

**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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на кафедре общей и неорганической химии

Научный руководитель - доктор технических наук, профессор Бушуев Николай Николаевич, профессор кафедры Общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук,
доцент
Смирнов Николай Николаевич

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», Кафедра технологии неорганических веществ, профессор

Кандидат химических наук
Волков Михаил Александрович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Лаборатория химии технеция, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»

Защита состоится « 25 » марта 2026 г., в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета РХТУ.Р.16 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». (125047, г. Москва, Миусская пл., 9, конференц-зал, к.443).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан «__» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.Р.16
к.х.н., доцент



Артемкина Ю.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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. 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 °С. 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 последние годы 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 вследствие структурной близости указанных тригональных модификаций $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Наибольший интерес представляют соединения с Nd, являющимся f-элементом ($4f^4 5s^2$). В отличие от соединений с La, который является типичным d-элементом ($5d^1 6s^2$), синтез твердых растворов с участием f-элементов может иметь свои особенности. Поиск существования твердых растворов других соединений с участием f-элементов 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 лантаноидов.

Степень разработанности темы. Редкоземельные элементы (1-2 масс. %) и стронций (1-2 масс. %) содержатся в промышленных отходах техногенного характера, Например, они содержатся в фосфогипсовых отходах производства экстракционной фосфорной кислоты в результате сернокислотного разложения хибинских апатитов. В

работах Н.Н. Бушуева исследовано взаимодействие различных модификаций сульфата кальция с двойными сульфатами РЗЭ и натрия, в которых рассмотрен механизм гетеровалентного замещения катионов, где ион щелочного металла Na^+ и ион трёхвалентного металла РЗЭ^{3+} замещаются на два атома щелочноземельного металла Са по схеме: $\text{Ln}^{3+} + \text{Na}^+ \leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+}$, где, $\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$ с образованием широких областей твердых растворов на основе тригональных модификаций $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. В недавно опубликованных работах исследована система $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, и установлено образование широкой области твердых растворов на основе изоструктурных соединений $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, имеющих тригональную элементарную ячейку пр.гр. P3_121 . Следует отметить, что лантан La относится к d-элементу, у которого отсутствуют f-электроны, в отличие 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, $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в частности, и отмечена кристаллизация кристаллогидратных модификаций $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KPr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в различных других типах моноклинных модификаций. Поэтому поиск условий образования и существования тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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.

Вследствие изоструктурного строения соединений $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ можно предполагать, что использование $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в качестве кристаллической матрицы для кристаллизации и соосаждения соединений РЗЭ является более целесообразным, так как растворимость $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ почти в 80 раз ниже, чем $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

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

1. Установление механизма 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

1. 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 $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.
2. Установлены условия синтеза и получения двух моноклинных полиморфных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. P_{21}/c) и тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. P_{3121}).
3. Показано, что при термической обработке образцов твердых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 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 .
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.
5. 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 $\text{SrSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.1$).

6. В интервале температур 25 - 900°C установлена схема фазовых превращений в процессе нагревания $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. 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.

2. 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.

3. 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

4. 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^+ .

Методология и методы исследования. При выполнении диссертационной работы использованы современные физико-химические методы исследования: рентгенофазовый анализ (дифрактометр – ARL EQUINOX 100, рентгенографический анализ (фокусирующая камера-монокроматор высокого разрешения Guinier Camera G670, $\text{CuK}\alpha 1$ -излучение.), рентгенофлуоресцентный анализ (энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр – Shimadzu EDX-7000), дифференциальный термический анализ и термогравиметрический анализ (синхронный термоанализатор STD 409 PC), микроскопическое исследование (растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6510LV).

Положения выносимые на защиту

1. 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.

2. 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 .

3. 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.

4. 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°C.

Степень достоверности результатов. Результаты, представленные в работе, получены и обработаны при помощи современных методов и оборудования. Полученные данные опубликованы в журналах, индексируемых в международных базах данных.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы доложены на XIV, XV, XVI и XVII Международных научно-практических конференциях «Образование и наука для устойчивого развития» (Москва 2022, 2023, 2024, 2025) и Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии» (г. Москва, 2022 и 2023 гг)

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 диссертации. 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.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении, обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В обзоре литературы рассмотрены следующие вопросы: а) распространение применение и аналитическое определение РЗЭ б) некоторые физико-химические свойства CaSO_4 , SrSO_4 , $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ в) физико-химические свойства двойных сульфатов типа $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ г) Взаимодействие гидратных и безводных форм $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с образованием областей твердых растворов и параметров их тригональных ячеек в результате гетеровалентных замещений атомов, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$ и результаты построения фазовых диаграмм безводных сульфатных систем $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$, с указанием областей твердых растворов на основе ромбической модификации CaSO_4 , где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$.

В экспериментальной части описаны методики синтеза соединений и результаты исследования процессов сокристаллизации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре, а также при повышенных температурах с участием и без участия ионов калия.

Глава обсуждение результатов обобщает полученные сведения о совместной кристаллизации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с образованием твердых растворов и их разложением в процессе термической обработки.

Полугидрат сульфата стронция $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ рассматривается в качестве матрицы для извлечения ионов Nd^{3+} в процессе кристаллизации по механизму гетеровалентного замещения $2\text{Sr}^{2+} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{Nd}^{3+}$ на основе единой сульфатной анионной подрешетки, способствуя понижению растворимости $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Близость значений ионных радиусов $\text{Sr}^{2+} - 1.20\text{\AA}$, $\text{K}^+ - 1.33\text{\AA}$ и $\text{Nd}^{3+} - 0.995\text{\AA}$ также способствует этому процессу. Структурное сродство тригональных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ дает возможность использовать полугидрат сульфата стронция в качестве материала при сорбционном извлечении ионов неодима из водных растворов.

