

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.32.654.42

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

© 2023 г. Н. Н. Бушуев<sup>а</sup>, \*, Г. К. Татосян<sup>а</sup>

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

\*e-mail: nbushuev@mustr.ru

Поступила в редакцию 09.03.2023 г.

После доработки 13.05.2023 г.

Принята к публикации 20.05.2023 г.

Методами рентгенофазового, термогравиметрического и рентгеноспектрального анализа, а также электронной микроскопии исследованы процессы сокристаллизации сульфатов калия, неодима и стронция из водных растворов. Установлено существование широкой области твердого раствора на основе тригональной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в концентрационном интервале 100–20 мол. % системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Определены параметры элементарных ячеек образцов твердых растворов. Впервые установлено существование двух модификаций: тригональной  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (пр. гр.  $P3_121$ ) и моноклинной  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (пр. гр.  $P2_1/c_1$ ). Гетеровалентное замещение ионов по схеме  $2\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Nd}^{3+}$  стабилизирует структуру образцов твердых растворов на основе исходных изоструктурных тригональных модификаций  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

**Ключевые слова:** сульфат стронция, моногидрат двойного сульфата калия и неодима, твердые растворы, кристаллизация

**DOI:** 10.31857/S0044457X2360038X, **EDN:** FWWELM

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы La, Ce, Nd и их соединения широко используются в изготовлении материалов электроники, лазеров, квантовых генераторов, люминофоров, специальной керамики, магнитных материалов [1–6]. Поиск минеральных и техногенных источников сырья, содержащих редкоземельные элементы, является важной актуальной задачей. В фосфогипсовых отходах производства экстракционной фосфорной кислоты, образующихся в результате сернокислотного разложения кольских апатитов, содержится до 2 мас. % Sr и 1.5–2 мас. % La, Ce и Nd. На долю Nd приходится 0.5–0.7 мас. % [7]. Процесс совместной кристаллизации сульфатов калия и неодима с сульфатом стронция практически не изучен и представляет научный и практический интерес при разработке технологии попутного извлечения редкоземельных элементов и утилизации фосфогипсовых отходов.

Цель настоящей работы — исследование совместной кристаллизации сульфата калия, неодима и стронция и возможности абсорбции ионов K и Nd кристаллической матрицей  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе [8], где исследована система  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , использовали исходные нитратные растворы калия, лантана и строн-

ция. В отличие от работы [8], нами были приготовлены водные растворы из безводного KCl и кристаллогидратных форм  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  реактивных марок “х. ч.”. Содержание кристаллогидратной и адсорбированной влаги в исходных образцах  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  уточняли методом термогравиметрии и масс-спектрологии с целью получения 2 М водных растворов по методике [9].

Приготовленные 2 М растворы KCl,  $\text{NdCl}_3$  и  $\text{SrCl}_2$  смешивали в расчетных мольных отношениях, моделируя систему  $[\text{KCl} + \text{NdCl}_3] - \text{SrCl}_2$  с шагом 5 мол. %. К полученным растворам при непрерывном перемешивании приливали расчетное количество 2 М серной кислоты марки “х. ч.”. После 2 ч перемешивания полученные осадки сульфатов отфильтровывали, промывали небольшим количеством этилового спирта для удаления влаги и подвергали физико-химическим исследованиям: рентгенофазовому и рентгеноспектральному анализу, термогравиметрии и электронной микроскопии.

Фазовый состав определяли при помощи рентгеновского дифрактометра ARL Equinox-100 ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение), элементный химический состав — с использованием рентгеновского спектрометра EDX-7000. Рентгенографическое определение и уточнение параметров элементарных ячеек образцов твердых растворов проводили с

**Таблица 1.** Параметры элементарных ячеек образцов твердых растворов в системе  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 

