

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Татосян Генрих Каренович

**Физико-химическое исследование систем
 $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$**

1.4.1. Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.т.н., профессор
Бущуев Николай Николаевич

Москва – 2025

Оглавление

Введение	4
1. Литературный обзор.....	9
1.1. Распространение редкоземельных элементов	9
1.2. Основные редкоземельные минералы (РЗМ)	12
1.3. Области применения редкоземельных элементов.....	13
1.4. Аналитическое определение РЗЭ.....	15
1.5. Сульфат кальция	16
1.6. Сульфат стронция	17
1.7. Сульфат Неодима.....	20
1.8. Двойные сульфаты натрия и РЗЭ	21
1.9. Растворимость двойных сульфатов натрия и РЗЭ	22
1.10. Двойные сульфаты калия и РЗЭ	22
1.11. Растворимость двойных сульфатов калия и РЗЭ	25
1.12. Взаимодействие двойных сульфатов РЗЭ и щелочных металлов с полугидратами сульфатов кальция и стронция	26
1.12.1. Системы $\text{CaSO}_4 - \text{SrSO}_4$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4$.....	26
1.12.2. Система $\text{CePO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	28
1.12.3. Системы $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce Nd}$)	29
1.12.4. Система $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	33
1.12.5. Система $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$	35
1.12.6. $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	36
2. Экспериментальная часть.....	43
2.1. Основные методы исследования и описание приборов.....	43
2.2. Реактивы и образцы.....	44

2.3. Исследование взаимодействия $\text{KNd}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	49
 2.3.1. Синтез исходных и промежуточных компонентов бинарной системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.....	49
 2.3.2. Сравнение состава образцов осадков твёрдых растворов и искусственных механических смесей	53
 2.3.3. Аналитический расчет содержания K_2SO_4, $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$, SrSO_4 в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.....	55
2.4. Исследование системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и процессов дегидратации с образованием безводных сульфатов.....	69
2.5. Синтез и исследование модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.....	75
2.6. Исследование кристаллизации соединений в системе $\text{Nd}_2(\text{SO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O} -$ $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в отсутствии ионов калия.....	82
3. Обсуждение результатов.....	94
4. Заключение.....	108
5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	113

Введение

Актуальность диссертационной работы

Редкоземельные элементы и соединения на их основе применяются во многих областях промышленности: изготовление сверхпроводников, постоянных магнитов, керамики и жаропрочных сплавов. Редкоземельные элементы: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu используются в качестве легирующих компонентов для стали и различных сплавов, в составе газоанализаторов, в изготовлении улучшенной и модернизированной керамики, сверхпроводников, супермагнитных, термостатических, люминесцентных и оптических материалов [1-12]. Соединения тяжёлых редкоземельных элементов нашли применение в медицине [13] и в использовании в качестве неорганических сцинтилляторов для обнаружения радиации [14-15]. Высокий спрос и повышенный интерес в использовании и применении соединений редкоземельных элементов делает актуальным поиск новых направлений в химии лантаноидов и способах получения их твердых растворов.

Известно, что $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ изоструктурны и образуют твердые растворы при совместной сокристаллизации при температуре 100-120°C. Тогда как $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не образует твердые растворы с $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ из-за существенного структурного различия. В 1993 году японскими исследователями впервые синтезирована тригональная модификация $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, которая очень нестабильна и существует в течение 120 мин., но она способна образовывать твердые растворы с $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ благодаря их структурной близости. В работе 2022 года исследована система $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, в которой установлено существование широкой области стабильных твердых растворов при комнатной температуре вследствие структурной близости указанных тригональных модификаций $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Поиск существования твердых растворов других соединений РЗЭ при комнатной температуре при совместной кристаллизации с тригональной модификацией $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ является

актуальной задачей, которая может упростить процесс получения материалов с высоким содержанием РЗЭ.

Целью данной работы является установление особенностей фазообразования и существования областей твердых растворов в системах $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$ в широком температурном и концентрационном интервалах. Установление связи реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции при образовании твердых растворов.

Задачи, поставленные в работе

1. Установление механизма химического процесса кристаллизации и образования твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах при температуре 25°C .
2. Определение фазообразования в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$ в температурном интервале до 1000°C .
3. Установление механизма образования и кристаллизации твердых растворов без участия ионов K^+ при совместной кристаллизации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с сульфатом неодима $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Научная новизна работы

- Показано, что в результате совместной кристаллизации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ происходит образование 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. Гетеровалентное замещение ионов по схеме $2\text{Sr}^{2+} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{Nd}^{3+}$ стабилизирует структуру полугидратных твердых растворов на основе исходных изоструктурных тригональных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.
- Установлены условия синтеза и получения двух моноклинных полиморфных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $\text{P}2_1/\text{c}$). и тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $\text{P}3_121$).

- Показано, что при термической обработке образцов твёрдых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ происходит частичная дегидратация образцов, а при температуре выше 400°C наблюдается полная дегидратация и разложение твердых растворов с образованием индивидуальных фаз $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ и SrSO_4 .
- Впервые установлена высокая реакционная способность кристаллических матриц тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и ее обезвоженной моноклинной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ к изоморфному гетеровалентному включению ионов Nd^{3+} при сокристаллизации с сульфатом неодима и образованием неустойчивых твердых растворов без участия ионов калия.
- Установлено существование частично обезвоженной модификации состава $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$, которая образует твердые растворы с кристаллической матрицей $\text{SrSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.1$).
- В интервале температур $25 - 900^\circ\text{C}$ установлена схема фазовых превращений в процессе нагревания $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Положения выносимые на защиту

- Результаты совместной кристаллизации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, где $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ рассматривается в качестве кристаллической матрицы для извлечения ионов Nd^{3+} вследствие структурной близости исходных реагентов.
- Результаты исследования фазового анализа продуктов термической обработки образцов твердых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и безводных фаз $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ и SrSO_4 .
- Результаты исследования совместной кристаллизации $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ без участия ионов калия
- Схема фазовых превращений $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ в процессе интервале температур $25-900^\circ\text{C}$.

Теоретическая и практическая значимость работы

- Широкая область образования твердых растворов на основе тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ по схеме гетеровалентного замещения ионов стронция на ионы калия и неодима может использоваться для выделения концентратов Nd.
- Структурная близость соединений $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ способствует образованию широкой области твердых растворов на основе $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, что может быть использовано при разработке процессов получения концентратов РЗЭ.
- Разложение образцов при нагревании бинарной системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при температуре выше 400°C на безводные компоненты $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ и SrSO_4 может использоваться при разработке технологии извлечения лантаноидов
- Образование широкой области твердых растворов в системе $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, в отсутствие ионов K^+ сопровождается образованием большого количества вакансий в катионной подрешетке, что приводит к термодинамической неустойчивости твердых растворов и их последующему распаду на исходные компоненты. Это позволяет предложить данный метод для получения чистого $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ без участия ионов K^+ .

Апробация работы

Основные результаты доложены на XIV (2022), XV (2023), XVI (2024) и XVII (2025) Международных научно-практических конференциях «ОБРАЗОВАНИЕ И НАУКА ДЛЯ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ» и Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии» г. Москва 2022 и 2023 гг.

Личный вклад автора состоит в анализе научной литературы, планировании, проведении экспериментальных исследований и обработке полученных результатов.

Публикации

Основные положения диссертации получили полное отражение в 4 статьях в журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Sciences и 8 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка литературы, включающего 125 наименований. Работа изложена на 127 страницах печатного текста и содержит 39 рисунков и 33 таблицы.

1. Литературный обзор

1.1. Распространение редкоземельных элементов

Редкоземельные элементы содержатся в структуре многих минералов. Концентрация самих РЗЭ в земной коре, достаточно низка, а количество месторождений редкоземельных элементов является ограниченным [16-17]. В природе РЗЭ могут встречаться в составе некоторых минералов [18-20]. В таблице 1 приведены минералы, которые содержат наибольшее количество РЗЭ в своем составе.

Редкоземельные элементы можно выделять из промышленных отходов техногенного характера. Такие отходы могут представлять собой [21-28]:

- Фосфогипс, образующийся при производстве ортофосфорной кислоты
- Отработанные или повреждённые магнитные материалы
- Отслужившие люминесцентные материалы
- Вышедшие из строя аккумуляторы
- Потерявшие активность катализаторы

Таблица 1 – Минералы, содержащие наибольшее количество РЗЭ

Название минерала	Формула соединения
Монацит	MePO ₄ (Me = Ln, Sc, Y, Th, U)
Лопарит	(Na,Ce,Th)(Ce,Sr) ₂ (Ti,Nb) ₂ O ₆
Ксенотим	YPO ₄
Бастензит	MeCO ₂ F (Me = Y, La, Ce)
Анкилит	SrMe(CO ₃) ₂ (OH)·H ₂ O Me = Ce, La
Церианит	(Ce, Th)O ₂
Паризит	CaMe(Ce, La) ₂ (CO ₃) ₃ F ₂ Me = Ce, La
Фергюсонит	MeNbO ₄ Me = Ce, La, Y
Гадолинит	Me ₂ FeBe ₂ (SiO ₄) ₂ O ₂ Me = Ce, La, Y, Nd
Кейвиит	Me ₂ Si ₂ O ₇ Me = Y, Yb
Флуоцерит	MeF ₃ Me = Ce, La

Месторождения соединений редкоземельных элементов относительно распространены по планете, однако в настоящее время существует лишь несколько месторождений редкоземельных элементов, представляющих практическую ценность для их добычи и переработки. В основном они сосредоточены в Китае, Вьетнаме, России, Бразилии, Индии, Австралии, США и Гренландии (рисунок 1).

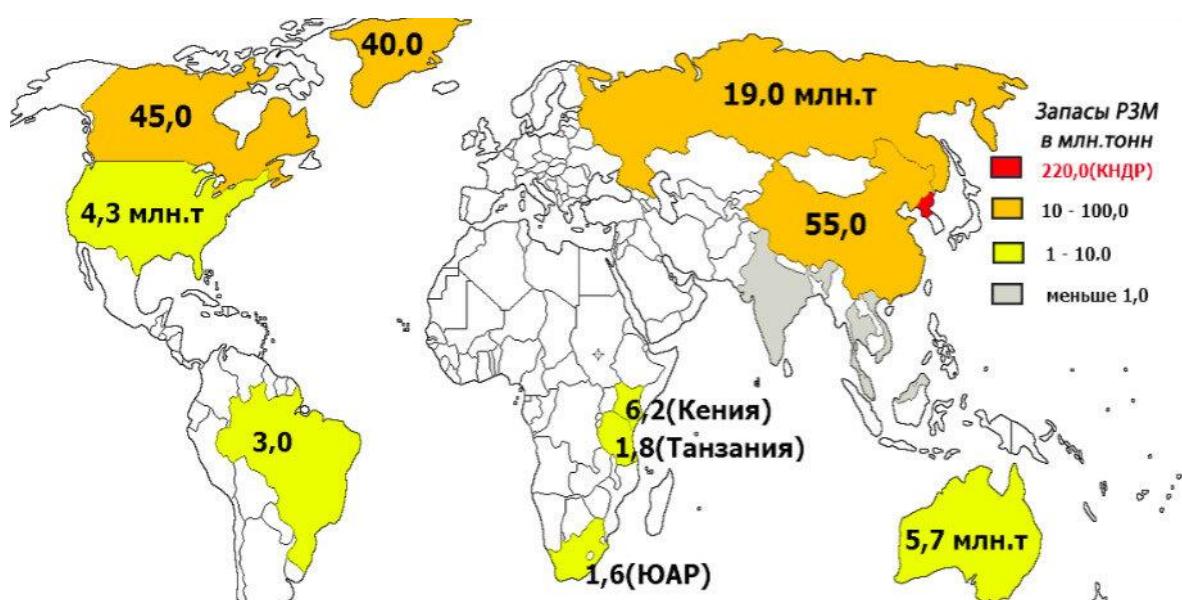


Рисунок 1 – Распределение РЗМ по странам

Согласно данным, опубликованным Геологической службой США (USGS), мировые запасы и добыча редкоземельных элементов в 2022 году составили 130 миллионов тонн и 300 000 тонн соответственно [29].

Общее содержание РЗЭ в земной коре составляет 0.0216 % [30], и их распределение достаточно неравномерно (рисунок 2).

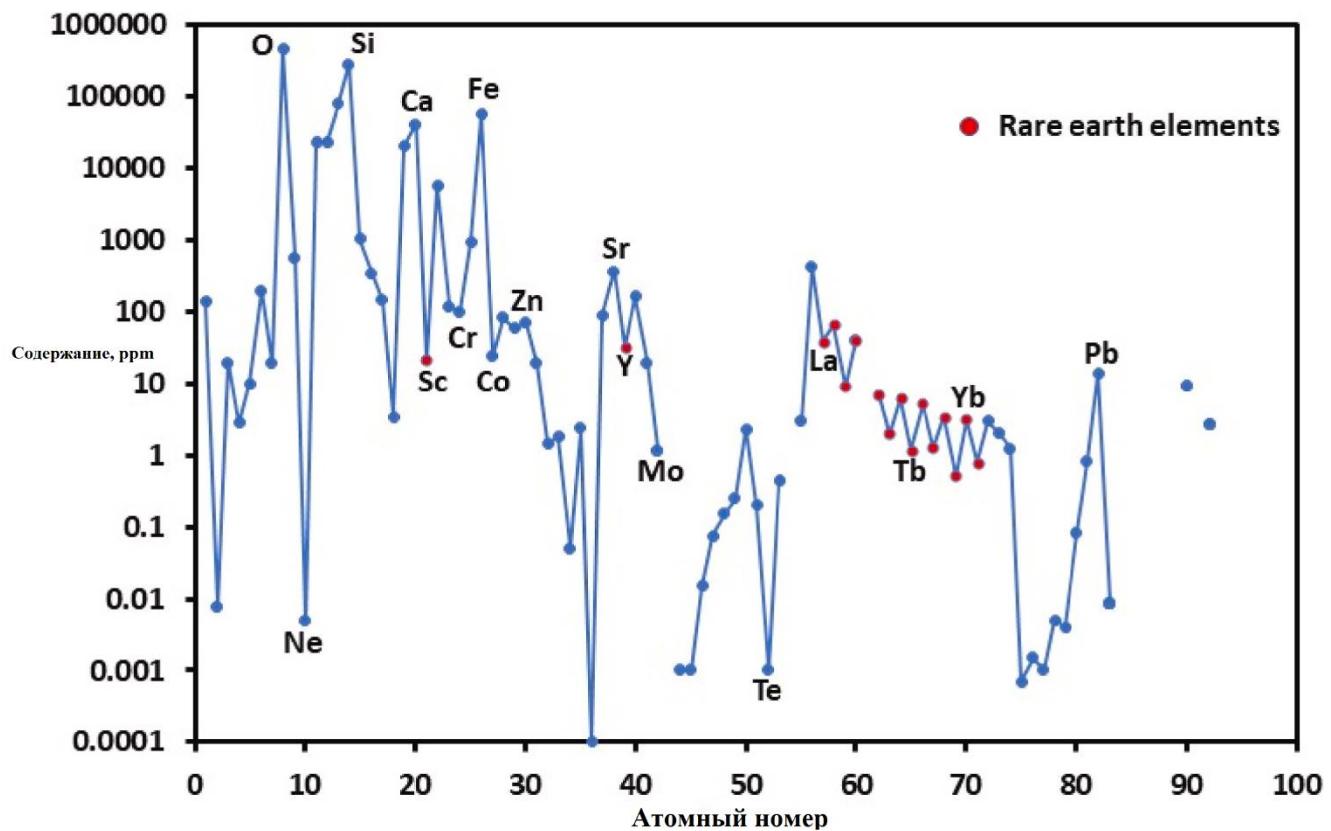


Рисунок 2 – Содержание РЗЭ в земной коре

РЗЭ не встречаются в виде чистых металлов [31-32]. РЗЭ в основном существуют в природе в виде трёх состояний:

- 1) химические соединения с ионной решёткой, которые являются основными минеральными компонентами. Это материалы минерального типа, такие как бастнезит, монацит и ксенотит;
- 2) примеси ионов РЗЭ изоморфно замещают ионы кальция, стронция, бария, марганца, циркония и тория в минералах и рассеяны в породообразующих минералах, но их содержание, как правило, низкое, например, в апатите, флюорите;
- 3) РЗЭ адсорбируются на минеральных поверхностях с помощью гидратированных или гидроксил-гидратированных ионов, в основном, на слюде и глинистых минералах, таких как каолинит [33]. Такие минералы относятся к редкоземельным минералам, которые отложились в результате выветривания земной коры. Они богаты тяжёлыми редкоземельными элементами, широко

распространены, удобны для переработки и имеют высокую экономическую ценность.

На сегодняшний день в природе обнаружено более 250 минералов, содержащих РЗЭ, но в промышленности в настоящее время используются только около 10 видов, в основном РЗЭ минерального происхождения, такие как бастнезит, монацит и ксенотим, а также минералы РЗЭ, сформировавшиеся в результате ионной адсорбции. Среди них бастнезит и монацит в основном содержат лёгкие РЗЭ, таких как La и Ce, в то время как ксенотим, к которым относятся россыпные месторождения, содержит относительно небольшое количество тяжёлых РЗЭ, минералы, сформировавшиеся в результате ионной адсорбции, являются важными источниками тяжёлых РЗЭ.

1.2. Основные редкоземельные минералы (РЗМ)

Фторкарбонатные минералы являются распространёнными источниками лёгких РЗЭ. Они представляют собой ряд РЗМ, состоящих из бастнезита в качестве основного компонента в сочетании с карбонатами кальция и бария. Среди них бастнезит является наиболее распространённым РЗМ с наибольшим промышленным значением, а содержание Ce и La в бантензите составляет 70 – 90%. Основными парагенетическими минералами являются флюорит, кальцит и барит.

Монацит, фосфатный минерал, является одним из наиболее распространённых и широко встречающихся РЗМ с высокой устойчивостью к выветриванию. Частицы монацита, отделившиеся от гранита или пегматита, могут мигрировать с водой, образуя тяжёлый песок, и накапливаться в реках и на побережье. Поэтому содержание монацита в большинстве тяжёлых песков достаточно высокое, и его добывают одновременно с тяжёлыми минералами, включая циркон, ильменит, рутил, гранат и касситерит. Другими основными компонентами монацита являются соединения тория, кремния и кальция.

Ксенотим – это фосфатный минерал, содержащий иттрий и содержащий до 61% смеси оксидов РЗЭ. Содержащиеся в нём РЗЭ – в основном иттрий и тяжёлые РЗЭ. Он часто встречается в качестве сопутствующего минерала в магматических, метаморфических и осадочных породах и достаточно распространён в некоторых карбонатных породах и гидротермальных месторождениях [34]. Ксенотим один из основных видов сырья, используемого для производства тяжёлых редкоземельных элементов. Ксенотим также является редкоземельным минералом, который трудно выветривается и может входить в состав осадочных пород и концентрироваться в россыпных месторождениях. Существует несколько отдельных месторождений ксенотима, которые часто связаны с монацитом, с концентрацией последнего от 0.5% до 5.0 % [31].

1.3. Области применения редкоземельных элементов

Редкоземельные элементы широко применяются в современном мире [35]. (Таблица 2,3).

Таблица 2 – Области применения редкоземельных элементов

Область применения	Редкоземельный элемент
Магниты	Празеодим, неодим, самарий
Аккумуляторы	Лантан, церий, неодим, празеодим
Освещение	Лантан, церий, европий
Жидкостный каталитический крекинг	Лантан, церий
Автомобильные катализаторы	Лантан, церий, неодим, празеодим
Катализаторы парового риформинга	Лантан, церий

Таблица 3 – Распределение областей применения редкоземельных элементов

Область применения	% применения
Катализаторы	24
Магниты	23
Полировальные вещества	12
Металлургия	8
Аккумуляторы	8
Стекло	7
Керамика	6
Люминофоры	2
Другое	10

Неодимовые магниты состава $Nd_2Fe_{14}B$ относятся к одним из самых сильных магнитов по создаваемой величине магнитной индукции. Они обладают высокой производительностью, эффективностью и доступностью [36]. Магниты используются в жестких дисках компьютеров, динамиках, сотовых телефонах, вентиляторах, компрессорах кондиционеров и электромобилях [37].

Редкоземельные элементы нашли применение в люминофорах. Люминофоры очень важны в светотехнических изделиях, так как они обладают следующими качествами: монохроматичность излучаемого цвета, высокую эффективность, высокую силу света, низкое потребление энергии и длительное время работы. Также к плюсам люминофоров можно отнести экологическую безопасность, нетоксичность и высокую термостойкость. Использование ионов РЗЭ в люминофорах предпочтительно, так как они могут излучать различные длины волн видимого спектра [38-41].

Редкоземельные элементы очень важны в области катализа и хорошо зарекомендовали себя при включении в состав катализаторов. В основном, в катализаторах используются оксиды РЗЭ, для таких целей, как каталитический крекинг в жидкому состоянию, автомобильные системы снижения выхлопных газов,

производство водорода путем парофазового реформинга [42-43]. Катализаторам на основе редкоземельных элементов присущи высокая селективность, стабильность работы и длительная активность.

1.4. Аналитическое определение РЗЭ

Редкоземельные руды имеют сложный минеральный состав, в котором содержится много ценных элементов. Это существенно затрудняет их комплексное использование. Поэтому требования к разделению и выделению редкоземельных элементов достаточно высоки. Руды, содержащие РЗЭ, перед переработкой необходимо поворгать химическому анализу. Процесс извлечения РЗЭ постоянно совершенствуется и зависит от физических и химических свойств состава руды.

Существует множество методов для качественного и количественного анализа редкоземельных элементов. Разработаны методы, которые позволяют с высокой точностью определить суммарное количество редкоземельных элементов в исследуемых пробах [44]. К таким методам можно отнести такие аналитические методы как, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой [45-48] и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой [49-50]. Использование данных методов позволяет определить индивидуальное содержание лантаноидов в их смеси.

К одному из самых простых экспресс-методов для определения редкоземельных элементов в пробах можно отнести метод рентгенофлуоресцентного анализа [51-53]. Данный способ является очень дешевым и включает в себя достаточно простой процесс подготовки проб для исследования [54]. Метод рентгенофлуоресцентного анализа используется для определения содержания редкоземельных компонентов в минералах, высокочистых материалах и катализаторах [55-60]. Но у данного способа есть свои недостатки, среди них можно выделить следующие [61-62]:

- 1) элементы Ti – Zn и Cs – Ba поглощают характеристическое излучение от лантаноидов, так как данные элементы имеют спектральные линии в том же энергетическом диапазоне, что и лантаноиды.
- 2) различные вариации интенсивности фона, обусловленные разницей от текстур и микроструктур эталонных образцов
- 3) применение специализированных фильтров, коллиматоров и дополнительных математических обработок для разделения перекрывающихся спектральных линий лантаноидов.

Эти проблемы решаются при помощи специальных методов для обработки полученных спектральных данных. Линейный регрессионный анализ учитывает эти недостатки и позволяет более точно оценить интенсивность спектральных линий элементов в исследуемых образцах при наличии эталонов в виде чистых соединений РЗЭ [63-68].

1.5. Сульфат кальция

Сульфат кальция может существовать в виде различных кристаллогидратных и безводных модификаций. В работах [69-73] рассмотрены структурные особенности различных форм и предложена схема переводов при обезвоживании и удалении кристаллогидратной воды, которая протекает по схеме:



Гипс, формула которого $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, относится к моноклинной сингонии (пространственная группа C2/c) и имеет следующие параметры элементарной ячейки: $a = 0.6286$ нм, $b = 1.5213$ нм, $c = 0.5678$ нм, $\beta = 114.08^\circ$, $V = 0.4957$ нм³ и $Z = 4$ [69]. Полугидрат сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ изучен в работах [74-75]. Его структура построена из изолированных тетраэдров SO_4 , которые соединены полиэдрами CaO_9 (рисунок 3).

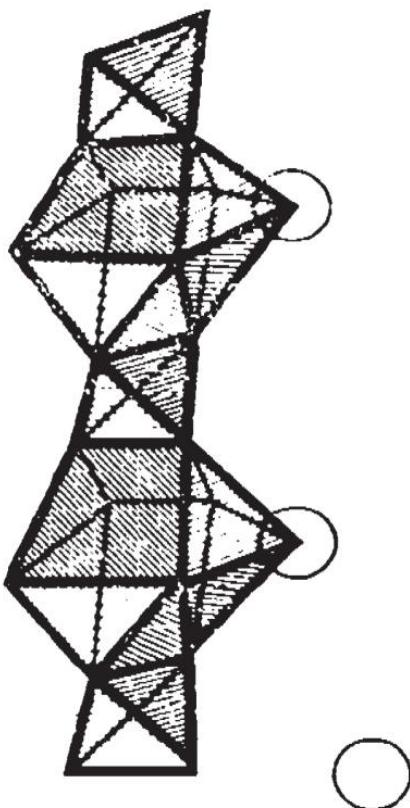


Рисунок 3 – Цепочка полиэдров SO_4 и CaO_9 в структуре $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Кружочком обозначен кислородный атом молекулы воды

Молекула воды входит в координационную сферу атома кальция. Атомы кальция окружены 8 атомами кислорода, принадлежащим тетраэдрам SO_4 , и одним кислородным атомом молекулы воды. Однако стерический фактор ограничивает полное заполнение позиций водой, из-за этого может образовываться соединение, содержание от 0.5 до 0.67 молекул воды [76-77]. Данное соединение $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ установлено к моноклинной сингонии и при температуре 70-80°C переходит в $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

1.6. Сульфат стронция

В литературных источниках мало сведений о существовании метастабильной модификации полугидрата сульфата стронция $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, тогда как хорошо известны кристаллогидратные и безводные модификации близкого по свойствам к нему соединения – сульфата кальция [69-77]. В работе японских исследователей

[78] указано получение тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, которая может быть устойчива непродолжительное время, около 2-х часов, после чего происходит дегидратация $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и соединение переходит в безводную устойчивую ромбическую модификацию SrSO_4 . В этой же работе [78] указано, что тригональная модификация $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ может быть стабилизирована путем частичного изоморфного изовалентного замещения ионов Sr^{2+} на Ca^{2+} при совместной кристаллизации с $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, из чего можно сделать вывод о повышении термодинамической устойчивости за счет участия более стабильной тригональной модификации полугидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в образовании твёрдых растворов. В работах [79-80] также отмечена частичная стабилизация модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в присутствии $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

В работе [81] изучены процесс кристаллизации SrSO_4 из водных 1М растворов SrCl_2 и соответствующих 1М растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 и K_2SO_4 . Осаждение сульфата стронция проводили при комнатной температуре с перемешиванием эквивалентных количеств растворов хлорида стронция и соответствующих количеств сульфатов аммония, натрия и калия в течение 10 минут. В результате было установлено, что кристаллизация безводной ромбической модификации SrSO_4 наблюдается при смешении растворов SrCl_2 с раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или K_2SO_4 , в то время как из растворов SrCl_2 и Na_2SO_4 кристаллизуется тригональная модификация $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

В отличие от KCl и NH_4Cl , NaCl может кристаллизоваться в виде $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре ниже 0.15°C . При совместной кристаллизации $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при температуре ниже 0°C образуется сложный кристаллический комплекс, который имеет индивидуальную кристаллическую структуру. Дальнейшее удаление кристаллогидратной воды у $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в процессе плавления выше 0°C позволяет получить крупные кристаллы тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ со структурой, которая аналогична структуре $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Процесс стабилизации модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ исследован в работах [81-83], где исследована и описана сокристаллизация двойных сульфатов щелочных металлов и лантаноидов с сульфатом стронция. Структура $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ аналогична структуре $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, но из-за большего радиуса Sr^{2+} связь между атомами Sr^{2+} и O^{2-} в девятивершиннике SrO_9 слабее, чем аналогичная связь в девятивершиннике CaO_9 . Из-за этого $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ имеет меньшую устойчивость и разлагается в течение 2-х часов.

Стабилизация $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при сокристаллизации с двойными сульфатами лантаноидов и щелочных металлов происходит за счет механизма гетеровалентного замещения, который аналогичен механизму при сокристаллизации CaSO_4 и $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2$:



При такой сокристаллизации образуется широкая область устойчивых твердых растворов на основе неустойчивой тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

В работе [84] описано получение обезвоженной модификации сульфата стронция и определены параметры элементарной ячейки, данная модификация относится к моноклинной сингонии. В работе [85] указано, что данную модификацию можно отнести к структурному типу соединения $\text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$, который получен в результате длительного осушения гексагональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в эксикаторе над P_4O_{10} . Сравнительные параметры всех модификаций приведены в таблице 4.

В связи с тем, что модификация $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ изоструктурна $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и модификациям моногидратов двойных сульфатов некоторых легких РЗЭ и щелочного металла, то можно сделать вывод, что они могут формировать твёрдые растворы на основе тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 4 – Рентгенографические параметры гидратных и безводных модификаций SrSO₄

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	Угол β	V, Å
SrSO ₄ (Ромбическая)	8.359	5.352	6.866	90	306.167
SrSO ₄ (Моноклинная)	6.906	7.150	6.613	102.8	318.572
SrSO ₄ ·0.1H ₂ O (Моноклинная)					
SrSO ₄ ·0.5H ₂ O (тригональная)	7.188	-	6.593	-	295.005

1.7. Сульфат Неодима

Nd₂(SO₄)₃·8H₂O образует розовые кристаллы, которые относятся к моноклинной сингонии, пространственная группа В 2/b, а элементарные параметры кристаллографической ячейки равны: a = 2,172 нм, b = 0,6904 нм, c = 0,6673 нм, β = 109,73°, Z = 4 [86].

Кристаллогидратные формы сульфата неодима получают при растворении Nd₂O₃, Nd(OH)₃ или Nd₂(CO₃)₃ в растворах серной кислоты. Число молекул кристаллизационной воды может изменяться в процессе кристаллизации Nd₂(SO₄)₃·H₂O. Безводная модификация Nd₂(SO₄)₃ образуется в процессе высокотемпературной обработки гидратированной формы при температуре 600-650°C [87].

Сульфат неодима, как и все сульфаты РЗЭ при повышении температуры, уменьшает свою растворимость. Так же, как и другие сульфаты РЗЭ, Nd₂(SO₄)₃ склонен к образованию двойных солей типа Ln₂(SO₄)₃·Me₂SO₄·nH₂O, где Me – катион щелочного металла или аммония. В отличие от двойных сульфатов иттриевой группы, двойные сульфаты цериевой группы, к которым относится двойной сульфат калия-неодима, имеют, значительно меньшую растворимость [88].

1.8. Двойные сульфаты натрия и РЗЭ

Двойные сульфаты натрия и РЗЭ существуют как в кристаллогидратных, так и в безводных формах. Кристаллогидратные соединения в виде состава $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$) и кристаллизуются в гексагональной сингонии и имеют пространственную группу $\text{P}3_121$ [89-92]. Параметры элементарных ячеек $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ плавно уменьшаются в результате уменьшения радиусов катионов редкоземельных элементов (таблица 5).

Таблица 5 – Рентгенографические параметры двойных сульфатов Na^+ и РЗЭ, относящихся к тригональной сингонии

Формула	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	Z	Пр.гр.
$\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7.056	12.967	559.05	3	$\text{P}3_121$
$\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7.013	12.920	550.36	3	$\text{P}3_121$
$\text{NaPd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7.001	12.891	545.76	3	$\text{P}3_121$
$\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6.968	12.856	540.61	3	$\text{P}3_121$
$\text{NaSm}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6.910	12.780	527.96	3	$\text{P}3_121$
$\text{NaGd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6.882	12.770	523.70	3	$\text{P}3_121$

Безводные соединения, в основном, получают расплавным методом [93] при высоких температурах путем смешения сульфата натрия и соответствующих сульфатов РЗЭ. Полученные соединения относятся к триклинной сингонии $\text{P}\bar{1}$. (таблица 6).

Таблица 6 – Кристаллографические параметры двойных сульфатов типа $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2$, относящихся к триклинной сингонии

Формула	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	α	β	γ	$V, \text{\AA}^3$
$\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2$	7.087	6.776	6.464	102.29	91.39	87.28	302
$\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2$	7.051	6.761	6.477	103.12	91.52	87.15	300
$\text{NaPr}(\text{SO}_4)_2$	6.965	6.353	7.119	96.53	98.68	91.14	309
$\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2$	6.950	6.343	7.115	96.30	98.95	90.98	307
$\text{NaSm}(\text{SO}_4)_2$	6.884	6.301	7.081	96.04	99.01	91.15	302
$\text{NaEu}(\text{SO}_4)_2$	6.895	6.286	7.071	96.13	98.22	90.85	301
$\text{NaGd}(\text{SO}_4)_2$	6.860	6.274	7.031	95.13	99.11	90.91	297

Также было установлено, что некоторые двойные сульфаты РЗЭ и натрия могут кристаллизоваться в моноклинной ($Tb - Er$) и ромбической сингонии ($Tm - Lu$).

1.9. Растворимость двойных сульфатов натрия и РЗЭ

В работах [94-96] исследована растворимость двойных сульфатов типа $NaLn(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и определены их произведения растворимости при температуре 20°C (таблица 7). Растворимость двойных сульфатов Na ниже, чем растворимость двойных сульфатов с K. Установлено, что в кислотных растворах растворимость La-содержащих соединений выше, чем растворимость соединений Ce, Pr, Nd. Растворимость двойных сульфатов, содержащих лантаноиды цериевой группы, существенно ниже растворимости данных соединений иттриевой группы.

Таблица 7 – Произведения растворимости $NaLn(SO_4)_2 \cdot H_2O$
при температуре 20 °C

Двойной сульфат калия и РЗЭ	Произведение растворимости
$NaPr(SO_4)_2 \cdot H_2O$	$7.28 \cdot 10^{-8}$
$NaNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$	$7.84 \cdot 10^{-8}$
$NaGd(SO_4)_2 \cdot H_2O$	$3.09 \cdot 10^{-6}$

1.10. Двойные сульфаты калия и РЗЭ

Двойные сульфаты калия и РЗЭ могут иметь как кристаллогидратные, так и безводные формы [97-101]. Кристаллогидратные соединения могут быть получены в виде следующих составов: $KLn(SO_4)_2 \cdot H_2O$ ($Ln = La - Ho$) и $K_6Ln_4(SO_4)_9 \cdot 8H_2O$ ($Ln = Ce - Gd$). Кристаллическая структура моногидратов двойных сульфатов вида $KLn(SO_4)_2 \cdot H_2O$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm$) исследована в работах [97-102].

Соединения типа $KLn(SO_4)_2 \cdot H_2O$ могут существовать, как в моноклинной сингонии, так и в тригональной, в зависимости от условий синтеза. в моноклинной

сингонии данные соединения принадлежат к пространственной группе Р2₁/С. В широком ряду La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy наблюдается изоморфизм структур двойных сульфатов вида KLn(SO₄)₂·H₂O. Параметры элементарных ячеек KLn(SO₄)₂·H₂O постепенно уменьшаются в результате уменьшения радиусов катионов редкоземельных элементов (таблица 8).

