

**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/](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 °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 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  $\text{Na}^+$  и ион трёхвалентного металла РЗЭ $^{3+}$  замещаются на два атома щелочноземельного металла Ca по схеме:  $\text{Ln}^{3+} + \text{Na}^+ \leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+}$ , где  $\text{Ln}^{3+} = \text{La, Ce, Nd}$  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. Р3<sub>1</sub>21. 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,  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  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  $25^\circ\text{C}$ .
2. Определение фазообразования в системе  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$  в температурном интервале до  $1000^\circ\text{C}$ .
3. Установление механизма образования и кристаллизации твердых растворов без участия ионов  $\text{K}^+$  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.  $\text{P}2_1/\text{c}$ ) и тригональной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (пр. гр.  $\text{P}3_121$ ).
3. 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  $400^\circ\text{C}$  наблюдается полная дегидратация и разложение твердых растворов с образованием индивидуальных фаз  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{SrSO}_4$ .
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  $\text{Nd}^{3+}$  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  $\text{SrSO}_4$  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  $\text{K}^+$  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  $\text{K}^+$ .

**Методология и методы исследования.** При выполнении диссертационной работы использованы современные физико-химические методы исследования: рентгенофазовый анализ (дифрактометр – ARL EQUINOX 100, рентгенографический анализ (фокусирующая камера-монохроматор 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  $\text{Nd}^{3+}$  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  $\text{SrSO}_4$ .

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  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  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  $\text{Ln} = \text{La, Ce, Nd}$  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  $\text{CaSO}_4$ , где  $\text{Ln} = \text{La, Ce, Nd}$ .

**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  $\text{Nd}^{3+}$  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 средство 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:

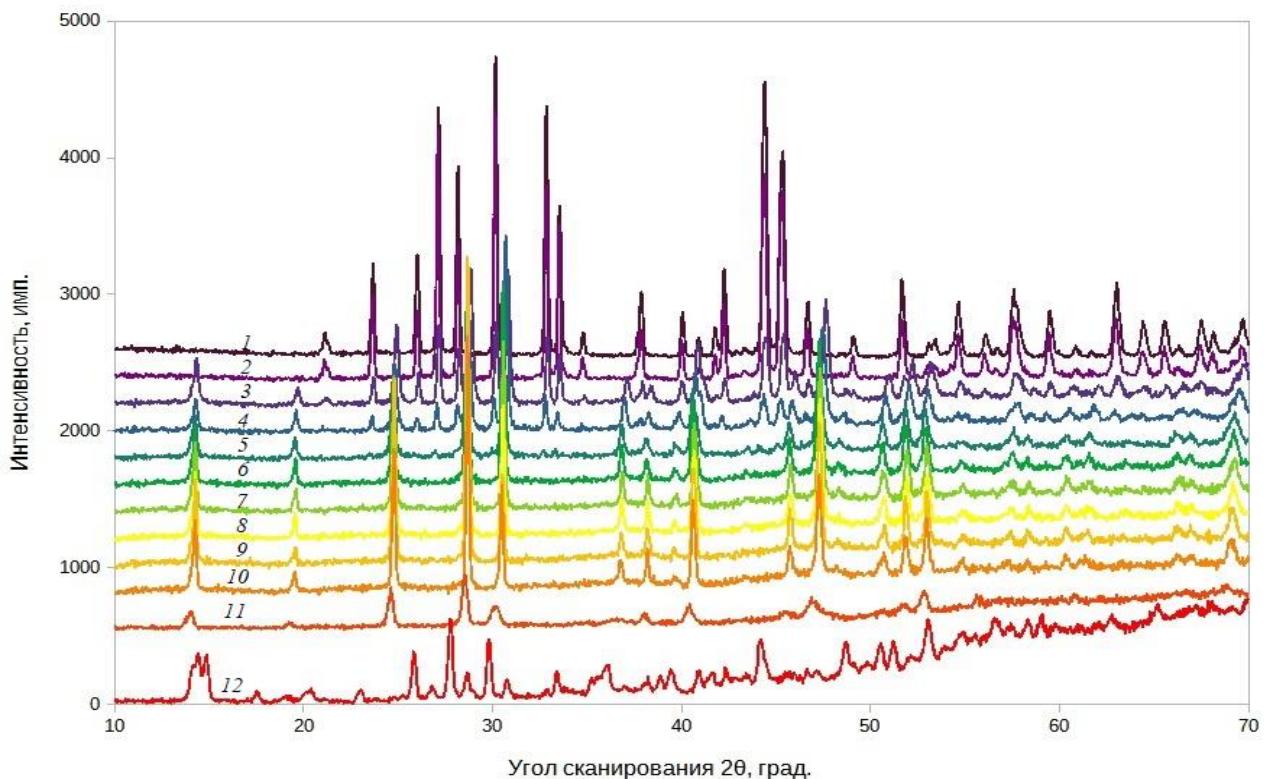
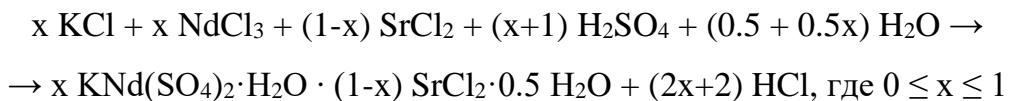