Состав, мол. %		Параметр				
$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	пр. гр.
100	0	7.139(2)	—	6.638(2)	293.0(2)	$P3_121$
90	10	7.160(2)	—	6.627(2)	294.2(2)	$P3_121$
80	20	7.160(2)	—	6.626(2)	294.2(2)	$P3_121$
70	30	7.161(2)	—	6.622(1)	294.1(1)	$P3_121$
60	40	7.165(1)	—	6.618(1)	294.2(1)	$P3_121$
50	50	7.164(1)	—	6.619(2)	294.1(2)	$P3_121$
40	60	7.173(1)	—	6.599(1)	294.0(1)	$P3_121$
30	70	7.175(1)	—	6.599(1)	294.2(1)	$P3_121$
20	80	7.180(2)	—	6.594(1)	294.4(1)	$P3_121$
10	90	8.363(1)	5.355(1)	6.866(1)	307.5(1)	$Pnma$
0	100	8.362(1)	5.352(1)	6.872(1)	307.6(1)	$Pnma$

помощью фокусирующей камеры-монокроматора G-670 HUBER ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, шаг измерений  $2\theta 0.005^\circ$ ) и программного комплекса WinXP-POW (version 2.20.2006) фирмы STOE. Точность определения параметров элементарных ячеек не превышала  $0.002 \text{ Å}$ .

Термогравиметрический анализ (ДТА—ДТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию выполняли на синхронном термоанализаторе Netzch STA 409 PC в динамическом потоке воздуха (30 мл/мин) при нагревании до  $1200^\circ\text{C}$  со скоростью 1 град/мин. Микроскопическое исследование проводили в аналитическом центре ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6510LV и камеры X-max 20mm.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно исследованию фазового состава образцов, систему  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  можно рассматривать как бинарную. В области концентраций 100—20 мол. %  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  существует однофазная область твердых растворов на основе тригональной структуры  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . В области 10—0 мол. %  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  присутствует только твердый раствор ромбической модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , принадлежащей к структурному типу ромбического безводного сульфата  $\text{SrSO}_4$  [8]. В области 20—10 мол. %  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  присутствуют две фазы: твердый раствор на основе тригональной модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и твердый раствор на основе ромбической модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . В табл. 1 приведены определенные нами параметры элементарных ячеек образцов твердых растворов системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

Как видно из табл. 1, незначительное увеличение параметра  $a$  от 7.14 до 7.18 Å и уменьшение параметра  $c$  от 6.64 до 6.59 Å приводит к сохранению объема элементарных ячеек  $293\text{--}294 \text{ Å}^3$  во всем концентрационном интервале твердого раствора на основе структуры тригональной модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

Рентгеноспектральный элементный анализ образцов, содержащих K, Nd, Sr и S, подтверждает закономерное увеличение содержания Sr при уменьшении содержания K и Nd в соответствии с изменением состава твердых образцов системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Сохранение объема элементарных ячеек во всем концентрационном интервале существования твердого раствора на основе тригональной модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  может объясняться среднеарифметической близостью ионных радиусов  $\text{K}^+$  (1.39 Å) и  $\text{Nd}^{3+}$  (1.01 Å), замещаемых на ионы  $\text{Sr}^{2+}$  (1.20 Å) [10].

В табл. S1 приведены рентгенографические характеристики образца твердого раствора состава 50 мол. %  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 50$  мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 7.164(1)$ ,  $c = 6.619(2) \text{ Å}$ ,  $V = 294.1(2) \text{ Å}^3$ .

В работе [6] определены параметры элементарной ячейки моноклинной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :  $a = 10.0500(5)$ ,  $b = 8.5250(4)$ ,  $c = 10.359(5) \text{ Å}$ ,  $\beta = 118.48^\circ$ ,  $V = 780.12 \text{ Å}^3$ , пр. гр.  $P2_1/c$ . Синтез кристаллов в моноклинной модификации осуществляли путем смешивания эквивалентных объемов растворов сульфата неодама  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  и роданида калия KCNS и дальнейшего медленного выпаривания при комнатной температуре в течение 3 нед. Структура моноклинной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с координатами атомов приведена в ICSD-421816 [11].