При совместном осаждении образуется широкая область твердых растворов на основе тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 1). Механизм химической реакции представлен следующей схемой:

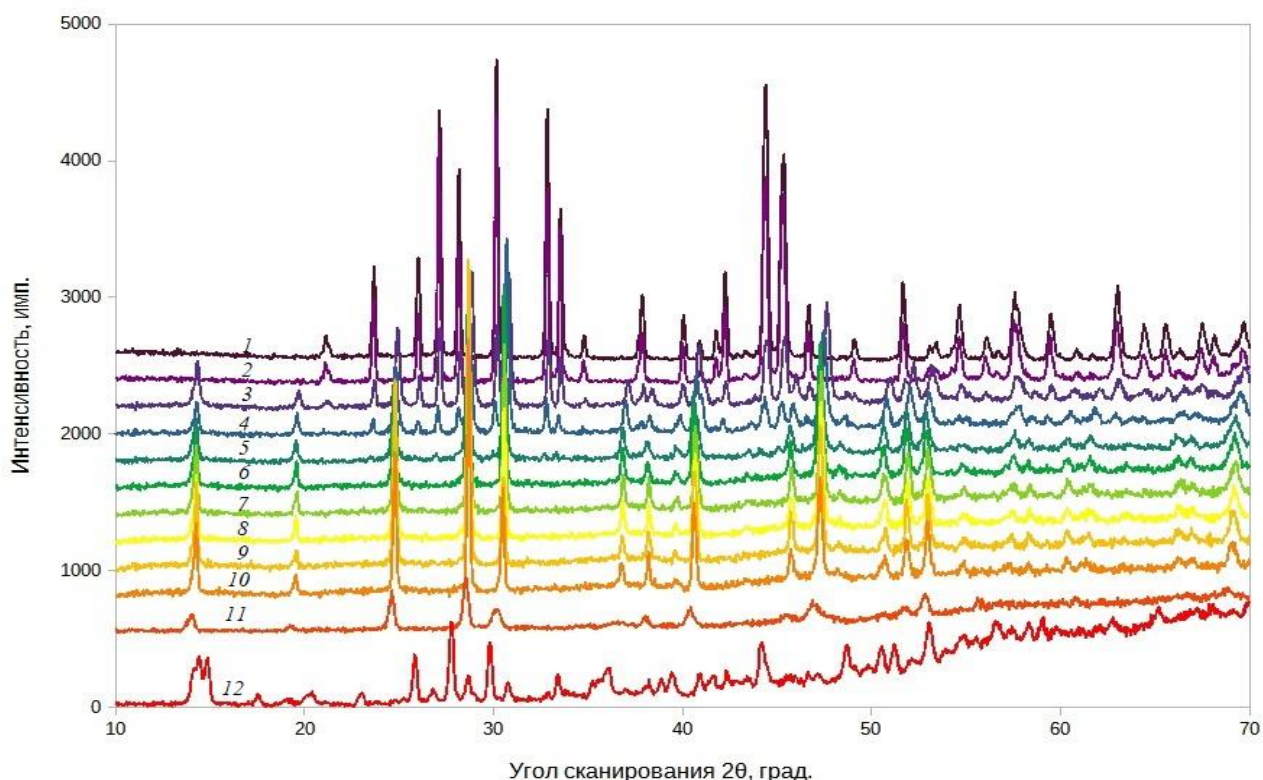
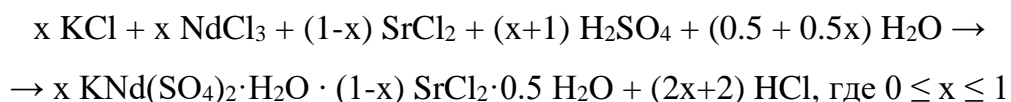


Рисунок 1 – Дифрактограммы бинарной системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 100 % SrSO_4 , ромбическая модификация – сверху (№ 1), Область твердых растворов (№2 - №10) 100 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ тригональная модификация – снизу (№11). 100 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ моноклинная модификация – снизу (№12)

Под номерами 1, 11 и 12 на рисунке 1 представлены дифрактограммы чистых веществ: ромбической модификации SrSO_4 , тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответственно. На дифрактограммах образцов с номерами 2–3 представлен твердый раствор на основе ромбической модификации SrSO_4 . На дифрактограмме с номером 4 присутствуют следовые количества фазы ромбической модификации SrSO_4 и основная фаза твердого раствора 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.% $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 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 $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

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 стронция $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$,

что способствует повышению реакционной способности реагентов тригональных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ к образованию твердого раствора

В таблице 1 приведено сравнение химического состава образцов с теоретическим и соответствующим реальным химическим составом, определенным с использованием рентгенофлуоресцентного анализа.

Таблица 1 – 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

Установлено, что область существования твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ на основе тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и находится в пределах 100 – 20 мол.% $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При содержании от 20 до 10 мол.% $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ присутствуют твердые растворы на основе двух фаз – тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и ромбической модификации SrSO_4 . В интервале от 10 до 0 мол.% $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуется твердый раствор на основе ромбической модификации SrSO_4 .

В результате выполненного рентгенографического анализа установлено, что параметры a (Å) и c (Å) пр.гр. P3_121 элементарных ячеек образцов твердых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ незначительно, но закономерно изменяются при сохранении объема V , Å³. В таблице 2 представлены величины параметров элементарных ячеек твердых растворов различного состава, что привело к необходимости определения их точного химического состава. С целью определения точного состава химического состава образцов твердых растворов бинарной системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ был выполнен их рентгенофлуоресцентный анализ.