Таблица 8 – Рентгенографические параметры двойных сульфатов K⁺ и РЗЭ, относящихся к моноклинной сингонии

Формула	a, Å	b, Å	c, Å	Угол β	V, Å	Z	Пр.гр.
KCe(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	10.116	8.588	10.382	118.39	793.5	4	P2 ₁ /c
KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	10.050	8.525	10.3597	118.486	780.12	4	P2 ₁ /c
KSm(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	10.047	8.456	10.349	118.90	769.62	4	P2 ₁ /c
KEu(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	10.076	8.424	10.352	119.19	767.1	4	P2 ₁ /c
KGd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	10.126	8.386	10.350	119.213	767.0	4	P2 ₁ /c
KDy(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	10.106	8.293	10.295	119.50	751.0	4	P2 ₁ /c

Литературные данные о параметрах элементарных ячеек соединений этого же состава, относящихся к тригональной сингонии, практически отсутствуют, однако, можно сделать предположение, что они близки по параметрам и кристаллическому строению соединений типа NaLn(SO₄)₂·H₂O, которые относятся к тригональной сингонии. В таблице 9 для сравнения приведены кристаллографические параметры KLa(SO₄)₂·H₂O и NaLa(SO₄)₂·H₂O.

Таблица 9 – Сравнение кристаллографических параметров соединений KLa(SO₄)₂·H₂O и NaLa(SO₄)₂·H₂O, относящихся к тригональной сингонии

Формула	a, Å	c, Å	V, Å	Z	Пр.гр.
NaLa(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	7.056	12.967	559,05	3	P3 ₁ 21
KLa(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	7.1490	13.2439	586.19	3	P3 ₁ 21

Предположительно, соединения с другими лантаноидами типа $KLn(SO_4)_2 \cdot H_2O$, относящиеся к тригональной сингонии, будут иметь такую же структуру.

Безводные соединения $KLn(SO_4)_2$ могут быть получены в виде составов: $KLn(SO_4)_2$ и $K_{10}Ln_2(SO_4)_8$. Соединения, относящиеся к составу $K_{10}Ln_2(SO_4)_8$, обычно получают медленной кристаллизацией из растворов сернокислых солей, взятых в стехиометрических соотношениях с последующим обжигом [98].

Соединения состава $KLn(SO_4)_2$ получают высокотемпературным синтезом путем взаимодействия K_2SO_4 и $Ln_2(SO_4)_3$ взятых в стехиометрических соотношениях, при температуре выше $500^{\circ}C$, процесс протекает 200 – 300 часов [100]. Последний тип соединений относится к триклиинной сингонии, пространственная группа $P\bar{1}$ (таблица 10).

Таблица 10 – Кристаллографические параметры двойных сульфатов типа $KLn(SO_4)_2$, относящихся к триклиинной сингонии

Формула	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	α	β	γ	$V, \text{\AA}^3$
$KLa(SO_4)_2$	7.009	5.436	8.490	$91^{\circ}47'$	$93^{\circ}30'$	$88^{\circ}36'$	161.343
$KCe(SO_4)_2$	6.976	5.416	8.478	$91^{\circ}38'$	$93^{\circ}40'$	$88^{\circ}30'$	159.754
$KPr(SO_4)_2$	6.938	5.389	8.488	$91^{\circ}27'$	$93^{\circ}51'$	$88^{\circ}33'$	158.235
$KNd(SO_4)_2$	6.919	5.307	9.053	$92^{\circ}02'$	$96^{\circ}52'$	$90^{\circ}48'$	164.891
$KSm(SO_4)_2$	6.893	5.341	8.972	$92^{\circ}16'$	$97^{\circ}23'$	$90^{\circ}56'$	163.597
$KEu(SO_4)_2$	6.878	5.350	8.943	$92^{\circ}22'$	$97^{\circ}30'$	$91^{\circ}11'$	162.908
$KGd(SO_4)_2$	6.860	5.355	8.909	$92^{\circ}29'$	$97^{\circ}33'$	$91^{\circ}07'$	162.009
$KTb(SO_4)_2$	6.833	5.345	8.890	$92^{\circ}27'$	$97^{\circ}37'$	$90^{\circ}52'$	160.696

В работе [103] отмечено существование и других полиморфных модификаций для соединений типа $KLn(SO_4)_2$:

- Моноклинная сингония, пространственная группа $P2/c$ – $KLu(SO_4)_2$
- Моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/n$ – $KEr(SO_4)_2$
- Моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$ – $KNd(SO_4)_2$, $KSm(SO_4)_2$

1.11. Растворимость двойных сульфатов калия и РЗЭ

В воде $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ сравнительно малорастворимы [97]. В таблице 11 указаны произведения растворимости $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при температуре 20 °C. При повышении температуры водного раствора, растворимость двойных сульфатов возрастает (таблица 12) [104].

В работах [105-106] исследована растворимость $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в сернокислых, фосфорнокислых и серно-фосфорнокислых растворах при комнатной температуре. В фосфорнокислых растворах происходит частичная конверсия двойных сульфатов РЗЭ и в раствор переходят только катионы щелочных элементов. Это объясняется тем, что в результате растворения образуются гидратированные малорастворимые фосфаты РЗЭ. В сернокислых и серно-фосфорнокислых молярное отношение РЗЭ и щелочного металла изменялось в пределах 0.9 – 1.13, что указывает на инконгруэнтное растворение и сохранение состава двойных сульфатов, где соотношение атома РЗЭ и щелочного металла равно 1:1.

Таблица 11 – Произведения растворимости $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
при температуре 20 °C

Двойной сульфат калия и РЗЭ	Произведение растворимости
$\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1.62 \cdot 10^{-6}$
$\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1.75 \cdot 10^{-6}$
$\text{KPr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$3.02 \cdot 10^{-6}$
$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1.70 \cdot 10^{-6}$

Таблица 12 – Произведения растворимости $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
при температуре 25 °C

$\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1.45 \cdot 10^{-6}$
$\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1.37 \cdot 10^{-5}$

1.12. Взаимодействие двойных сульфатов РЗЭ и щелочных металлов с полугидратами сульфатов кальция и стронция

Авторы работ [107-110] установили, что степень соосаждения катиона лантаноида с солью катиона щелочного металла возрастает в присутствии третьего катиона, который должен быть гетеровалентным катионом. Заряд гетеровалентного катиона связан с величинами заряда катиона лантаноида и заряда катиона щелочного металла своим соотношением и с ионными радиусами катионов. Соосаждение проходит по механизму гетеровалентного замещения, который можно описать следующим образом: $\text{Ln}^{3+} + \text{Me}^+ \leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+}$.

Включение редкоземельных элементов в кристаллическую решётку сульфата стронция приводит к компенсации заряда катионами щелочных металлов. Это делает возможным применение сульфата стронция в качестве основы для избирательного выделения РЗЭ из жидкой фазы в твёрдую.

В работе [111] высказано предположение, что в результате совместного осаждения редкоземельных элементов с катионами щелочных металлов, которые расположены в периодической таблице имени Д.И. Менделеева по диагонали от щелочноземельных металлов, происходит количественное соосаждение РЗЭ, то есть Na при соосаждении с CaSO_4 , K – SrSO_4 , Rb – BaSO_4 .

1.12.1. Системы $\text{CaSO}_4 - \text{SrSO}_4$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4$

В работе [112] исследовано взаимодействие безводных соединений CaSO_4 и SrSO_4 , которые образуют систему твердых растворов, $\text{CaSO}_4 - \text{SrSO}_4$ и построена фазовая диаграмма данной системы (рисунок 4).

В данной системе образуется широкая область твердых растворов при температуре 1100°C и достигают своих пределов на основе структуры $\beta\text{-CaSO}_4$ (65 мол.%) и $\beta\text{-SrSO}_4$ (85 мол.%). Твердые растворы на основе изоструктурных соединений $\alpha\text{-CaSO}_4$ и $\alpha\text{-SrSO}_4$ (область А) метастабильны и существуют только при очень высоких температурах выше 1200°C и не сохраняются при попытке

закаливания. При охлаждении твердых растворов они распадаются на два типа неизоструктурных твердых растворов на основе модификаций $\beta\text{-SrSO}_4$ и $\beta\text{-CaSO}_4$ в точке, которая соответствует содержанию 60 мол.% SrSO_4 .

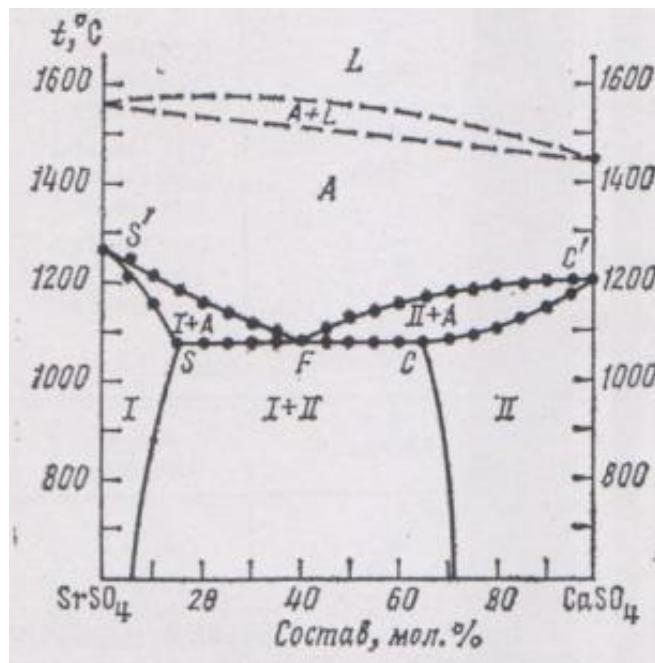


Рисунок 4 – Фазовая диаграмма системы SrSO_4 – CaCO_4

I – $\beta\text{-SrSO}_4$, II $\beta\text{-CaSO}_4$ A – твердый раствор на основе изоструктурных высокотемпературных модификаций $\alpha\text{-CaSO}_4$ и SrSO_4

В работе [79] исследована система $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} – \text{SrSO}_4$ и установлено существование твердых растворов на основе структур $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\beta\text{-SrSO}_4$. Замещение атомов Са на атомы Sr сопровождается увеличением параметров элементарной ячейки для $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ от $a=6.946 \text{ \AA}$, $c = 12.69 \text{ \AA}$ до $a = 6.967 \text{ \AA}$, $c=12.76 \text{ \AA}$. Обратное замещение, то есть атомов Sr на атомы Са сопровождается уменьшением параметров элементарной ячейки для SrSO_4 соответственно, от $a = 8.367 \text{ \AA}$, $b = 5.353 \text{ \AA}$, $c = 6.866 \text{ \AA}$ до $a = 8.340 \text{ \AA}$, $b= 5.347 \text{ \AA}$, $c= 6.865 \text{ \AA}$. Твердые растворы в данной системе ограничены пределами 100-86 мол.% CaSO_4 для твердого раствора на основе тригональной $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и 100-95 мол.% SrSO_4 для твердого раствора на основе $\beta\text{-SrSO}_4$. Изменение параметров их элементарных

ячеек носит линейный характер и подчиняется правилу Вегарда (рисунок 5). Струнций в данных твердых растворах может изоморфно замещать Ca в структуре $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при температуре 90°C.

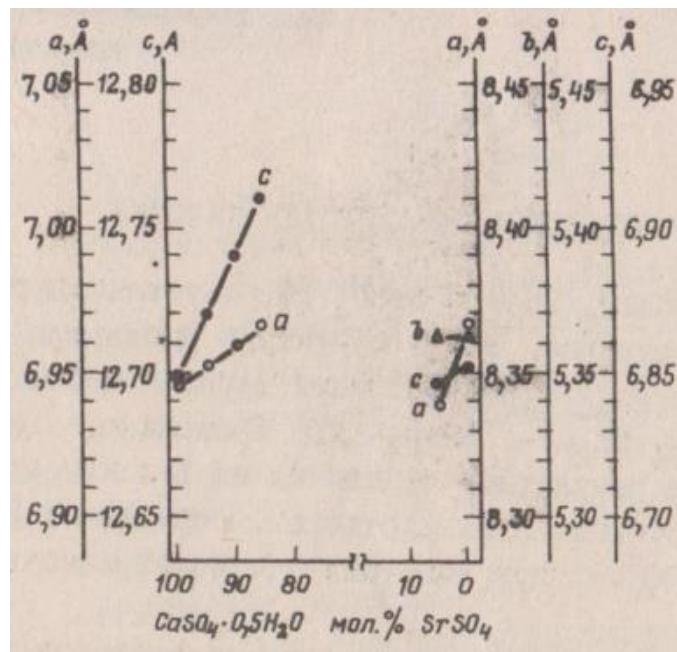


Рисунок 5 – Зависимость параметров элементарных ячеек от состава твердых растворов на основе структур $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и SrSO_4

1.12.2. Система $\text{CePO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

В работе [113] изучена система $\text{CePO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Структурная близость $\text{CePO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ предполагает возможность их взаимодействия на основе изоморфного замещения. В ходе исследования установлена однофазность образцов и закономерное изменение параметров элементарной ячейки во всем концентрационном интервале системы.

На рисунке 6 приведена зависимость изменения параметров и объёма элементарной ячейки в системе $\text{CePO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Из-за сложности и длительного установления равновесия в данной системе рольный состав образцов отличается от теоретического. Равновесие в концентрационном интервале,

содержащим 40-60 мол.% $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ наступает только в течение 4-х часов, тогда как в области высоких концентраций $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ через 2.5 часа. Затруднение в установлении равновесия может быть связано со сложностью равномерного замещения ионов $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ и $\text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-}$. Сложность достижения равновесия негативно сказывается внешней форме сформировавшихся кристаллов данной системы. С повышением содержания $\text{CePO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ухудшаются форма и размеры кристаллов твердого раствора.

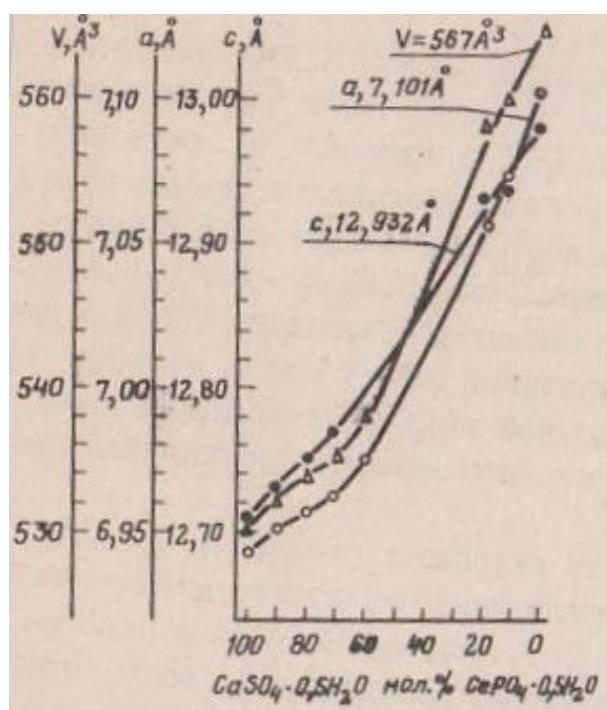


Рисунок 6 – Зависимость параметров и объема элементарных ячеек от состава твердых растворов в системе $\text{CePO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} – \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

1.12.3. Системы $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 – \text{CaSO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce Nd}$)

В статьях [114-117] описано взаимодействие сульфата кальция и двойных сульфатов РЗЭ и натрия при высоких температурах. Синтез проводился из двойного сульфата, полученного методом спекания из Na_2SO_4 и $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ при температуре 700-750°C. Образцы систем $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 – \text{CaSO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Nd}$)

синтезировались методом твердофазных реакций из двойного сульфата и сульфата кальция в интервале температур 700-1100°C в течение 24-100 часов с промежуточным перетиранием.

В работе [114] рассмотрена система $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2$ – CaSO_4 при высоких температурах (рисунок 7). Методами рентгенофазового и комплексного термического анализов было установлено, что системе $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2$ – CaSO_4 существуют два соединения различных составов $\text{Na}_4\text{La}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_9$ и $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_7$ и широкая область твердых растворов на основе структуры $\beta\text{-CaSO}_4$, достигающей 75 мол.% при температуре 1100°C. Тройной сульфат $\text{Na}_4\text{La}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_9$ образует эвтектику с CaSO_4 при содержании CaSO_4 70 мол.%. Тройные сульфаты составов $\text{Na}_4\text{La}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_9$ и $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_7$ разлагаются при температурах выше 900°C и 1125°C соответственно. Образующиеся твердые растворы на основе $\alpha\text{-CaSO}_4$ как и в предыдущем случае существуют только при высоких температурах.

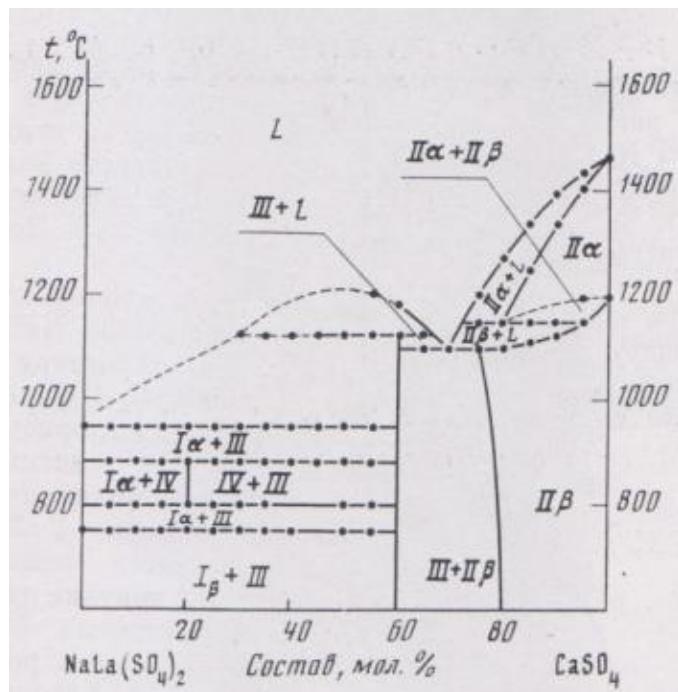


Рисунок 7 – Диаграмма состояния системы $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2$ – CaSO_4 : I β – $\beta\text{-NaLa}(\text{SO}_4)_2$, I α - $\alpha\text{-NaLa}(\text{SO}_4)_2$, II β – $\beta\text{-CaSO}_4$, II α – $\alpha\text{-CaSO}_4$, III – $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_7$ IV – $\text{Na}_4\text{La}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_9$

В системе $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ [115] установлено образование широкой области твердых растворов на основе структуры $\beta\text{-CaSO}_4$, охватывающей интервал 65 – 100 мол.% CaSO_4 (рисунок 8). В области концентраций CaSO_4 от 0 до 65 мол.% при температуре ниже 750°C существуют 2 фазы: низкотемпературная модификация $\beta\text{-NaCe}(\text{SO}_4)_2$ и твердый раствор на основе $\beta\text{-CaSO}_4$.

Твердые растворы на основе $\alpha\text{-CaSO}_4$ существуют только при высоких температурах, выше 750°C и не имеют тенденции к сохранению при попытке их закалки. При повышении температуры выше 800°C наблюдается неустойчивость системы вследствие тенденции церия к повышению степени окисления $\text{Ce}^{+3} \rightarrow \text{Ce}^{+4}$.

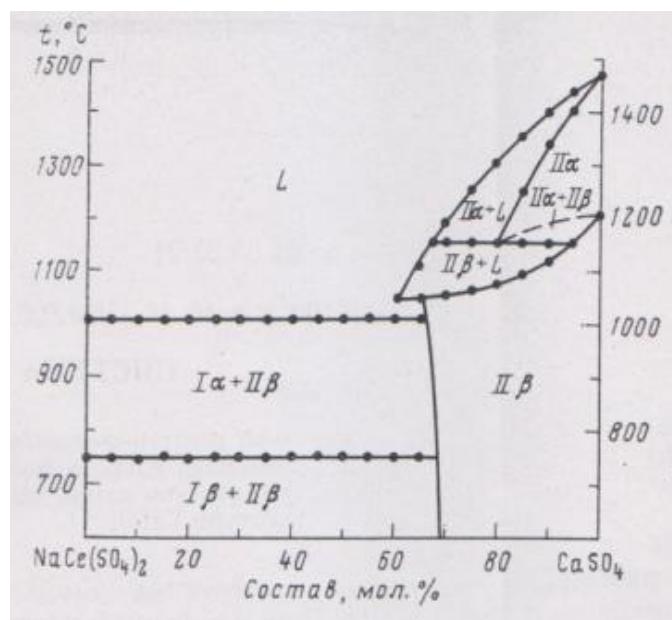


Рисунок 8 – Фазовая диаграмма состояния системы $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$:

I α - $\alpha\text{-NaCe}(\text{SO}_4)_2$, I β – $\beta\text{-NaLa}(\text{SO}_4)_2$, II α – $\alpha\text{-CaSO}_4$, II β – $\beta\text{-CaSO}_4$,

Система $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ рассмотрена в работе [116]. Общий вид диаграммы подобен диаграмме системы $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ (рисунок 9). Как и в предыдущих случаях системе установлено существование широкой области твердых растворов на основе структуры $\beta\text{-CaSO}_4$. Интервал твердых растворов охватывает 50 – 100 мол.% содержания CaSO_4 при температуре 1050°C . На участке при содержании от 0 до 50 мол.% CaSO_4 , при температуре 925°C и выше систему $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ нельзя рассматривать как бинарную, так как $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2$

начинает разлагаться на $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ и Na_2SO_4 . Твердые растворы, которые образуются при высоких температурах на основе $\alpha\text{-CaSO}_4$ не были выделены при низких температурах.

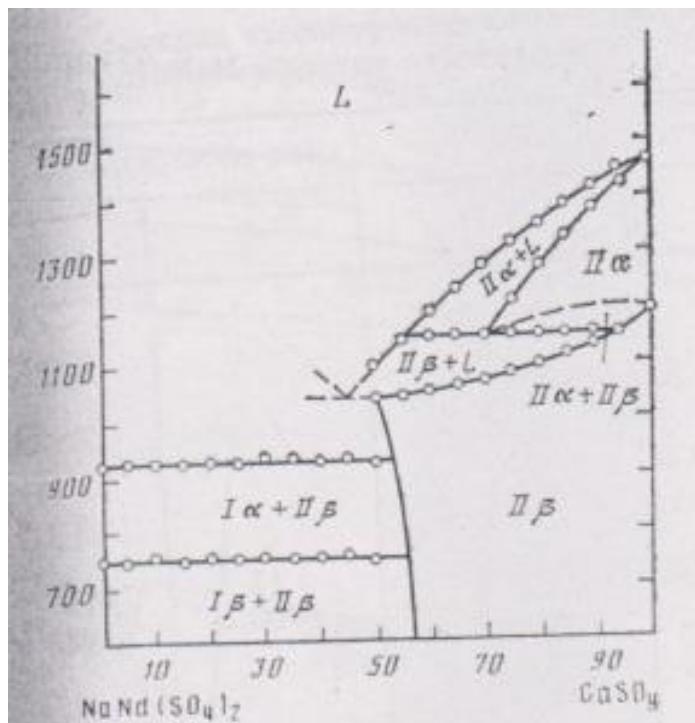


Рисунок 9 – Фазовая диаграмма состояния системы $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$:
 $I\alpha$ – $\alpha\text{-NaNd}(\text{SO}_4)_2$, $I\beta$ – $\beta\text{-NaNd}(\text{SO}_4)_2$, $II\alpha$ – $\alpha\text{-CaSO}_4$, $II\beta$ – $\beta\text{-CaSO}_4$,

Образующиеся твердые растворы в рассмотренных системах $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$) имеют тенденцию к увеличению концентрационной области твердых растворов на основе структуры $\beta\text{-CaSO}_4$ при переходе от La к Nd , от 80 – 100 мол.% до 50 - 100 мол.%. Размер концентрационных областей указанных твердых растворов составляет 80-100 мол.% CaSO_4 для системы с $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2$, 70-100 мол.% CaSO_4 для системы с $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2$ и 50-100 мол.% CaSO_4 для системы с $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2$. Это связано с созданием более подходящих условий для осуществления гетеровалентного замещения $2\text{Ca} = \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}$ по мере приближения ионного радиуса редкоземельного металла к ионным радиусам кальция (1,04 Å) и натрия (0,99 Å). Линейный характер изменения параметров ячеек (рисунок 10)

твёрдых растворов на основе структуры $\beta\text{-CaSO}_4$ находится в близком соотношении с правилом Вегарда.

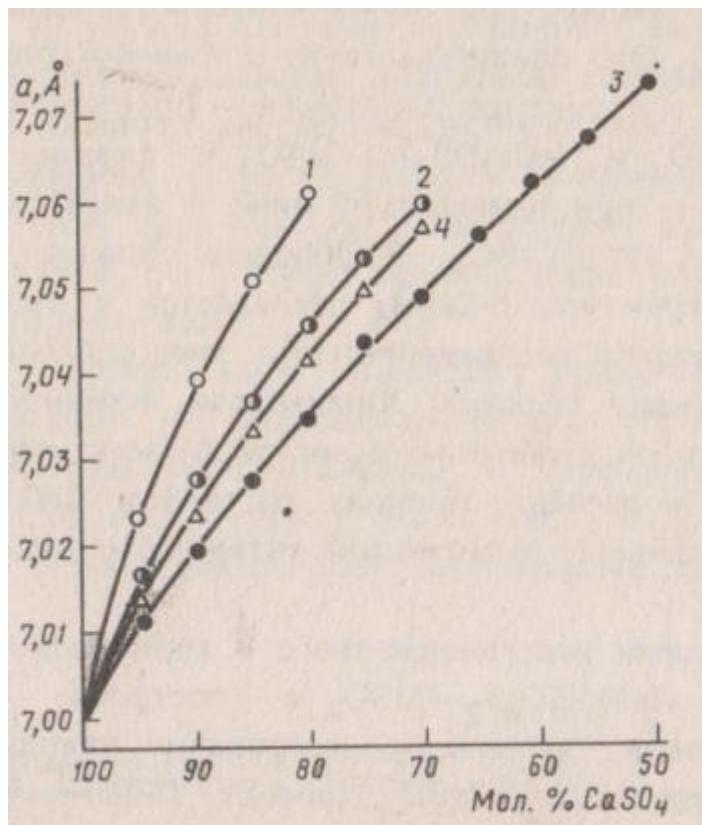


Рисунок 10 – Изменение параметра «а» элементарной ячейки твёрдого раствора на основе структуры $\beta\text{-CaSO}_4$ в системах $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$:
 1 – Система с $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2$, 2 – Система с $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2$, 3 – Система с $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2$,
 4 – Система с SrSO_4 ,

1.12.4. Система $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Образцы системы были получены в результате совместной кристаллизации сульфатов церия, натрия и кальция из нитратных растворов [113]. Установлено, что редкоземельные элементы (Ln) изоморфно входят в структуру $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Методом рентгенографического анализа была установлена их однофазность. В отличие от системы $\text{CePO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ равновесие в данной системе устанавливается быстрее, что объясняется более простым механизмом замещения

ионов Ca^{2+} на ионы Na^+ + Ce^{3+} на основе единого анионного сульфатного каркаса. Параметры элементарной ячейки для $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ закономерно увеличивались от $a = 6.946 \text{ \AA}$, $c = 12.69 \text{ \AA}$ до $a = 7.018 \text{ \AA}$, $c = 12.93 \text{ \AA}$ для $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рисунок 11). На участке 66-100 мол.% содержания $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ идет линейный характер изменения параметров, что свидетельствует о близости структуры твердых растворов к структуре $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, а на участке 33-100 мол.% о близости к структуре $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Гетеровалентное замещение ионов Ca^{2+} на $\text{Na}^+ + \text{Ce}^{3+}$ приводит к стабилизации структуры $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ за счет усиления связи $\text{Ce}^{3+} - \text{O}^{2-}$ воды в координационной сфере девятивершинника CaO_9 .

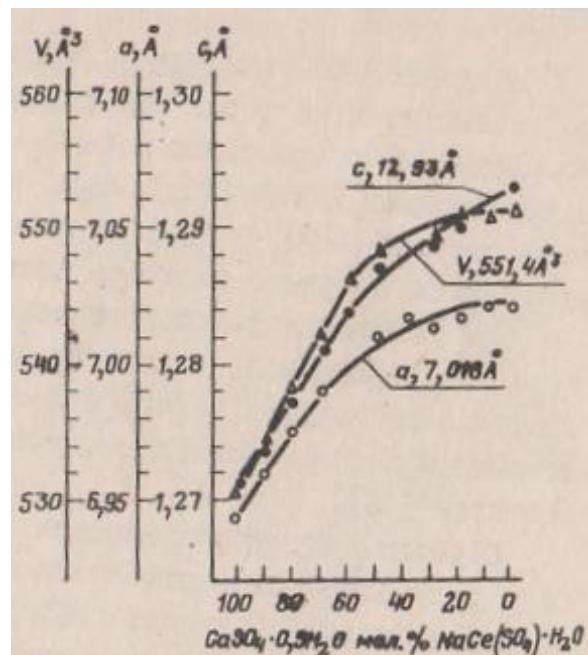


Рисунок 11 – Зависимость параметров и объема элементарных ячеек от состава твердых растворов в системе $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

1.12.5. Система KLa(SO₄)₂ – CaSO₄

В статье [118] рассмотрена безводная система KLa(SO₄)₂ – CaSO₄. Образцы системы получали из предварительного синтезированного сульфата калия лантана (был получен смешением стехиометрических количеств K₂SO₄ и La₂(SO₄)₃ и отжиге при температуре 550°C в течение 30 часов) и сульфата кальция методом спекания при температуре 750 - 800°C в течение 30 часов с шагом 10 мол.%. При проведении рентгенофазового анализа не было обнаружено образования каких-либо промежуточных соединений или твердых растворов на основе CaSO₄ (рисунок 12). При повышении температуры до 970°C система превращается в многокомпонентную, так как двойной сульфат разлагается на оксид лантана и триоксид серы, образующийся оксид лантана способствует разложению CaSO₄, особенно выше температуры полиморфного превращения сульфата кальция при 1200°C.

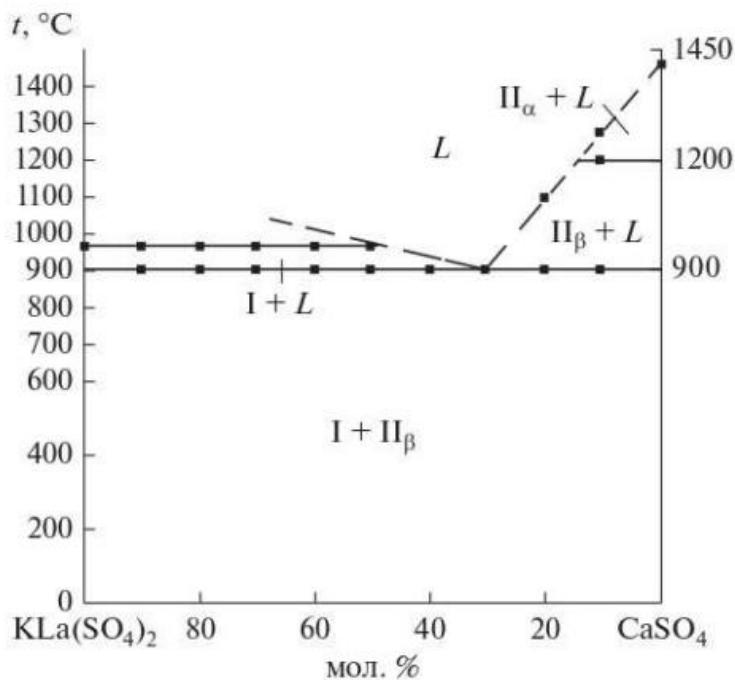


Рисунок 12 – Диаграмма состояния системы KLa(SO₄)₂ – CaSO₄: I – KLa(SO₄)₂, II_α – α-CaSO₄, II_β – β-CaSO₄ (пунктир – линия ликвидуса)

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

В работе [82] исследована система кристаллогидратов $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Образцы системы получали путем смешения 1М растворов KNO_3 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и введением в данный раствор расчетного количества 1М H_2SO_4 и шагом 5-10 мол.%. Методами рентгенофазового, дифференциального термогравиметрического анализа и электронной микроскопии были определены пределы существования двух типов твердых растворов. В концентрационном интервале от 100 до 85 мол.% содержания $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ образуется область гомогенности, которая представляет собой твердый раствор на основе ромбической структуры SrSO_4 . В интервале 10 – 70 мол.% $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ образуется твердый раствор на основе тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, которая очень близка к гексагональной модификации $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При повышении температуры [111] в узком температурном интервале 250-350°C происходит удаление воды до образования состава, принадлежащего к структурному типу моноклинной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 13). Полное удаление кристаллогидратной воды происходит при температуре 500-550°C (рисунок 14) с образованием структуры на основе ромбической модификации SrSO_4 .

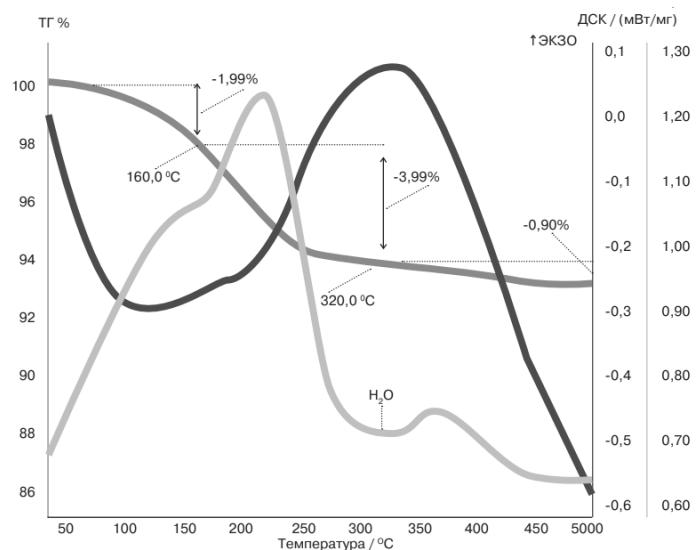


Рисунок 13 – Термограмма образца системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ состава 33.3 мол.% $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 66.6$ мол.% $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллогидратная вода в системе $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ содержится во всем концентрационном интервале существования твердых растворов и удаляется в 3 этапа. На рисунке 13 приведена термограмма дегидратации одного из типичных образцов твердых растворов системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Первый этап – удаление абсорбционной влаги (1.99%). Второй этап – удаление воды (3.99%). до образования состава, принадлежащего к структурному типу моноклинной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$. Третий этап (0.9%). – удаление остатков кристаллогидратной воды

Образцы твердых растворов, подвергнутые полному обезвоживанию при нагревании выше 600°C теряют способность к поглощению влаги и практически не содержат даже следы воды. На рисунке 14 приведена термограмма обезвоженного образца твердого раствора безводной системы

$\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$.