В отличие от моноклинной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , нами синтезирована тригональная модификация этого соединения. Следует отметить, что в работе [12] была приведена рентгенограмма моногидрата  $\text{KNd}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , полученного в результате длительной многодневной кристаллизации при комнатной температуре из водных растворов сульфатов калия и неодима. Структуры и параметры элементарной ячейки этой модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  в работе [12] не определяли. Сравнивая рентгенограммы синтезированной нами тригональной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  и рентгенограммы  $\text{KNd}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  из работы [12], можно сделать вывод об их структурной близости. Нами определены параметры элементарной ячейки тригональной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ :  $a = 7.139(2)$ ,  $c = 6.638(2)$  Å,  $V = 293.0(2)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P3_121$ . В табл. S2 приведены рентгенографические характеристики синтезированной нами тригональной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

В результате выполненных нами исследований впервые установлено существование двух модификаций  $\text{KNd}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ : моноклинной и тригональной. Принадлежность тригональных модификаций  $\text{KNd}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  к общей пр. гр.  $P3_121$  с близкими параметрами элементарных ячеек приводит к образованию в системе  $\text{KNd}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  широкой области твердых растворов. Параметры элементарной ячейки тригональной модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $a = 7.178$ ,  $c = 659$  Å,  $V = 296$  Å<sup>3</sup>) впервые установлены в работе [13]. Тригональная модификация  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  характеризуется своей неустойчивостью. В течение 120 мин тригональная модификация  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  полностью разрушается с образованием ромбической модификации  $\text{SrSO}_4$ . Незначительное частичное гетеровалентное замещение двух ионов Sr на ионы K и La приводит к стабилизации твердого раствора на основе тригональной структуры  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , который может существовать неограниченное время [8, 14].

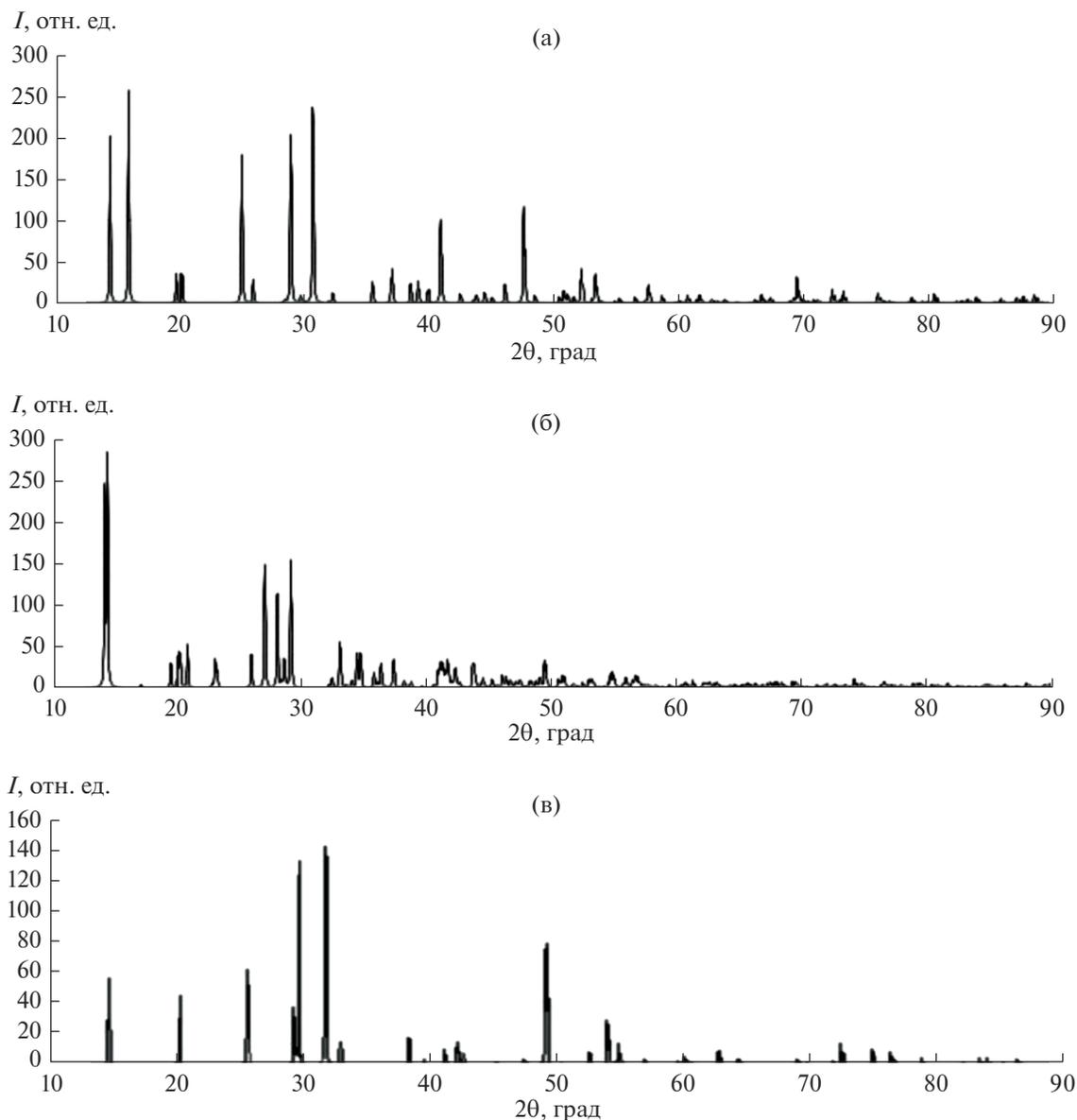
Тригональная модификация моногидрата калия и лантана  $\text{KLa}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 7.172(2)$ ,  $c = 13.296(2)$  Å [8] предполагает строгое чередование атомов K и La по позициям атома Ca в структуре известного соединения  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (ICSD-73262) [11]. Структура  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  приведена в работах [6, 8] и ICSD-421804 [11]. Структура  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  построена из тетраэдров  $\text{SO}_4$  и чередующихся полиэдров  $\text{LaO}_9$  и  $\text{KO}_8$ . Восемь атомов O тетраэдров  $\text{SO}_4$  и один кислородный атом воды  $\text{H}_2\text{O}$  входят в координационную сферу полиэдра  $\text{LaO}_9$ . Полиэдр  $\text{KO}_8$  не содержит атома кислорода молекулы воды и включает только 8 атомов O, одновременно принадлежащих тетраэдрам  $\text{SO}_4$ .