Рисунок 1 – Дифрактограммы бинарной системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  100 %  $\text{SrSO}_4$ , ромбическая модификация – сверху (№ 1), Область твердых растворов (№2 - №10) 100 %  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  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  $\text{SrSO}_4$ , 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  $\text{SrSO}_4$ . На дифрактограмме с номером 4 присутствуют следовые количества фазы ромбической модификации  $\text{SrSO}_4$  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  $\text{SrSO}_4$ . 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  $\text{SrSO}_4$ .

В результате выполненного рентгенографического анализа установлено, что параметры  $a$  (Å) и  $c$  (Å) пр.гр. Р3<sub>1</sub>21 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  $V$ , Å<sup>3</sup>. 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 <sup>3</sup>	Прост. группа
$\text{SrSO}_4$	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 <sub>1</sub> 21
Твердый раствор № 3	7.175(1)	-	6.599(1)	294.2(1)	P3 <sub>1</sub> 21
Твердый раствор № 4	7.180(1)	-	6.603(1)	294.8(1)	P3 <sub>1</sub> 21
Твердый раствор № 5	7.173(1)	-	6.599(1)	294.0(1)	P3 <sub>1</sub> 21
Твердый раствор № 6	7.164(1)	-	6.619(2)	294.1(2)	P3 <sub>1</sub> 21
Твердый раствор № 7	7.165(1)	-	6.618(1)	294.2(1)	P3 <sub>1</sub> 21
Твердый раствор № 8	7.161(2)	-	6.622(1)	294.1(1)	P3 <sub>1</sub> 21
Твердый раствор № 9	7.160(2)	-	6.626(2)	294.2(2)	P3 <sub>1</sub> 21
Твердый раствор № 10	7.160(2)	-	6.627(2)	294.2(2)	P3 <sub>1</sub> 21
$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (триг.)	7.139(2)	-	6.638(2)	293.0(2)	P3 <sub>1</sub> 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 <sub>1</sub> /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  $\text{SrSO}_4$ .

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.