Таблица 2 – Параметры элементарных ячеек образцов твердых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

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)	-	6.594(1)	294.4(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 3	7.175(1)	-	6.599(1)	294.2(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 4	7.180(1)	-	6.603(1)	294.8(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 5	7.173(1)	-	6.599(1)	294.0(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 6	7.164(1)	-	6.619(2)	294.1(2)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 7	7.165(1)	-	6.618(1)	294.2(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 8	7.161(2)	-	6.622(1)	294.1(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 9	7.160(2)	-	6.626(2)	294.2(2)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 10	7.160(2)	-	6.627(2)	294.2(2)	P3 ₁ 21
$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (триг.)	7.139(2)	-	6.638(2)	293.0(2)	P3 ₁ 21
$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (монокл.)	10.8453(16)	15.395(3)	10.0310(16)	1548.78	P2 ₁ /c

На рисунке 2 приведены 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 $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 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 в области высоких концентраций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ концентрация содержания Nd меньше, чем в механическом образце. Это объясняется более высокой растворимостью $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в области высоких концентраций и снижением содержания Nd в твердофазных осадках. Увеличение содержания Nd приводит к уменьшению мольной доли $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и смещению состава твердого раствора.

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. 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 линии показывают графическую зависимость содержания К (№7,8) 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 анионной сульфатной кристаллической матрицы.

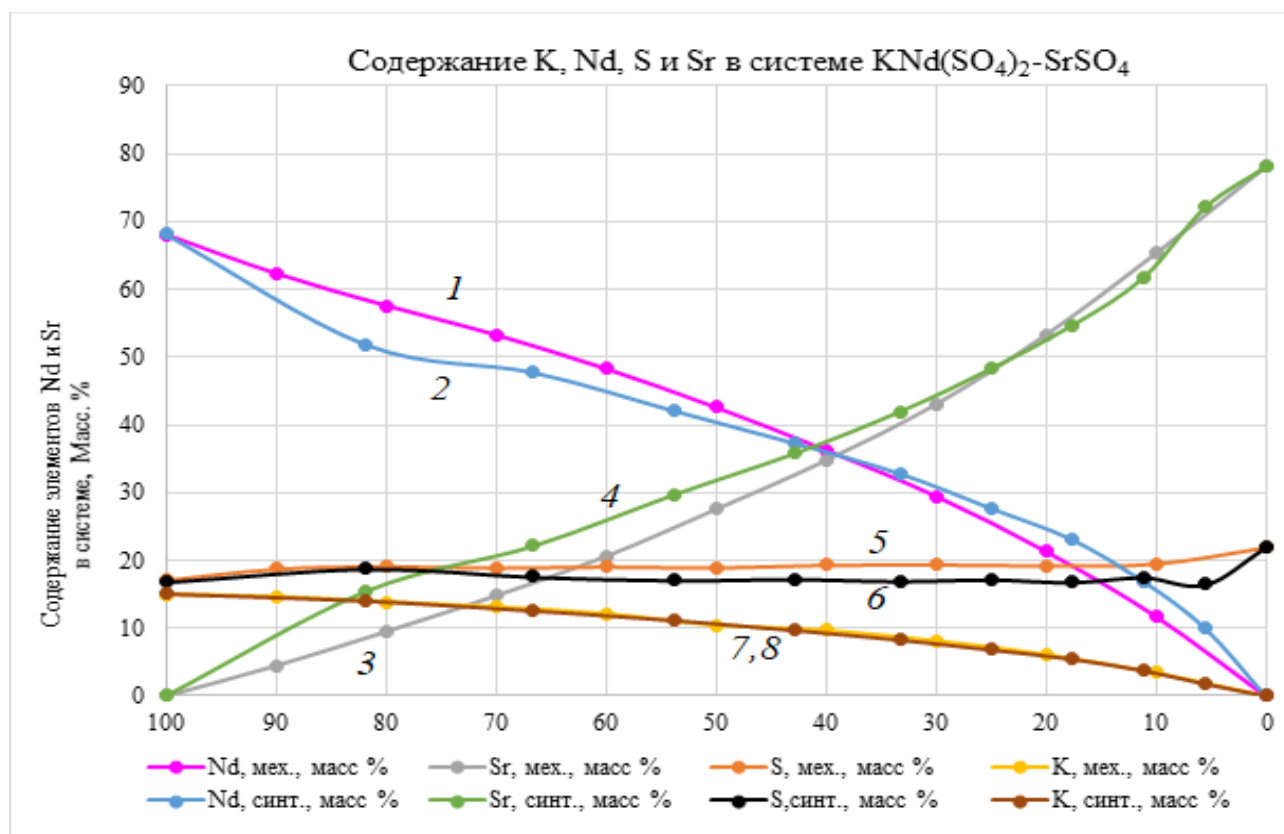


Рисунок 2 – Зависимость содержания K, Nd, Sr, S от содержания $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в бинарной системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

На рисунке 3 приведена термограмма ДТА-ТГ образца тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, изоструктурной тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Процесс дегидратации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ протекает в два этапа: с образованием частично обезвоженной моноклинной модификации при температуре 220°C , имеющей химический состав $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$. Эта частично обезвоженная модификация изоструктурна частично обезвоженной моноклинной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$, полученной японскими исследователями в результате длительной выдержки $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в эксикаторе, содержащей осушитель P_4O_{10} . Второй этап дегидратации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ завершается при температуре $380\text{--}400^\circ\text{C}$ с образованием полностью

обезвоженной моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$. Фазовый переход моноклинной безводной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ в триклинную безводную модификацию $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ сопровождается небольшим эндотермическим эффектом при температуре 635.6°C и дополнительно приведен на рисунке 4 по результатам термического исследования моноклинной безводной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$.