В отличие от структуры тригональной модификации  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , в тригональной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  предполагается статистическое размещение атомов K и Nd по позициям атомов Ca в структуре тригональной модификации  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  или по позициям атомов Sr в структуре тригональной модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Изоструктурные тригональные модификации  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  имеют общий вид рентгенограмм и описываются одинаковым набором межплоскостных расстояний и индексов  $hkl$ . Кислородный атом воды  $\text{H}_2\text{O}$  входит в координационную сферу полиэдров  $\text{KO}_9$  и  $\text{NdO}_9$ . Такое статистическое размещение молекул воды по позициям равноценных полиэдров  $\text{KO}_9$  и  $\text{NdO}_9$  в структуре тригональной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  приводит к уменьшению в 2 раза параметра  $c$  его элементарной ячейки по сравнению с параметром  $c$  тригональной структуры  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : от  $c = 13.296$  Å для  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [8] до  $c = 6.638$  Å для  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . На основании полученных рентгенографических характеристик химическую формулу тригональной модификации кристаллогидрата калия и неодима более правильно записывать в виде  $(\text{K}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , как это делается для  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  со статистическим распределением атомов K и Nd по позициям атомов Ca в структуре  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

На рис. 1 представлены рентгенограммы, теоретически рассчитанные по координатам атомов соответствующих структур  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ICSD-421804),  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ICSD-421816) и  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (ICSD-73262), тригональной модификации  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , моноклинной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и тригональной модификации  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , изоструктурной тригональной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Рентгенографические характеристики тригональной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  представлены в табл. S2. Изоструктурность тригональных модификаций  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  предполагает более высокую абсорбционную активность кристаллической матрицы  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Абсорбция ионов PЗЭ в присутствии ионов щелочных металлов Na и K может объясняться в 50 раз меньшей растворимостью  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  по сравнению с растворимостью  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

В работе [6] приведены рентгенографические характеристики близких по структуре моноклинных модификаций  $\text{KSm}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ICSD-421803),  $\text{KEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ICSD-421801),  $\text{KGd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ICSD-421802),  $\text{KDy}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ICSD-421800) и  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ICSD-421816) [11]. Абсорбцион-