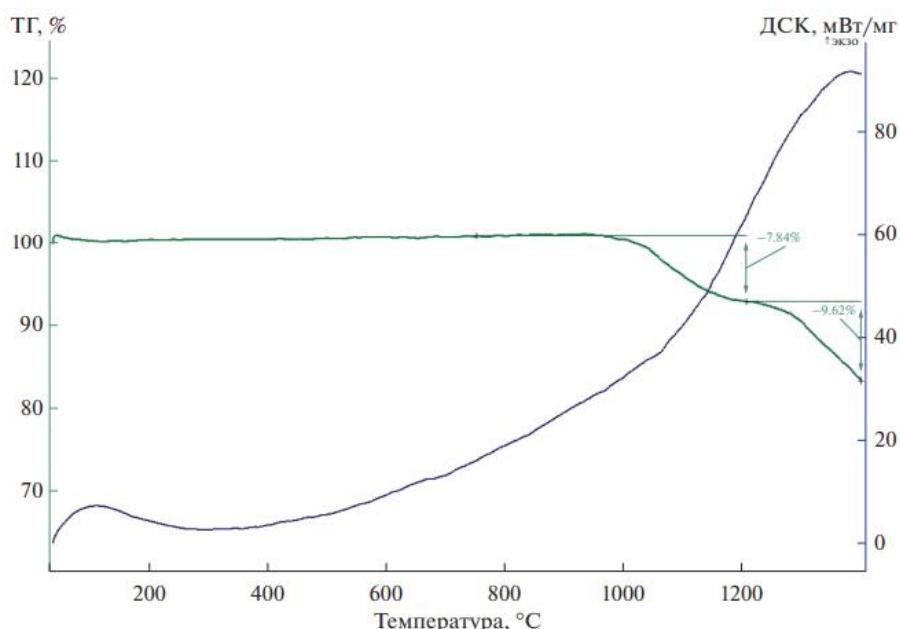


Рисунок 14 – Результаты термического анализа твердого раствора состава 33.3 мол.% $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 + 66.6$ мол.% SrSO_4

В работе [85] исследована система $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$ при температуре выше 600°C . Установлено существование широкой области твердых растворов в

интервале 0 – 70 мол. % KLa(SO₄)₂ на основе ромбической модификации β-SrSO₄ (пр.гр. Pnma). Определены параметры элементарных ячеек твердых растворов (таблица 13). Объемы элементарных ячеек V в указанном концентрационном интервале закономерно увеличиваются от 307.67 до 313.54 Å³ с повышением мольной доли KLa(SO₄)₂ (рисунок 15). Аналогично увеличиваются параметры элементарных ячеек и их объемы в кристаллогидратной системе. Твердые растворы образуются в результате гетеровалентного замещения двух ионов стронция на ионы калия и лантана. Все образцы твёрдых растворов разлагаются при температуре 950 – 960 °C, что соответствует разложению KLa(SO₄)₂, которое сопровождается выделением SO₂ и O₂ и образованием K₅La(SO₄)₄ и La₂O₃ [85]. По этой причине исследуемую систему KLa(SO₄)₂–SrSO₄ можно считать бинарной только при температуре ниже 950°C.

В процессе образования твердых растворов и в ходе гетеровалентного замещения атомов Sr²⁺ на атомы K⁺ и La³⁺ как в гидратной, так и в безводной системах наблюдается увеличение объема элементарной ячейки с повышением мольной доли KLa(SO₄)₂·H₂O или KLa(SO₄)₂ соответственно.

Таблица 13 - Параметры и объем элементарных ячеек твердых растворов KLa(SO₄)₂ – SrSO₄

KLa(SO ₄) ₂ , мол. %	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
67	8.4271(25)	5.3932(15)	6.8987(19)	313.54(21)
54	8.4243(12)	5.3788(9)	6.8919(10)	312.29(11)
46	8.4210(12)	5.3791(8)	6.8914(9)	312.16(10)
33	8.4096(16)	5.3720(12)	6.8867(12)	311.11(13)
25	8.3974(10)	5.3697(6)	6.8839(8)	310.41(8)
18	8.3926(7)	5.3647(4)	6.8814(6)	309.83(6)
11	8.3810(8)	5.3604(4)	6.8773(6)	308.97(6)
5	8.3735(8)	5.3570(4)	6.8768(6)	308.48(6)
0	8.3637(8)	5.3530(4)	6.8721(6)	307.67(6)

На рисунке 15 приведены изменения параметров «*a*, *b*, *c*, *v*» ромбических элементарных ячеек твердых растворов безводной системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$, которые возрастают при увеличении содержания более крупных ионов калия. Увеличение параметров тригональных ячеек твердых растворов наблюдалось и исследованной системе $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, что свидетельствует о существенном влиянии ионов калия на параметры твердых растворов с участием иона *d*-элемента лантана.

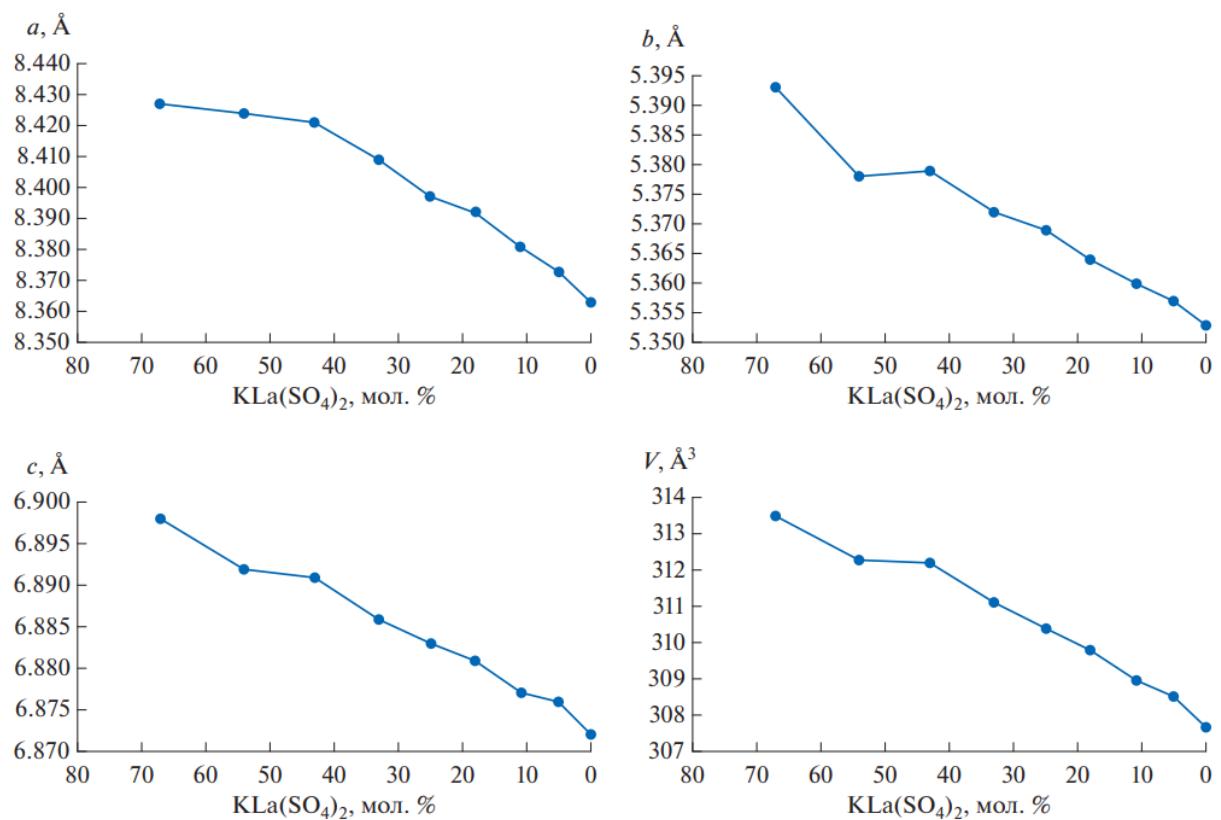


Рисунок 15 – Зависимости параметров *a*, *b*, *c* и объема элементарных ячеек твердых растворов $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$ от состава.

Структура двойных сульфатов, образованных с d-элементом (La) и f-элементами может отличаться [99]. К примеру, у $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отсутствует координационная вода у иона калия, и она присутствует только у иона лантана, поэтому его структура состоит из полиэдров KO_8 и LaO_9 (рисунок 16), а у $\text{KSm}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ координационная вода входит в ионное окружение калия (рисунок 17).

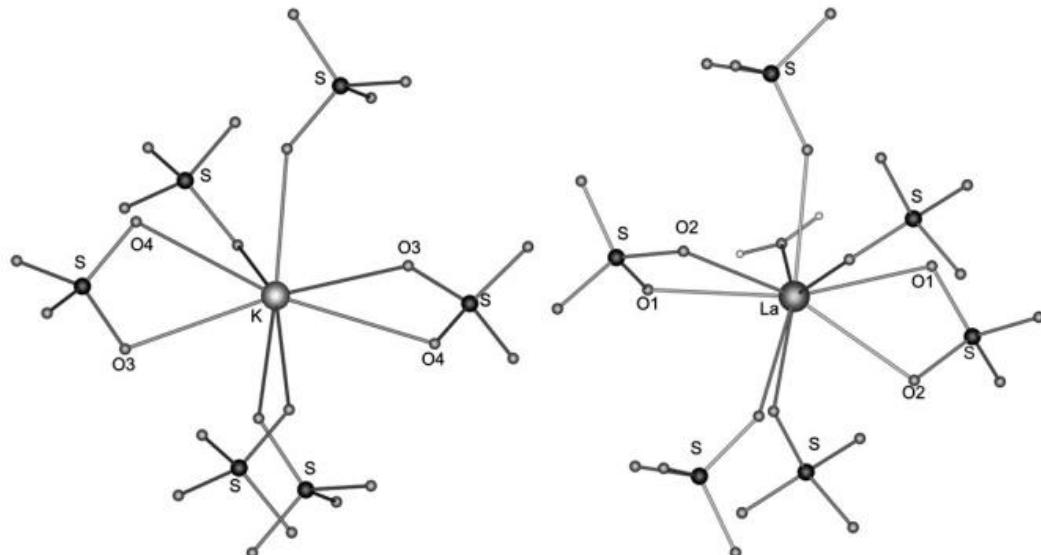


Рисунок 16 – Координация атомов в $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

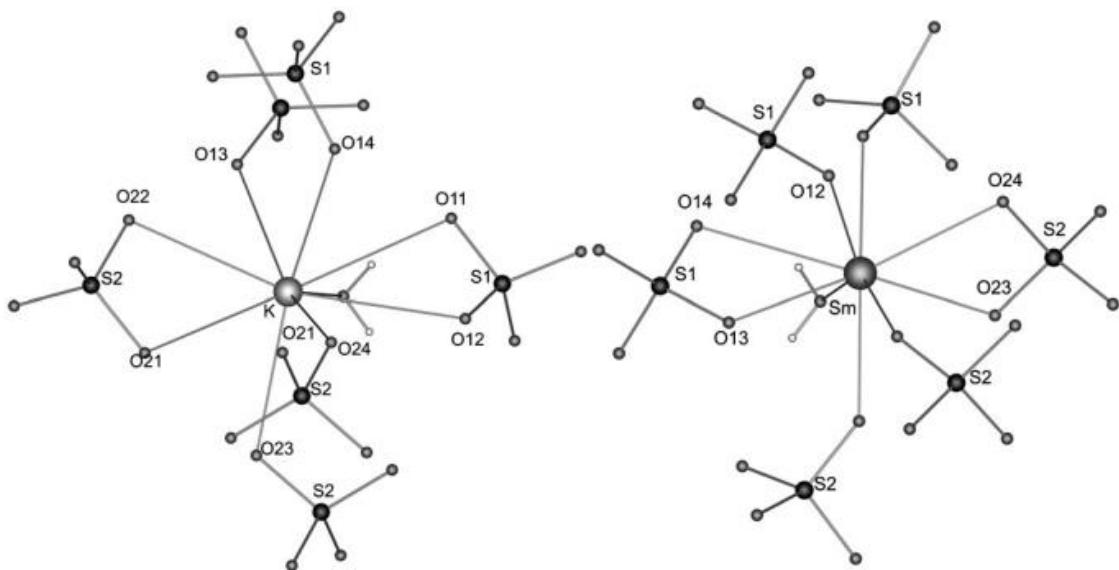


Рисунок 17 – Координация атомов в $\text{KSm}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [99]

Такая особенность в отличии координации ионов K^+ может существенно повлиять на характер образования твердых растворов с участием f-элементов. В литературе отсутствуют сведения об исследовании систем $KLn(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ участием f-элементов и образования твердых растворов в процессе их сокристаллизации.

1.13. Выводы из литературного обзора

В рассмотренных работах исследовано взаимодействие различных модификаций сульфата кальция с двойными сульфатами РЗЭ и натрия и рассмотрен механизм гетеровалентного замещения катионов, где ион щелочного металла Na^+ и ион трёхвалентного металла РЗЭ $^{3+}$ замещаются на два атома щелочноземельного металла Ca по схеме: $Ln^{3+} + Na^+ \leftrightarrow 2Ca^{2+}$, где $Ln^{3+} = La, Ce, Nd$ с образованием широких областей твердых растворов на основе тригональных модификаций $NaLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$. В последней рассмотренной работе исследована система $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$, и установлено образование широкой области твердых растворов на основе изоструктурных соединений $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$, имеющих тригональную элементарную ячейку пр.гр. Р3₁21. Следует отметить, что лантан La относится к d-элементу, у которого отсутствуют f-электроны, в отличии от других лантанидов: Ce, Pr, Nd, у которых f-электроны принимают активное участие в образовании химической связи.

Возможно, по этой причине в литературе практически отсутствуют сведения о существовании при комнатной температуре тригональных модификаций, $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$ в частности, и отмечена кристаллизация кристаллогидратных модификаций $KCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$, $KPr(SO_4)_2 \cdot H_2O$, $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$ в различных других типах моноклинных модификаций. Так же наблюдается различие в наличии координационной воды у ионов калия в двойных сульфатах

Поиск условий образования и существования тригональной модификации $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$ является актуальной задачей, которая бы способствовала повышению реакционной способности реагентов при образовании твердых

растворов с тригональной модификацией $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ вследствие их структурной близости.

Целью настоящей работы является установление особенностей фазообразования и существования областей твердых растворов в системах $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$ в широком температурном и концентрационном интервалах.

2. Экспериментальная часть

2.1. Основные методы исследования и описание приборов

Неорганический синтез исследуемых соединений и физико-химические исследования, которые представлены в диссертационной работе были выполнены со следующим набором лабораторного оборудования: электронные аналитические весы, муфельная печь, сушильный шкаф, форвакуумный насос, дистиллятор для воды, нагревательные плитки, магнитные мешалки и необходимая химическая посуда.

Рентгенофазовый анализ образцов соединений РЗЭ, выполнен с использованием фокусирующей камеры-монохроматора высокого разрешения Guinier Camera G670, CuK_{α1}-излучение. Для проведения рентгенофазового анализа, твердые образцы тщательно измельчались в агатовой ступке до размера 1-2 мкм. Индицирование линий рентгенограмм кристаллических образцов выполнено с использованием программного обеспечения дифрактометра Bruker D8 Advance.

Исследование термического поведения образцов проведено с использованием синхронного термоанализатора STD 409 PC (NETZSCH, Германия), совмещенного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 PC (NETZSCH, Германия). Нагревание осуществляли в динамическом токе воздуха (30 мл/мин) до температуры 1200°C со скоростью 1-5 град/мин. Навеска образцов составляла 10-30 мг. Термограммы образцов были созданы с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus.

Микроскопическое исследование образцов проведено в аналитическом центре ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6510LV, оснащенного камерой X-max 20 mm². Увеличение микрофотографий составляло от 100 до 5000 раз.

Химический анализ исследуемых образцов выполнен с помощью рентгенофлуоресцентного анализа. Спектры рентгеновской флуоресценции исследуемых образцов получены с помощью энергодисперсионного

рентгеновского спектрометра Shimadzu EDX-7000 с родиевым анодом рентгеновской трубы и Si(Li)-полупроводниковым детектором [122].

2.2. Реактивы и образцы

В представленной работе были использованы химические реактивы, характеристики которых представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Использованные реактивы и их характеристики

Название	Формула	Квалификация	ГОСТ / ТУ
Гексагидрат хлорида неодима	$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Х.Ч.	ТУ-6-09-4773-79
Гексагидрат хлорида стронция	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Х.Ч.	ГОСТ 4140-74
Хлорид калия	KCl	Х.Ч.	ГОСТ 4568-95
Окtagидрат сульфата неодима	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Х.Ч.	ТУ 6-09-4772-79
Сульфат стронция	SrSO_4	Х.Ч.	ТУ 6-09-4164-84
Сульфат калия	K_2SO_4	Х.Ч.	ГОСТ 4145-74
Серная кислота	H_2SO_4	Х.Ч.	ГОСТ 4204-77
Дистиллированная вода	H_2O		

Образцы безводных солей NdCl_3 и SrCl_2 получены путем прокаливания до постоянной массы при необходимой температуре. Кристаллогидратные образцы двойного сульфата калий-неодима синтезированы двумя способами [123].

Первый способ заключался в смешении растворов сульфатов калия и неодима, взятых в стехиометрическом количестве, после чего, полученный раствор выпаривался с образованием кристаллических осадков. Синтез можно описать следующей реакцией:



Полученное соединение относится к моноклинной сингонии (рисунок 18).

Кроме моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, нами также синтезирована тригональная модификация этого соединения (рисунок 19). Способ заключался в смешении эквимольных количеств 2M водных растворов KCl и NdCl_3 и последующим добавлении расчетного количества 2M водного раствора серной кислоты при температуре 80°C. Реакция проходила следующим образом:



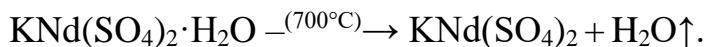
В таблице 15 приведены рентгенографические характеристики тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [124].

Таблица 15 – Рентгенографические характеристики тригональной модификации



d, Å	2θ	I/I(%)	h	k	l	d, Å	2θ	I/I(%)	h	k	l
6.188	14.300	75.19	1	0	0	1.6039	57.405	7.94	1	0	4
4.525	19.598	20.33	1	0	1	1.5724	58.662	4.34	2	2	2
3.569	24.925	51.95	1	1	0	1.5464	59.751	1.70	4	0	0
3.140	28.396	3.86	1	1	1	1.5238	60.727	4.66	3	1	2
3.092	28.850	81.24	2	0	0	1.5050	61.568	6.62	1	1	4
2.924	30.543	100.00	1	0	2	1.4626	63.559	1.93	2	0	4
2.432	36.921	16.63	1	1	2	1.4013	66.688	3.21	4	0	2
2.338	38.465	10.91	2	1	0	1.3870	67.471	3.02	3	2	1
2.262	39.806	5.62	2	0	2	1.3520	69.463	9.89	2	1	4
2.207	40.846	44.43	2	1	1	1.3216	71.298	1.04	4	1	1
2.082	43.409	2.36	1	0	3	1.3043	72.396	6.68	3	2	2
1.9687	46.065	11.23	3	0	1	1.2936	73.086	3.74	3	0	4
1.9109	47.542	44.48	2	1	2	1.2500	76.082	3.88	4	1	2
1.8809	48.350	3.75	1	1	3	1.2152	78.668	1.89	2	2	4
1.7990	50.703	6.99	2	0	3	1.1948	80.285	1.21	3	2	3
1.7848	51.135	5.47	2	2	0	1.1903	80.648	4.19	3	3	0
1.7509	52.198	16.39	3	0	2	1.1583	83.361	1.74	5	0	2
1.7159	53.345	17.33	3	1	0	1.1519	83.930	1.25	4	1	3
1.6602	55.285	2.06	3	1	1						

Обезвоженные образцы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ были получены путем прокаливания кристаллогидратов данного соединения при температуре 700°C. Реакция проходит следующим образом:



Полученное соединение относится к триклинной сингонии (рисунок 20).

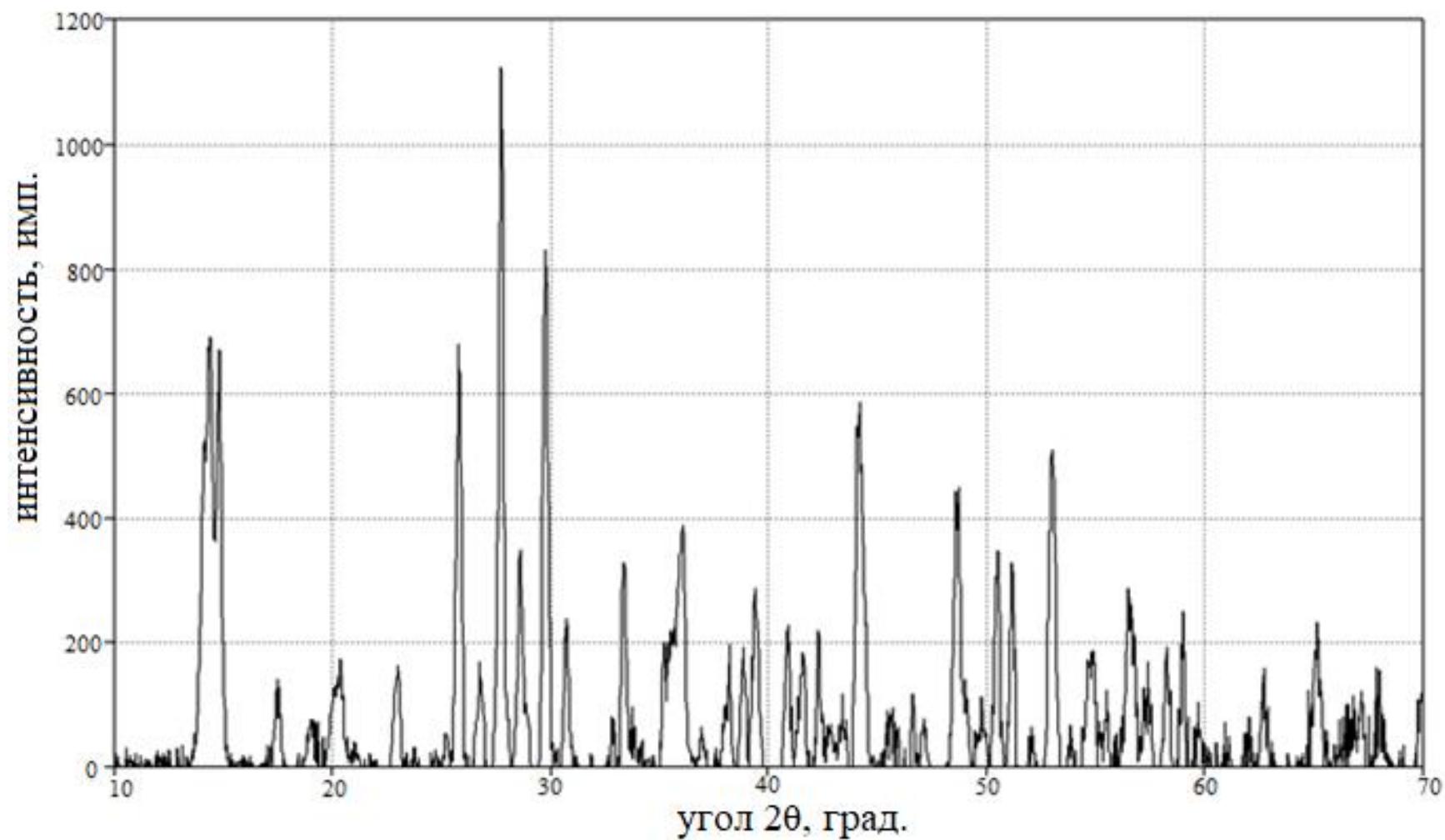


Рисунок 18 – Дифрактограмма моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

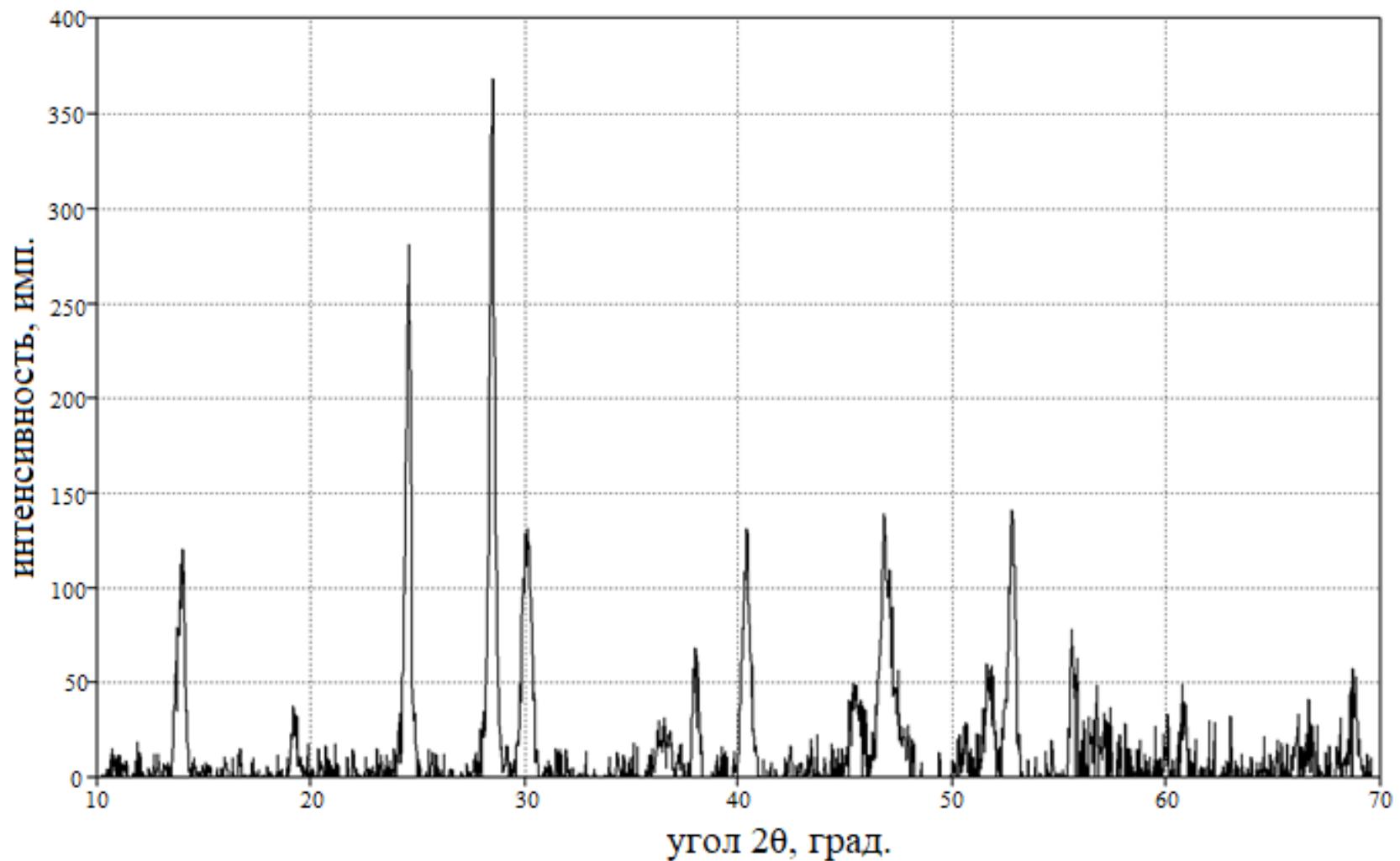


Рисунок 29 – Дифрактограмма тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

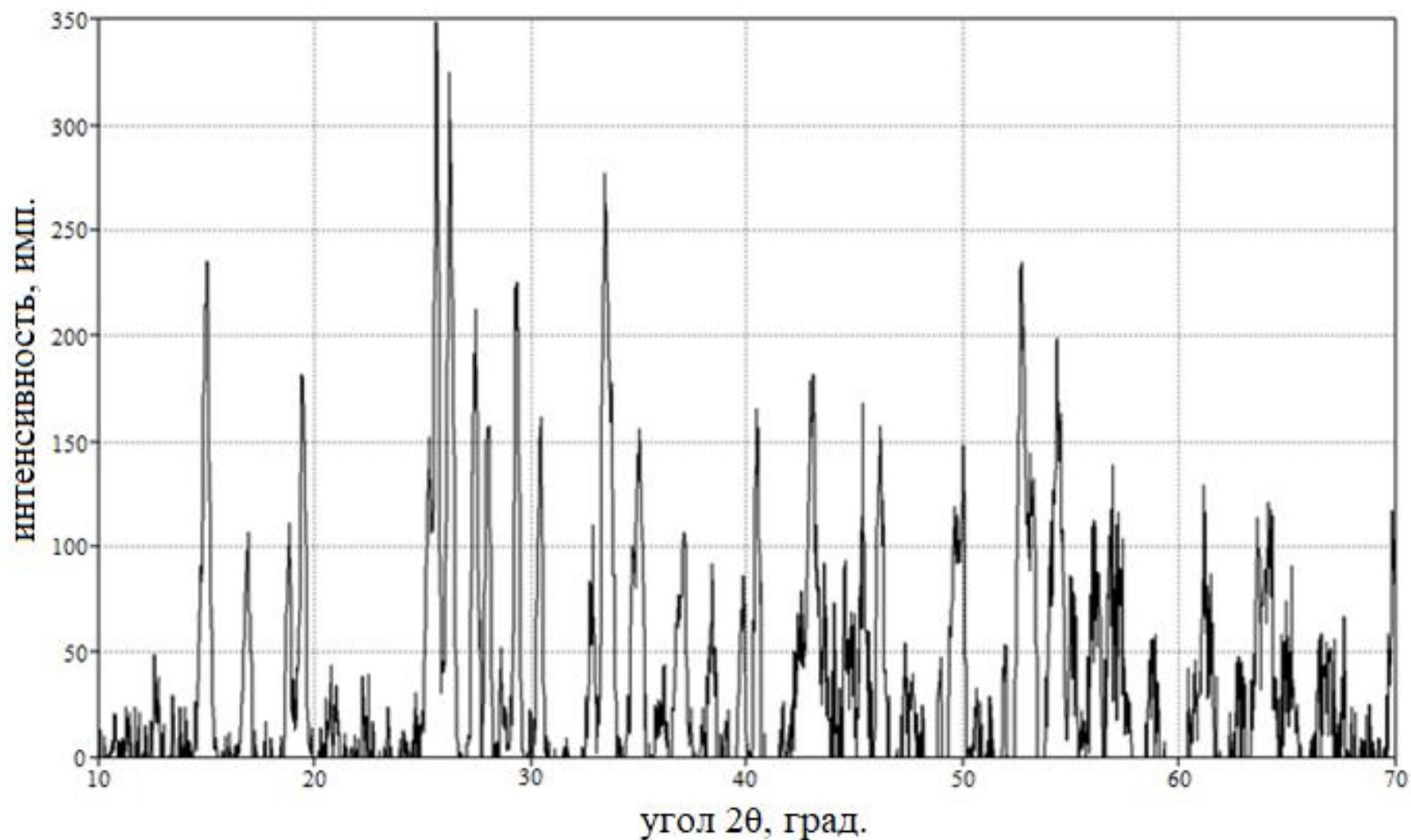


Рисунок 20 – Дифрактограмма триклиновой модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$

2.3. Исследование взаимодействия $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

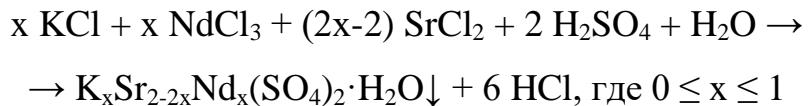
2.3.1. Синтез исходных и промежуточных компонентов бинарной системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

В докторской диссертации Бушуева Н.Н. [28] установлен механизм гетеровалентного замещения ионов Na^+ и Ln^{3+} на два иона Ca^{2+} в структуре $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, который имеет место и в структуре хорошо известного минерала фторапатита – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Кристаллогидратные тригональные модификации $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, а также кристаллогидратные модификации $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ относятся к одному структурному типу с близкими параметрами элементарных ячеек, пр. гр. Р3₁21, что приводит к образованию широких областей твердых растворов с участием этих соединений.

Влияние сульфата стронция в виде тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ на совместную сокристаллизацию с соединениями РЗЭ изучено недостаточно, что, в частности, объясняется короткой продолжительностью существования тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, которая в течение 1–2-х часов полностью дегидратируется с образованием безводной ромбической модификации SrSO_4 [26].

Исходными реактивами для получения образцов бинарной системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ являлись 2–молярные водные растворы SrCl_2 , KCl , NdCl_3 , и H_2SO_4 приготовленные из соответствующих хлоридов реактивных марок «хч». Полученные растворы хлоридов смешивались в эквивалентных количествах объемов, с шагом 10 моль.%, моделируя схему $[\text{KCl} + \text{NdCl}_3] - [\text{SrCl}_2]$ псевдобинарной системы реагентов, указанных в квадратных скобках. После тщательного перемешивания полученных растворов сохраняется прозрачность жидкой фазы без видимых признаков химического взаимодействия, гидролиза или образования осадков. Далее в систему добавляли эквивалентное количество 2–молярного раствора серной кислоты марки «хч», моделируя бинарную систему $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. После перемешивания в течение 2–х часов из

растворов выделялись сульфатные осадки [124]. Реакция проходила следующим образом:



Полученные образцы осадков отфильтровывали и промывали спиртом для удаления влаги и остатков соляной кислоты. Фазовый и элементный состав осадков контролировали рентгенофазовым анализом с использованием рентгеновского дифрактометра ARL EQUINOX–100 и рентгеновского спектрометра EDX–7000.

На основе выполненных исследований фазового состава образцов методом рентгенофазового анализа установлено, что при сокристаллизации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ образуется широкая область твердых растворов. Для подтверждения взаимодействия между $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ образцы были подвергнуты сканирующей электронной микроскопии (рисунки 21-23) [124].

В области концентраций от 100 мол.% до 20 мол.% $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуется однофазная область твердых растворов на основе тригональной структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. В области, содержащей от 20 мол.% до 10 мол.% $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, присутствует 2 фазы. Первая – твердый раствор на основе тригональной структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, вторая – твердый раствор на основе ромбической структуры. Область, содержащая от 10 мол.% до 0 мол.% $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ относится к твердому раствору на основе ромбической модификации SrSO_4 . В таблице 16 приведены определенные нами параметры элементарных ячеек образцов твердых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} – \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [124].