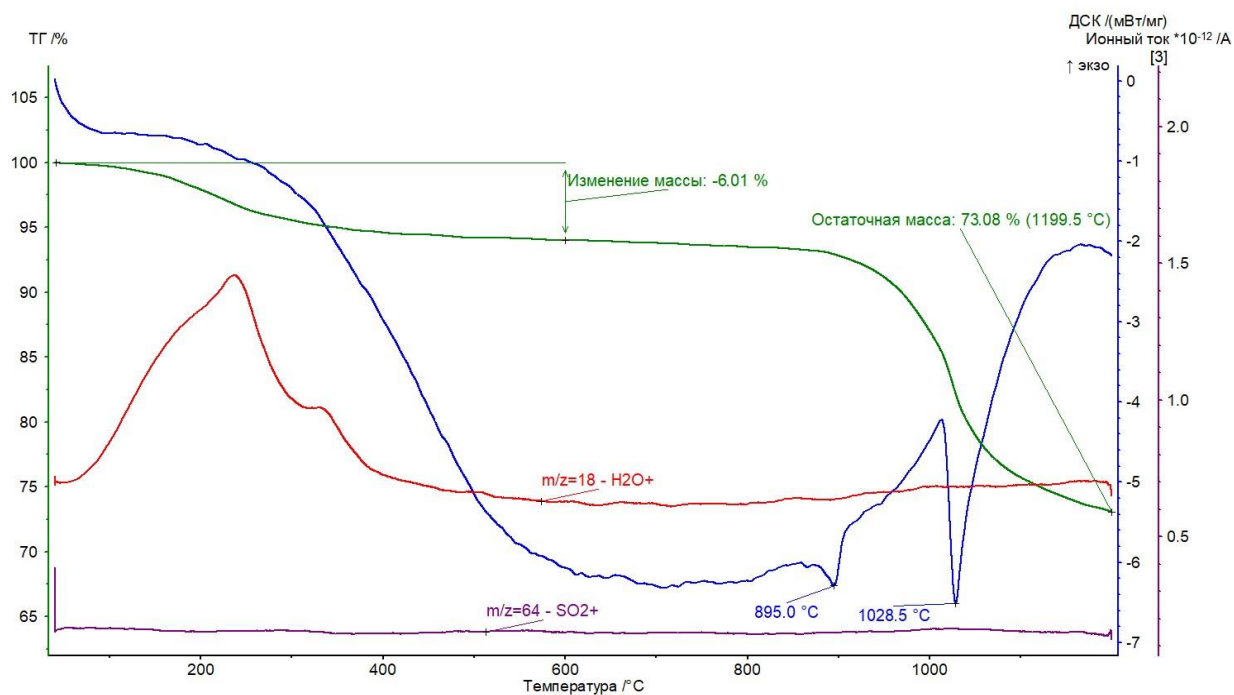


Рисунок 3 – Термограмма ДТА-ТГ тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

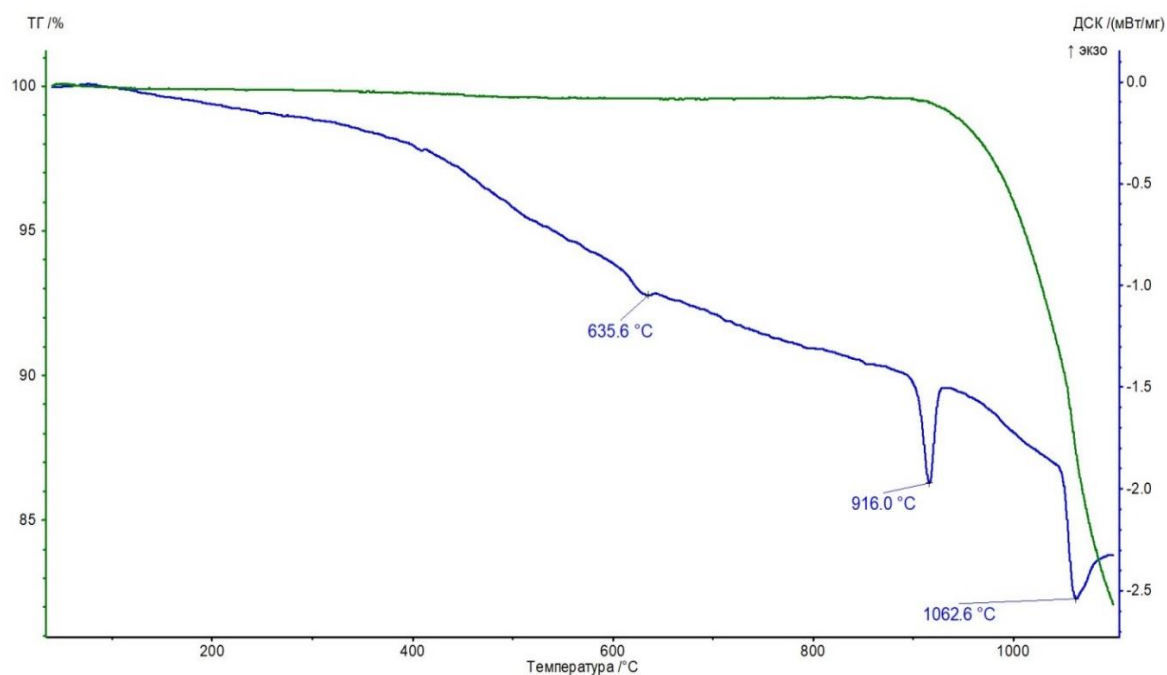
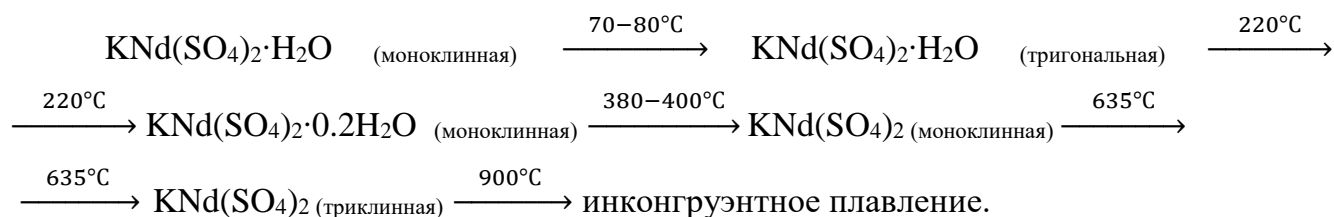