**Рис. 1.** Теоретические рентгенограммы: а – тригональная модификация  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , б – моноклинная модификация  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , в – тригональная модификация  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

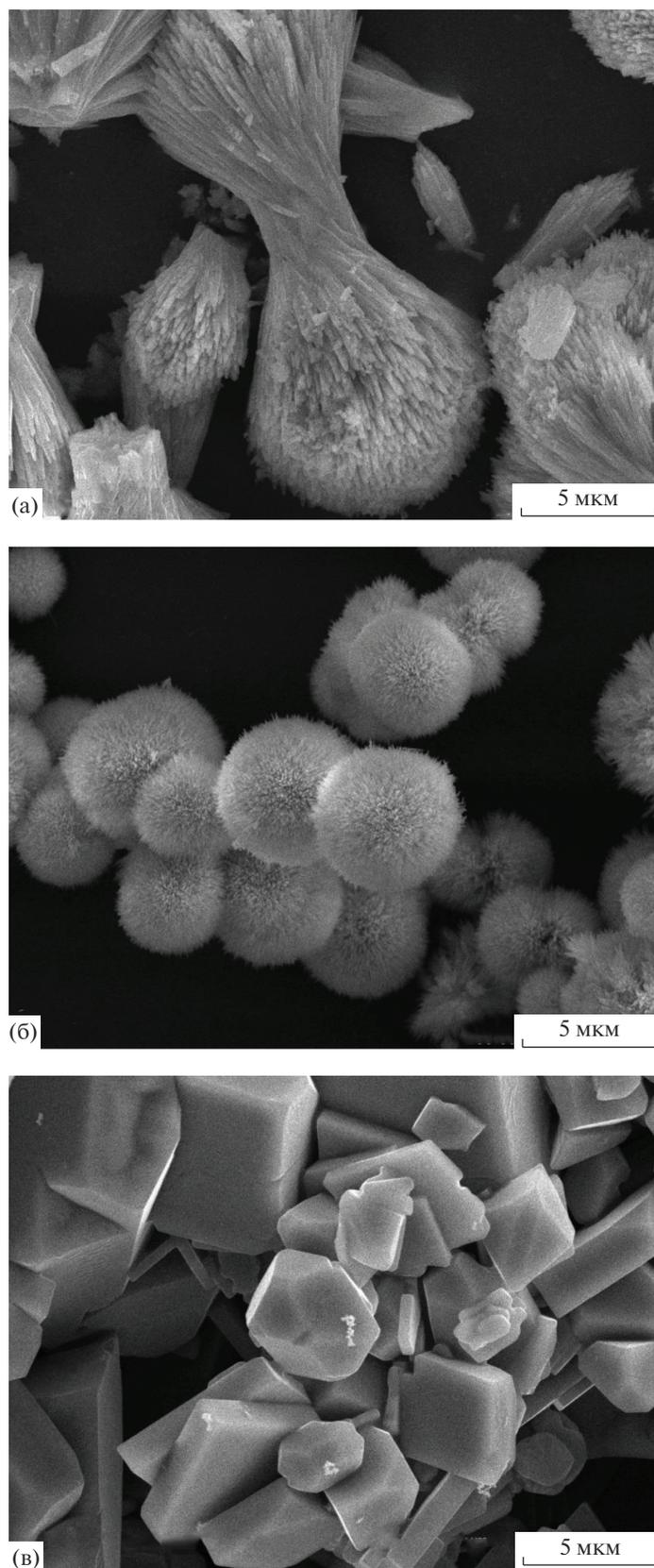
ная активность матрицы  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  к изоморфному захвату этих соединений не исследована.

В работах [15, 16] изучена возможность кристаллизации близких по структуре моноклинной и тригональной модификаций  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . В нашей работе подтверждена возможность кристаллизации моноклинной и тригональной модификаций  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Кристаллизация моноклинной или тригональной модификаций зависит от условий синтеза, температуры и времени.