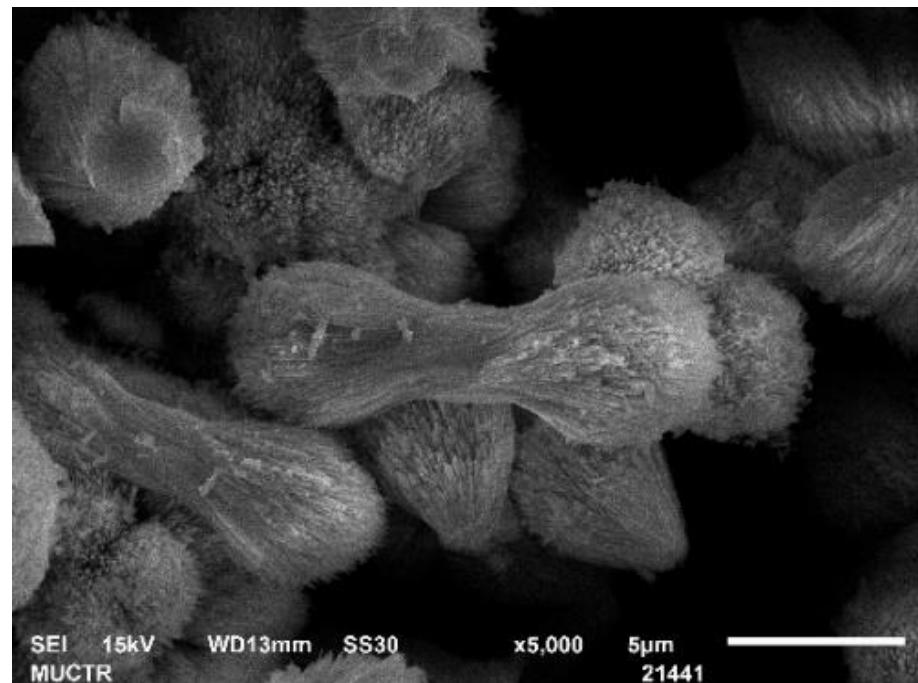


Рисунок 21 – Микрофотография тригональной структуры $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (100%)

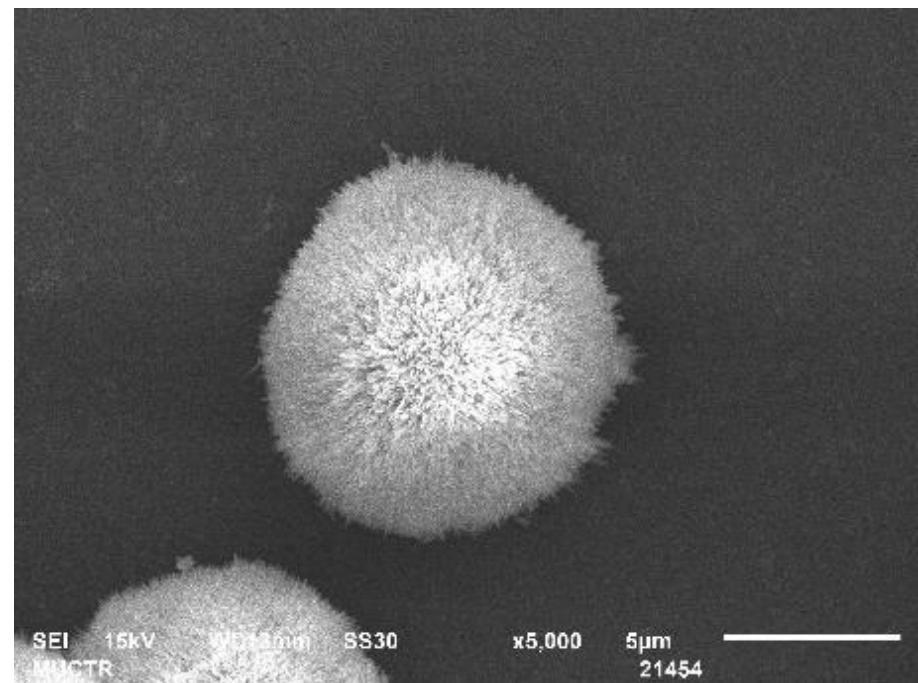


Рисунок 22 – Микрофотографии образца твердого раствора системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (состава 50/50 мол.%)

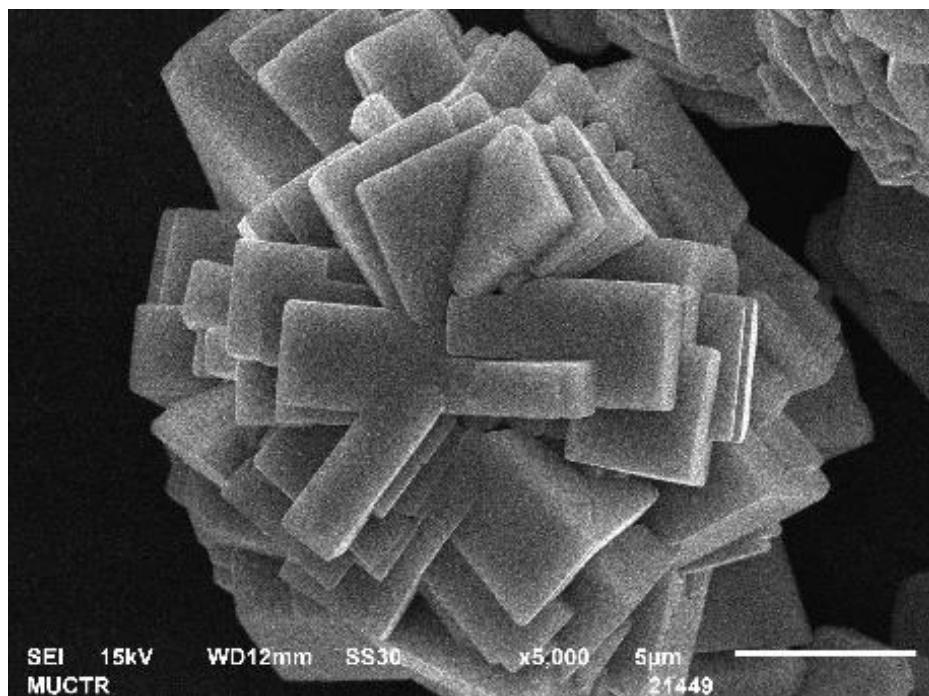


Рисунок 23 – Микрофотография образца ромбической структуры SrSO_4 (100%)

Таблица 16 – 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.%		Параметры			
$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	Пр. Гр.
100	0	7.14	6.64	295.0	P3 ₁ 21
90	10	7.16	6.62	294.3	P3 ₁ 21
80	20	7.16	6.62	294.3	P3 ₁ 21
70	30	7.16	6.62	294.0	P3 ₁ 21
60	40	7.16	6.61	294.1	P3 ₁ 21
50	50	7.17	6.61	294.1	P3 ₁ 21
40	60	7.17	6.59	294.0	P3 ₁ 21
30	70	7.17	6.59	294.2	P3 ₁ 21
20	80	7.18	6.59	294.3	P3 ₁ 21
		$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	
10	90	8.36	5.35	6.86	307.0
0	100	8.36	5.35	6.87	307.0

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 радиусов замещаемых ионов K^+ (1.33 \AA) и Nd^{3+} (0.995 \AA) на ионы Sr^{2+} (1.20 \AA).

Полученные образцы были исследованы во всем концентрационном интервале системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с использованием энергодисперсионного рентгеновского флуоресцентного спектрометра EDX-7000 (Япония) и программного обеспечения Ver.2.00. Условия выполнения анализа: Rd-анод, напряжение 50 кВ, воздушная атмосфера, 10 мм коллиматор, диапазон каналов 0-40 кэВ, время экспозиции 180 сек, пробоподготовка – непосредственный анализ порошков и осадков без прессования. на содержание элементов K, Nd, Sr, S. Данный анализ подтверждает закономерное увеличение концентрации Sr и уменьшение содержания K и Nd [125].

2.3.2. Сравнение состава образцов осадков твёрдых растворов и искусственных механических смесей

С целью определения точного химического состава осадков твердых растворов был выполнен рентгенофлуоресцентный анализ с использованием калибровочного графика, построенного в результате приготовления и анализа механических смесей из предварительно полученных синтезированных индивидуальных образцов $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и SrSO_4 с шагом 10 мол.% в рассматриваемой бинарной системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Получение экспериментальных сульфатных осадков описано в разделе 2.3.1. Составы механических смесей и осадков твердых растворов представлены в таблице 17. В этой же таблице представлены данные рентгенофлуоресцентного анализа о содержании элементов Nd, Sr, K и S без учета содержания кислорода и водорода [125].

Таблица 17 – Сравнение составов механических смесей и составов синтезированных осадков

Расчётные данные		Экспериментальные данные	
Состав механической смеси, мол. %	Содержание элементов в механической смеси, масс. %	Состав синтезированных осадков, мол.%	Содержание элементов в синтезированных осадках, масс. %
100 % KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	Nd 68.052 %, K 14.894 %, S 17.054 %	100 % KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	Nd 68.129 %, K 15.031 %, S 16.840 %
90 % KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	Nd 62.313 %, Sr 4.456 %, K 14.511 %, S 18.720 %	81.8 % KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	Nd 51.818 %, Sr 15.441 %, K 13.986 %, S 18.755 %
80 % KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	Nd 57.583 %, Sr 9.514 %, K 13.795 %, S 19.109 %	66.6 % KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	Nd 47.729 %, Sr 22.127 %, K 12.542 %, S 17.601 %
70 % KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	Nd 53.271 %, Sr 14.801 %, K 13.036 %, S 18.893 %	53.8 % KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	Nd 42.077 %, Sr 29.695 %, K 11.122 %, S 17.106 %
60 % KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	Nd 48.263 %, Sr 20.610 %, K 12.057 %, S 19.070 %	42.9 % KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	Nd 37.312 %, Sr 35.750 %, K 9.673 %, S 17.266 %
50 % KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	Nd 42.575 %, Sr 27.570 %, K 10.939 %, S 18.916 %	33.3 % KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	Nd 32.839 %, Sr 41.939 %, K 8.250 %, S 16.972 %
40 % KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	Nd 36.285 %, Sr 34.773 %, K 9.623 %, S 19.319 %	25.0 % KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	Nd 27.703 %, Sr 48.286 %, K 6.803 %, S 17.208 %
30 % KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	Nd 29.475 %, Sr 43.062 %, K 8.090 %, S 19.373 %	17.6 % KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	Nd 23.074 %, Sr 54.676 %, K 5.427 %, S 16.823 %
20 % KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	Nd 21.351 %, Sr 53.309 %, K 6.096 %, S 19.244 %	11.1 % KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	Nd 16.881 %, Sr 61.749 %, K 3.831 %, S 17.539 %
10 % KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	Nd 11.763 %, Sr 65.333 %, K 3.413 %, S 19.491 %	5.5 % KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	Nd 9.663 %, Sr 72.101 %, K 1.788 %, S 16.448 %
100 % SrSO ₄	Sr 78.119 %, S 21.881 %	100 % SrSO ₄	Sr 78.081 %, S 21.919 %

В таблице 17 приведено изменение содержания элементов K, Nd, Sr, и S в образцах механических смесей и в полученных осадках бинарной системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Максимальное содержание Nd в исходном чистом образце составляет 68.05 масс.%. Содержание Nd в образцах механических смесей закономерно уменьшается с уменьшением мольного содержания $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Содержание Nd в полученных осадках также снижается с уменьшением мольного содержания $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в образцах твердых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Увеличение содержания Nd в области низких концентраций носит условный характер и приводит к уменьшению мольной доли $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и смещению состава твердого раствора [125].

Содержание Sr в механических образцах достигает максимального значения 78.12 масс.% для чистого образца безводного SrSO_4 без учета содержания кислорода. Содержание Sr также увеличивается с ростом мольной доли $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в образцах осадков твердых растворов. Увеличение содержания Sr в образцах твердых растворов по сравнению с образцами механических смесей также объясняется более высокой растворимостью $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по сравнению с SrSO_4 .

2.3.3. Аналитический расчет содержания K_2SO_4 , $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$, SrSO_4 в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

С целью выяснения характера зависимости интенсивности аналитических линий K, Nd, Sr от состава образцов были приготовлены искусственные механические смеси чистых соединений $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и SrSO_4 в широком диапазоне изменения концентрации каждого компонента (от 0 до 100 %). Требуемые навески сульфата стронция и моногидрата сульфата калия-неодима помещали в стеклянные бюксы и взвешивали на электронных аналитических весах со стандартным отклонением $\sigma(g) = 0.1$ мг. Взятые навески тщательно перемешивали в агатовой ступке со спиртом и высушивали на воздухе. В таблице 18 приведены опорные данные для расчета содержания стронция, калия и неодима в искусственных и синтезированных образцах [122].

Таблица 18 – Опорные данные для расчета состава образцов

№	Навески компонентов, г		Атомные и молярные массы веществ и их стандартное отклонение, г/моль				
			Вещество	Среднее значение	Нижняя граница	Верхняя граница	Стандартное отклонение
i	SrSO ₄	KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O					
1	0.5000	0.0000	H	1.007975	1.00784	1.00811	0.00008
2	0.4039	0.0961	O	15.9994	15.99903	15.99977	0.00021
3	0.3256	0.1744	S	32.068	32.059	32.077	0.00520
4	0.2607	0.2393	K	39.09835	39.0982	39.0985	0.00009
5	0.2414	0.2586	Sr	87.625	87.61	87.64	0.00866
6	0.2059	0.2941	Nd	144.2425	144.239	144.246	0.00202
7	0.1591	0.3409	H ₂ O	18.015355	18.01471	18.016	0.00026
8	0.1187	0.3813	K ₂ SO ₄	174.26	174.25	174.27	0.00527
9	0.0834	0.4166	SrSO ₄	183.69	183.66	183.72	0.01014
10	0.0523	0.4477	SrSO ₄ ·0.5H ₂ O	192.69	192.67	192.72	0.01015
11	0.0247	0.4753	Nd ₂ (SO ₄) ₃	576.68	576.64	576.72	0.01631
12	0.0000	0.5000	KNd(SO ₄) ₂	375.47	375.45	375.5	0.01072
			KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	393.49	393.46	393.51	0.01076

Стандартное отклонение массовой доли элементов в искусственных образцах зависит от следующих параметров: стандартного отклонения использованных аналитических весов, стандартного отклонения атомных масс элементов и молярных масс компонентов, рекомендованных ИЮПАК в 2021. Пример подобного расчета показан ниже, где введены условные обозначения: 1 – SrSO₄ и 2 – KNd(SO₄)₂·H₂O, g – масса навески:

$$\omega_i(K) = \frac{100 \cdot A_r(K) \cdot g_i(2)}{[g_i(1) + g_i(2)] \cdot M_r(2)}$$

$$\sigma(\omega_i(K)) = \sqrt{\left(\frac{\partial \omega_i(K)}{\partial A_r(K)}\right)^2 \cdot \sigma^2(A_r(K)) + \left(\frac{\partial \omega_i(K)}{\partial M_r(1)}\right)^2 \cdot \sigma^2(M_r(2)) + \left[\left(\frac{\partial \omega_i(K)}{\partial g_i(1)}\right)^2 + \left(\frac{\partial \omega_i(K)}{\partial g_i(2)}\right)^2\right] \cdot \sigma^2(g)}$$

В таблице 19 приведены подробные данные о химическом составе искусственных образцов с указанием мольных долей SrSO_4 и $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, массовых долей Sr, K, Nd и величин их стандартного отклонения.

Таблица 19 – Химический состав искусственных образцов

№ i	Мольная доля компонентов, %		Массовая доля элементов и ее стандартное отклонение, %					
	SrSO_4	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\omega_i(\text{Sr})$	$\sigma(\omega_i(\text{Sr}))$	$\omega_i(\text{K})$	$\sigma(\omega_i(\text{K}))$	$\omega_i(\text{Nd})$	$\sigma(\omega_i(\text{Nd}))$
1	100.00%	0.00%	47.7027	0.0110	0.0000	0.0020	0.0000	0.0073
2	90.00%	10.00%	38.5316	0.0090	1.9103	0.0017	7.0476	0.0061
3	80.00%	20.00%	31.0659	0.0079	3.4654	0.0015	12.7847	0.0054
4	70.00%	30.00%	24.8704	0.0073	4.7559	0.0014	17.5457	0.0052
5	66.67%	33.33%	23.0329	0.0072	5.1387	0.0014	18.9577	0.0052
6	60.00%	40.00%	19.6462	0.0072	5.8441	0.0014	21.5602	0.0053
7	50.00%	50.00%	15.1817	0.0074	6.7741	0.0015	24.9911	0.0056
8	40.00%	60.00%	11.3222	0.0077	7.5780	0.0016	27.9569	0.0059
9	30.00%	70.00%	7.9527	0.0082	8.2799	0.0017	30.5462	0.0063
10	20.00%	80.00%	4.9854	0.0086	8.8979	0.0018	32.8265	0.0067
11	10.00%	90.00%	2.3523	0.0091	9.4464	0.0019	34.8499	0.0071
12	0.00%	100.00%	0.0000	0.0095	9.9364	0.0020	36.6575	0.0074

Искусственные образцы были спрессованы в таблетки под давлением 4 т/см² на подложке из борной кислоты H_3BO_3 (ГОСТ 9656-75 х.ч.). В таблице 20 приведены измеренные интенсивности аналитических линий стронция, калия и неодима в подготовленных образцах при заявленных условиях экспозиции. Поскольку в условиях эксперимента интенсивность аналитических линий анализируемых элементов не превышала 10^4 имс/с/мкА (за исключением линии SrKa в образце чистого SrSO_4) и время съемки образцов составило менее 2 мин, расчет стандартного отклонения интенсивности можно осуществить в соответствии с распределением Пуассона:

$$\sigma(n_i) = \sqrt{\frac{n_i}{t \cdot I_i}}$$

где n_i – интенсивность аналитической линии элемента (скорость счета, имс/с/мкА), t – время съемки образца ($t = 100$ с для каждого образца), I_i – сила тока на аноде в процессе съемки i -го образца. Встроенное программное обеспечение EDX-7000 в автоматическом режиме оптимизировало силу тока для каждого образца [122].

Таблица 20 – Результаты измерения интенсивностей аналитических линий Sr, K, Nd в искусственных образцах

№ i	Сила toka na anode I _i , мкA	Интенсивность аналитических линий и ее стандартное отклонение, имп/с/мкA									
		KKα		KKβ		NdL ₁		NdL _α		SrK _α	
		n _i	σ(n _i)	n _i	σ(n _i)	n _i	σ(n _i)	n _i	σ(n _i)	n _i	σ(n _i)
1	7	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	12000.1	4.1
2	7	14.91	0.15	2.306	0.057	4.014	0.076	129.18	0.43	9168.1	3.6
3	7	27.94	0.20	4.324	0.079	6.921	0.099	225.86	0.57	7080.9	3.2
4	8	38.54	0.22	5.952	0.086	9.506	0.109	302.15	0.61	5464.8	2.6
5	8	40.40	0.22	6.208	0.088	10.084	0.112	318.32	0.63	4918.9	2.5
6	9	46.98	0.23	7.269	0.090	10.816	0.110	359.97	0.63	4214.9	2.2
7	11	54.43	0.22	8.273	0.087	12.801	0.108	408.76	0.61	3188.3	1.7
8	14	60.03	0.21	9.289	0.082	13.857	0.100	442.32	0.56	2252.2	1.3
9	17	66.98	0.2	10.267	0.078	15.421	0.095	483.41	0.53	1585.05	0.97
10	20	71.67	0.19	10.886	0.074	16.260	0.090	509.93	0.50	987.05	0.70
11	24	75.85	0.18	11.442	0.069	16.915	0.084	535.16	0.47	443.08	0.43
12	32	79.98	0.16	12.111	0.062	17.694	0.074	554.84	0.41	0.00	0.00
										0.00	0.00

При отсутствии фонового сигнала интенсивность аналитических линий анализируемого элемента должна принимать нулевое значение, если концентрация элемента находится ниже предела обнаружения методики. В работах [57] и [120] гиперболические функции аппроксимации рентгеноспектральных данных

изначально подобраны таким образом, что они точно проходят через начало координат ($n = 0, \omega = 0$). Следовательно, данная точка вводится искусственно в выборку данных и должна быть исключена из расчетов. В настоящей работе был реализован похожий прием. Зависимость интенсивности n аналитических линий K, Nd, Sr от массовой доли этих элементов ω было предложено аппроксимировать полиномом первой и второй степени, проходящими через начало координат. Расчет коэффициентов функций аппроксимации и соответствующих метрологических характеристик выполняли методом наименьших квадратов:

Полином первой степени (линейная функция): $n = k \cdot \omega$

Ошибки измерения интенсивности: $\varepsilon_i = n_i - k \cdot \omega_i$

Сумма квадратов ошибок:

$$\Phi_1 = \sum_{i=1}^m \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^m (n_i - k \cdot \omega_i)^2 = \sum_{i=1}^m n_i^2 - 2k \cdot \sum_{i=1}^m n_i \omega_i + k^2 \cdot \sum_{i=1}^m \omega_i^2$$

После дифференцирования функции Φ_1 был рассчитан коэффициент k :

$$\frac{\partial \Phi_2}{\partial k} = -2 \cdot \sum_{i=1}^m n_i \omega_i + 2k \cdot \sum_{i=1}^m \omega_i^2 = 0; \quad k = \frac{\sum_{i=1}^m n_i \omega_i}{\sum_{i=1}^m \omega_i^2}$$

Стандартное отклонение коэффициента k :

$$\sigma(k) = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial k}{\partial n_i} \cdot \sigma(n_i) \right)^2 + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial k}{\partial \omega_i} \cdot \sigma(\omega_i) \right)^2}$$

$$\frac{\partial k}{\partial n_i} = \frac{\omega_i}{\sum_{i=1}^m \omega_i^2}; \quad \frac{\partial k}{\partial \omega_i} = \frac{n_i - 2k\omega_i}{\sum_{i=1}^m \omega_i^2}; \quad \sigma(k) = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^m \omega_i^2 \cdot \sigma^2(n_i) + \sum_{i=1}^m (n_i - 2k\omega_i)^2 \cdot \sigma^2(\omega_i)}}{\sum_{i=1}^m \omega_i^2};$$

Относительная ошибка аппроксимации:

$$\bar{A} = \frac{100}{m} \cdot \sum_{i=1}^m \left| \frac{n_i - k \cdot \omega_i}{n_i} \right|$$

Полином второй степени (параболическая функция):

$$n = a \cdot \omega^2 + b \cdot \omega;$$

Ошибка измерения интенсивности:

$$\varepsilon_i = n_i - a \cdot \omega_i^2 - b \cdot \omega_i;$$

Сумма квадратов ошибок:

$$\Phi_2 = \sum_{i=1}^m \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^m (n_i - a \cdot \omega_i^2 - b \cdot \omega_i)^2;$$

$$\Phi_2 = \sum_{i=1}^m n_i^2 + a^2 \cdot \sum_{i=1}^m \omega_i^4 + b^2 \cdot \sum_{i=1}^m \omega_i^2 - 2a \cdot \sum_{i=1}^m n_i \omega_i^2 - 2b \cdot \sum_{i=1}^m n_i \omega_i + 2ab \cdot \sum_{i=1}^m \omega_i^3;$$

После дифференцирования функции Φ_2 была сформирована система линейных уравнений для расчета коэффициентов а и b:

$$\frac{\partial \Phi_2}{\partial a} = 2a \cdot \sum_{i=1}^m \omega_i^4 - 2 \cdot \sum_{i=1}^m n_i \omega_i^2 + 2b \cdot \sum_{i=1}^m \omega_i^3 = 0; \quad a \cdot \sum_{i=1}^m \omega_i^4 + b \cdot \sum_{i=1}^m \omega_i^3 = \sum_{i=1}^m n_i \omega_i^2;$$

$$\frac{\partial \Phi_2}{\partial b} = 2b \cdot \sum_{i=1}^m \omega_i^2 - 2 \cdot \sum_{i=1}^m n_i \omega_i + 2a \cdot \sum_{i=1}^m \omega_i^3 = 0; \quad a \cdot \sum_{i=1}^m \omega_i^3 + b \cdot \sum_{i=1}^m \omega_i^2 = \sum_{i=1}^m n_i \omega_i;$$

Полученное решение можно представить в следующем виде:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^m n_i \omega_i^2 \cdot \sum_{i=1}^m \omega_i^2 - \sum_{i=1}^m n_i \omega_i \cdot \sum_{i=1}^m \omega_i^3}{\sum_{i=1}^m \omega_i^2 \cdot \sum_{i=1}^m \omega_i^4 - (\sum_{i=1}^m \omega_i^3)^2}, \quad b = \frac{\sum_{i=1}^m n_i \omega_i \cdot \sum_{i=1}^m \omega_i^4 - \sum_{i=1}^m n_i \omega_i^2 \cdot \sum_{i=1}^m \omega_i^3}{\sum_{i=1}^m \omega_i^2 \cdot \sum_{i=1}^m \omega_i^4 - (\sum_{i=1}^m \omega_i^3)^2};$$

Стандартные отклонения коэффициентов аппроксимации а и b:

$$\sigma(a) = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial a}{\partial n_i} \cdot \sigma(n_i) \right)^2 + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial a}{\partial \omega_i} \cdot \sigma(\omega_i) \right)^2};$$

$$\sigma(b) = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial b}{\partial n_i} \cdot \sigma(n_i) \right)^2 + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial b}{\partial \omega_i} \cdot \sigma(\omega_i) \right)^2};$$

$$\text{Относительная ошибка аппроксимации: } \bar{A} = \frac{100}{m} \cdot \sum_{i=1}^m \left| \frac{n_i - a \cdot \omega_i^2 - b \cdot \omega_i}{n_i} \right|;$$

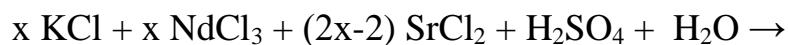
В таблице 21 представлены рассчитанные параметры линейной и параболической функций аппроксимации для аналитических линий калия, неодима

и стронция. Полученные результаты позволили осуществить отбор аналитических линий элементов и выбор подходящей функции аппроксимации экспериментальных данных в качестве градуировочных зависимостей. Поскольку массовая доля калия в образцах сравнительно низкая (<10 мас. %), рентгенофлуоресцентное определение калия осуществляли по аналитической линии $KK\alpha$ с использованием линейной градуировочной зависимости $n=k \cdot \omega$. С другой стороны, содержание неодима и стронция в образцах достаточно велико и достигает 30-40 мас. %, поэтому концентрацию Nd и Sr в образцах определяли по аналитическим линиям $NdL\alpha$ и $SrK\alpha$, применяя параболическую градуировочную зависимость $n = a \cdot \omega^2 + b \cdot \omega$. Выбранные функции характеризуются низкой величиной относительной ошибки аппроксимации \bar{A} (<1 %) [122].

Таблица 21 – Результаты аппроксимации экспериментальных данных

Линия	Линейная функция $n=k \cdot \omega$			Параболическая функция $n=a \cdot \omega^2 + b \cdot \omega$				
	k	$\sigma(k)$	\bar{A} , %	a	$\sigma(a)$	b	$\sigma(b)$	\bar{A} , %
$KK\alpha$	8.0279	0.0084	0.844	0.0111	0.0048	7.938	0.041	0.840
$KK\beta$	1.2249	0.0033	1.061	-0.0032	0.0019	1.251	0.016	0.998
$NdL\alpha$	0.4997	0.0011	4.163	-0.00246	0.00017	0.5728	0.0054	1.243
$NdL\beta$	15.8424	0.0063	5.079	-0.10193	0.00098	18.872	0.031	0.499
$SrK\alpha$	233.91	0.049	11.364	1.3790	0.0043	185.324	0.135	0.959
$SrK\beta$	42.213	0.018	10.535	0.2237	0.0015	34.331	0.047	0.898

Синтез образцов твердых растворов в системе $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ был выполнен смешиванием базовых растворов, объемы которых указаны в таблице 22. При перемешивания соответствующих гетерогенных систем в течении 30 мин были синтезированы осадки в результате протекания обменной реакции:





Полученные осадки были отделены от жидкой фазы с помощью вакуумной фильтрации, промыты этиловым спиртом с целью удаления возможных примесей и высушены на воздухе. Ожидаемый состав приготовленных осадков также представлен в таблице 22. Анализ жидкой фазы (фильтрата) не осуществляли в настоящей работе.

Таблица 22 – Подготовительные расчеты для синтеза твердых растворов

№	Смешанные объемы базовых растворов с молярной концентрацией 2 моль/л, мл				Ожидаемые массовые доли компонентов в осадках (без учета растворимости), мас. %				
	j	V(KCl)	V(NdCl ₃)	V(SrCl ₂)	V(H ₂ SO ₄)	SrSO ₄	K ₂ SO ₄	Nd ₂ (SO ₄) ₃	H ₂ O
1	1.80	1.80	16.40	20.00	77.873	4.054	13.416	4.657	
2	3.30	3.30	13.30	20.00	63.255	7.445	24.636	4.664	
3	4.60	4.60	10.80	20.00	50.983	10.300	34.086	4.630	
4	5.00	5.00	10.00	20.00	47.168	11.187	37.020	4.626	
5	5.70	5.70	8.60	20.00	40.505	12.734	42.141	4.619	
6	6.67	6.67	6.67	20.00	31.337	14.864	49.190	4.608	
7	7.50	7.50	5.00	20.00	23.462	16.693	55.243	4.602	
8	8.20	8.20	3.50	20.00	16.477	18.311	60.595	4.617	
9	8.90	8.90	2.20	20.00	10.293	19.752	65.366	4.589	
10	9.47	9.47	1.05	20.00	4.909	21.002	69.503	4.586	

Методом рентгенографического анализа был исследован фазовый состав полученных осадков, результаты которого показали, что каждый синтезированный образец представляет собой гомогенный однофазный продукт. Параметры элементарных ячеек подготовленных осадков представлены в таблице 23. Представленные значения параметров указывают на существенные отличия в истинном составе синтезированных твердых растворов, по сравнению с предполагаемым составом [122].

Таблица 23 – Параметры элементарных ячеек образцов индивидуальных веществ и твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Обозначение образцов	Параметры элементарных ячеек				
	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	Прост. группа
SrSO_4	8.362(1)	5.352(1)	6.872(1)	307.6(1)	Pnma
Твердый раствор № 1	8.363(1)	5.355(1)	6.866(1)	307.5(1)	Pnma
Твердый раствор № 2	7.180(2)	7.180(2)	6.594(1)	294.4(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 3	7.175(1)	7.175(1)	6.599(1)	294.2(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 4	7.180(1)	7.180(1)	6.603(1)	294.8(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 5	7.173(1)	7.173(1)	6.599(1)	294.0(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 6	7.164(1)	7.164(1)	6.619(2)	294.1(2)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 7	7.165(1)	7.165(1)	6.618(1)	294.2(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 8	7.161(2)	7.161(2)	6.622(1)	294.1(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 9	7.160(2)	7.160(2)	6.626(2)	294.2(2)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 10	7.160(2)	7.160(2)	6.627(2)	294.2(2)	P3 ₁ 21
$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7.139(2)	7.139(2)	6.638(2)	293.0(2)	P3 ₁ 21

Установление истинного состава полученных твердых растворов было выполнено с помощью рентгенофлуоресцентного анализа образцов на основе выбранных градуировочных зависимостей. Подготовку проб к анализу осуществляли по аналогичной методике. На рисунке 24 показан спектр рентгеновской флуоресценции образца № 10, на котором видны характеристические линии S, K, Nd, Sr и линии некогерентно рассеянного рентгеновского излучения (пик Комптона).

Массовые доли калия, неодима и стронция в синтезированных образцах были рассчитаны по интенсивностям соответствующих аналитический линий и представлены в таблице 24. Содержание элементов в полученных осадках и его стандартное отклонение вычислены по следующим формулам:

Определение массовой доли калия:

$$\omega_j = \frac{n_j}{k}; \quad \sigma(\omega_j) = \sqrt{\left(\frac{\partial \omega_j}{\partial n_j} \cdot \sigma(n_j)\right)^2 + \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial k} \cdot \sigma(k)\right)^2} = \sqrt{\frac{\sigma^2(n_j)}{k^2} + \frac{n_j^2 \cdot \sigma^2(k)}{k^4}}.$$

Определение массовой доли неодима и стронция:

$$\omega_j = \frac{\sqrt{b^2 + 4an_j} - b}{2a}; \quad \sigma(\omega_j) = \sqrt{\left(\frac{\partial \omega_j}{\partial n_j} \cdot \sigma(n_j)\right)^2 + \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial a} \cdot \sigma(a)\right)^2 + \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial b} \cdot \sigma(b)\right)^2};$$

$$\frac{\partial \omega_j}{\partial n_j} = \frac{1}{\sqrt{b^2 + 4an_j}}; \quad \frac{\partial \omega_j}{\partial a} = \frac{1}{a} \cdot \left(\frac{n_j}{\sqrt{b^2 + 4an_j}} - \omega_j \right); \quad \frac{\partial \omega_j}{\partial b} = \frac{1}{2a} \cdot \left(\frac{b}{\sqrt{b^2 + 4an_j}} - 1 \right).$$

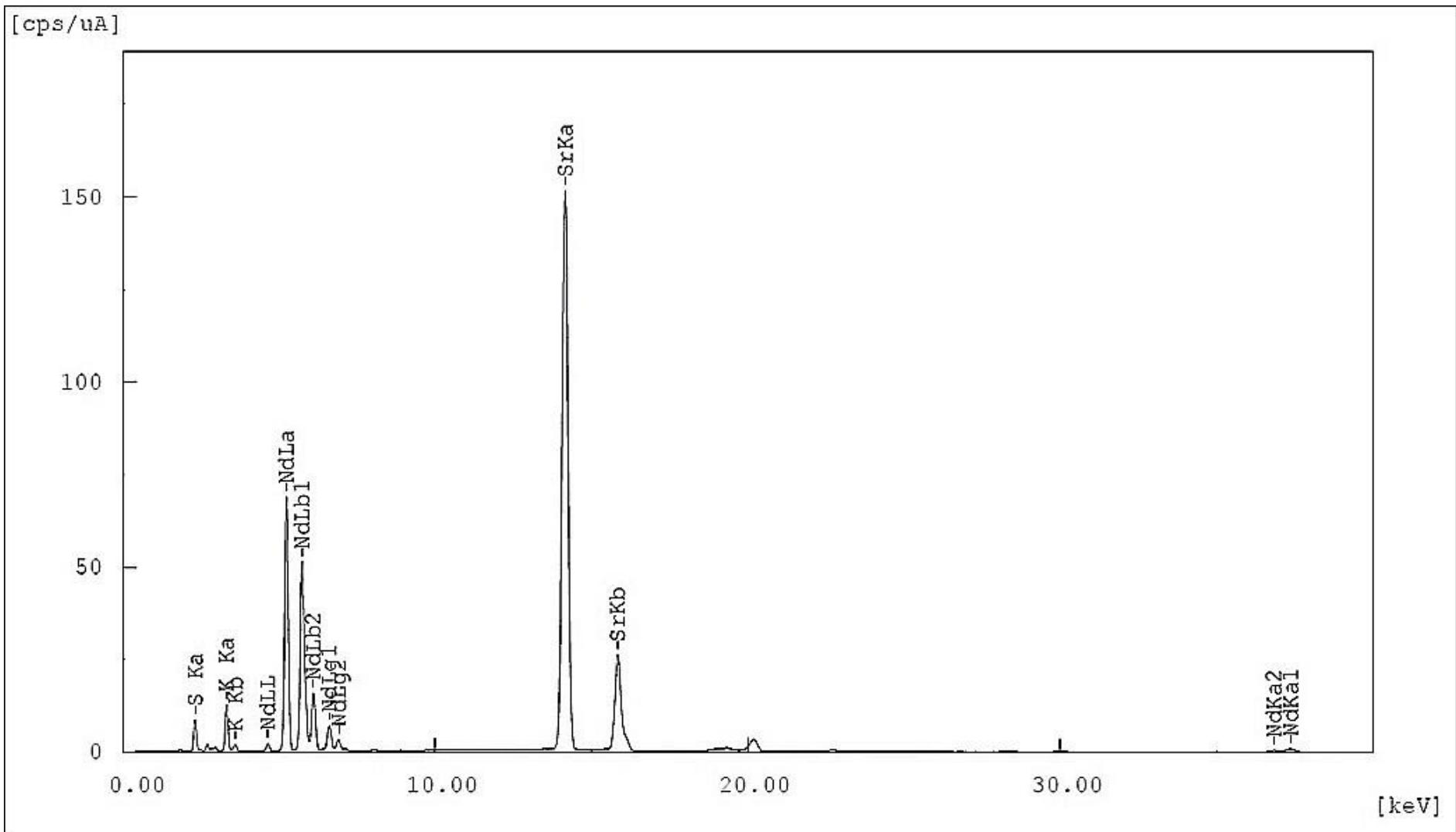


Рисунок 24 – Линии рентгеновской флуоресценции образца № 10

Таблица 24 – Результаты рентгенофлуоресцентного определения K, Nd, Sr в синтезированных твердых растворах

№ j	Сила тока на аноде I _j , мкА	Интенсивности аналитических линий, имп/с/мкА						Массовые доли элементов, мас. %					
		KK α		NdL α		SrK α		K		Nd		Sr	
		n _j	$\sigma(n_j)$	n _j	$\sigma(n_j)$	n _j	$\sigma(n_j)$	ω_j	$\sigma(\omega_j)$	ω_j	$\sigma(\omega_j)$	ω_j	$\sigma(\omega_j)$
1	7	6.92	0.10	97.08	0.37	9042.2	3.6	0.863	0.012	5.296	0.050	38.030	0.098
2	7	16.00	0.15	171.48	0.49	7787.9	3.3	1.993	0.019	9.582	0.085	33.615	0.084
3	7	23.56	0.18	231.16	0.57	6700.8	3.1	2.935	0.023	13.19	0.12	29.627	0.072
4	7	25.75	0.19	244.44	0.59	6210.4	3.0	3.208	0.024	14.01	0.12	27.772	0.067
5	7	29.64	0.21	266.96	0.62	5668.8	2.8	3.692	0.026	15.43	0.14	25.681	0.060
6	8	37.24	0.22	313.09	0.63	4829.9	2.5	4.638	0.027	18.42	0.16	22.346	0.049
7	10	44.29	0.21	345.74	0.59	3988.6	2.0	5.516	0.027	20.62	0.18	18.872	0.038
8	11	52.59	0.22	385.11	0.59	3252.0	1.7	6.551	0.028	23.35	0.21	15.711	0.027
9	15	60.52	0.20	417.19	0.53	2552.6	1.3	7.538	0.026	25.66	0.23	12.594	0.016
10	16	71.38	0.21	465.49	0.54	1656.1	1.0	8.892	0.028	29.30	0.27	8.410	0.008

Полученные результаты использовали в определении химического состава твердых растворов. Данные о содержании элементов K, Nd, Sr были пересчитаны в массовые доли простых безводных сульфатов SrSO₄, K₂SO₄, Nd₂(SO₄)₃ согласно стехиометрии. Содержание кристаллогидратной воды H₂O в осадках оценивали по остатку в предположении, что посторонние вещества отсутствуют в синтезированных образцах. Результаты вычислений представлены в таблице 25 [122].