Рисунок 4 – Термограмма ДТА-ТГ моноклинной безводной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$

В результате выполненного исследования нами установлена следующая схема фазовых превращений в процессе нагревания $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



С целью исследования взаимодействия фаз, 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 при температуре $300 - 350^\circ\text{C}$ с трансформацией структуры твердого раствора на основе тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в твердый раствор на основе моноклинной обезвоженной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 5).

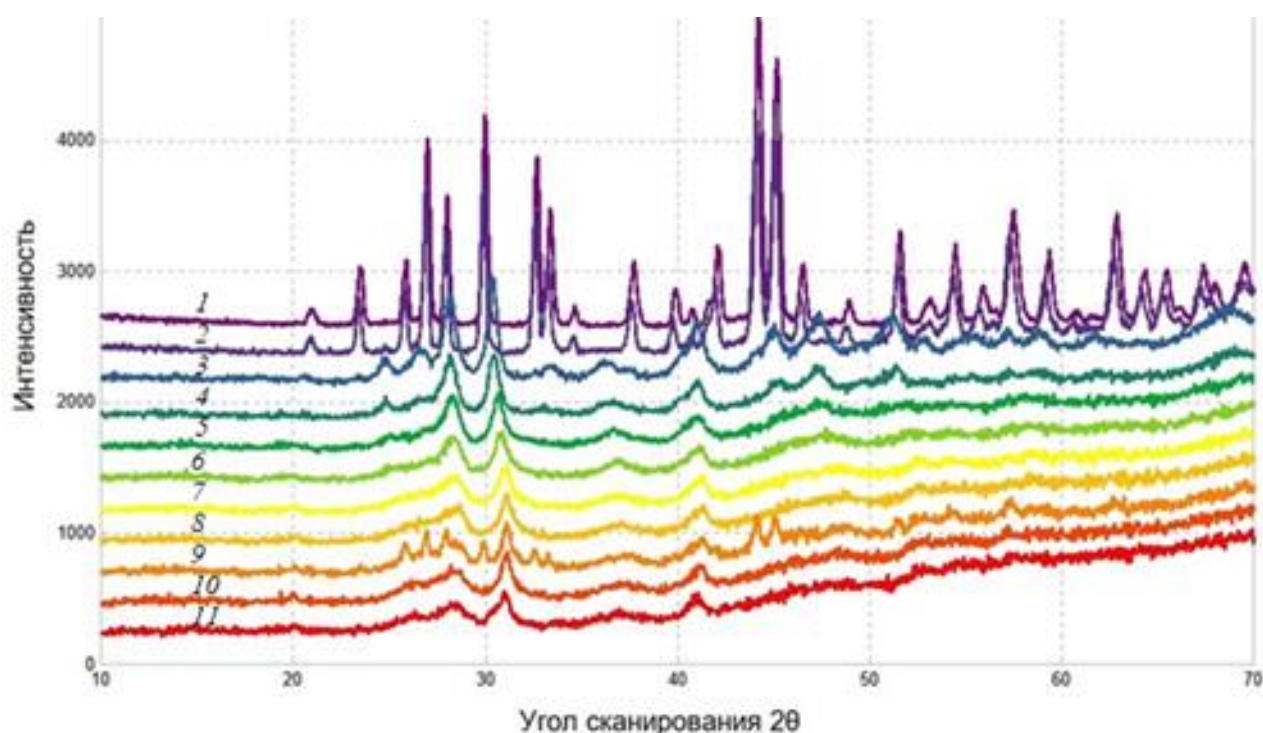


Рисунок 5 – Дифрактограммы бинарной системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$ при температуре 320°C . 100 % SrSO_4 – сверху (№1), 100 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ – снизу (№11). Область твердых растворов (№2 – №10)

Дифрактограммы 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 . 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 соответствующих дифрактограммах.

При повышении температуры свыше 400°C (рисунки 6 – 7) происходит полное разложение твердых растворов с разделением на безводную моноклинную модификацию $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ и ромбическую модификацию SrSO_4 , существенное различие в растворимости которых можно использовать при разделении фаз.

Дифрактограммы на рисунках 6 и 7 обозначены номерами 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 рисунке 6) и дифрактограммы под номерами 1 и 12 (на рисунке 7) относятся к чистым индивидуальным веществам – ромбической модификации SrSO_4 и моноклинной безводной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ на рисунке 6 и триклинной безводной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ на рисунке 7, соответственно. Дифрактограммы № 2 – № 10 на рисунке 6 и № 2 – № 11 на рисунке 7 содержат 2 фазы – сульфат калия и неодима и сульфат стронция. При повышении мольной доли $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ интенсивности дифракционных линий моноклинной и триклинной модификаций на соответствующих рисунках 6 и 7 возрастают, а интенсивности дифракционных линий ромбической фазы SrSO_4 закономерно уменьшаются.