В работе [17] методом гидротермального синтеза получены кристаллы моноклинной безводной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ :  $a = 8.551(1)$ ,  $b = 7.159(1)$ ,  $c = 10.771(1)$  Å,  $\beta = 92.42(1)^\circ$ , структура которой

отличается от кристаллогидратных модификаций  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . На рис. 2 приведены фотографии кристаллов исходных образцов  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 50 мол. %  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 50 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

Видно, что кристаллы образца твердого раствора состава 50 мол. %  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 50 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  значительно меньше кристаллов исходных образцов  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Гетеровалентное замещение атомов Sr на атомы K и Nd приводит к увеличению дефектности кристаллов и уменьшению их размеров. Ромбическая гранка кристаллов исходного образца  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  объясняется метастабильным состоянием гекса-



**Рис. 2.** Фотографии кристаллов  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (а), 50 мол. %  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 50 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (б),  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (в).

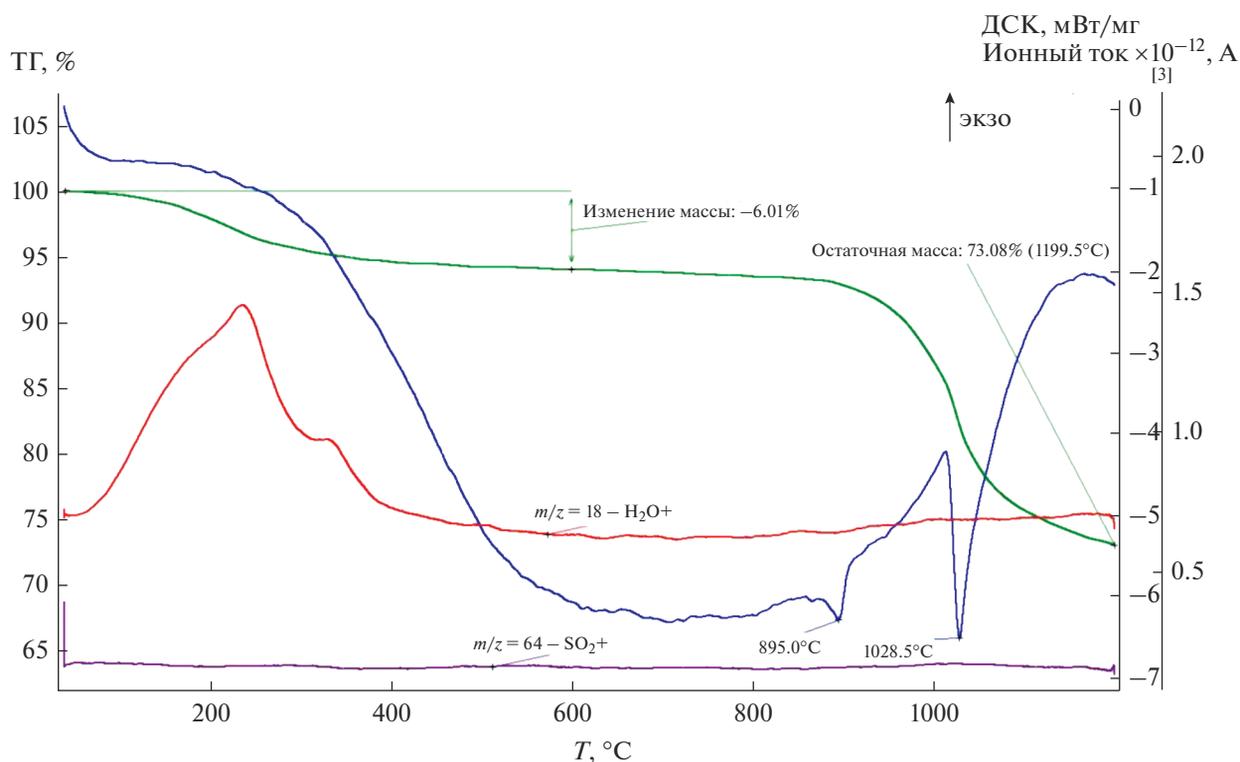


Рис. 3. Термограмма ДТА–ТГ образца  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

гональной модификации и переходом ее в ромбическую модификацию  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  в течение 120 мин после начала кристаллизации. Игольчатый вид кристаллов  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и кристаллов твердого раствора 50 мол. %  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 50 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  свидетельствует о тригональном характере их структуры.