Таблица 25 – Химический состав синтезированных осадков, мас. %

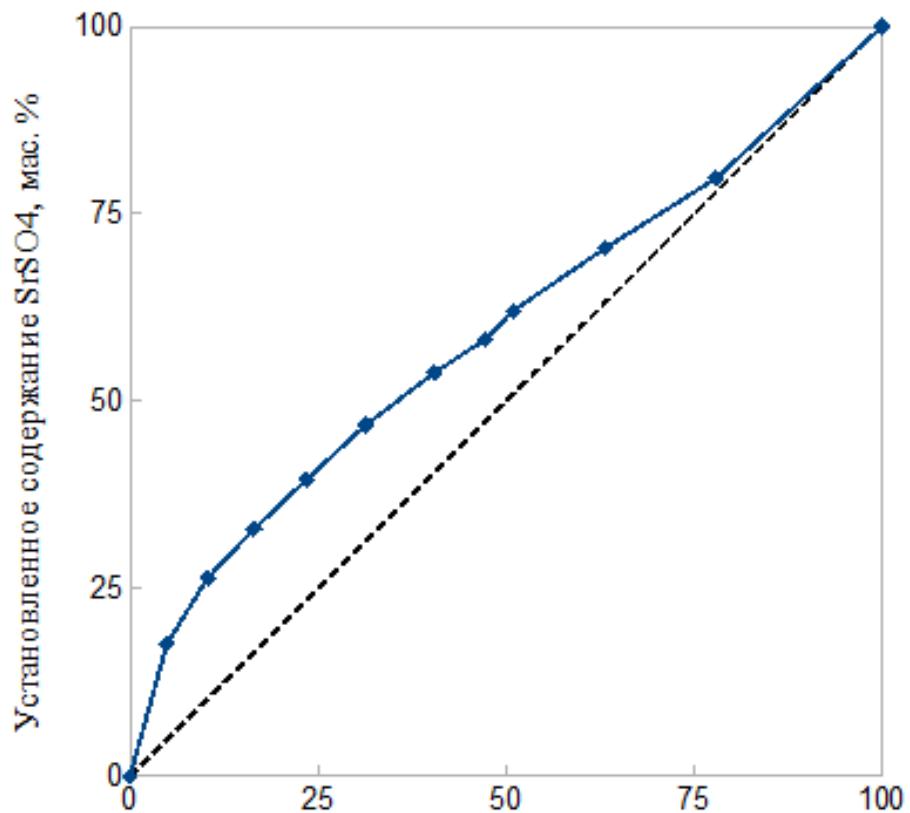
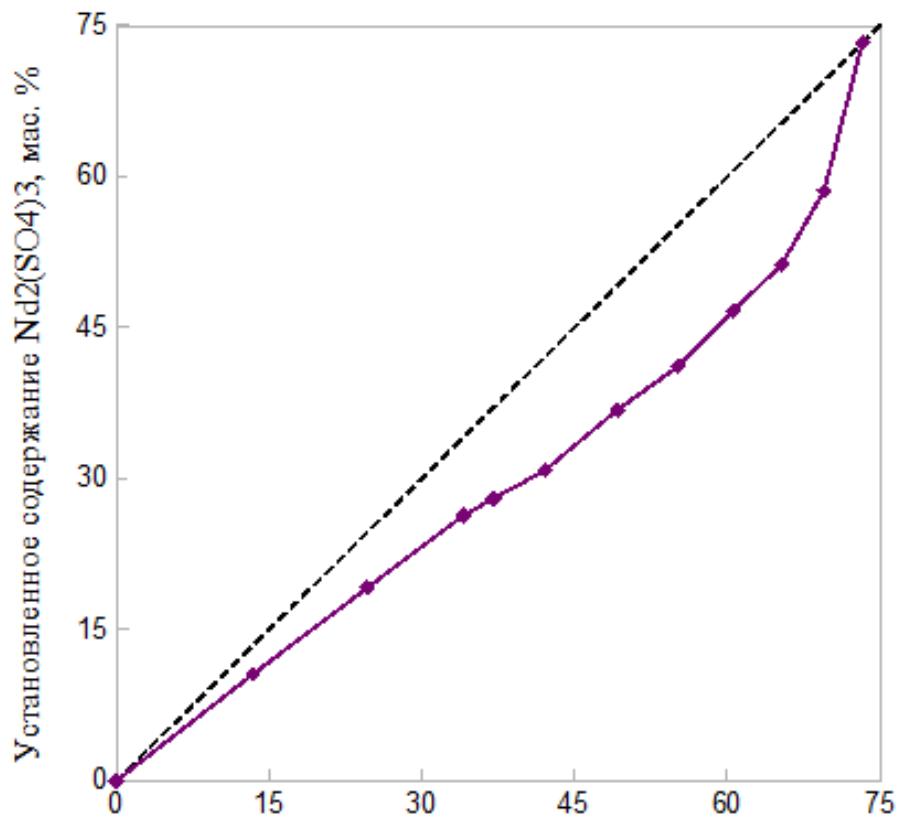
№ j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\omega(\text{SrSO}_4)$	79.723	70.468	62.107	58.220	53.836	46.845	39.562	32.935	26.400	17.630
$\omega(\text{K}_2\text{SO}_4)$	1.922	4.441	6.541	7.148	8.228	10.337	12.293	14.600	16.799	19.816
$\omega(\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3)$	10.586	19.155	26.363	28.012	30.849	36.828	41.210	46.679	51.301	58.577
$\omega(\text{H}_2\text{O})$	7.769	5.936	4.989	6.621	7.087	5.990	6.935	5.786	5.500	3.977

Несмотря на установленную однофазность синтезированных осадков замечено, что стехиометрический состав полученных образцов немного отклоняется от химической формулы твердого раствора $K_xSr_{2-x}Nd_x(SO_4)_2 \cdot H_2O$, где $0 \leq x \leq 1$, а мольное отношение K:Nd = 1:1 четко не соблюдается. Проанализировав данные в таблице 25 установлено, что исследованные образцы содержат 92.3-98.4 мас. % твердого раствора, а также включают в себя примесный компонент: образцы № 1 – 7 содержат 0.5 – 4.7 мас. % избыточного сульфата неодима $Nd_2(SO_4)_3$, а образцы № 8 – 10 содержат 0.5 – 2.1 мас. % избыточного сульфата калия K_2SO_4 .

На рисунках 25-27 было проведено сравнение ожидаемого и установленного химического состава полученных осадков. Содержание сульфата стронция в синтезированных образцах оказалось больше, по сравнению с предсказанным составом (на рисунке 25 кривая выпукла вверх относительно диагональной линии). Это обусловлено достаточно низкой растворимостью $SrSO_4$ в растворе соляной кислоты, которая образуется в результате обменной реакции.

В синтезированных осадках массовая доля простых сульфатов калия и неодима оказалась меньше, чем ожидалось (на рисунках 26-27 кривые выпуклы вниз относительно диагональной линии). Следовательно, данные соли K_2SO_4 и $Nd_2(SO_4)_3$ в составе твердого раствора обладают более высокой растворимостью в жидкой фазе, содержащей 2 моль/л HCl, по сравнению с $SrSO_4$. К сожалению, в научной литературе отсутствуют данные о растворимости двойного сульфата калия-неодима, а также простого сульфата калия и сульфата неодима в растворах соляной кислоты различной концентрации [122].

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности использования рентгенофлуоресцентного анализа для точного определения состава образцов в системе $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$.

Рисунок 25 – Ожидаемое содержание SrSO_4 Рисунок 26 – Ожидаемое содержание $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$

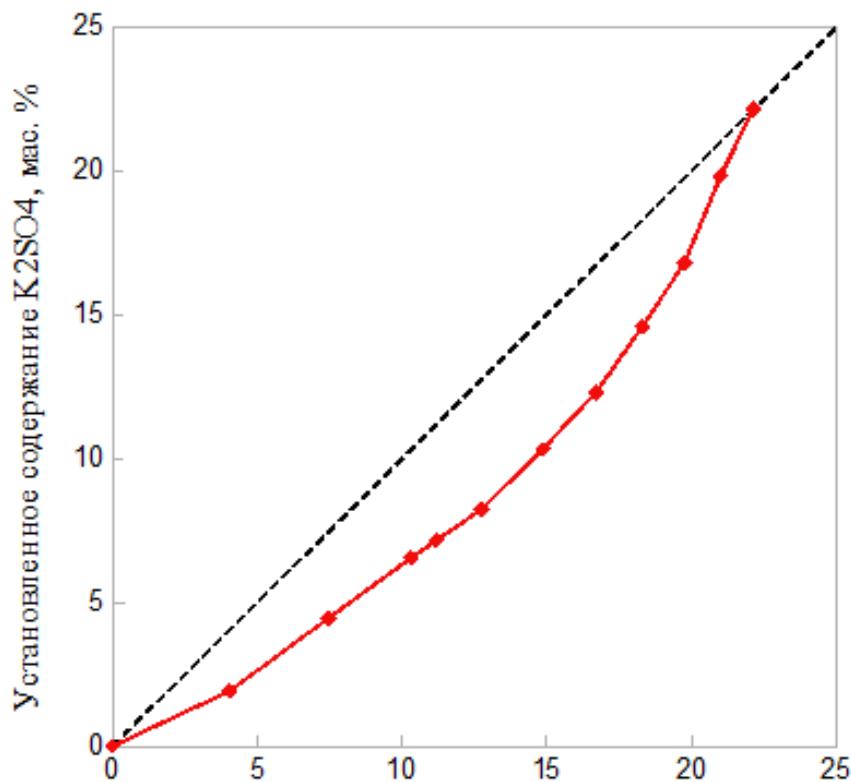


Рисунок 27 – Ожидаемое содержание K_2SO_4

2.4. Исследование системы $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ и процессов дегидратации с образованием безводных сульфатов

В таблице 26 приведен химический состав исходных теоретических и реально образовавшихся осадков твердых растворов в пересчете на мольное содержание $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$.

Как видно из таблицы 26, реальный реальных осадков отличается от теоретического состава более высоким содержанием $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ и соответствующим уменьшением содержания $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$ вследствие более высокой растворимости $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$ в водных растворах, содержащих HCl . Химический состав образцов твердых растворов системы $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ описывается формулой $K_xSr_{2-x}Nd_x(SO_4)_2 \cdot H_2O$. В концентрационной области с высоким содержанием 100-80 мол.% $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$ образцы твердых растворов кристаллизуются в структурном типе моноклинной модификации $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$. В концентрационной области с низким и не достаточным

содержанием 10-0 мол. % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ твердый раствор кристаллизуется в структурном типе ромбической модификации SrSO_4 . В узкой концентрационной области от 10 до 20 моль.% $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ твердый раствор кристаллизуется в виде двух фаз: на основе тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и на основе ромбической модификации SrSO_4 [123].

Таблица 26 – Химический состав образцов осадков твердых растворов системы
 $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} – \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Теоретический состав мол. %		Реальный состав мол. %	
$\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
90	10	90.5	9.5
80	20	85.1	14.9
70	30	79.2	21.8
60	40	72.5	27.5
50	50	66.4	33.6
40	60	58.1	41.9
30	70	51.8	48.2
20	80	43.9	56.1
10	90	31.7	68.3

Образцы твердых растворов подвергались термогравиметрическому анализу и рентгенофазовому анализу после соответствующей выдержки образцов при различных температурах в интервале температур 20 – 1000°C.

Термограммы образцов существующих твердых растворов во всем концентрационном интервале системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} – \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ имеют сходный характер.

Обезвоживание образцов твердых растворов протекает в один этап и завершается при температуре 300 – 350°C, как это видно из рисунков 28 и 29. Полное удаление кристаллогидратной воды из образцов твердых растворов

завершается при температуре 400°C с образованием двух индивидуальных фаз: соединения моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ (структурный тип №5 с параметрами элементарной ячейки, приведенными в табл. 23) и хорошо известной ромбической безводной модификации SrSO_4 с параметрами: $a = 8.377 \text{ \AA}$, $b = 5.350 \text{ \AA}$, $c = 6.873 \text{ \AA}$ [123].

Таблица 27 – Параметры элементарных ячеек некоторых соединений

№	Соединение	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	β°	Пр.гр.
1	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10.0500(5)	8.5250(4)	10.3597(5)	118.486(2)	$\text{P}2_1/\text{c}$
2	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ моноклинный	10.8453(18)	15.395(3)	10.0310(16)	112.356(9)	$\text{P}2_1/\text{c}$
3	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ тригональный	7.139(2) 7.1805(11)		6.638(2) 6.5936(8)		$\text{P}3_{121}$ $\text{P}3_{121}$
4	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SrSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ обезвоженный моноклинный		6.9023(16)	7.154(2)	6.5936(8) 102.68(1)	$\text{P}2_1/\text{c}$
5	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ моноклинный	8.551(1)	7.159(1)	10.721(1)	92.42(1)	$\text{P}2_1/\text{c}$
6	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ триклиновый	6.9190(20)	5.307(1)	9.0530(20)	$\alpha = 92.029$ $\beta = 96.870$ $\gamma = 90.800$	$\text{P}1$

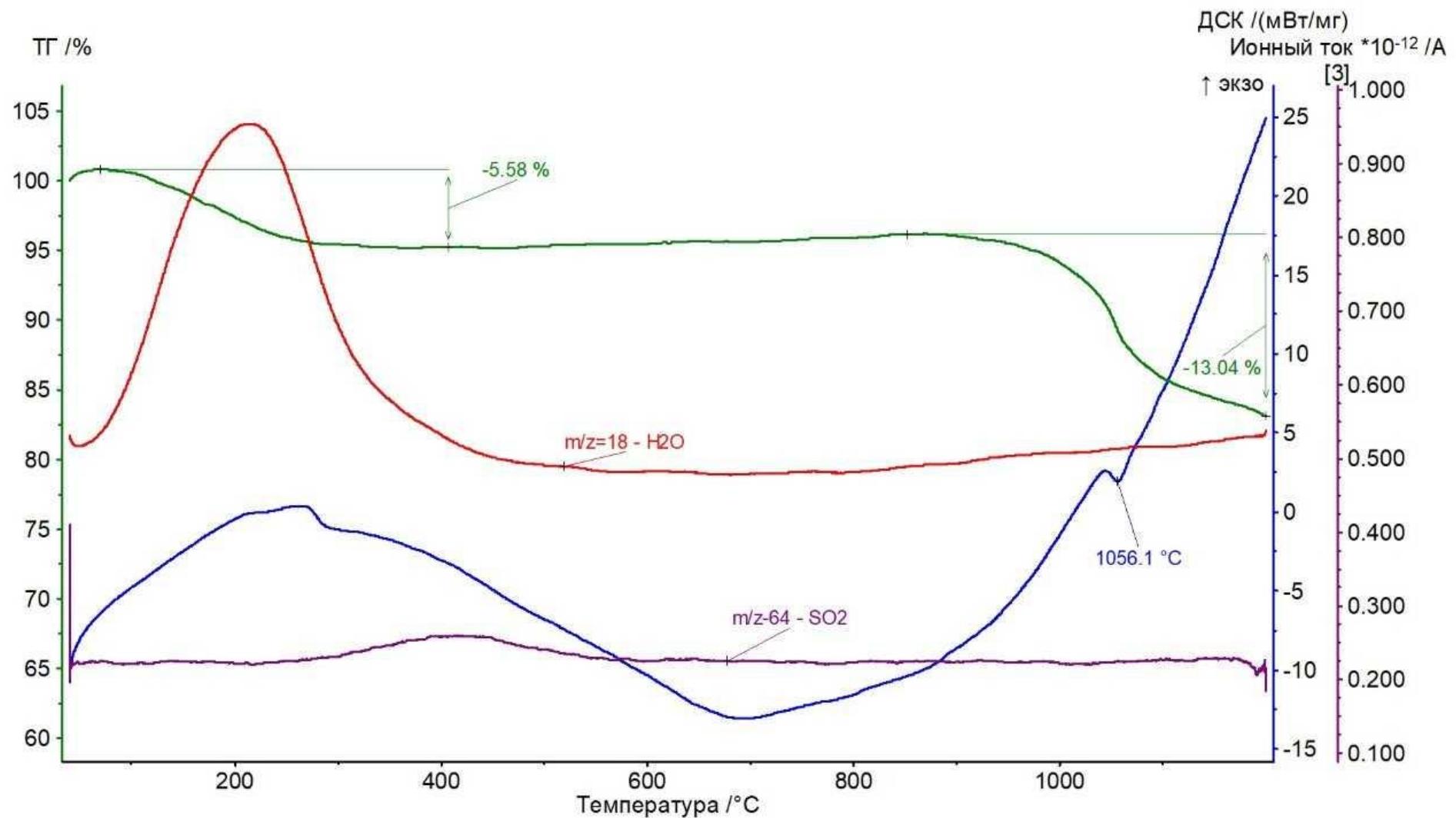


Рисунок 28 – Термограмма 30 % KNd(SO₄)₂·H₂O + 70 % SrSO₄·0.5H₂O

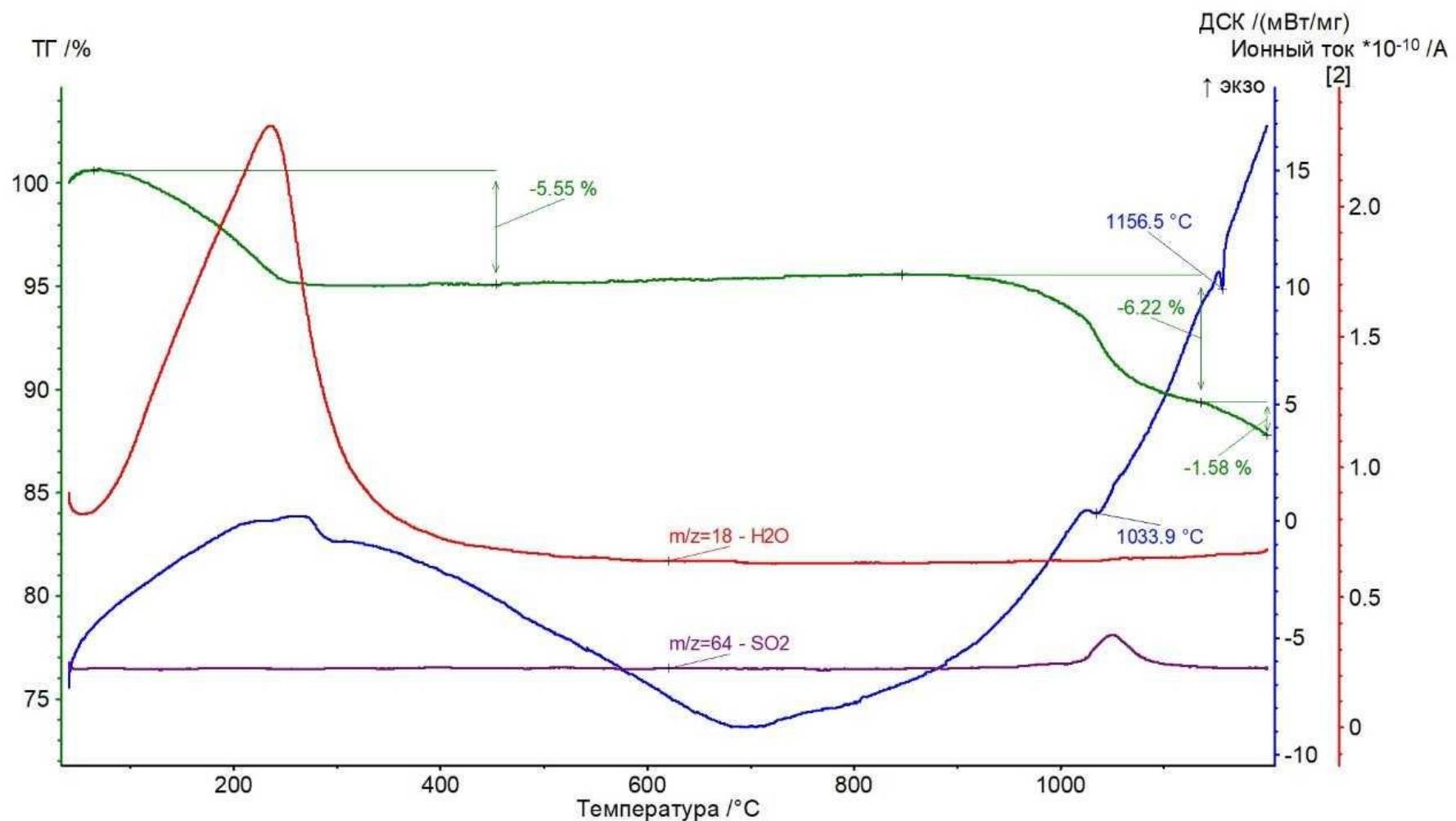


Рисунок 29 – Термограмма 70 % KNd(SO₄)₂·H₂O + 30 % SrSO₄·0.5H₂O

В температурном интервале 200 – 250°C образцы твердых растворов достаточно сильно обезвоживаются с трансформацией структуры на основе тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (структурный тип №3) в структурный тип №4 моноклинной обезвоженной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (таблица 27).

Рентгенофазовый анализ отожжённых исходных образцов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, так и механических смесей безводных моноклинной или триклинной модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ с ромбической модификацией сульфата стронция не обнаружил заметного взаимодействия во всем температурном интервале от 400 до 900°C. В результате выполненных исследований установлено, что как моноклинная так и триклинная модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ не вступают во взаимодействие с ромбической модификацией SrSO_4 . Из этого можно сделать важный вывод, что в результате термической обработки образцов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ выше 400-500°C происходит полное разложение твердых растворов с разделением на безводные модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ и SrSO_4 , которые имеют существенное различие в растворимости [123].

В работах [82, 85], посвященных исследованию безводной системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$, установлено существование твердых растворов на основе ромбической модификации SrSO_4 . Эти безводные твердые растворы существуют до температуры 970°C разложения $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$. В отличие от аналогичных систем с лантаном, в исследуемой системе с неодимом возможна абсорбция ионов неодима и калия только в кристаллогидратной системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ за счет высокой абсорбционной активности $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

В безводной бинарной системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$ в процессе термической обработки твердые растворы распадаются в результате полной дегидратации выше температуры 400–500°C.

В результате выполненного исследования установлено существование двух кристаллогидратных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, кристаллизующихся в моноклинной сингонии и одной кристаллогидратной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, кристаллизующейся в тригональной (псевдогексагональной сингонии). При

взаимодействии этих модификаций с тригональной модификацией $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ стабилизируется только тригональная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с образованием широкой области гомогенности твердого раствора в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [123].

Полностью обезвоженная моноклинная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ образуется в процессе нагревания до температуры 400°C и переходит при дальнейшем нагревании при температуре 635°C в триклинную модификацию $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$. Установлено, что полностью обезвоженные моноклинная и триклинная модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ не образуют твердые растворы с ромбической модификацией SrSO_4 .

Полученные результаты могут быть полезны при разработке процессов абсорбции и десорбции ионов Nd^{3+} кристаллическими матрицами $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и SrSO_4 .

2.5. Синтез и исследование модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

В результате выполненных исследований нами установлено существование 6 типов кристаллических структур двойного сульфата калия и неодима состава 1:1. Параметры элементарных ячеек этих соединений представлены в таблице 27.

При комнатной температуре существуют 3 типа модификаций моногидрата двойного сульфата калия и неодима $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Два первых типа соединений №1 и №2 кристаллизуются в моноклинной сингонии с параметрами элементарных ячеек, приведенных в таблице 27 (пространственная группа $P2_1/c$). В зависимости от природы исходных реагентов и их концентрации могут быть получены соединения №1 или №2 или их смесь. Обе модификации имеют практически одинаковые рентгенограммы и отличаются незначительными изменениями в интенсивности и углах профилей дифракционных линий.

Авторами работы [99] при комнатной температуре по обменной реакции растворов сульфата неодима $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ и KCNS получена моноклинная модификация №1 с параметрами элементарной ячейки: $a = 10.0500(5)$ Å, $b = 8.5250(4)$, $c = 10.3597(5)$, $\beta^o = 118.486(2)$ и определена ее кристаллическая структура

на примере исследования монокристалла. Чаще всего одновременно кристаллизуются механические смеси двух моноклинных модификаций №1 и №2 $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Нами впервые синтезирована моноклинная модификация №2 $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в процессе упаривания разбавленных растворов сульфатов неодима $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ и K_2SO_4 до образования кристаллов и определены параметры элементарной ячейки: $a = 10.8453(18)\text{\AA}$, $b = 15.395(3)\text{\AA}$, $c = 10.0310(16)\text{\AA}$, $\beta = 112.356(9)$ (таблица 27). Полученные параметры элементарной моноклинной модификации №2 $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ хорошо согласуются с параметрами элементарной ячейки изоструктурной моноклинной модификации $\text{KPr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $a = 10.866 \text{ \AA}$, $b = 15.361 \text{ \AA}$, $c = 10.031 \text{ \AA}$, $\beta^\circ = 112.360$ [123].

В таблице 28 приведены результаты индицирования линий дифрактограммы полученной нами моноклинной модификации №2 $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с аналогичными индексами hkl моноклинной модификации $\text{KPr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Критерий Смита-Снайдера $F_{30} > 15$ (фактор корректности индицирования) составил 17.9, что свидетельствует о корректности индицирования линий дифрактограммы.

Таблица 28 – Индицирование линий рентгенограммы моноклинной модификации №2 $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

2θ [obs]	H K L	2θ [Calc]	Obs-calc	I/I(%)	d,A [obs]	d,A [calc]
11.487	0 2 0	11.516	-0.0297	5.7	7.6975	7.6777
14.501	1 2 0	14.514	-0.0169	61.7	6.1036	6.0966
14.958	0 2 1	14.966	-0.0087	88.1	5.9182	5.9148
17.678	2 0 0	17.671	0.0067	21.8	5.0131	5.0150
18.614	2 1 0	18.598	0.0166	3.5	4.7630	4.7672
19.158	0 0 2	19.119	0.0391	11.3	4.6290	4.6384
19.465	1 3 0	19.454	0.0105	14.7	4.5567	4.5591
20.223	-2 2 1	20.232	-0.0092	16.0	4.3876	4.3856
20.532	-2 0 2	20.533	-0.0009	20.0	4.3222	4.3220
23.148	0 4 0	23.151	-0.0030	15.5	3.8393	3.8388
23.891	2 1 1	23.583	0.0378	5.7	3.7216	3.7274
24.812	1 4 0	24.814	-0.0022	43.4	3.5855	3.5852

Продолжение таблицы 28

2θ [obs]	H K L	2θ [Calc]	Obs-calc	I/I(%)	d,A [obs]	d,A [calc]
25.354	-1 4 1	25.366	-0.0117	3.4	3.5100	3.5084
25.865	0 3 2	25.902	-0.0372	22.3	3.4419	3.4371
26.963	-2 3 2	26.979	-1.0160	46.0	3.3042	3.3022
27.861	1 4 1	27.849	0.0121	100.0	3.1997	3.2010
28.739	-3 2 2	28.746	-0.0067	84.0	3.1039	3.1032
29.041	2 3 1	29.035	0.0055	80.6	3.0723	3.0729
29.913	-2 2 3	29.911	0.0021	66.2	2.9846	2.9848
30.230	0 4 2	30.196	0.0349	9.1	2.9540	2.9574
30.446	1 5 0	30.415	0.0310	34.3	2.9336	2.9365
30.885	-1 5 1	30.875	0.0107	32.2	2.8929	2.8939
32.043	-1 3 3	32.015	0.0280	2.5	2.7910	2.7934
32.975	2 4 1	32.956	0.0192	12.5	2.7142	2.7157
33.525	-4 0 2	33.516	0.0090	21.8	2.6709	2.6716
33.996	-4 1 2	34.035	-0.0393	4.3	2.6350	2.6320
35.319	-3 4 2	35.277	0.0415	12.4	2.5393	2.5421
35.649	-1 4 3	35.641	0.0079	22.1	2.5165	2.5170
35.935	-2 0 4	35.922	0.0129	11.8	2.4971	2.4979
36.188	1 6 0	36.195	-0.0065	24.5	2.4802	4.4798
36.762	-1 1 4	36.740	0.0217	5.6	2.4428	2.4442
37.040	-4 1 3	37.007	0.0330	3.8	2.4251	2.4272
38.165	-1 2 4	38.163	0.0020	3.2	2.3562	2.3563
38.359	-3 1 4	38.315	0.0441	10.6	2.3447	2.3473
38.666	3 0 2	38.368	-0.0326	2.1	2.3268	2.3249
39.005	-2 6 1	38.991	0.0135	10.6	2.3074	2.3081
39.522	2 6 0	39.500	0.0226	20.6	2.2783	2.2796
39.671	-3 2 4	39.690	-0.0191	11.8	2.2701	2.2691
39.898	-1 5 3	39.880	0.0177	2.3	2.2577	2.2587
40.562	0 2 4	40.603	-0.0409	19.4	2.2223	2.2201
40.941	-4 4 1	40.909	0.0323	14.4	2.2026	2.2042
41.089	4 1 1	41.095	-0.0063	22.9	2.1950	2.1947
41.776	-4 0 4	41.765	0.0112	12.6	2.1605	2.1610
42.166	1 7 0	42.133	0.0326	12.5	2.1414	2.1430
42.479	-1 7 1	42.481	-0.0020	20.5	2.1263	2.1262
42.929	1 6 2	42.908	0.0210	5.1	2.1051	2.1061
43.164	-2 4 4	43.174	-0.0094	4.4	2.0941	2.0937
43.678	1 4 4	43.637	0.0403	7.6	2.0707	2.0725
44.295	-3 6 2	44.299	-0.0036	34.1	2.0433	2.0431
44.565	3 6 0	44.550	0.0152	10.0	2.0315	2.0322
45.722	0 7 2	45.715	0.0069	6.5	1.9828	1.9830
45.963	0 6 3	45.996	-0.0330	9.0	1.9729	1.9716
46.591	-1 1 5	46.661	-0.0200	5.0	1.9478	1.9470
46.857	-2 5 4	46.844	0.0134	9.6	1.9373	1.7379

При незначительном нагревании до температуры 80-90 °С моноклинные модификации №1 и №2 переходят в тригональную (псевдогексагональную) модификацию №3 $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, пр. гр. Р3₁21 без видимых термических эффектов на полученных термограммах. Параметры элементарной ячейки (модификации №3) тригональной ячейки $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ равные: $a = 7.139(2)\text{\AA}$, $c = 6.638(2)\text{\AA}$. Данная модификация изоструктурна тригональной модификацией $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (табл.23), имеющей параметры элементарной ячейки: $a = 7.1805(11)\text{\AA}$, $c = 6.5936(8)\text{\AA}$.

Установлено, что при образовании твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ реализуется совместная кристаллизация и взаимодействие только тригональных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Моноклинные модификации №1 и №2 $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в образовании твердых растворов с $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ не принимают участия и переходят в тригональную модификацию №3 $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с образованием широкой области гомогенности твердых растворов при комнатной температуре в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что даже незначительное количество 0.5 моль % $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ стабилизирует тригональную модификацию №3 $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Взаимная стабилизация тригональных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ обеспечивается за счет гетеровалентного замещения ионов K^+ (1.33 Å) и Nd^{3+} (0.995 Å) на два иона Sr^{2+} (1.20 Å) вследствие структурной близости $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Эта особенность является объяснением высокой способности модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ к изоморфному захвату ионов Nd^{3+} в присутствии ионов K^+ [123].

Процесс дегидратации тригональной модификации №3 $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ протекает в температурном интервале 180 – 400°C в два этапа. На рисунке 30 представлена термограмма чистого образца $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

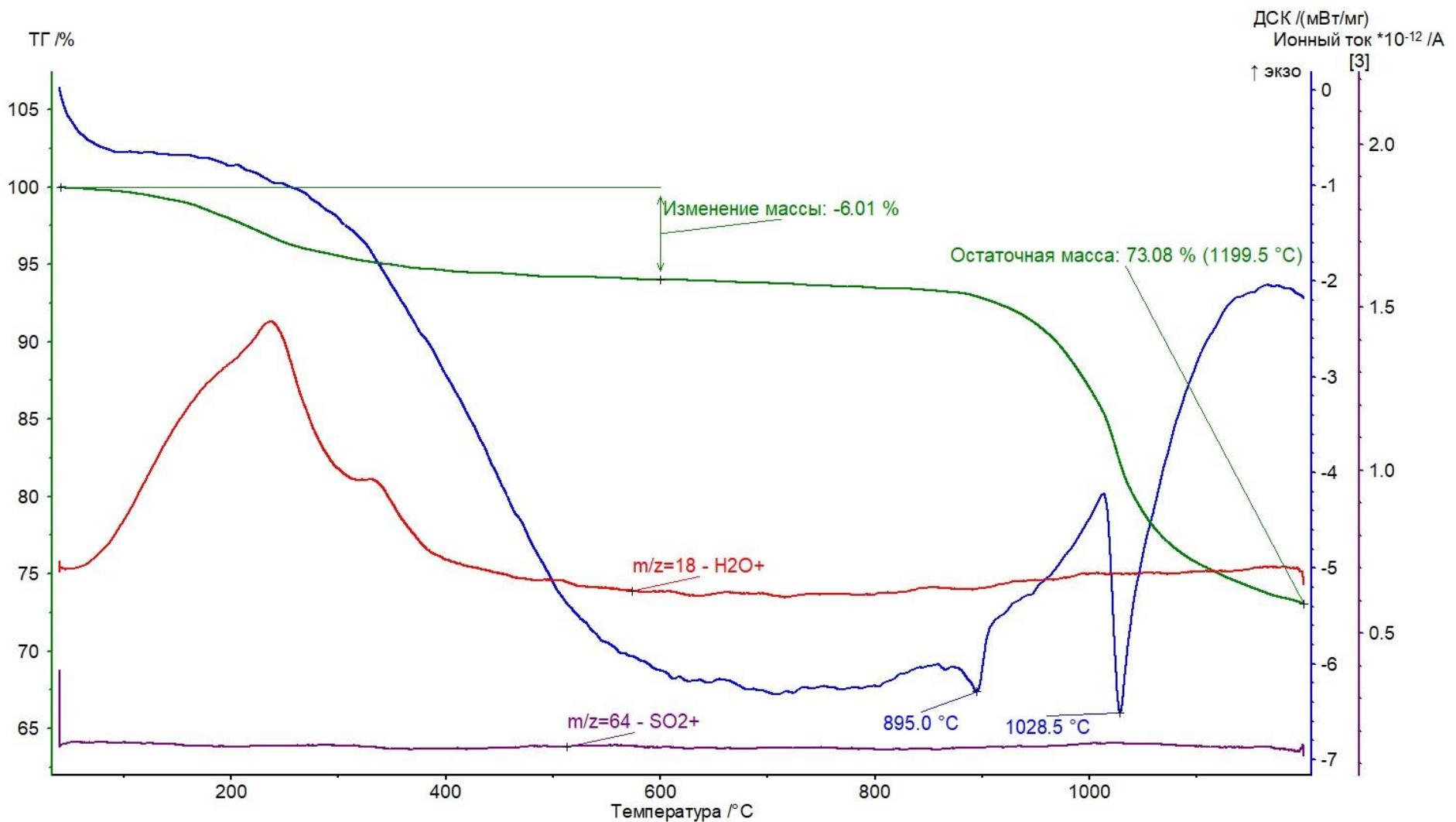


Рисунок 30 – Термограмма 100 % KNd(SO₄)₂·H₂O

Согласно расчетам на первом этапе при температуре 240 – 250°C удаляется 0.8 моль.% H₂O с образованием соединения примерного состава KNd(SO₄)₂·0.2H₂O (структурный тип №4, имеющий очень близкую по виду рентгенограмму обезвоженной моноклинной модификации SrSO₄·xH₂O (0 <x≤0.1) с параметрами элементарной ячейки, представленной в таблице 27.

