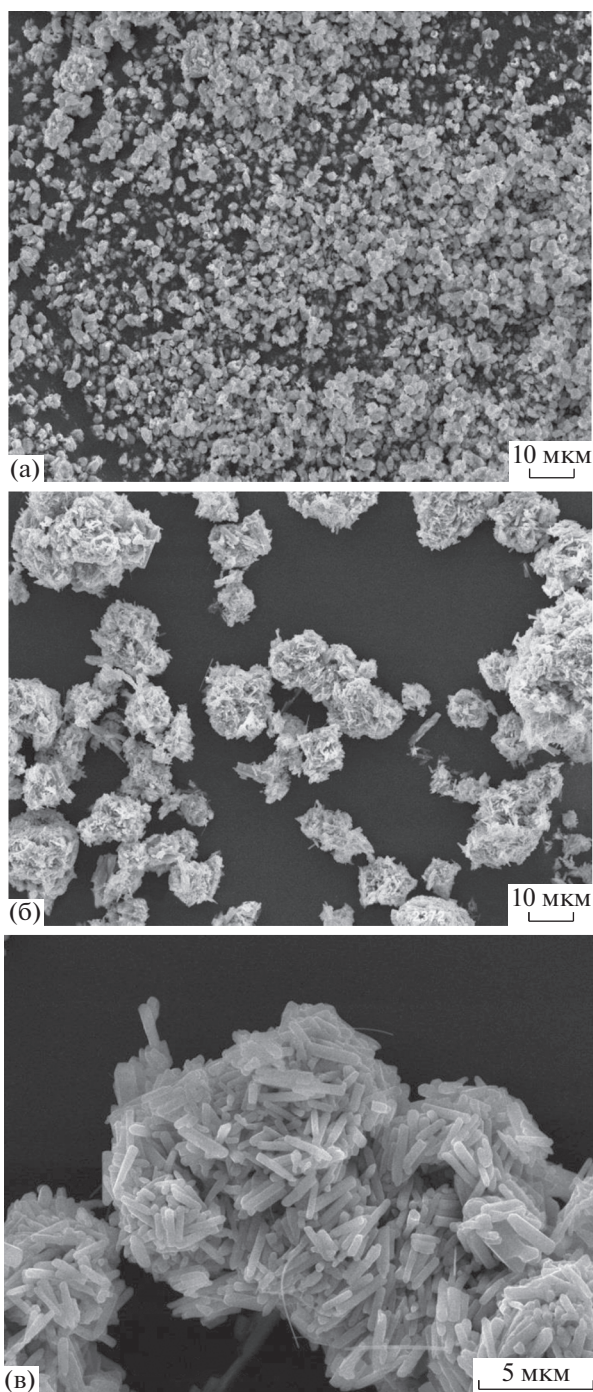


Рис. 3. Термограмма образца 20%  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 80%  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

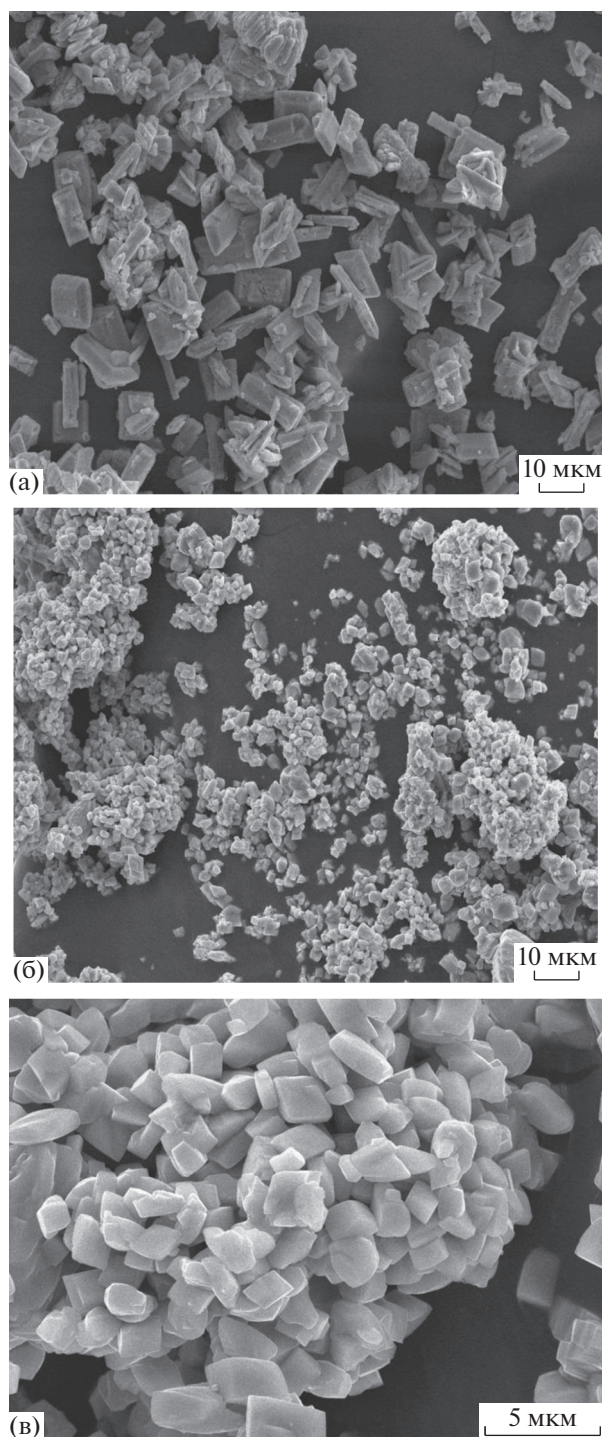
Увеличение объема элементарной ячейки от  $307.7 \text{ \AA}^3$  (100 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) до  $310.0 \text{ \AA}^3$  (90 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) объясняется замещением ионов стронция на более крупные ионы калия. В концентрационной области 90–70 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  существует два вида твердых растворов: на основе ромбической модификации