Рентгенофазовый анализ отождествленных 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 взаимодействуют с ромбической модификацией SrSO_4 .

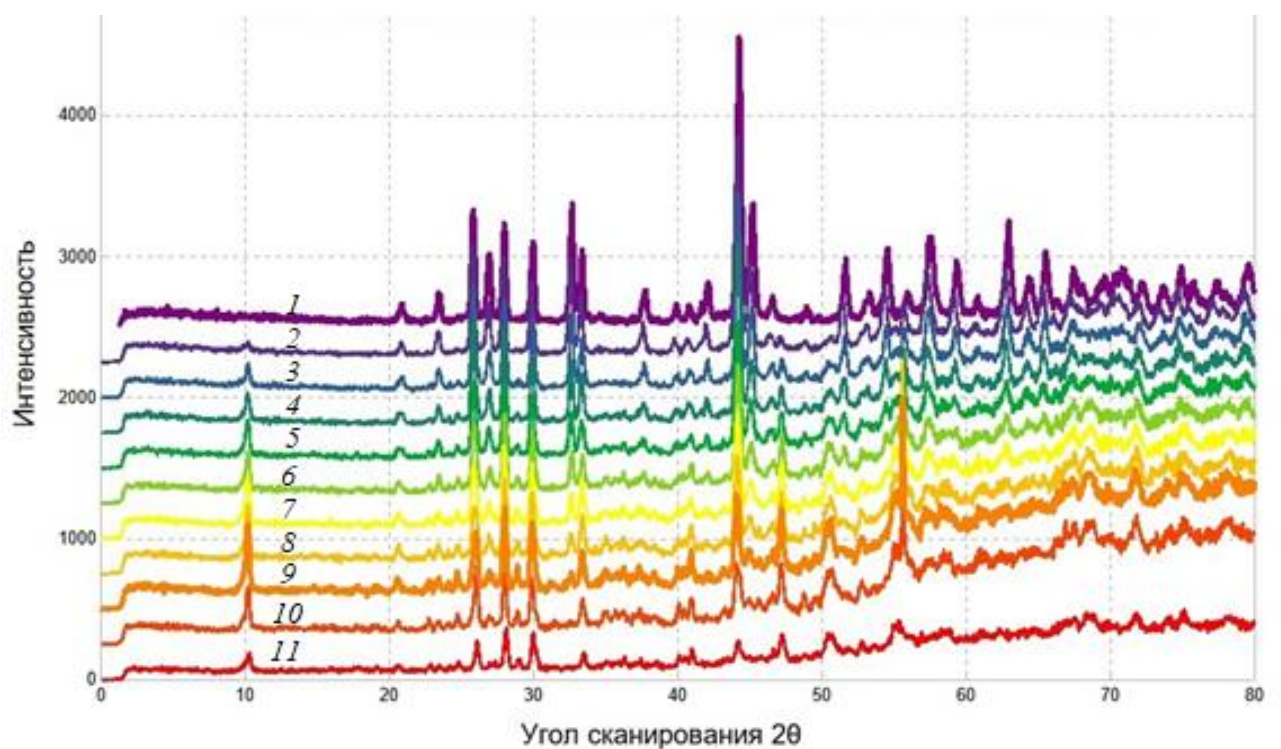


Рисунок 6 – Дифрактограммы образцов бинарной системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при температуре 400°C . 100 % SrSO_4 – сверху (№1), 100 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ – снизу (№11). Двухфазная область (№2 – №10)