Определение точного содержания кристаллогидратной воды в структурном типе №4 требует более тщательного анализа с использованием термогравиметрии. Параметры элементарной ячейки KNd(SO₄)₂·0.2H₂O не удалось определить из-за сильной размытости профилей дифракционных линий рентгенограммы. Полное обезвоживание KNd(SO₄)₂·H₂O завершается при температуре 400°C с образованием обезвоженной моноклинной модификации структурного типа №5 KNd(SO₄)₂ с параметрами элементарной ячейки, представленными в таблице 27 [123].

Фазовый переход моноклинной безводной модификации KNd(SO₄)₂ (структурный тип 5, таблица 27) в триклиновую безводную модификацию KNd(SO₄)₂ (структурный тип 6, таблица 27) протекает без потери массы, не сопровождается заметным термическим эффектом и практически остается незаметным на термограмме (рисунок 32). С целью определения температуры фазового перехода моноклинной безводной модификации KNd(SO₄)₂ в триклиновую безводную модификацию KNd(SO₄)₂ нами синтезирована моноклинная модификация в результате длительного отжига (100 ч.) исходного образца KNd(SO₄)₂·H₂O при температуре 400 °C.

Термограмма полученного образца моноклинной модификации KNd(SO₄)₂ представлена на рисунке 31. Фазовый эндотермический эффект перехода безводной моноклинной модификации в триклиновую безводную модификацию сопровождается небольшим эндотермическим эффектом при температуре 635.6°C при сохранении общей массы образца [123].

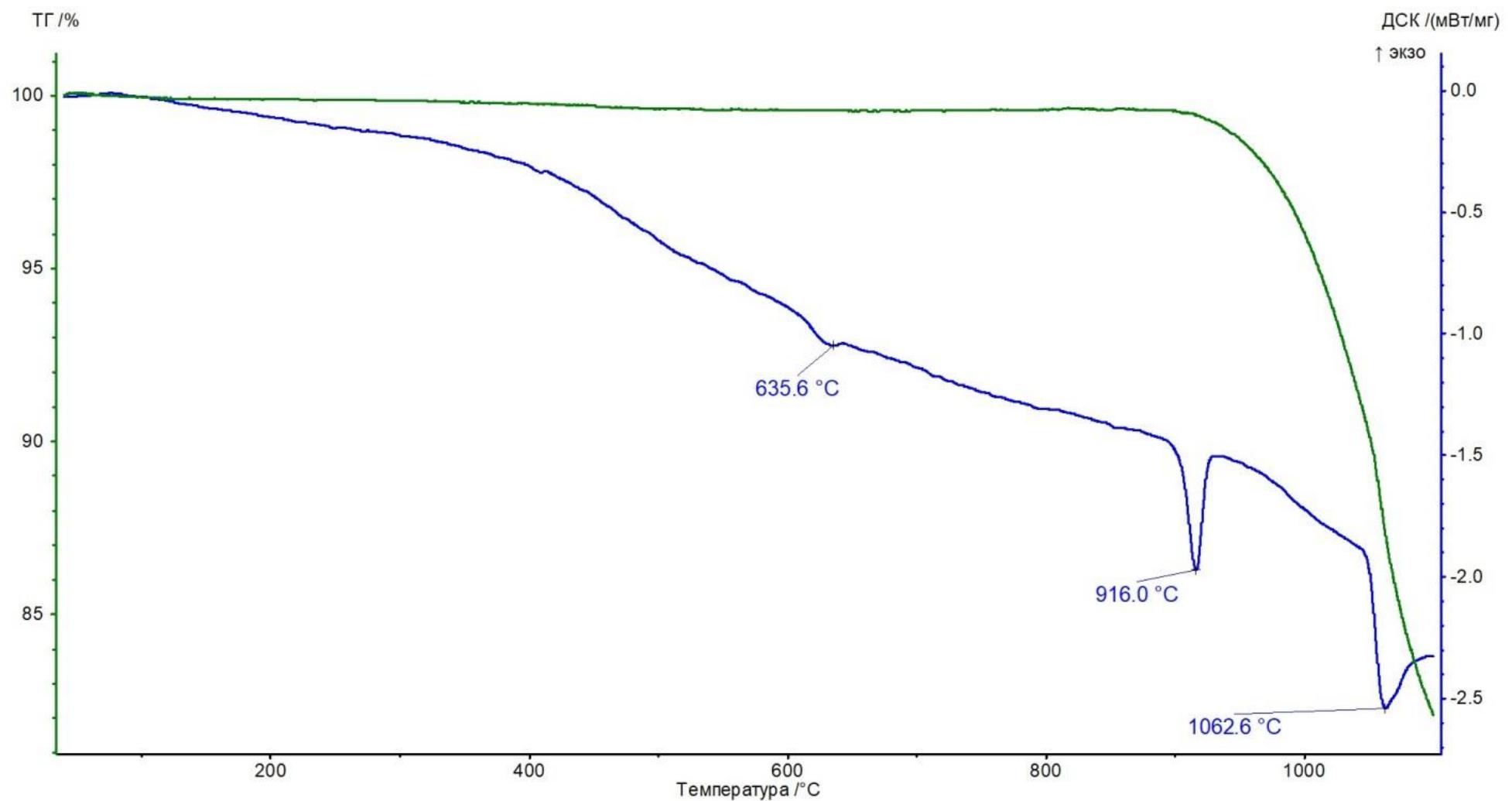
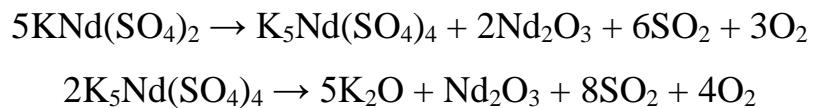


Рисунок 31 – Термограмма безводной моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$

Моноклинная безводная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ существует в интервале температур от 400 до 635°C. Триклиновая безводная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ образуется при температуре 635°C и разлагается с выделением газообразных продуктов при температуре выше 900°C. При этом наблюдается образование промежуточного соединения $\text{K}_5\text{Nd}(\text{SO}_4)_4$ с последующим разложением до оксидов калия и неодима выше температуры 1000°C. Данные фазовые превращения можно представить в виде следующих химических реакций:

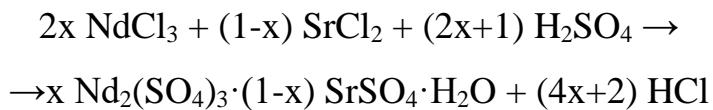


2.6. Исследование кристаллизации соединений в системе $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)\cdot 8\text{H}_2\text{O}-\text{SrSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в отсутствии ионов калия

Полугидрат сульфата стронция $\text{SrSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – является изоструктурным соединением полугидрату сульфата кальция $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, но в отличие от последнего, может существовать на воздухе не более 2 ч. Моноклинная обезвоженная модификация SrSO_4 может существовать длительное время в отсутствии влаги. Процесс кристаллизации ромбической безводной модификации SrSO_4 с параметрами элементарной ячейки: $a = 6.362 \text{ \AA}$, $b = 5.352 \text{ \AA}$, $c = 6.872 \text{ \AA}$, (пр.гр. Pnma) протекает из водных растворов достаточно медленно через стадию гелеобразной массы с высокоразвитой внутренней поверхностью. Кристаллизация проходит через промежуточную стадию образования $\text{SrSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, которая распадается в течение 2 часов с образованием обезвоженной и устойчивой ромбической модификации SrSO_4 . Процесс кристаллизации неустойчивых модификаций $\text{SrSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и его обезвоженной формы достаточно сложен и скоротечен, что является основной причиной, препятствующей исследованию абсорбционной активности их кристаллических матриц к захвату редкоземельных

элементов. Кристаллизация $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ недостаточно изучена и представляет собой сложный процесс [124].

С целью исследования кристаллизации соединений в системе $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в отсутствии ионов калия в качестве исходных реагентов использовали 2М растворы NdCl_3 и SrCl_2 , которые готовились из реагентов марок «ХЧ» $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Данные растворы смешивали в мольных отношениях с шагом 10 мол.%, но без добавления в них растворов KCl . В полученные растворы добавляли расчетные количества 2М раствора H_2SO_4 . После тщательного перемешивания в течение 30 минут, из растворов выпадали сульфатные осадки, которые отбирались в небольшом количестве для проведения анализа.



Отобранные образцы промывали небольшим количеством этилового спирта для удаления следов HCl и влаги. Полученные осадки помещали в эксикатор, содержащий P_2O_5 в качестве осушителя и через 30-60 мин. подвергали рентгенофазовому и рентгеноспектральному анализу. Оставшееся количество сульфатных взвесей и жидких фаз соответствующих составов оставляли на 2-3 недели, после чего их также подвергали рентгенофазовому и рентгеноспектральному анализу для контроля изменения фазового состава осадков.

Фазовый состав контролировали методом индицирования дифракционных линий соответствующих соединений в исследуемой псевдобинарной сульфатной системе $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$, где $0 < x < 0.5$.

В таблице 29 представлен исходный состав хлоридных растворов и полученных сульфатных осадков, отобранных через 30 мин после перемешивания и сушки в эксикаторе, содержащем P_4O_{10} в качестве осушителя [123].

Таблица 29 – Исходный состав хлоридных растворов и полученных сульфатных осадков

№ образца	Исходный состав хлоридных растворов, мол. %		Фазовый состав сульфатных осадков, мол. %
	NdCl ₃	SrCl ₂	
1	100	0	100% Nd ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O
2	90	10	95% тв. р-р SrSO ₄ ·0.5H ₂ O
3	80	20	95% тв.р-р SrSO ₄ ·0.5H ₂ O
4	70	30	85% тв. р-р SrSO ₄ ·0.5H ₂ O + 10% тв. р-р SrSO ₄ мон
5	60	40	60% тв. р-р SrSO ₄ мон +30% тв. р-р SrSO ₄ ·0.5H ₂ O
6	50	50	80% тв. р-р SrSO ₄ мон +15% тв. р-р SrSO ₄ ·0.5H ₂ O
7	40	60	95% тв. р-р SrSO ₄ мон
8	30	70	95% тв. р-р SrSO ₄ мон
9	20	80	95% тв. р-р SrSO ₄ мон
10	10	90	100% тв. р-р SrSO ₄ мон
11	0	100	100% SrSO ₄ ромб

Как видно из таблицы 29 фазовый состав образца 1 представлен чистой фазой Nd₂(SO₄)₃·8H₂O, а образец 11 - чистой фазой нерастворимой ромбической модификации SrSO₄. В образцах 2, 3 присутствует основная фаза твердого раствора сульфатов неодима и стронция на основе тригональной структуры SrSO₄·0.5H₂O, в образцах 7-10 – основная фаза твердого раствора сульфатов неодима и стронция на основе моноклинной модификации SrSO₄. В образцах 4-6 одновременно присутствуют две фазы: первая представлена твердым раствором сульфатов неодима и стронция на основе структуры тригональной модификации SrSO₄·0.5H₂O. Следует отметить, что в образцах 2-10 присутствует до 5 мол. % Nd₂(SO₄)₃·8H₂O, объясняется неустойчивостью твердых растворов на основе тригональной или моноклинной модификации SrSO₄ [124].

Кристаллизация образца 11 в отсутствии ионов неодима приводит к образованию устойчивой хорошо известной безводной ромбической модификации SrSO_4 . Получение кристаллогидратной тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ из водных растворов требует участия щелочного металла и стабилизации ее структуры за счет гетеровалентного замещения двух ионов стронция на ионы калия и лантаноида. В условиях проведения эксперимента не удалось получить для образца 11 обезвоженную моноклинную модификацию $\text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$, не содержащую ионы Nd (т.е. без предварительного синтеза тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$).

Установлено, что образцы двух типов твердых растворов на основе тригональной структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и моноклинной обезвоженной модификации SrSO_4 , содержащие ионы Nd, отобранные после 15 - 30 мин. кристаллизации в жидкой фазе и высушенные в эксикаторе сохраняют свою устойчивость в отсутствии влаги. Как уже отмечалось, оставленные в жидкой водной фазе образцы твердых растворов $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и моноклинной обезвоженной структуры SrSO_4 , содержащие ионы Nd, подвергаются полному разложению через несколько дней с образованием устойчивых соединений $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и ромбической модификации SrSO_4 .

В таблице 30 приведены параметры элементарных ячеек соединений $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и ромбической модификации SrSO_4 . Определенные параметры элементарных ячеек твердых растворов промежуточных фаз на основе тригональной структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и моноклинной обезвоженной модификации SrSO_4 в исследуемой системе $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4$ очень близки параметрам элементарных ячеек $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и SrSO_4 [124].

Таблица 30 – Параметры элементарных ячеек соединений, образующихся в системе $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4$

$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Твердый раствор на основе тригон. $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	Твердый раствор на основе SrSO_4 монокл.	SrSO_4 ромб.
$a = 13.64 \text{ \AA}$	$a = 7.1805(11) \text{ \AA}$	$a = 6.9023(16) \text{ \AA}$	$a = 8.362(1) \text{ \AA}$
$b = 6.825 \text{ \AA}$	$c = 6.5936(8) \text{ \AA}$	$b = 7.1544(16) \text{ \AA}$	$b = 5.352(1) \text{ \AA}$
$c = 13.38 \text{ \AA}$	$V = 294.42 \text{ \AA}^3$	$c = 6.6142(13) \text{ \AA}$	$c = 6.872 (1) \text{ \AA}$
$\beta = 102.70^\circ$		$\beta = 102.75^\circ$	$V = 307.6(1) \text{ \AA}^3$
$V = 1669.91 \text{ \AA}^3$		$V = 318.56 \text{ \AA}^3$	

Из таблицы 30 следует, что наибольшей структурной близостью характеризуются тригональная модификация $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и ее обезвоженная моноклинная модификация SrSO_4 . Об этом свидетельствует близость параметров « a » = $7.1805(11)$ Å и « c » = $6.5936(8)$ Å тригональной элементарной ячейки $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и параметров « b » = $7.1544(16)$ Å и « c » = $6.6142(13)$ Å моноклинной элементарной ячейки SrSO_4 . При этом угол тригональной ячейки 120° претерпевает моноклинное искажение и уменьшается до величины 102.75° .

Структурная близость моноклинной модификации SrSO_4 и тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ предполагает и высокую абсорбционную способность моноклинной модификации к абсорбции ионов Nd в присутствии ионов калия. В данной работе, впервые установлена высокая абсорбционная способность $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и ее обезвоженной моноклинной модификации SrSO_4 и без участия ионов K^+ в результате гетеровалентного замещения 3-х ионов Sr^{2+} на 2 иона Nd^{3+} с образованием вакансий в катионной подрешетке твердого раствора. Наличие большого количества вакансий в водных растворах без стабилизирующего влияния ионов калия приводит к неустойчивости твердых растворов и последующему их распаду с образованием термодинамически более устойчивых фаз безводной ромбической модификации SrSO_4 и кристаллогидрата $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [124].

Не менее интересной особенностью является и структурная близость соединений $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и обезвоженной моноклинной модификации SrSO_4 . Об этом свидетельствует практически одинаковый угол $\beta = 102.70^\circ$ для $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\beta = 102.75^\circ$ для моноклинной модификации SrSO_4 . Если уменьшить параметр «*a*» элементарной ячейки $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в 2 раза ($13.64 : 2 = 6.820 \text{ \AA}$), то получаем параметр «*b*» = 6.825 \AA . Близость этих параметров предполагает моноклинное искажение предполагаемой исходной тригональной модели $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, так как это происходит при обезвоживании тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и получении моноклинной модификации SrSO_4 .

Гетеровалентное замещение ионов Sr^{2+} на ионы Nd^{3+} в катионной подрешетке твердых растворов сульфатов стронция и неодима носит сложный характер и сопровождается образованием большого количества вакансий. Образующиеся осадки твердых растворов могут быть получены на ранней стадии кристаллизации, не превышающей 15-30 мин. после фильтрации и удаления влаги. Если процесс совместной кристаллизации проводить более длительное время, то разрушение твердых растворов в жидкой фазе завершается через несколько дней с образованием малорастворимых кристаллов $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. На рисунке 32 приведена фотография полученного таким способом кристалла $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с характерной огранкой 0.5-1 см. Монокристалл $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ получен в результате медленной кристаллизации в течение 2-3 недель [124].

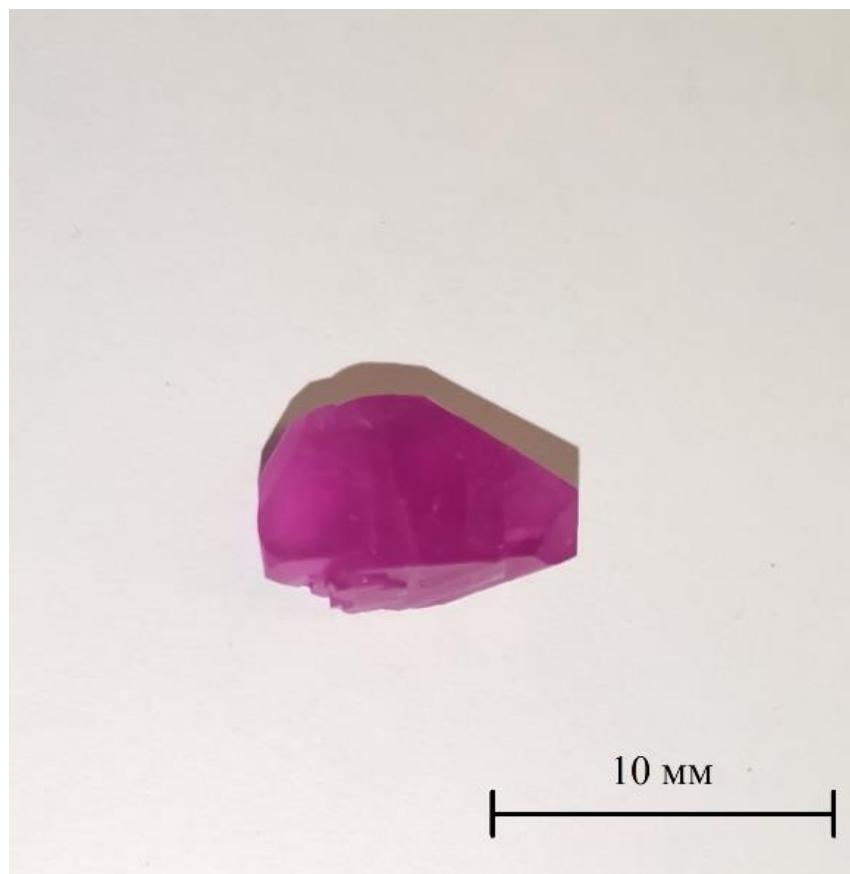


Рисунок 32 – Фотография кристалла Nd₂(SO₄)₃·8H₂O, полученного в результате абсорбции матрицей SrSO₄·0.5H₂O или ее обезвоженной моноклинной модификации SrSO₄

Параметры элементарных ячеек твердого раствора сульфата неодима и стронция на основе тригональной модификации SrSO₄·0.5H₂O практически не изменяют своих величин во всем концентрационном интервале (от 100 до 50 мол.%). Индицирование линий дифрактограммы (фактор достоверности индицирования R₃₀ = 88.9) образца №2 твердого раствора, содержащего 90 атом.% Nd и 10 атом.% Sr приведены в таблице 31. Параметры тригональной элементарной ячейки образца №2: a=7.1805(11) Å, c=6.5936(8) Å, V=294.42(8) Å³. Образец № 2 представлен основной фазой твердого раствора на основе SrSO₄·0.5H₂O и содержит до 3-5 % примеси Nd₂(SO₄)₃·8H₂O с указанием экспериментальных d, Å и литературных значений d, Å для Nd₂(SO₄)₃·8H₂O. Параметры элементарных ячеек твердого раствора сульфата неодима и стронция на основе моноклинной модификации SrSO₄, существующего в концентрационном интервале 70-0 мол.%

практически не изменяют своих величин, при этом образцы не содержат кристаллогидратную воду [124].

Таблица 31 – Индицирование линий рентгенограммы образца № 2 твердого раствора $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, содержащего 90 атом.% Nd и 10 атом.% Sr

N	2 θ(obs)	H K L	2 θ(calc)	obs-calc	Int.%	d(obs) Å	d(calc) Å
1	9.817	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			0.5	9.0022	8.9690
2	13.296	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			1.4	6.6535	6.6531
3	14.229	1 0 0	14.231	-0.0018	46.8	6.2193	6.2185
4	14.553	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			2,3	6.0816	6.0727
5	14.698	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			2.8	6.0219	6.0134
6	18.390	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			3.5	4.8205	4.8095
7	19.630	1 0 1	19.607	0.0232	15.5	4.5186	4.5239
8	21.276	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			0.8	4.1728	4.1674
9	23.380	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			1.9	3.8018	3.7939
10	23858	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			3.3	3.7266	3.7190
11	24.787	1 1 0	24.779	0.0098	55.0	3.5890	3.5903
12	25.746	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			1.0	3.4575	3.4460
13	26.021	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			0.8	3.4216	3.4125
14	26.210	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			1.3	3.3973	3.3893
15	28.285	1 1 1	28.281	0.0040	1.8	3.1527	3.1531
16	28.694	2 0 0	28.688	0.0061	84.0	3.1086	3.1093
17	29.339	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			2.4	3.0418	3.0363
18	29.833	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			1.1	2.9925	3.0067
19	30.014	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			0.9	2.9748	2.9832
20	30.674	1 0 2	30.669	0.0045	100	2.9123	2.9128
21	31.800	2 0 1	31.794	0.0057	0.6	2.8118	2.8123
22	32.856	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			1.6	2.7237	2.7230
23	33.891	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			1.7	2.6429	2.6400
24	34.732	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			0.6	2.5808	2.5732
25	35.434	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			1.3	2.5312	2.5263
26	35.577	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			0.6	2.5214	2.5155

Продолжение таблицы 31

N	2 θ(obs)	H K L	2 θ(calc)	obs-calc	Int.%	d(obs) Å	d(calc) Å
27	36.107	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			0.4	2.4856	2.4794
28	36.972	1 1 2	36.989	-0.0169	13,7	2.4294	2.4283
29	37.224	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			0.5	2.4136	2.4113
30	38.251	2 1 0	38.263	-0.0119	8.8	2.3511	2.3504
31	39.820	2 0 2	39.820	0.0005	6.4	2.2619	2.2620
32	40.022	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			2.1	2.2510	2.2559
33	40.718	2 1 1	40.722	-0.0044	34.2	2.2142	2.2139
34	41.038	0 0 3	41.033	0.0047	12.9	2.1976	2.1979
35	41.294	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			0.5	2.1846	2.1882
36	41.750	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			0.6	2.1617	2.1587
37	41.963	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			0.6	2.1513	2.1500
38	42.192	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			0.7	2.1401	2.1400
39	43.294	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			0.8	2.0882	2.0890
40	43.646	3 0 0	43.631	0.0150	2,9	2.0722	2.0728
41	44.377	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			0.5	2.0397	2.0360
42	44.638	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			0.7	2.0283	2.0309
43	45.114	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			2.7	2.0081	2.0030
44	45.854	3 0 1	45.853	0.0016	10.1	1.9774	1.9774
45	47.471	2 1 2	47.469	0.0021	47.1	1.9137	1.9138
46	48.536	1 1 3	48.527	0.0090	4.3	1.8742	1.8745
47	48.826	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			0.8	1.8637	1.8681
48	49.487	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			0.6	1.8404	1.8420
49	50.831	2 2 0	50.822	0.0092	12.3	1.7948	1.7951

Индикация (фактор достоверности индикации $R_{30} = 25.3$) рентгенограммы образца №10 твердого раствора, содержащего 10 атом.% Nd и 90 атом.% Sr приведены в таблице 32 и практически не содержат примесную фазу $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (менее 1 мол.%). Параметры моноклинной элементарной ячейки образца №10: $a=6.9023(16)$ Å, $b=7.1544(16)$ Å, $c = 6.6142(13)$ Å, $\beta = 102.756(13)^\circ$, $V=318.56(16)$ Å³ [123,124].

В концентрационной области 70-50 мол.% присутствуют два типа твердых растворов на основе тригональной структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и на основе моноклинной обезвоженной модификации SrSO_4 .

Таблица 32 – Индицирование линий рентгенограммы образца №10 твердого раствора SrSO_4 , содержащего 10 атом.% Nd и 90 атом.% Sr

N	2 θ(obs)	H K L	2 θ(calc)	obs-calc	Int.%	d(obs) Å	d(calc) Å
1	16.792	-1 0 1	16.791	0.0015	4.3	5.2754	5.2758
2	18.066	1 1 0	18.079	-0.0130	12.0	4.9062	4.9027
3	18.550	0 1 1	18.505	0.0553	5.7	4.7793	4.7909
4	20.905	-1 1 1	20.904	0.0013	13.3	4.2459	4.2461
5	24.880	0 2 0	24.871	0.0097	22.2	3.5758	3.5772
6	26.443	2 0 0	26.459	-0.0157	65.2	3.3679	3.3660
7	27.652	0 0 2	27.634	0.0188	8.1	3.2223	3.2255
8	28.214	1 2 0	28.228	-0.0139	100	3.1604	3.1589
9	29.273	2 1 0	29.300	-0.0264	19.6	3.0484	3.0457
10	30.383	0 1 2	30.374	0.0095	99.8	2.9396	2.9404
11	30.599	-1 1 2	30.605	-0.0065	13.0	2.9193	2.9187
12	33.915	-2 0 2	33.957	-0.0414	30.4	2.6410	2.6379
13	35.644	1 1 2	35.666	-0.0226	5.9	2.5168	2.5153
14	36.241	-2 1 2	36.266	-0.0256	14.1	2.4767	2.4750
15	36.614	2 2 0	36.629	-0.0144	5.7	2.4523	2.4514
16	37.666	0 3 0	37.690	-0.0232	2.8	2.3862	2.3848
17	39.452	-3 0 1	39.465	-0.0131	4.0	2.2822	2.2815
18	40.262	0 3 1	40.287	-0.0245	20.9	2.2381	2.2368
19	41.101	-1 0 3	41.117	-0.0168	28.5	2.1944	2.1935
20	41.445	2 2 1	41.421	0.0238	34.7	2.1769	2.1781
21	42.161	3 1 0	42.171	-0.0101	1,9	2.1416	2.1411
22	43.603	1 3 1	43.567	0.0359	2.7	2.0741	2.0757
23	44.788	2 1 2	44.787	0.0010	45.8	2.0219	2.0220
24	45.598	3 0 1	45.604	-0.0068	5.8	1.9879	1.9876

Продолжение таблицы 32

N	2 θ(obs)	H	K	L	2 θ(calc)	obs-calc	Int.%	d(obs) Å	d(calc) Å
25	46.993	-2	3	1	46.983	0.0094	13.0	1.9321	1.9324
26	47.516	-1	3	2	47.529	-0.0132	36.8	1.9120	1.9115
27	47.794	3	2	0	47.810	-0.0166	14.1	1.9015	1.9009
28	48.707	-1	2	3	48.653	0.0546	2.8	1.8680	1.8700
29	49.412	0	2	3	49.413	-0.0009	11.3	1.8430	1.8430
30	50.163	2	2	2	50.195	-0.0320	1.7	1.8171	1.8161
31	50.719	2	3	1	50.659	0.0608	6.9	1.7985	1.8005
32	50.999	-3	2	2	50.955	0.0433	30.9	1.7893	1.7907
33	51.220	1	3	2	51.175	0.0450	20.4	1.7821	1.7836
34	51.842	-2	2	3	51.810	0.0318	6.7	1.7622	1.7632
35	52.913	1	4	0	52.925	-0.0120	11,0	1.7290	1.7286
36	54.464	4	0	0	54.477	-0.0129	2.8	1.6834	1.6830
37	55.679	-4	0	2	55.702	-0.0232	0.6	1.6495	1.6489
38	56.131	4	1	0	56.093	0.0379	10.4	1.6373	1.6383
39	56.352	3	1	2	56.312	0,0398	4.4	1.6314	1.6324
40	57.057	-1	3	3	56.996	0.0613	6.0	1.6129	1.6145
41	57.587	-2	0	4	57.620	-0.0332	1.9	1.5993	1.5984
42	58.316	2	4	0	58.379	-0.0632	1.8	1.5810	1.5795
43	58.601	0	1	4	58.631	-0.0304	4.0	1.5740	1.5733
44	59.099	-3	3	2	59.069	0.0300	11.6	1.5619	1.5626
45	61.770	2	2	3	61.741	0.0293	9.0	1.5006	1.5013
46	62.699	-2	4	2	62.710	-0.0104	2.0	1.4806	1.4804
47	63.212	0	2	4	63.193	0.0195	1.5	1.4698	1.4702
48	64.534	-3	1	4	64.553	-0.0181	2.4	1.4429	1.4425
49	65.701	4	2	1	65.701	-0.0003	1.2	1.4200	1.4200

В результате выполненного исследования впервые установлена высокая способность кристаллических матриц тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и ее обезвоженной моноклинной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ к изоморфному гетеровалентному включению ионов Nd^{3+} при сокристаллизации с сульфатом

неодима и образованием неустойчивых твердых растворов без участия ионов калия в псевдобинарной системе $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Образование широкой области твердых растворов объясняется структурной близостью полугидрата сульфата стронция $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и его обезвоженной модификации SrSO_4 , с одной стороны, и кристаллогидрата $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с другой стороны. Гетеровалентное замещение без участия ионов калия в катионной подрешетке 3-х ионов Sr^{2+} на 2 иона Nd^{3+} сопровождается образованием большого количества вакансий. Это приводит к термодинамической неустойчивости твердых растворов и их последующему распаду в течение нескольких дней с образованием малорастворимых достаточно крупных монокристаллов $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и мелких кристалликов ромбической модификации SrSO_4 .

Следует отметить, что нами получены сведения о возможности абсорбции и последующей десорбции редкоземельных элементов без участия ионов K^+ , что значительно упрощает процесс получения и отделения чистых сульфатов редкоземельных элементов [124].

Полученные крупные кристаллы $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ легко отделяются от мелкоцристаллической фазы ромбической модификации SrSO_4 . Высокая способность кристаллических матриц $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и ее обезвоженной моноклинной модификации SrSO_4 к изоморфному захвату ионов неодима на ранней стадии кристаллизации в течение 30 мин. имеет важное научное и практическое значение в разработке технологии получения сульфатных концентратов редкоземельных элементов, не содержащих щелочные металлы.

3. Обсуждение результатов

Представленная работа посвящена исследованию процессов сокристаллизации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре с образованием твердых растворов и их фазовым превращениям в процессе нагревания до температуры 1000°C.

На первом этапе работы исследован процесс сокристаллизации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Полугидрат сульфата стронция $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ выступает в качестве кристаллической матрицы при кристаллизации по механизму гетеровалентного замещения $2\text{Sr}^{2+} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{Nd}^{3+}$ на основе единой сульфатной анионной подрешетки, тем самым понижая растворимость $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Близость значений ионных радиусов Sr^{2+} 1.20 Å, K^+ 1.33 Å и Nd^{3+} 0.995 Å способствует этому процессу. Структурное сродство $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ дает возможность использовать полугидрат сульфата стронция в качестве материала с целью сорбционного извлечения неодима из растворов. При совместном осаждении образуется широкая область твердых растворов $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ на основе тригональной структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 33).

В таблице 33 приведен состав образцов с теоретическим и соответствующим реальным химическим составом, определенным с использованием рентгенофлуоресцентного анализа. Нами установлено, что область реальных составов образцов твердых растворов $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ на основе тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ содержит от 100 до 20 мол.% $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

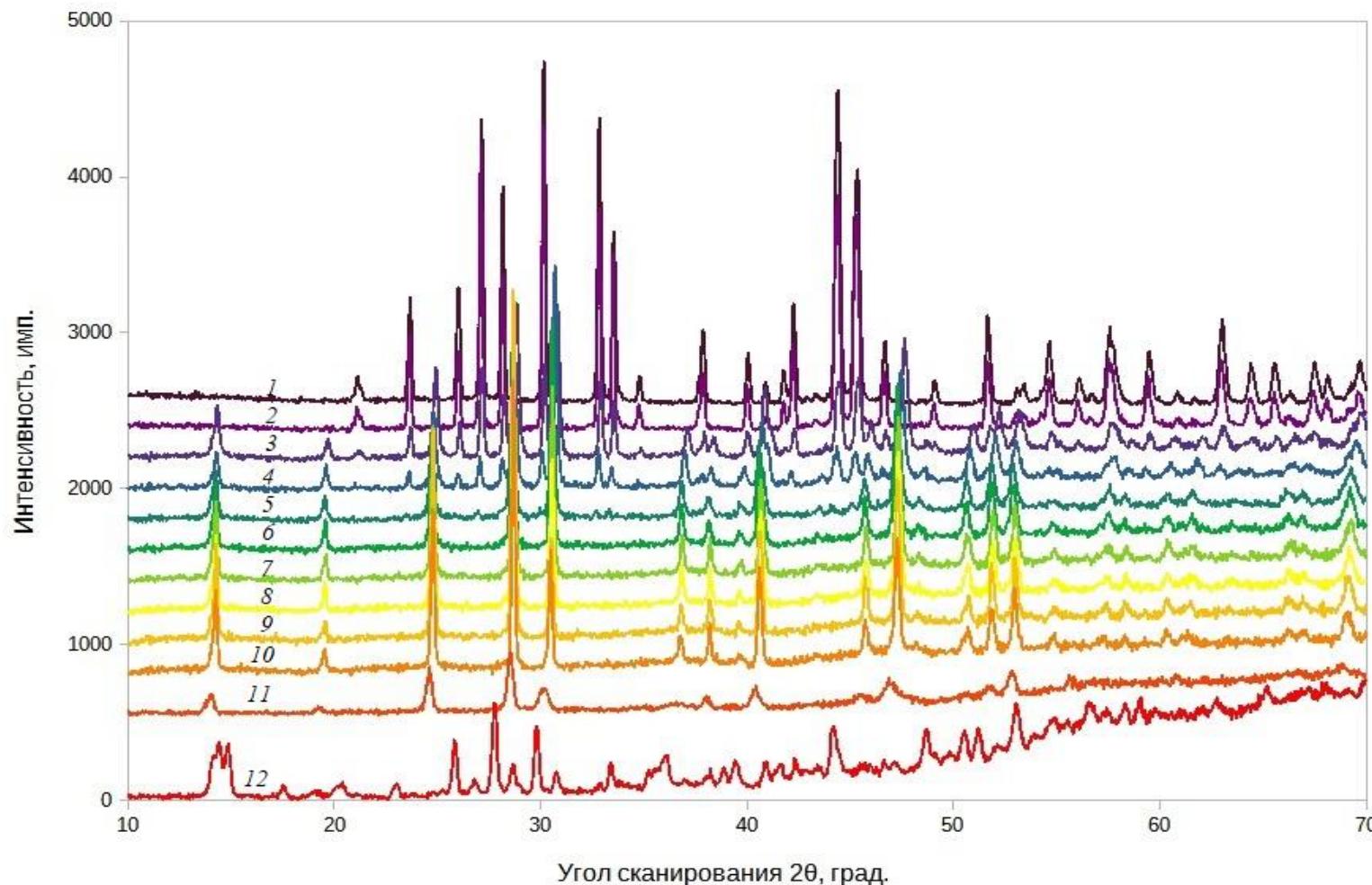


Рисунок 33 – Дифрактограммы бинарной системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} – \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
 100% SrSO_4 , ромбическая модификация – сверху (№ 1),
 100% $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ тригональная модификация – снизу (№ 11).