$\beta\text{-SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и на основе гексагональной модификации  $\alpha\text{-SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . В концентрационной области 70–10 мол. %  $\alpha\text{-SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  сохраняется область твердого раствора на основе гексагональной структуры  $\alpha\text{-SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  с увеличением объема элементарной ячейки от  $297.6$  до  $300.7 \text{ \AA}^3$ . В области концентраций 10–0 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$





**Рис. 4.** Макроснимки образцов: а –  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\times 1000$ ), б и в – 33.3 мол. %  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 66.7 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  ( $\times 1000$  и  $\times 5000$  соответственно).



**Рис. 5.** Макроснимки образцов: а –  $\text{SrSO}_4$  ( $\times 1000$ ), б и в – 11 мол. %  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 89 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  ( $\times 1000$  и  $\times 5000$  соответственно).

присутствуют две фазы: исходный  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и твердый раствор на основе  $\alpha\text{-SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

Установленное нами существование различных неустойчивых кристаллогидратных форм сульфата стронция позволяет предположить следующую схему превращений при нагревании с

последовательным повышением симметрии кристаллизующихся фаз:  $\text{SrSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (возможно, моноклинная)  $\rightarrow$   $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (ромбическая)  $\rightarrow$   $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (гексагональная)  $\rightarrow$   $\text{SrSO}_4$  (ромбическая)  $\rightarrow$   $\text{SrSO}_4$  (кубическая выше  $1280^\circ\text{C}$ ).

Эта схема аналогична предложенной нами [24] для фазовых превращений сульфата кальция в процессе нагревания:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (моноклинная)  $\rightarrow$   $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (моноклинная—псевдогексагональная)  $\rightarrow$   $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (гексагональная)  $\rightarrow$   $\text{CaSO}_4$  (ромбическая)  $\rightarrow$   $\text{CaSO}_4$  (кубическая выше 1200°C).