На рис. 3 приведена ДТА–ТГ-термограмма исходного образца  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Видно, что основное количество кристаллогидратной воды начинает удаляться при температуре 240°C и полностью завершается при 550°C. Удаление кристаллогидратной воды при 240°C характерно практически для всех образцов бинарной системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Разложение безводного  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$  протекает при температуре 895°C по схеме, аналогичной разложению  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  [18], с образованием соединения состава  $\text{K}_5\text{Nd}(\text{SO}_4)_3$ , оксидов неодима и триоксида серы. Полное разложение  $\text{K}_5\text{Nd}(\text{SO}_4)_3$  завершается при температуре 1028°C с выделением газообразных оксидов серы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований установлено существование двух модификаций  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : тригональной с пр. гр.  $P3_121$  и моноклинной с пр. гр.  $P2_1/c$ . Определены пара-

метры элементарной ячейки тригональной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , изоструктурной тригональным модификациям  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Структурное родство и близость параметров элементарных ячеек приводят к образованию широкой области твердых растворов в бинарной системе  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

Полученные результаты могут представлять научный и практический интерес в неорганической химии и разработке технологии попутного извлечения редкоземельных элементов кристаллической матрицей  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  в процессе очистки экстракционной фосфорной кислоты.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность к. х. н. Л.Д. Исхаковой и к. х. н. Ю.А. Великодному за помощь в проведении рентгенографических исследований.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X2360038X>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jiustel T., Nikol Y., Ronda C.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998. V. 37. P. 3084.
2. *Kuzmina N.P., Eliseeva S.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. V. 51. P. 73.  
<https://doc.org/10.11.34/S0036023606010141>
3. *Новикова Г.Я., Моргалюк В.П., Янович Е.А.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 8. С. 1054.  
<https://doc.org/1031857/S0044457X21080183>
4. *Buyer C., Ensling D., Shlind J.* // *Crystals.* 2021. V. 11. № 6. P. 513.  
<https://doi.org/10.3390/cryst11060575>
5. *Feldmann C., Justel T., Ronda C.* // *Adv. Funct. Matter.* 2003. V. 13. P. 511.
6. *Kazmierczak C., Hening A.* // *J. Solid State Chem.* 2010. V. 183. № 9. P. 2087.  
<https://doc.org/10.1016/j.jssc2010.07.024>
7. *Бушув Н.Н., Набиев А.Г., Классен П.В.* Влияние примесей на кристаллизацию сульфата кальция в производстве экстракционной фосфорной кислоты. Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. М.: НИИТЭХИМб, 1990. 31 с.
8. *Бушув Н.Н., Тюльбендзян Г.С., Егорова А.Н. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 3. С. 382.  
<https://doc.org/10.31857/S00444457X21030041>
9. *Татосян Г.К., Бушув Н.Н.* // *Успехи в химии и хим. технологии.* 2022. Т. 36. № 257. С. 75.
10. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1969. V. 25. P. 925.
11. *Hellenbrandt M.* // *Crystallogr. Rev.* 2004. V. 10. P. 17.
12. *Исхакова Л.Д., Плющев В.Е.* // *Журн. неорган. химии.* 1970. Т. 15. № 9. С. 2526.
13. *Takahashi Satoshi, Seki Masanobu, Setoyama Katsumi* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1993. V. 33. P. 2219.  
<https://doi.org/10/1246/bcsj.66.2219>
14. *Бушув Н.Н., Сысов А.А., Великодный Ю.А.* // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 4. С. 463.  
<https://doi.org/10.31857/S00444457X22601675>
15. *Бушув Н.Н.* Физико-химическое исследование структурных особенностей сульфата кальция. Минеральные удобрения и серная кислота. М.: НИИТЭХИМ, 1990. 31 с.
16. *Bushuev N.N.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1982. Т. 27. № 3. P. 344.
17. *Ishakova L.D., Gasanov Y.M., Trunov V.R.* // *J. Struct. Chem.* 1988. V. 29. P. 242.
18. *Бушув Н.Н., Егорова А.Н., Плотко И.И.* // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 11. С. 1202.  
<https://doc.org/10.31857/S0002337X22100050>