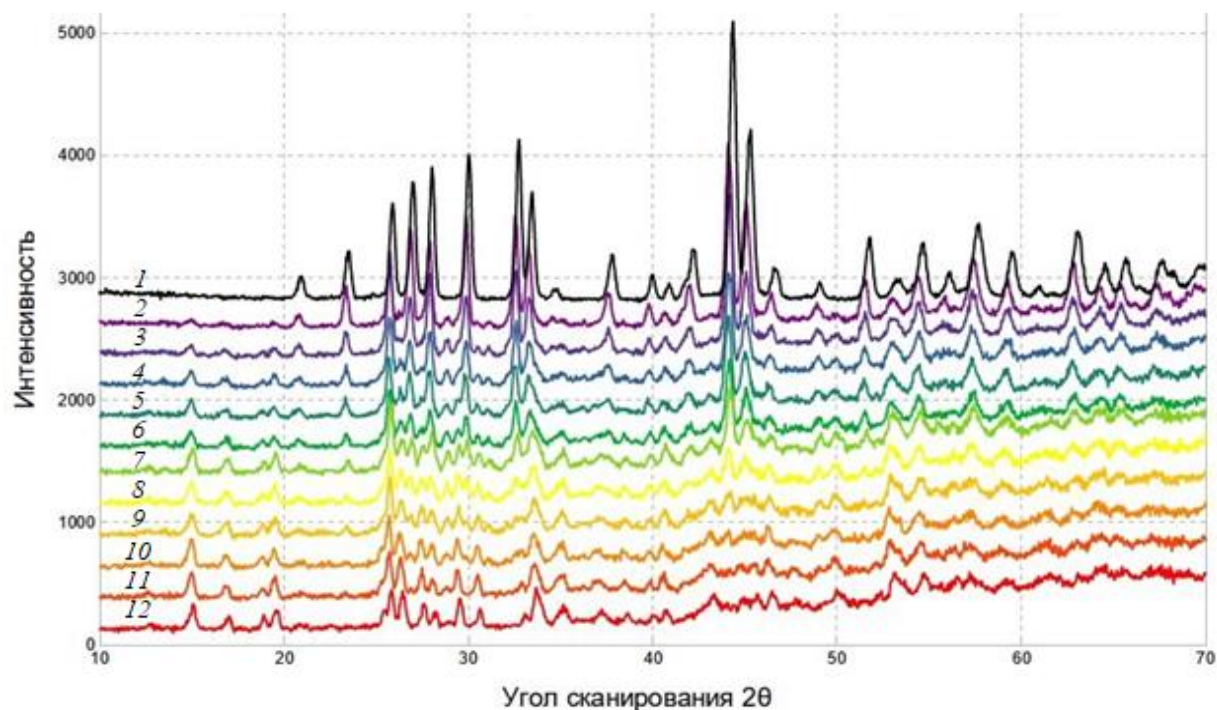


Рисунок 7 – Дифрактограммы образцов бинарной системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при температуре 700°C . 100 % SrSO_4 – сверху (№1), 100 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ – снизу. Двухфазная область (№2 – №11) Дифрактограмма № 5 соответствует образцу состава 66.6 мас. % SrSO_4 – 33.3 мас.% $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$

С целью исследования процессов кристаллизации твердых растворов при отсутствии ионов K^+ нами была исследована система $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ (рисунок 8).

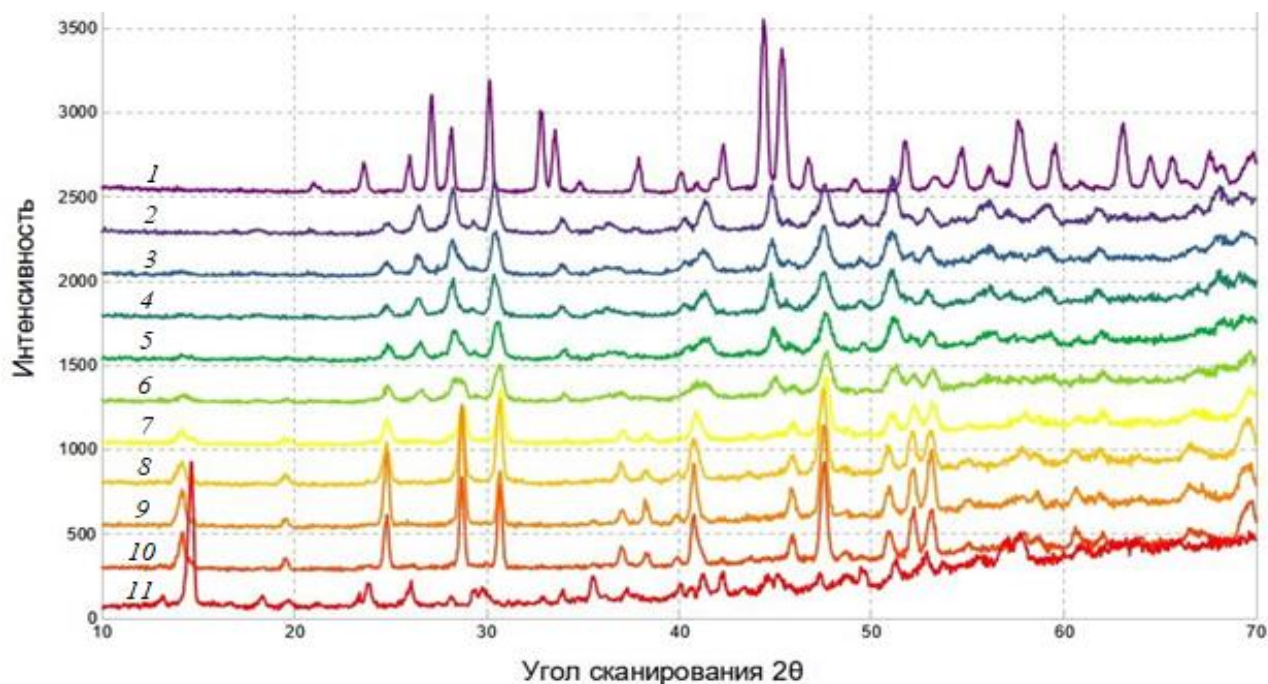
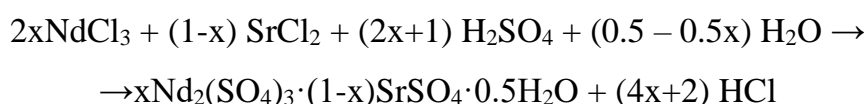


Рисунок 8 – Дифрактограммы псевдобинарной системы $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ при комнатной температуре. 100 % $SrSO_4$ – сверху (№1), 100 % $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ – снизу (№11). Область твердых растворов (№2 – №10)

Соосаждение протекает по следующему уравнению реакции:



В псевдобинарной системе $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ дифрактограммы под номерами 1 и 11 соответствуют чистым веществам – ромбической модификации $SrSO_4$ и моноклинной модификации $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. В данной системе так же образуются твердые растворы двух типов: на основе частично обезвоженной моноклинной структуры $SrSO_4 \cdot 0.1H_2O$ – дифрактограммы под номерами 2 – 5 и на основе тригональной структуры $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ – 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 $SrSO_4 \cdot 0.1H_2O$ и на основе тригональной модификации $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$.

Структурная близость частично обезвоженной моноклинной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ и тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ предполагает и высокую способность к изоморфному гетеровалентному включению ионов Nd^{3+} при сокристаллизации с сульфатом неодима и образованием неустойчивых твердых растворов 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 минут после фильтрации. Для удаления влаги эти образцы сушили в эксикаторе над P_4O_{10} . Процесс разрушения твердых растворов в жидкой фазе завершается через несколько дней с образованием достаточно крупных малорастворимых кристаллов $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

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°C .