Под номерами 1, 11 и 12 на рисунке 33 изображены дифрактограммы чистых веществ: ромбической модификации SrSO_4 и тригональной и моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответственно. Дифрактограммы образцов с номерами 2-3 содержат твердый раствор на основе ромбической модификации SrSO_4 . Дифрактограмма с номером 4 содержит следовые количества ромбической модификации SrSO_4 и относится к твердому раствору на основе тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с реальным содержанием $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на уровне 21.8 мол.%, что близко к составу 20 мол. % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и соответствует ошибке измерения 13 мол.%. Дифрактограммы под номерами 5–10 соответствуют чистой фазе твердого раствора на основе тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Дифрактограмма образца с номером 11 соответствует моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ синтезированной при комнатной температуре. Нами установлено, что моноклинная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ переходит в тригональную модификацию при нагревании до температуры 70-80°C или в присутствии незначительного количества 1-2 мол.% полугидрата сульфата кальция $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 34) [123].

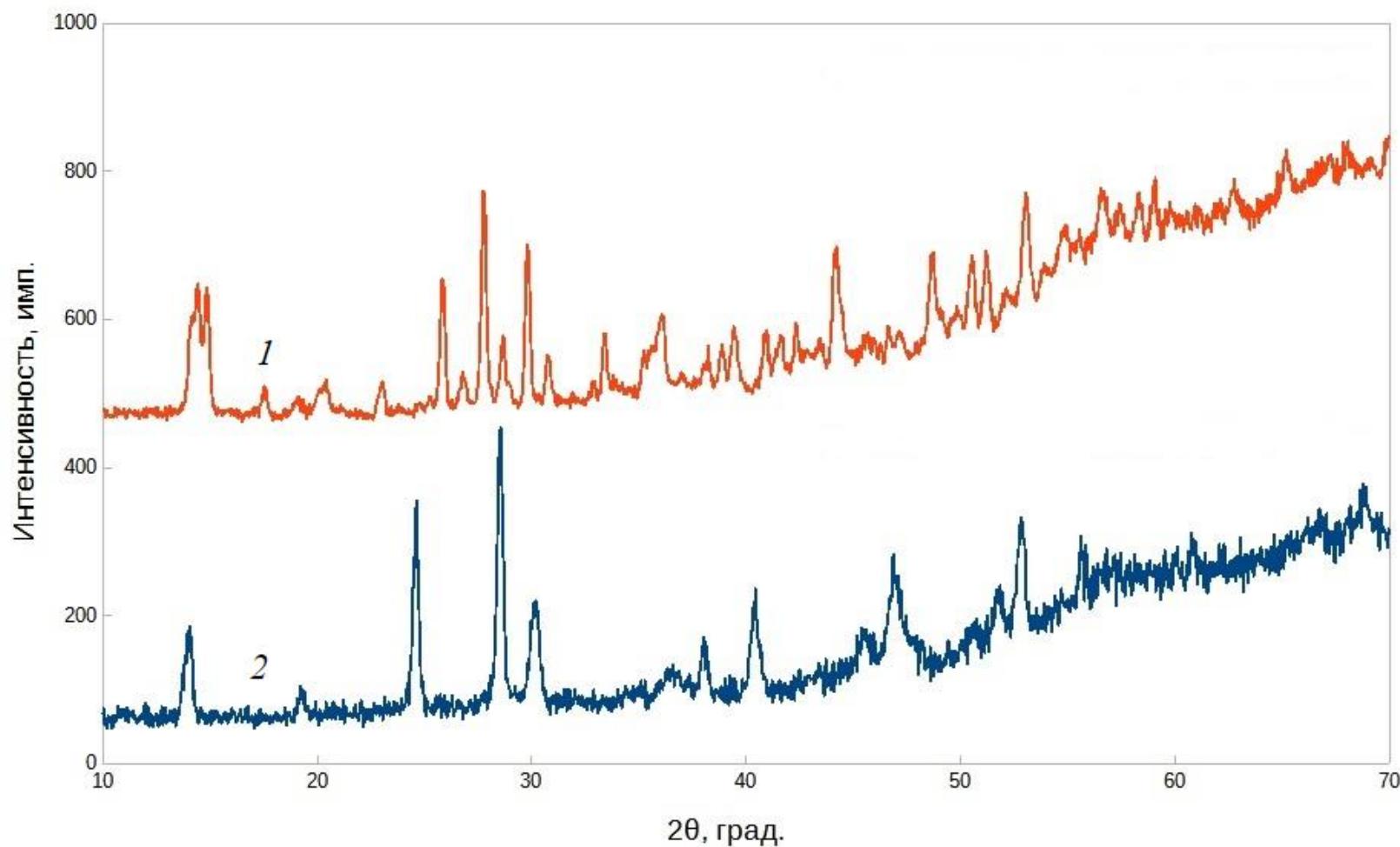


Рисунок 34 – Дифрактограммы полиморфных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
№ 1 – Моноклинная модификация
№ 2 – Тригональная модификация

Таблица 33 - Теоретический и реальный химический состав образцов осадков твердых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

№	Теоретический состав мол. %		Реальный состав мол. %	
	$\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
1	100	0	100	0
2	90	10	90,5	9,5
3	80	20	85,1	14,9
4	70	30	79,2	21,8
5	60	40	72,5	27,5
6	50	50	66,4	33,6
7	40	60	58,1	41,9
8	30	70	51,8	48,2
9	20	80	43,9	56,1
10	10	90	31,7	68,3
11	0	100	0	100

С целью разделения твердых растворов на исходные компоненты, все образцы твердых растворов подвергались термической обработке. При повышении температуры до $200 - 250^\circ\text{C}$ образцы твердых растворов достаточно быстро обезвоживаются. Дегидратация образцов твердых растворов протекает через промежуточный этап обезвоживания и завершается при температуре $300 - 350^\circ\text{C}$ с трансформацией структуры твердого раствора на основе тригональной структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в твердый раствор на основе моноклинной обезвоженной модификации SrSO_4 (рисунок 35). Рентгенограммы образцов с номерами 1 и 2 содержат известную устойчивую ромбическую модификацию SrSO_4 . Остальные рентгенограммы образцов 3-11 отнесены нами к области твердых растворов на основе структуры, близкой к моноклинной обезвоженной модификации SrSO_4 , полученной С. Такахashi [84]. Наличие твердых растворов в образцах 3-11 подтверждается характерным сдвигом дифракционных линий в сторону

увеличения углов 2θ . Определить параметры элементарных ячеек этого твердого раствора не удалось вследствие сильной размытости профилей линий на дифрактограммах.

При повышении температуры выше 400°C (рисунки 36–37) происходит полное разложение твердых растворов с разделением на фазы безводной моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$, полученную в работе Исхаковой Л.Д. методом гидротермального синтеза [121], и ромбическую модификацию SrSO_4 , которые имеют существенное различие в растворимости в водных растворах, что дает возможность разделять данные соединения. Дифрактограммы на рисунках 36 и 37 пронумерованы в соответствии с увеличением мольной доли $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ в бинарной системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2\text{--SrSO}_4$. Дифрактограммы под номерами 1 и 11, на рисунках 36 и 37 соответствуют чистым веществам – ромбической модификации SrSO_4 и моноклинной на рисунке 36 и триклинной на рисунке 37 модификациям $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$, соответственно. Дифрактограммы № 2 – № 10 содержат 2 фазы исходных сульфатов. С повышением мольной доли $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ дифракционные линии моноклинной и триклинной модификаций на соответствующих (рисунки 36 и 37) возрастают, а линии ромбической фазы SrSO_4 закономерно уменьшаются.

Нами установлено, что моноклинная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ переходит в триклинную модификацию при температуре 635.6°C и сопровождается незначительным эндотермическим эффектом, что отмечено в нашей работе [123].

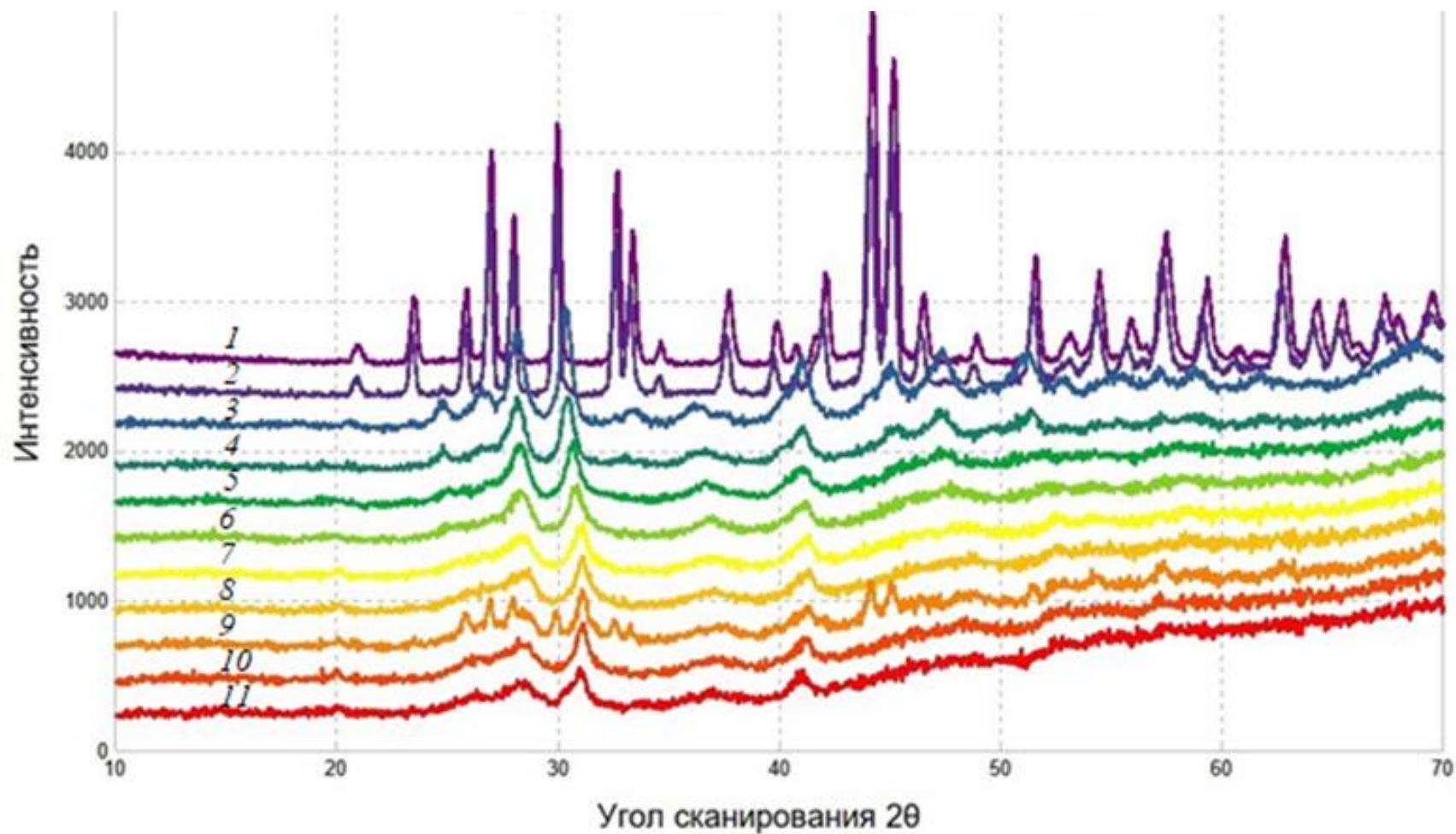


Рисунок 35 – Дифрактограммы бинарной системы
KNd(SO₄)₂ – SrSO₄ при температуре 320°C.
100% SrSO₄ – сверху (№1), 100% KNd(SO₄)₂ – снизу (№11).

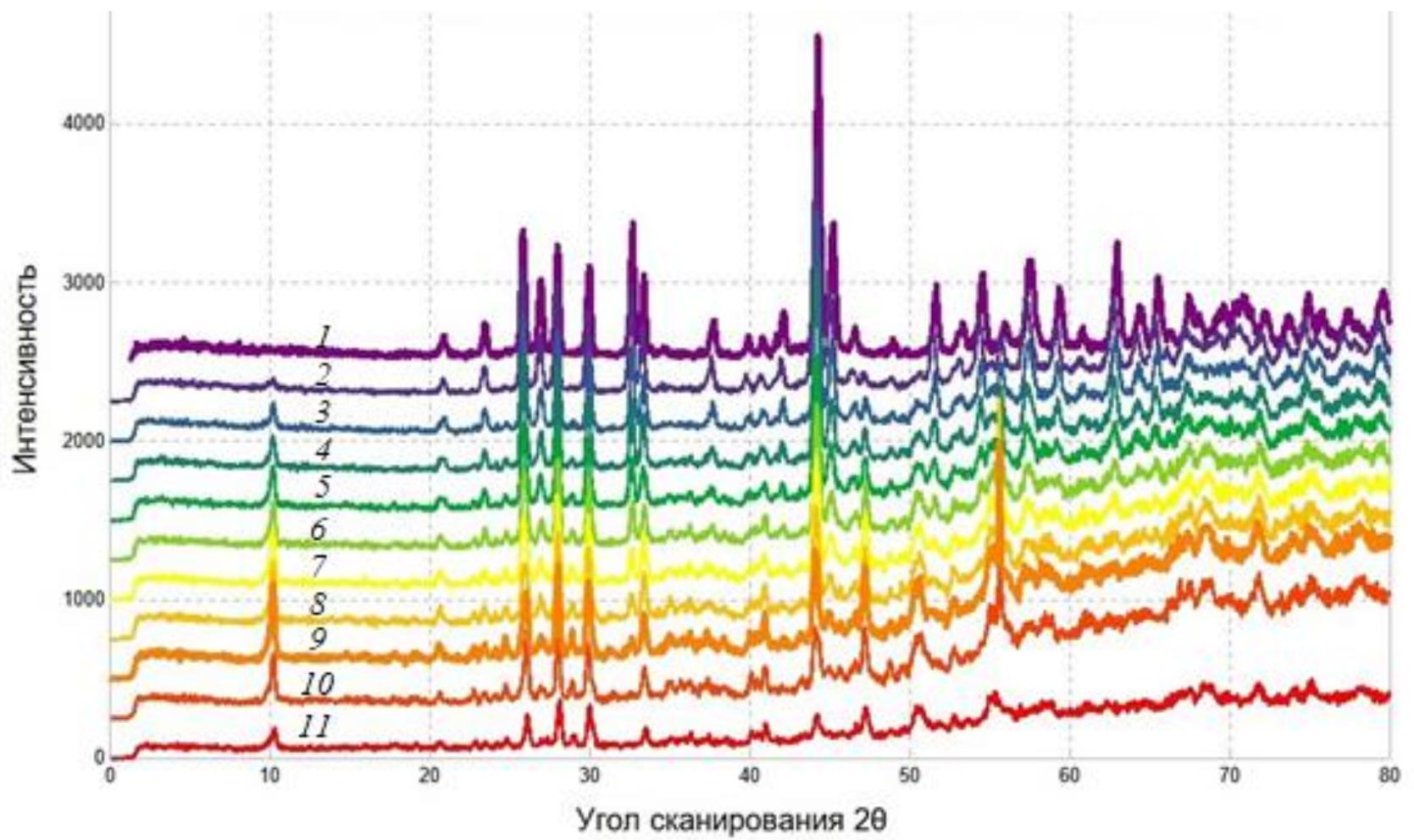


Рисунок 36 – Дифрактограммы образцов бинарной системы $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при температуре 400°C
 100% SrSO_4 – сверху (№1)
 100% $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$ – снизу (№11)

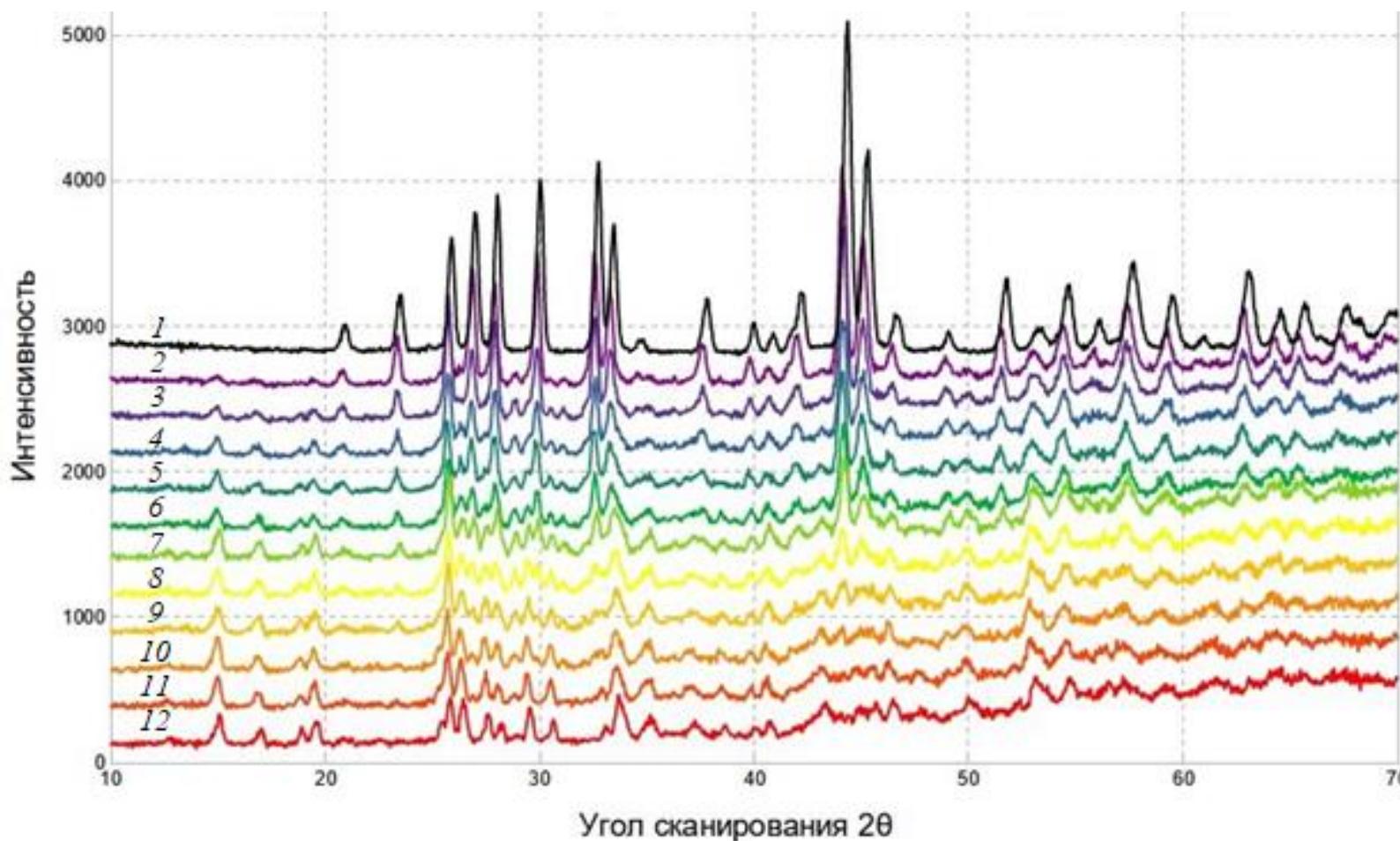
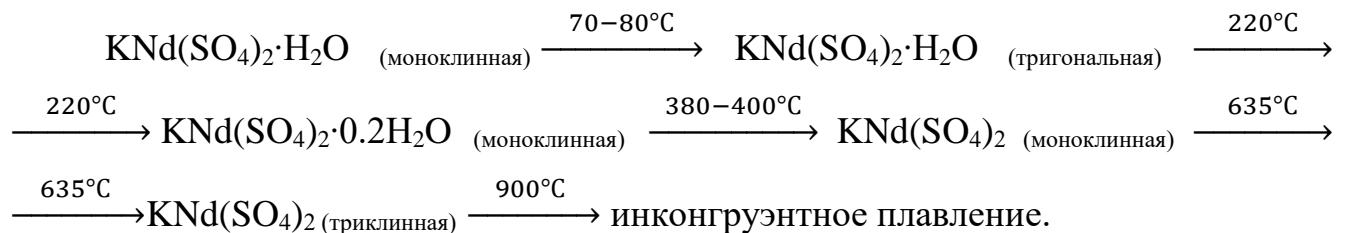


Рисунок 37 – Дифрактограммы образцов бинарной системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при температуре 700°C
 100% SrSO_4 – сверху(№1), 100% $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ – снизу
 Дифрактограмма № 5 соответствует образцу состава
 66.6 мас.% SrSO_4 – 33.3 мас.% $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$

Рентгенофазовый анализ отожжённых исходных образцов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, так и механических смесей безводных моноклинной или триклинной модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ с ромбической модификацией сульфата стронция не обнаружил заметного взаимодействия в температурном интервале от 400 до 900 °C. В результате выполненных исследований установлено, что моноклинная и триклинная модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ не вступают во взаимодействие с ромбической модификацией SrSO_4 .

Фазовые превращения при нагревании протекают по следующей схеме: [123]



С целью исследования процессов кристаллизации твердых растворов при отсутствии ионов K^+ была исследована система $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 38).

В псевдобинарной системе $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ дифрактограммы под номерами 1 и 11 соответствуют чистым веществам – ромбической модификации SrSO_4 и моноклинной модификации $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. В данной системе так же образуются твердые растворы двух типов: на основе частично обезвоженной моноклинной структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ – дифрактограммы под номерами 2 – 5 и на основе тригональной структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – дифрактограммы под номерами 9 – 10. В образцах промежуточных составов – дифрактограммы под номерами 6 – 8 присутствуют два типа твердых растворов: на основе структуры частично обезвоженной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ и на основе тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

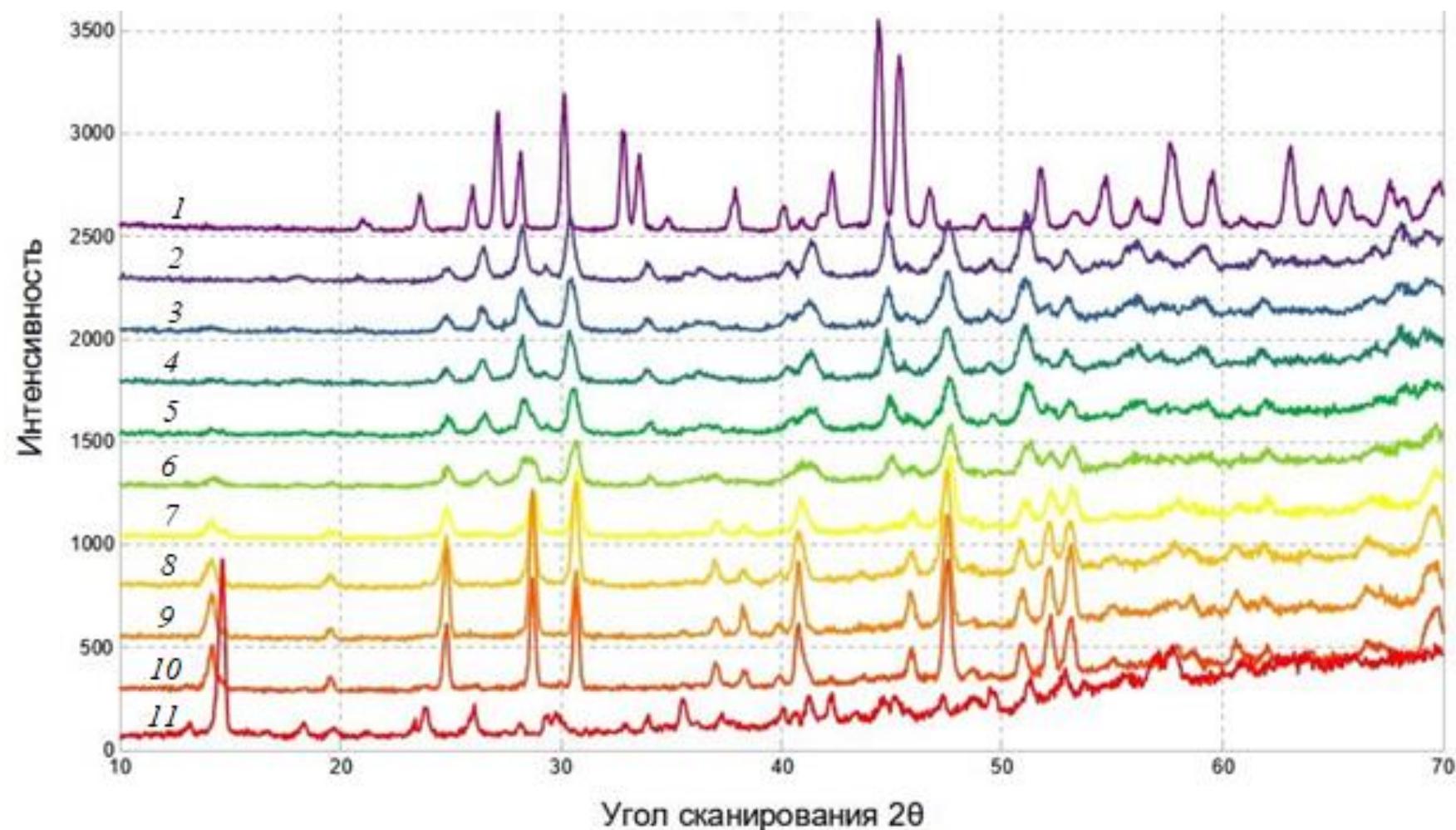


Рисунок 38 – Дифрактограммы псевдобинарной системы $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре
 100% SrSO_4 – сверху (№1)
 100% $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – снизу (№11)

Структурная близость частично обезвоженной моноклинной модификации SrSO_4 и тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ предполагает и высокую способность моноклинной модификации к поглощению ионов Nd^{3+} даже в отсутствии ионов калия.

Гетеровалентное замещение ионов Sr^{2+} на ионы Nd^{3+} в катионной подрешетке твердых растворов сульфатов стронция и неодима носит сложный характер и сопровождается образованием большого количества вакансий. Образующиеся осадки твердых растворов могут быть получены на ранней стадии кристаллизации, не превышающей 15-30 мин. после фильтрации и удаления влаги. Если процесс совместной кристаллизации проводить более длительное время, то процесс разрушения твердых растворов в жидкой фазе завершается через несколько дней с образованием достаточно крупных малорастворимых кристаллов $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Так как при проведении рентгенофазового анализа параметры элементарных ячеек твердых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ практически не изменяются, с целью исследования химического состава образцов твердых растворов бинарной системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ нами был проведен их рентгенофлуоресцентный анализ [122,124,125].

Как видно из графика (рисунок 39) зависимости содержания элементов в бинарной системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ на линиях Nd мех. Масс.% и Nd синт., масс.% приведено изменение содержания Nd в образцах механических смесей (розовая линия №1) и в полученных осадках (синяя линия №2) системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Содержание Nd в образцах механических смесей закономерно уменьшается с уменьшением мольного содержания $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и носит практически линейный характер. Содержание Nd в полученных осадках также монотонно снижается с уменьшением мольного содержания $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в образцах твердых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, но имеет нелинейный характер. Это объясняется более высокой растворимостью $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в области высоких концентраций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и снижением содержания Nd в твердофазных осадках. Увеличение содержания Nd в области

низких концентраций носит условный характер и приводит к уменьшению мольной доли $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и смещению состава твердого раствора. Мольный состав полученных осадков определяется горизонтальной линией, которую можно провести до пересечения с линией механических смесей [186].

На серой (№3) и зеленой (№4) линиях приведено изменение содержания Sr в образцах механических смесей и в полученных осадках системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ соответственно. Изменение содержания Sr в механических смесях носит практически линейный характер. Содержание Sr также монотонно увеличивается с ростом мольной доли $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в образцах осадков твердых растворов. Увеличение содержания Sr в образцах твердых растворов по сравнению с образцами механических смесей также объясняется более высокой растворимостью $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по сравнению с SrSO_4 .

Желтая и коричневая (№7, 8) линии показывают графическую зависимость содержания K в образцах механических смесей и в полученных осадках системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ соответственно. В образцах механических смесей и образцах осадков твердых растворов зависимость имеет сходный характер. Содержание S (оранжевая и черная линии, №5, 6) в исследованных образцах практически не изменяется и остается на одном уровне при сохранении анионного каркаса сульфатов [125].

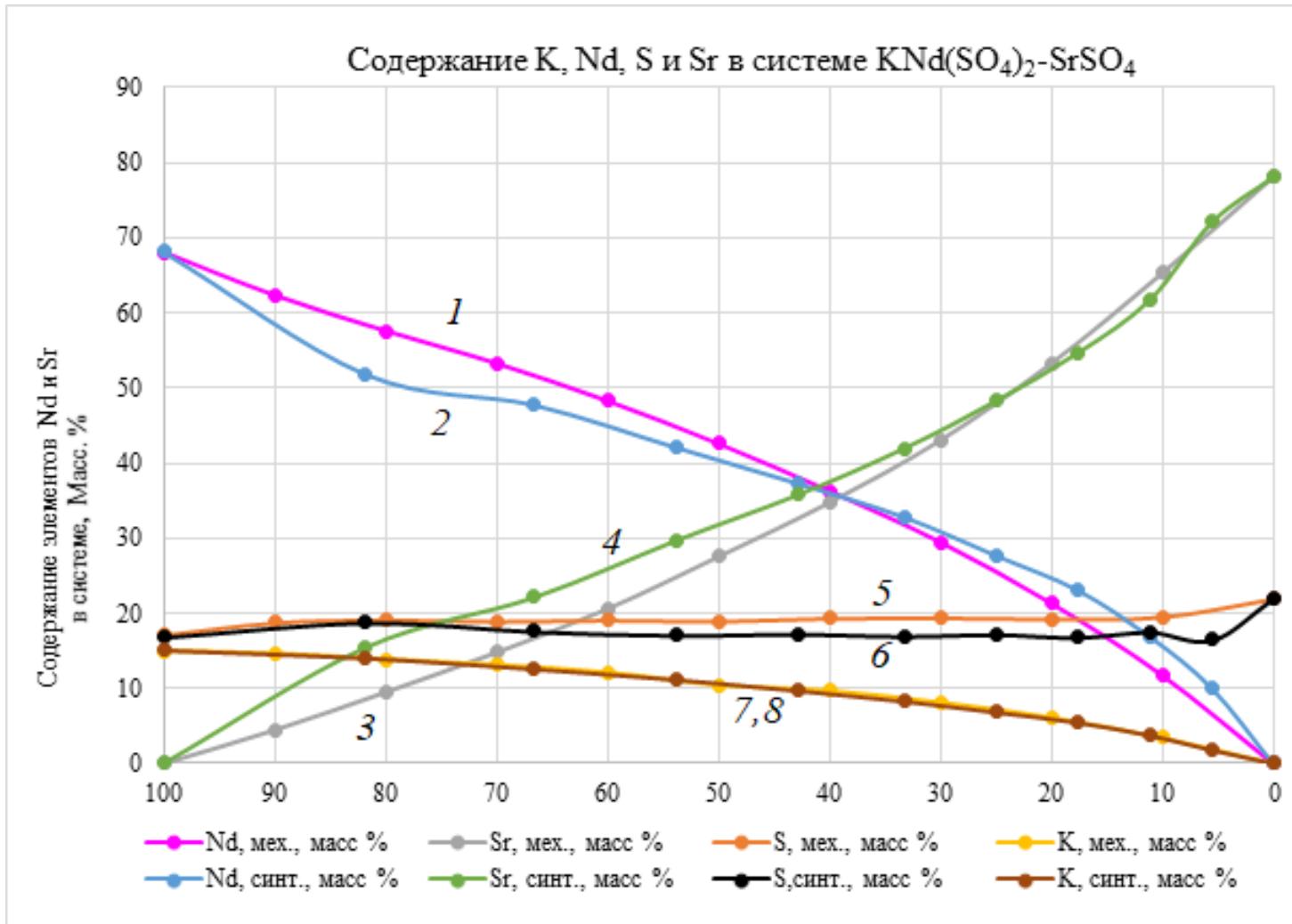


Рисунок 39 – Зависимость содержания K, Nd, Sr, S от содержания $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в бинарной системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} – \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

4. Заключение

В результате выполненных исследований установлено существование двух моноклинных и одной тригональной модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, определены условия их получения. Определены параметры элементарных ячеек их структур. Установлено, что только тригональная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обладает способностью к образованию твердого раствора с тригональной модификацией $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Структурная близость тригональных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ способствует повышению их реакционной способности к образованию твердого раствора и его высокой стабилизации. Образцы твердого раствора термически устойчивы на воздухе, обладают высокой стабильностью и могут сохраняться неограниченное время вплоть до температуры начала их дегидратации при температуре 220° С.

Существование твердых растворов в частично дегидратированном состоянии сохраняется в виде образцов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ вследствие структурной близости исходных компонентов $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$.

Полное разрушение твердого раствора завершается в результате окончательной дегидратации при температуре 380–400° С и образованием двух индивидуальных фаз: безводной моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ и безводной ромбической модификации SrSO_4 .

Полученные результаты исследования физико-химических свойств и фазовых превращений в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ могут представлять научный и практический интерес при выделении лантаноидов с помощью кристаллической матрицы $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с последующим высокотемпературным разделением и получением соединений или концентратов с высоким содержанием РЗЭ.

Связь высокой реакционной способности реагентов $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ обеспечивается близостью строения их тригональных модификаций

и образованием однофазного твердого раствора. Важным условием успешного протекания реакции с образованием однофазного твердого раствора является не метод твердофазного взаимодействия, а ведение процесса с участием хорошо растворимых соединений, содержащих ионы K^+ , Nd^{3+} и Sr^{2+} , с последующей совместной кристаллизацией их сульфатов.

Использование матрицы $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ с целью включения в его кристаллическую решетку атомов РЗЭ имеет важное преимущество, так как может проводиться при комнатной температуре, не требует нагревания, которое необходимо при использовании матрицы $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$, стабильность которой достигается при температуре выше $120^\circ C$.