Установленная нами возможность гетеровалентного замещения ионов по схеме  $2\text{Sr}^{2+} = \text{K}^+ + \text{La}^{3+}$  с образованием твердых растворов на основе  $\text{SrSO}_4$  предполагает его использование в качестве абсорбента для извлечения РЗЭ из различных водосодержащих сульфатных систем калия и лантана. Отжиг полученных кристаллогидратных форм твердых растворов на основе ромбической или гексагональной модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  при температурах выше 250–260°C предполагает разложение твердого раствора с образованием практически нерастворимой безводной ромбической модификации  $\text{SrSO}_4$  и достаточно растворимой фазы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ , растворимость которой в 20–50 раз выше по сравнению с  $\text{SrSO}_4$  [12]. В результате водной обработки или при выщелачивании отожженных образцов возможно полное отделение лантаноидов от стронция.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые изучены фазовые равновесия в системах  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{—SrSO}_4$  и  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O—SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Взаимное растворение компонентов в безводной системе не обнаружено. В системе, образованной кристаллогидратами, установлено существование твердых растворов на основе структур ромбической и гексагональной модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Возможность протекания гетеровалентного замещения  $2\text{Sr}^{2+} = \text{K}^+ + \text{La}^{3+}$  в этой системе, приводящего к образованию твердых растворов, позволяет предполагать перспективность использования  $\text{SrSO}_4$  в качестве матрицы для извлечения РЗЭ из различных сульфатных систем калия и лантаноидов, что предполагает практическую значимость предпринятого авторами исследования.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бушув Н.Н. Физико-химическое исследование структурных особенностей сульфата кальция / Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. М.: НИИТЭХИМ, 1990. 31 с.
2. Bushuev N.N., Tavrovskaya A.Ya., Babaev S.N., Egorova A.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 1989. V. 34. № 1. P. 100. [Бушув Н.Н., Тавровская А.Я., Бабаев С.И., Егорова А.Н. // Журн. неорганической химии. 1989. Т. 34. № 1. С. 100.]
3. Bushuev N.N., Efremov O.I., Tavrovskaya A.Ya. // Russ. J. Inorg. Chem. 1988. V. 33. № 3. P. 418. [Бушув Н.Н., Ефремов О.И., Тавровская А.Я. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 3. С. 418.]
4. Bushuev N.N., Tavrovskaya A.Ya., Zaitsev P.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 1988. V. 33. № 9. P. 1384. [Бушув Н.Н., Тавровская А.Я., Зайцев П.М. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 9. С. 1384.]
5. Бушув Н.Н., Набиев А.Г., Класен П.В. Влияние примесей на кристаллизацию сульфата кальция в производстве экстракционной фосфорной кислоты. Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. М.: НИИТЭХИМ, 1990. 36 с.
6. Bushuev N.N., Nabiev A.G., Petropavlovskiy I.A., Smirnova I.S. // Russ. J. Appl. Chem. 1988. V. 61. № 10. P. 1973. [Бушув Н.Н., Набиев А.Г., Петровпавловский И.А., Смирнова И.С. // Журн. прикладной химии. 1988. Т. 61. № 10. С. 1973.]
7. Rafiuddin M.R., Grosvenor A.P. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 19. P. 9685.
8. Skogareva L.S., Shekunova T.O., Baranchikov A.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1219. [Скогарева Л.С., Шекунова Т.О., Баранчиков А.Е. и др. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 1219.]
9. Mesbah A., Clavier N., Elkaim E. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 10. P. 5090.
10. Kumar B.N., Radhika S., Reddy B.R. // Chem. Eng. J. 2010. V. 160. № 1. P. 138.
11. Radhika S., Kumar B.N., Kantam M.L., Reddy B.R. // Separation Purification Technol. 2010. V. 75. № 3. P. 295.
12. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Kashulina T.G. // Russ. J. Appl. Chem. 2008. V. 81. № 1. P. 1. [Локшин Е.П., Тареева О.А., Кашулина Т.Г. // Журн. прикладной химии. 2008. Т. 81. № 1. С. 1.]
13. Bushuev N.N., Zinin D.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 2. P. 161. [Бушув Н.Н., Зинин Д.С. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 2. С. 161.]
14. Zinin D.S., Bushuev N.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 2. P. 251. [Зинин Д.С., Бушув Н.Н. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 2. С. 251.]
15. Zinin D.S., Bushuev N.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 9. P. 1211. [Зинин Д.С., Бушув Н.Н. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 9. С. 1189.]
16. Тюльбенджян Г.С., Бушув Н.Н. // Успехи в химии и хим. технологии. 2017. Т. 31. № 4. С. 61.
17. Kazmierczak K., Henning A. Höpfe // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. № 9. P. 2087.
18. Bushuev N.N., Nabiev A.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 1988. V. 33. № 11. P. 1708. [Бушув Н.Н., Набиев А.Г. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 11. С. 1708.]
19. Bushuev N.N., Nikonova N.S., Mishenina N.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 1988. V. 33. № 2. P. 2991. [Бушув Н.Н., Никонова Н.С., Мишенина Н.В. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 2. С. 531.]
20. Satoshi Takahashi, Masanobu Seki, Katsumi Setoyama // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993. V. 66. P. 2219.
21. Carlos M. Pina, Alvaro Tamayo // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. V. 92. P. 220.
22. ICDD. card № 44-0375 // Takahashi S. // Kougaakuin University. Japan. Private Communication. 1993.
23. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr. 1969. V. 25. P. 925.
24. Bushuev N.N., Maslennikov B.M., Borisov V.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 1983. V. 28. № 10. P. 1404. [Бушув Н.Н., Масленников Б.М., Борисов В.М. // Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28. № 10. С. 2469.]