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 $380-400^\circ \text{C}$ и образованием двух индивидуальных фаз: безводной моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ и безводной ромбической модификации SrSO_4 .

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 $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, стабильность которой достигается при температуре выше 120°C .

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.

Выводы:

1. Установлена связь реакционной способности $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ к образованию твердых растворов с их строением и условиями протекания химической реакции. Образование широкой области твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ происходит в результате близости строения кристаллогидратных форм $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, принадлежащих к одному структурному типу. Образование твердых растворов происходит по схеме гетеровалентного замещения $2\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Nd}^{3+}$, 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 $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ от 100 до 20 мол.% образуется область твердых растворов на основе тригональной структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.
- 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 системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, которая завершается температуре 400°C с разложением системы на отдельные фазы безводных соединений $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ и SrSO_4 .

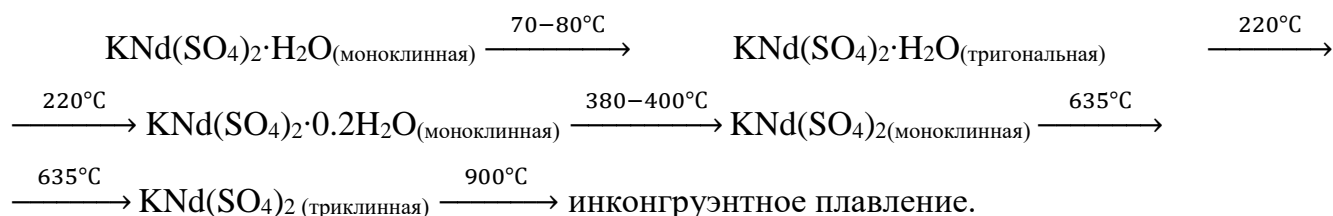
3. Исследование $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ без участия ионов K^+ показало, что образуются неустойчивые во влажной среде твердые растворы, за счет гетеровалентного замещения $3\text{Sr}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Nd}^{3+}$, что сопровождается образованием большого количество 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 $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с последующей дегидратацией и фазовых превращений безводных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ в процессе термической обработки.



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

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ:

1. Bushuev N. N. Investigation of the $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ System / N. N. Bushuev, **G. K. Tatosyan** // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2023. – V.68. – № 10. – P. 1475 - 1481. (**Scopus /Web of Science**).

2. Bushuev N. N. Study of Co-crystallization of Neodymium and Strontium Sulfates in the Absence of Potassium Ions / N. N. Bushuev, **G. K. Tatosyan** // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2024. – V.69. – № 7. – P. 1052 - 1056. (**Scopus /Web of Science**).

3. Bushuev N. N. Determination of Potassium, Neodymium, and Strontium in Solid Solutions in the $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ System Using X-Ray Fluorescence Spectrometry / N. N. Bushuev, D.S. Zinin, **G. K. Tatosyan**, N.V. Sviridenkova // Journal of Analytical Chemistry. – 2024. – T.79. – № 11. – P. 1565 - 1573. (**Scopus /Web of Science**).

4. Bushuev N. N. Phase Transformations in the $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ System under Heating to 1000°C / N. N. Bushuev, **G. K. Tatosyan** // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2025. – V.70. – № 1. – P. 97 - 105. (**Scopus /Web of Science**).

5. **Татосян Г.К.** Сокристаллизация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и SrSO_4 . / **Г.К. Татосян**, Н.Н. Бушуев // XIV Международная научно-практическая конференция: Образование и наука для устойчивого развития. 26 - 28 апреля 2022 г. Россия, г. Москва. – Ч. 2. – С.140 - 142.

6. **Татосян Г.К.** Разработка методики синтеза исходных и промежуточных компонентов бинарной системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ / **Г.К. Татосян**, Н.Н.

Бушуев // Успехи в химии и химической технологии. - Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. – Т. 36. – № 8. – С. 75-76.

7. **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.

8. Татосян Г.К. О возможности абсорбции РЗЭ матрицей $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / **Г.К. Татосян**, И.А. Мокрушин, И.И. Плотко, Н.Н. Бушуев // Успехи в химии и химической технологии. - Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2023. – Т. 37. – № 3. – С. 46 - 48.

9. **Татосян Г.К.** Дегидратация твердых растворов $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ / **Г.К. Татосян**, Н.Н. Бушуев // XV Международная научно-практическая конференция: Образование и наука для устойчивого развития. 18 - 21 апреля 2023 г. Россия, г. Москва. – Ч. 2. – С.125 - 126.

10. **Татосян Г.К.** Особенности абсорбции РЗЭ кристаллическими матрицами $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ / **Г.К. Татосян**, И.А. Мокрушин, И.И. Плотко, И.А. Молохов, Н.Н. Бушуев // XV Международная научно-практическая конференция: Образование и наука для устойчивого развития. 18 - 21 апреля 2023 г. Россия, г. Москва. – Ч. 2. – С.127 - 129.

11. **Татосян Г.К.** Синтез монокристаллов $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ / **Г.К. Татосян**, Н.Н. Бушуев, М.А. Шелухин, А.Э. Саркисян, Н.В. Свириденкова // XVI Международная научно-практическая конференция: Образование и наука для устойчивого развития. 16 - 19 апреля 2024 г. Россия, г. Москва. – Ч. 1. – С.242 - 245.

12. **Татосян Г.К.** Синтез и обезвоживание полиморфных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / **Г.К. Татосян**, Н.Н. Бушуев // Образование и наука для устойчивого развития: материалы XVII Международной научно-практической конференции, посвященной 300-летию Российской академии наук. В 2-х частях, Москва, 15 - 18 апреля 2025 года. – Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2025. – С. 275-276.