По результатам диссертационного исследования сделаны следующие **выводы:**

1. Установлена связь реакционной способности $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ к образованию твердых растворов с их строением и условиями протекания химической реакции. Образование широкой области твердых растворов в системе $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ происходит в результате близости строения кристаллогидратных форм $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$, принадлежащих к одному структурному типу. Образование твердых растворов происходит по схеме гетеровалентного замещения $2Sr^{2+} \rightarrow K^+ + Nd^{3+}$, чему способствуют размеры ионных радиусов K^+ , Nd^{3+} и Sr^{2+} , которые равны 1.33\AA , 0.995\AA и 1.20\AA , соответственно. Важным условием образования твердых сульфатных растворов является использование исходных реагентов в виде хорошо растворимых хлоридов или нитратов K^+ , Nd^{3+} и Sr^{2+} в виде расчетных объемов изомолярных растворов с последующим внесением расчетного количества H_2SO_4 , что обеспечивает ведение реакции в ионном виде.

- В концентрационной области содержания $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$ в системе $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ от 100 до 20 мол.% образуется область твердых растворов на основе тригональной структуры $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$.

- В концентрационной области содержания $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в системе от 20 до 10 мол.% образуются две фазы на основе тригональной структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и ромбической модификации SrSO_4 .
- В концентрационной области содержания $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в системе от 10 до 0 мол.% образуется твердый раствор на основе ромбической модификации SrSO_4 .

Растворимость SrSO_4 в 20 (г/л) раз меньше, чем у CaSO_4 , что способствует лучшему осаждению соединений РЗЭ в виде твердых растворов $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

2. Установлено, что при нагревании выше 100°C происходит дегидратация образцов твердых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, которая завершается температуре 400°C с разложением системы на отдельные фазы безводных соединений $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ и SrSO_4 .

3. Исследование $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ без участия ионов K^+ показало, что образуются неустойчивые во влажной среде твердые растворы, за счет гетеровалентного замещения $3\text{Sr}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Nd}^{3+}$, что сопровождается образованием большого количества вакансий. Это приводит к термодинамической неустойчивости твердых растворов и их последующему распаду в течение нескольких дней с образованием малорастворимых достаточно крупных монокристаллов $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и мелких кристалликов ромбической модификации SrSO_4 .

- при содержании $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ от 100 до 80 мол.% образуется область твердых растворов только на основе тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.
- при содержании $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ от 50 до 10 мол.% образуется область твердых растворов на основе частично обезвоженной моноклинной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.1 \text{H}_2\text{O}$.
- в образцах промежуточного состава в интервале от 70 до 60 мол.% $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ присутствуют два типа твердых растворов: на основе

тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и на основе моноклинной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$

4. В ходе работы были впервые получены новые соединения – новая кристаллогидратная тригональная и, моноклинная модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, частично обезвоженная моноклинная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ и определены параметры элементарных ячеек их структур.

5. Предложена схема фазовых превращений $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



6. С помощью рентгенофлуоресцентного анализа установлен химический состав полученных образцов твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Перспективы дальнейшего развития темы исследований:

Дальнейшее развитие тематики диссертации предполагает следующие направления: изучение сокристаллизации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где Ln охватывает весь ряд лантаноидов; изучение возможности выделения РЗЭ из фосфогипсовых отходов с помощью кристаллической матрицы $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с последующим высокотемпературным разделением и получением соединений или концентратов с высоким содержанием РЗЭ.

Автор работы выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, доктору технических работ, профессору Бушуеву Николаю Николаевичу.

Глубокоуважаемый Николай Николаевич!

Благодарю вас за неоценимую поддержку и помощь на протяжении всей работы над диссертацией. Благодаря вашим знаниям, опыту и мудрым советам я смог не только углубиться в тему исследования, но и преодолеть множество трудностей. Ваше наставничество было не только профессиональным, но и морально поддерживающим, особенно в моменты сомнений.

Вы всегда находили время для обсуждения вопросов, внимательно слушали и давали ценные рекомендации. Ваше терпение и готовность делиться опытом сделали процесс работы увлекательным и продуктивным. Благодаря вашему руководству я достиг результатов, которые были бы невозможны без вашей помощи.

Особенно хочу выразить признательность за ваше доброжелательное отношение и личный пример. Ваша вера в меня и мою работу вдохновила на достижение поставленных целей. Надеюсь на продолжение нашего научного сотрудничества.

С уважением и благодарностью,
Татосян Генрих

5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Редкоземельные элементы Технология и применение / Под ред. Ф. Виллани; Пер. с англ. А. Н. Штейнберга. – Москва: Металлургия, 1985. – 376 с.
2. Bakiz B. Elaboration, Characterization of LaOHCO_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and La_2O_3 phases and their gas solid interactions with CH_4 and CO gases / B. Bakiz, F. Guinneton, M. Arab, A. Benlhachemi, J.R. Gavarria // Moroccan Journal of Condensed Matter. – 2010. – V.12. – № 1. – P. 60-67.
3. Yan S. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum / S. Yan, M. Kim, S.O. Salley, K.Y.Ng Simon. // Applied Catalysis A: General. – 2009. – V. 360. – № 2. – P. 163-170.
4. Haensch A. Rare earth oxycarbonates as a material class for chemoresistive CO_2 gas sensors / A. Haensch, D. Koziej, M. Niederberger, N. Barsan, U. Weimar // Procedia Engineering. – 2010. – V. 5 – P. 139-142.
5. Alvero R. Activation of rare earth oxide catalysts / R. Alvero, I. Carrizosa, J.A. Odriozola, J.M. Trillo, S. Bernal // Journal of the Less-Common Metals. – 1983. – V. 94, – № 1. – P. 139-144.
6. Velciu G. Synthesis and characterization of solid electrolytes based on CeO_2 for intermediate temperature fuel cells / G. Velciu, A. Melinescu, V. Marinescu, V. Fruth, R. Scurtu, M. Preda // Ramanian Journal of Materials. – 2014. – V. 44. – № 2. – P. 131-140.
7. Крылова А.В. Церий-содержащие оксидные катализаторы. Часть I / А.В. Крылова, А.И. Михайличенко // Химическая технология. – 2000. – Т. 1. – № 9 – С. 2-16.
8. Vishnyakov A.V. Catalytic activity of rare earth oxides in flameless methane combustion / A.V. Vishnyakov, I.A. Korshunova, V.E. Kochurikhin, L.S. Sal'nikova // Kinetics and Catalysis. – 2010. – V. 51. – № 2. – P. 273-278.
9. Savova B. Neodymium doped alkaline-earth oxide catalysts for propane oxidative dehydrogenation. Part II. Catalytic properties / B. Savova, D. Filkova, D. Crisan, M. Crisan, M. Raileanu, N. Dragan, L. Petrov, J.C. Vedrine // Applied Catalysis A: General. – 2009. – V. 359. – № 1-2. – P. 55-61.

10. Savova B. Neodymium doped alkaline-earth oxide catalysts for propane oxidative dehydrogenation. Part I. Catalyst characterization / B. Savova, D. Filkova, D. Crisan, M. Crisan, M. Raileanu, N. Dragan, A. Galtayries, J.C. Vedrine // Applied Catalysis A: General. – 2009. – V. 359. – № 1-2. – P. 47-54.
11. Jing Q. Structure and optical properties of alkali rare-earth double phosphates of $M_3RE(PO_4)_2$ ($M = K, Rb$; $RE = Y, La$, and Lu) / Q. Jing, M. Hu, M. Zhu, J. Wang, H. Duan, Z. Chen // Optical Materials. – 2024 – V. 157, – Part 2, – Art. 116278
12. Зинин, Д.С. Фазовые превращения при попутном извлечении РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты: специальность 02.00.01 «Неорганическая химия»: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Зинин, Д.С.; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2018. – 145 с.
13. He J.F. Application of rare earth elements in dual-modality molecular probes / J.F. He, W. W. Yang, W. X. Quan, Y. C. Yang, Z. Zhang, Q.Y. Luo. // RSC Advances. – 2024. – V. 14. – № 52. P. – 38480-38490.
14. Tisdale H.B. Alkali rare earth double phosphates: Promising new high temperature scintillators / H.B. Tisdale, R.L. Conner, L.G. Jacobsohn, H.C. Loyer. // Solid State Sciences. – 2024. – V. 154. – Art. 107612.
15. Farmer J.M. Structural and crystal chemical properties of alkali rare-earth double phosphates / J.M. Farmer, L.A. Boatner, B.C. Chakoumakos, C.J. Rawn, J. Richardson // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 655. – № 15. – P. 253-265.
16. Binnemans K. Rare earths and the balance problem / K. Binnemans, P.T. Jones // Journal of Sustainable Metallurgy. – 2015. – V. 1. – № 1. – P. 29-38.
17. Takeda O. Current status on resource and recycling technology for rare earths / O. Takeda, T.H. Okabe // Metallurgical and materials transactions E. – 2014. – V. 1. – № 2. – P. 160-173.
18. Wang S. Rare earth metals: resourcefulness and recovery/ S. Wang // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS). JOM. – 2013. – V. 65. – № 10. – P. 1317-1320.

19. Peiro L.T. Material and energy requirement for rare earth production / L.T. Peiro, G.V. Mendes // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS). JOM. – 2013. – V. 65. – № 10. – P. 1327-1340.
20. Shuai Z. Rare earth elements resources and beneficiation: A review / Z. Shuai, Y. Zhu, P. Gao, Y. Han. // Minerals Engineering. – 2024. – V. 218. – Art. 109011.
21. Водянкин А.Ю. Получение оксида неодима из шлиф-отходов производства постоянных магнитов / А.Ю. Водянкин, И.И. Жерин, А.Н. Страшко // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 91-94.
22. Suzuki R.O. Recycling of rare earth magnet scraps. Part II Oxygen removal by calcium / R.O. Suzuki, A. Saguchi, W. Takahashi, T. Yagura, K. Ono // Materials Transactions. – 2001. – V. 42. – № 12. – P. 2492-2498.
23. Yoon H.S. Solvent extraction, separation and recovery of dysprosium (Dy) and neodymium (Nd) from aqueous solutions: Waste recycling strategies for permanent magnet processing / H.S. Yoon, C.J. Kim, K.W. Chung, S.D. Kim, J.Y. Lee, J.R. Kumar // Hydrometallurgy. – 2016. V. – 165. – № 1. – P. 27-43.
24. Abrahami S.T. Rare-earth elements recovery from postconsumer hard-disc drives / S.T. Abrahami, Y. Xiao, Y. Yang. // Mineral Processing and Extractive Metallurgy (IMM Transactions Section C). – 2015. – V. 124. – № 2. – P. 106-115.
25. De Michelis I. Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: Experimental and process analyses / I. De Michelis, F. Ferella, E.V. Varelli, F. Vegliò // Waste Management. – 2011. – V. 31. – № 12. – P. 2559-2568.
26. Tunsu C. A hydrometallurgical process for the recovery of rare earth elements from fluorescent lamp waste fractions / C. Tunsu, M. Petranikova, C. Ekberg, T. Retegan // Separation and Purification Technology. – 2016. – V. – 161. – P. 172-186.
27. Sinha S., Metallurgical processes for the recovery and recycling of lanthanum from various resources – A review / S. Sinha, Dr. Abhilash, P. Meshram, B.D. Pandey // Hydrometallurgy. – 2016. – V. 160. – P. 47-59.

28. Бушуев, Н. Н. Физико-химические основы влияния примесей фосфатного сырья в технологии фосфорсодержащих минеральных удобрений и чистых веществ: специальность 05.17.01 «Технология неорганических веществ»: Диссертация на соискание доктора технических наук / Бушуев, Н. Н.; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2000. – 412 с.
29. Chen P. Global rare earth element resources: A concise review / P. Chen, E.S. Ilton, Z. Wang, K. M. Rosso, X. Zhang // Applied Geochemistry. – 2024. – V. 175. – Art. 106158.
30. Mcleod C.L. Rare earth elements in planetary crusts: Insights from chemically evolved igneous suites on Earth and the Moon / C.L. Mcleod, B.J. Shaulis. // Minerals. – 2018. – V. 8. – № – 10 P.455.
31. Jordens A. A Review of the Beneficiation of Rare Earth Element Bearing Minerals / A. Jordens, Y.P. Cheng, K.E. Waters. // Minerals Engineering – 2013. – V. 41. – P. 97-114.
32. Kumari A. Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review / A. Kumari, R. Panda, M.K. Jha, J.R. Kumar, J.Y. Lee // Minerals Engineering – 2015. – V. 79. – P. – 102-115.
33. Liu D. Effect of particle gradation on pore structure and seepage law of solution in weathered crust elution-deposited rare earth ores / D. Liu, W. Yan, Z. Zhang, R. Chi. // International Journal of Mining Science and Technology – 2023. – V. 33. – № 10. – P. 1261-1272.
34. Chelgani S.C. A review of rare earth minerals flotation: Monazite and xenotime / S. C. Chelgani, M. Rudolph, T. Leistner, J. Gutzmer, U.A. Peuker // International Journal of Mining Science and Technology – 2015. – V. – 25. – № 6. – P. 877-883.
35. Omodara L. Recycling and substitution of light rare earth elements, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium from end-of-life applications - A review / L. Omodara, S. Pitkäaho, E.M. Turpeinen, P. Saavalainen, K. Oravisjärvi, R.L. Keiski // Journal of Cleaner Production. – 2019. – V. 236. – № 1. – Art. 117573.

36. Svoboda J. Magnetic Techniques for the Treatment of Materials / Svoboda J.: Kluwer Academic Publishers, 2004 – 642 c.
37. Constantinides S. The demand for rare earth materials in permanent magnets //51st Annual Conference of Metallurgists. – 2012. – Т. 7546. – С. 15.
38. Lakshmanan A. Luminescence and Display Phosphors: Phenomena and Applications, Luminescence and Display Phosphors: Phenomena and Applications / A. Lakshmanan. – Nova Science Publishers. 2008. – 315 p.
39. Shinde K. N. et al. Phosphate phosphors for solid-state lighting. – Springer Science & Business Media, 2012.
40. Pawade V.B Review of rare earth activated blue emission phosphors prepared by combustion synthesis / V.B. Pawade, H.C. Swart, S.J. Dhoble // Renewable and Sustainable Energy Reviews – 2015. – V. 52. – P. 596-612.
41. Wang W.N. Novel rare-earth-free tunable-color-emitting BCNO phosphors / W.N. Wang, T. Ogi, Y. Kaihatsu, F. Iskandar, K. Okuyama // Journal of Materials Chemistry – 2011. – V. 21. – P. 5183-5189.
42. Trovarelli A. Catalysis by Ceria and Related Materials, Catalytic Science Series / A. Trovarelli. – Imperial College Press 2002. – 528p.
43. Umicore - Our Recycling Process. 2018 / [Электронный ресурс] // Umicore: [сайт]. – URL: <https://csm.umincore.com/en/recycling/battery-recycling/our-recycling-process>. (дата обращения: 13.01.2025).
44. Рябчиков Д.И. Аналитическая Химия Редкоземельных элементов и иттрия / Д.И. Рябчиков, В.А. Рябухин Москва: Наука. 1966. – 381 с.
45. Gleisberg B. Investigations of the separation of Np, Pa, U, Th and REE in geological samples / B. Gleisberg, B.M. Ly, B. Gorski // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1991. – V. 147. – № 1. – P. 95-107.
46. Папкова М.В. Определение редкоземельных элементов в растворах фосфорной кислоты / М.В. Папкова, А.И. Михайличенко, Т.В. Конькова // Успехи в химии и химической технологии – Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, – 2014. – Т. 28. – № 6. –С. 25-27.

47. Римская-Корсакова М.Н. Определение редкоземельных элементов в сульфидных минералах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой после ионообменного концентрирования / М.Н. Римская-Корсакова, А.В. Дубинин, В.М. Иванов // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58. – № 9. – С. 975- 979.
48. Николаева И.В. Определение редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) / И.В. Николаева, С.В. Палесский, О.А. Козьменко, Г.Н. Аношин // Геохимия. – 2008. – № 10. – С. 1085-1091.
49. Eid M.A. Application of ICP-AES to the determination of rare earth elements in phosphate samples / M.A. Eid, J.A.C. Broekaert, P. Tschöpel // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. – 1992. – V. 342. – № 1-2. – P. 107-112.
50. Marathe S.M. An ICP-AES method for the determination of heavy rare earth elements (Eu-Lu) in high purity yttrium oxide / S.M. Marathe, S.S. Biswas, P.B. Patil, P.S. // Microchimica Acta. – 1992. – V. 109. – № 5. – P. 261-268.
51. Бахтиаров А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии / А.В. Бахтиаров. Ленинград: Недра, 1985. – 144 с.
52. Лосев Н.Ф. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа / Н.Ф. Лосев, А.Н. Смагунова. – Москва: Химия, 1982. – 208 с.
53. Макарский И.В. Рентгенофлуоресцентный анализ редкоземельных руд на спектрометре с полупроводниковым детектором / И.В. Макарский, А.Г. Ревенко // Аналитика и контроль. – 2000. – Т. 4. – № 5. – С. 437-446.
54. Blank A.B. Specimen preparation in X-ray fluorescence analysis of materials and natural objects / A.B. Blank, L.P. Eksperiandova // X-Ray Spectrometry. – 1998. – V. 27. – № 3. – P. 147-160.
55. Lal M. Elemental analysis of selected Indian Monazite ores by energy dispersive X-ray fluorescence [EDXRF] spectroscopy / M. Lal, R.K. Choudhury, D. Joseph, H.N. C.S.P. Bajpai, Tyer // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1989. – V. 137. – № 2. – P. 127-133.

56. Labrecque J.J. Determination of barium, lanthanum, cerium and neodymium in lateritic materials by various energy-dispersive X-ray fluorescence techniques and neutron activation analysis / J.J. Labrecque, J.M. Beusen, R.E. Van Grieken // X-Ray Spectrometry. – 1986. – V. 15. – № 1. P. – 13-18.
57. Смирнова И.С. Рентгеноспектральный анализ при изучении систем $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CePO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ - $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ / И.С. Смирнова, Н.Н. Бушуев, А.Г. Набиев // Заводская лаборатория. – 1990. – Т. 56. – № 2. – С. 39-41
58. Chandola L.C. X-ray fluorescence analysis of terbium oxide and oxalate for rare earth impurities / L.C. Chandola, I.J. Machado, A.N. Mohile // Mikrochimica Acta. – 1976. – V. 66. – № 3. – P. 399-402.
59. Chandola L.C. Determination of rare earth impurities in cerium dioxide and oxalate by X-ray fluorescence technique / L.C. Chandola, I.J. Machado, A.N. Mohile // Journal of Radioanalytical Chemistry. – 1976. – V. 34. – № 2. – P. 389-391.
60. Айсуева Т.С. Рентгенофлуоресцентное определение лантана в катализаторах на основе цеолита / Т.С. Айсуева, О.Ю. Белозерова, А.Л. Финкельштейн, Н.Ю. Брянцева, С.А. Скорникова // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17. – № 4. – С. 386-392.
61. Willis J.P. An evaluation of the analysis of Monazite and REE compounds by WIXRFS: a spectroscopist's nightmare (or challenge?) / J.P. Willis E.B. McNew // JCPDSInternational Centre for Diffraction Data. Advances in X-ray Analysis. – 1999. – V. 42. – P. 829-842.
62. Худоногова Е.В. Рентгенофлуоресцентное определение содержаний Cs, Ba, La, Ce и Nd в горных породах разнообразного состава / Е.В. Худоногова, Д.С. Суворова, А.Г. Ревенко // Аналитика и контроль. – 2015. – Т. 19. – № 4. – С. 347-356.
63. Айвазян С.А., Мхитарян В.С. Прикладная статистика и основы эконометрики / С.А. Айвазян, В.С. Мхитарян. – Москва: ЮНИТИ, 1998. – 1022 с.

64. Alley B.J. Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis using multiple regression methods / B.J. Alley, R.H. Myers // Analytical Chemistry. – 1965. – V. 37. – № 13. – P. 1685-1690.
65. Ланге П.К. Разделение совмещенных аналитических пиков в рентгеноспектральном флуоресцентном анализе с использованием их математической модели / П.К. Ланге, М.А. Хлопцев // Известия высших учебных заведений. Поволжский район. Технические науки. Электроника, измерительная и радиотехника. – 2008. – № 2. – С. 91-96.
66. Feret F.R. Spectral interference in X-ray fluorescence analysis of common materials / F.R. Feret, H. Hamouche, Y. Boissonneault // JCPDS - International Centre for Diffraction Data. Advances in X-ray Analysis. – 2003. – V. 46. – P. 381-387.
67. Молчанова Е.И. Особенности матричной коррекции при рентгенофлуоресцентном анализе проб с широкими вариациями состава / Е.И. Молчанова, А.Н. Смагунова, И.В. Щербаков // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66. – № 9. – С. 940- 946.
68. Pavlinsky G.V. Approximate model for calculation of X-Ray fluorescence intensity and its use in XRF spectrometry / G.V. Pavlinsky, L.I. Vladimirova // X-ray Spectrometry. – 1999. – V. 28. – № 3. – P. 183-193.
69. Christensen A.N. Formation and transformation of five different phases in the transformation of five different phases in the CaSO₄ – H₂O system: crystal structure of the subhydrate β-CaSO₄×0.5H₂O and soluble anhydrite CaSO₄ / A.N. Christensen, M. Olesen, Y. Cerenius, T.R Jensen // Chemistry of Materials. – 2008. – V.20. – № 6. – P. 2124-2132.
70. Freyer D. Crystallization and Phase Stability of CaSO₄ and CaSO₄ – Based Salts / D. Freyer, W. Voigt // Monatshefte fur Chemie / Chemical Monthly. – 2003. – V.134. – № 5. – P. 693-719.
71. Бушуев, Н.Н. Физико-химические исследования структурных особенностей сульфата кальция / Н. Н. Бушуев. – Москва: НИИТЭхим, 1990. – 30 С.

72. Lager G.A. A crystallographic study of the low-temperature dehydration products of gypsum. $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$: hemihydrate, $\text{CaSO}_4 \times 0.50\text{H}_2\text{O}$, and $\gamma\text{-CaSO}_4$ / G.A. Lager, Th. Armbruster, F.J. Rortella, J.D. Jongensen, D.G. Hinxs // American Mineralogist. – 1984. – V.69. – № 9-10. – P. 910-919
73. Бушуев Н.Н. Фазовые переходы при дегидратации $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ / Н.Н. Бушуев, Б.М. Масленников Б.М., В.М. Борисов В.М. // Журнал неорганической химии. – 1983. – Т.28. – № 10. – С. 2469-2476.
74. Ballirano P. The monoclinic I2 structure of Bassanite, calcium sulphate hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$) / P. Ballirano, A. Maras, S. Meloni, R. Caminiti // European Journal of Mineralogy. – 2001. – V.13. – № 5. – P. 985-993.
75. Бушуев Н.Н. Кристаллогидратная вода в структурах $\text{CaSO}_4 \times 0.67\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ / Н.Н. Бушуев // Журнал неорганической химии. – 1982. – Т.27. – № 3. – С. 610-615.
76. Бушуев Н.Н. Рентгенографическое исследование $\text{CaSO}_4 \times 0.67\text{H}_2\text{O}$ / Н.Н. Бушуев, В.М. Борисов // Журнал неорганической химии. – 1982. – Т.27. – № 3. – С. 604-609.
77. Бушуев Н.Н. О структурных особенностях $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \times 0.67\text{H}_2\text{O}$ / Н.Н. Бушуев // Доклады Академии Наук СССР. Кристаллография. – 1980. – Т.255. – № 5. – С. 1104-1109
78. Takahashi S. Formation of $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ in an $\text{SrSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ System and Its Solid Solution in a $\text{CaSO}_4 - \text{SrSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system/ S. Takahashi, M. Seki, K. Setoyama // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 2006. – V.66. – №8. – P.2219-2224.
79. Бушуев Н.Н. Пределы изоморфного замещения Ca и Sr в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4$ / Н.Н. Бушуев, А.Г. Набиев // Журнал неорганической химии. – 1988. – Т. 33. – № 11. – С. 2962-2964.
80. Pina C. M. Crystallisation of strontium sulphates from Si-bearing aqueous solution / C. M. Pina, A. Tamayo // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2012. – V.92. – P. 220.

81. Бушуев Н.Н. Синтез и стабилизация кристаллогидратной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ / Н.Н. Бушуев, А.А. Сысоев, Ю.А. Великодный // Журнал неорганической химии. – 2023. – Т.68. – № 11. – С 463-470.
82. Бушуев Н.Н. Исследование системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ / Н.Н. Бушуев, Г.С. Тюльбенджян, Ю.А. Великодный., А.Н. Егорова, Т.Б. Шаталова // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т.66. – № 3. – С. 382-388.
83. Бушуев Н.Н., Колесников В.А. Абсорбция ионов лантана кристаллической матрицей SrSO_4 / Н.Н. Бушуев, В.А. Колесников // Химическая технология. – 2022. – Т.23. – №3. – С. 98-104.
84. Takahashi S. Kougakuin University, Japan, Private Communication – 1993 – ICDD 44-0375
85. Бушуев Н.Н. Система $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$. при температурах выше 600°C / Н.Н. Бушуев, А.Н. Егорова, И.И. Плотко // Неорганические материалы. – 2022. – Т.58. – № 11. – С. 1202-1207.
86. Сульфат неодима (III) / [Электронный ресурс] // Википедия: [сайт]. – URL: <https://ru.wikipedia.org/?curid=5146893&oldid=140839565> (дата обращения: 16.10.2024).
87. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты: монография / Л.Н. Комиссарова, В.М. Шацкий, Г.Я. Пушкина [и др.]; монография – Москва: Наука, 1984. – 235 с.
88. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть 2: учеб. Пособие / К.А. Большаков. – 2-е изд. – Москва: Высшая школа, 1976. – 360 с.
89. Комиссарова Л.Н., Пушкина Г.Я., Шацкий В.М. Соединений редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллураты, хроматы. М.: Наука. 1986. 366 С
90. Blackburn A.C., Gerkin R.E. Sodium lanthanum (III) sulfate monohydrate, $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ // Acta Crystallographica Section C. 1995. V. 50. № 6. P. 835- 838

91. Blackburn A.C., Gerkin R.E. Redetermination of sodium cerium (III) sulfate monohydrate, $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ // Acta Crystallographica Section C. 1995. V. 51. № 11. P. 2215-2218.
92. Perles J., Fortes-Revilla C., Gutierrez-Puebla E., Iglesias M., Monge M.A., RuizValero C., Snejko N. Synthesis, structure, and catalytic properties of rare-earth ternary sulfates // Chemistry of Materials. 2005. V. 17. № 10. P. 2701-2706
93. Покровский, А.Н. Синтез, структура и свойства безводных двойных сульфатов лантаноидов и Ia группы: специальность 02.00.01 «Неорганическая химия»: Диссертация на соискание доктора химических наук / Покровский, А. Н.; МГУ им. М.В. Ломоносова. – Москва, 1982. – 328 с.
94. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Kashulina T.G. A Study of the solubility of yttrium, praseodymium, neodymium, and gadolinium sulfates in the presence of sodium and potassium in sulfuric-phosphoric acid solutions at 20 °C // Russian Journal of Applied Chemistry. 2007. V. 80. № 8. P. 1275-1280.
95. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Kashulina T.G. Effect of sulfuric acid and sodium cations on the solubility of lanthanides in phosphoric acid // Russian Journal of Applied Chemistry. 2008. V. 81. № 1. P. 1-7.
96. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Ivlev K.G., Kashulina T.G. Solubility of double alkali metal (Na, K) rare-earth (La, Ce) sulfates in sulfuric-phosphoric acid solutions at 20 °C // Russian Journal of Applied Chemistry. 2005. V. 78. № 7. P. 1058-1063.
97. Исхакова Л.Д. Системы $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 25°C / Л.Д. Исхакова, В.Е. Плющев // Журнал неорганической химии. – 1970. – Т.15. – № 9. – С. 2526-2530.
98. Исхакова Л.Д. Синтез и кристаллооптическое изучение двойных сульфатов редкоземельных элементов с калием / Л.Д. Исхакова, В.Е. Плющев Л.А. Перегожина // Журнал неорганической химии. – 1971. – Т.16. – № 7. – С. 1836-1840
99. Kazmierczak K. Syntheses, crystal structures and vibrational spectra of $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy}$) / K. Kazmierczak, H. A. Höppe // Journal of Solid State Chemistry. – 2010. – V.183. – № 9. – P. 2087-2094.

100. Degtiarev P.A. Investigation of Double Sulfates of Potassium and Rare Earth Elements with Composition KRE(SO₄)₂ / P.A. Degtiarev, A.N. Pokrovskii, L.M. Kovba, F.M. Korytnaia // Journal of Solid State Chemistry. – 1977. – V.22. – P. 419-422.
101. Jemmali M. Potassium cerium (III) bis(sulfate) monohydrate, KCe(SO₄)₂·H₂O / M. Jemmali, S. Walha, B.H. Rached, V. Petricek // Acta Crystallographica Section C. – 2005. – V.61. – № 7. – P. 73-75.
102. Варфоломеев М.Б. Рентгенографическое изучение двойных сульфатов редкоземельных элементов и калия состава 2Ln₂(SO₄)₃·3K₂SO₄·8H₂O / М.Б. Варфоломеев, Ю.М. Волгин, Л.Д. Исхакова, В.Е. Плющев // Кристаллография. – 1970. – Т.15, – № 1. – С. 1069-1071.
103. Iskhakova L.D. Crystal structure of the monoclinic modification of KNd(SO₄)₂ / . L.D. Iskhakova, Yu.M. Gasanov, V.K. Trunov. // Journal of Structural Chemistry. – 1988. – V.29. – P. 242-246.
104. Локшин Э.П. Разработка технологий извлечения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения / Э.П. Локшин, О.А. Тареева; под ред. П.Б. Громова. – Апатиты: КНЦ РАН, 2015. – 268 с.
105. Локшин Э.П. Исследование растворимости двойных сульфатов натрия и калия с лантаном и церием в серно-фосфорнокислых растворах при 20°C / Э.П. Локшин, О.А. Тареева, К.Г. Ивлев, Т.Г. Кашулина // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т.78, – № 7. – С. 1080-1084.
106. Локшин Э.П. Исследование растворимости сульфатов иттрия, празеодима, неодима и гадолиния в присутствии натрия и калия в серно-фосфорнокислых растворах при 20°C / Э.П. Локшин, О.А. Тареева, Т.Г. Кашулина // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, – № 8. – С. 1237-1242.
107. Бобрик В.М. Соосаждение в системах трех гетеровалентных ионов / В.М. Бобрик // Журнал аналитической химии. – 1976. – Т.31. – № 7. – С. 1262-1267.

108. Бобрик В.М. Соосаждение редкоземельных элементов в системах трех гетеровалентных ионов с сульфатами щелочных и щелочноземельных металлов / В.М. Бобрик // Радиохимия. – 1977. – Т.19. – № 5. – С. 606-610.
109. Цизин Г.И. Взаимное влияние элементов при соосаждении. Влияние щелочных металлов на сокристаллизацию редкоземельных элементов с сульфатами щелочноземельных металлов / Г.И. Цизин, Г.И. Малофеева, К.И. Тобелко, В.С. Урусов, Н.Б. Калиниченко, И.Н. Маров, Ю.А.Золотов // Журнал аналитической химии. – 1984. – Т.39. – № 3. – С. 389-396.
110. Цизин Г.И. Взаимное влияние элементов при соосаждении. Сокристаллизация редкоземельных элементов в условиях образования двойных сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов / Г.И. Цизин, Г.И. Малофеева, К.И. Тобелко, В.С. Урусов, Н.Б. Калиниченко, И.Н. Маров // Журнал аналитической химии. – 1985. – Т.40. – № 11. – С. 1962-1970.
111. Бушуев Н.Н. Исследование системы $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ в температурном интервале 100-500°C / Н.Н. Бушуев, И.И. Плотко, Т.Б. Шаталова // Химическая промышленность сегодня. – 2021. – № 3. – С. 56-59.
112. Бушуев Н.Н. Система $SrSO_4 - CaSO_4$ / Н.Н. Бушуев, Н.С. Никонова, Н.В. Мишенина // Журнал неорганической химии – Т.33. – № 2. – С. 531 - 534.
113. Бушуев Н.Н. Характер включения РЭ цериевой подгруппы в структуру кристаллогидратов сульфата кальция / Н.Н. Бушуев., А.Г. Набиев, И.А. Петропавловский, И.С. Смирнова // Журнал прикладной химии. – 1988. – Т.61. – № 10. – С. 2153 - 2158.
114. Бушуев Н.Н. Исследование систем $NaLn(SO_4)_2 - CaSO_4$, $Ln - La, Ce, Nd$ / Н.Н. Бушуев., С.С. Галактионов, А.А. Майер // Неорганические материалы. – 1190. – Т.26. – № 1. – С. 167 - 171.
115. Бушуев Н.Н. Система $NaLa(SO_4)_2 - CaSO_4$ / Н.Н. Бушуев., А.Я. Тавровская, С.Н. Бабаев, А.Н. Егорова // Журнал неорганической химии. – 1988. – Т.34. – № 1. – С. 179 - 183.

116. Бушуев Н.Н. Система $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ / Н.Н. Бушуев., И.О. Ефремов, А.Я. Тавровская // Журнал неорганической химии. – 1988. – Т.33. – № 3. – С. 743 - 746.
117. Бушуев Н.Н. Система $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ / Н.Н. Бушуев., А.Я. Тавровская, П.М. Зайцев // Журнал неорганической химии. – 1988. – Т.33. – № 9. – С. 2420 - 2422.
118. Бушуев Н.Н. Система $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$ / Н.Н. Бушуев., А.Н. Егорова, Г.С. Тюльбенджян // Неорганические материалы. – 2021. – Т.57. – № 2. – С. 150 - 153.
119. Бушуев Н.Н. Исследование системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в температурном интервале 100-500°C / Н.Н. Бушуев, И.И. Плотко, Т.Б. Шаталова // Химическая промышленность сегодня. – 2021. – № 3. – С. 56-59.
120. Бахтиаров А.В. Методика модифицированного способа-стандарт фона при рентгенофлуоресцентном анализе сложных многокомпонентных объектов / А.В. Бахтиаров, С.К. Савельев // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т.75. – № 1. – С. 24-30.
121. Ishakova L.D., Gasanov Y.M., Trunov V.R. CRYSTAL STRUCTURE OF THE MONOCLINIC MODIFICATION OF $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ / L.D. Ishakova, Y.M. Gasanov, V.R. Trunov // Journal of Structural Chemistry. – 1988. – V.29. – P. 242.
122. Бушуев, Н. Н. Рентгенофлуоресцентное определение калия, неодима и стронция в твердых растворах в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ / Н.Н. Бушуев, Д.С. Зинин, Г.К. Татосян, Н.В. Свириденкова // Журнал аналитической химии. – 2024. – Т.79. – № 11. – С. 1210 - 1220.
123. Бушуев, Н. Н. Фазовые превращения в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при нагревании до 1000°C / Н. Н. Бушуев, Г. К. Татосян // Журнал неорганической химии. – 2025. – Т.70. – № 1. – С. 111 - 120.
124. Бушуев, Н. Н. Исследование сокристаллизации сульфатов неодима и стронция в отсутствие ионов калия / Н.Н. Бушуев., Г.К. Татосян // Журнал неорганической химии. – 2024. – Т.69. – № 7. – С. 1039 - 1044.

125. Татосян Г.К. О возможности применения рентгенофлуоресцентного анализа для исследования системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ / Г.К. Татосян, Н.Н. Бушуев, Д.С. Зинин // Успехи в химии и химической технологии. - Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2023. – Т. 37. – № 3. – С. 43 - 45.