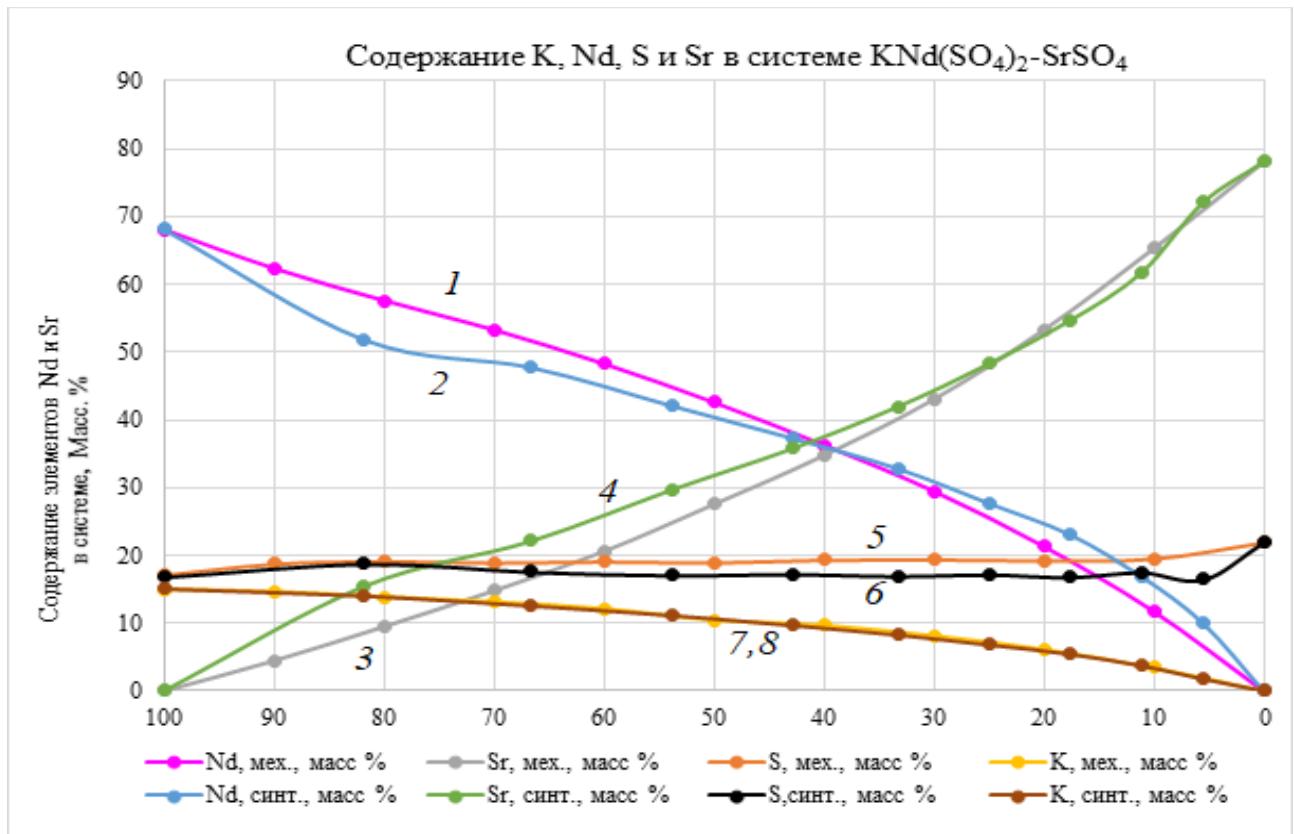


Рисунок 2 – Зависимость содержания K, Nd, Sr, S от содержания  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в бинарной системе  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

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  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Второй этап дегидратации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  завершается при температуре 380-400°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 триклиновую безводную модификацию  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$  сопровождается небольшим эндотермическим эффектом при температуре  $635.6^\circ\text{C}$  и дополнительно приведен на рисунке 4 по результатам термического исследования моноклинной безводной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ .

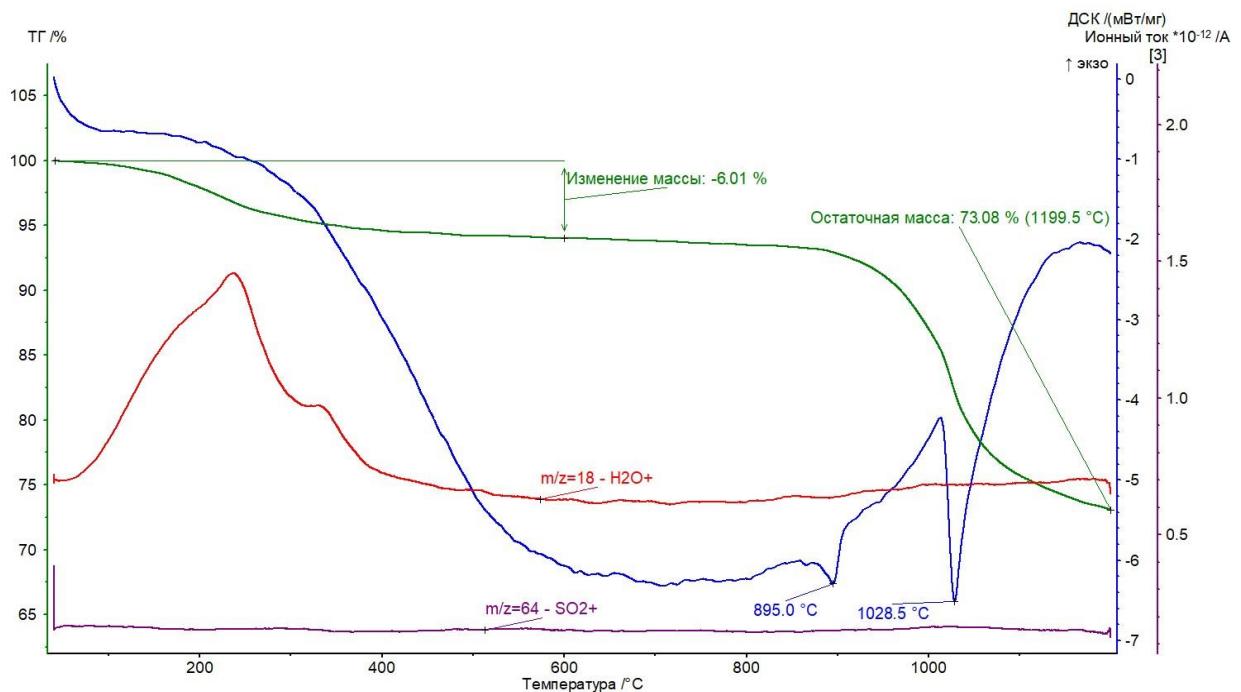


Рисунок 3 – Термограмма ДТА-ТГ тригональной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

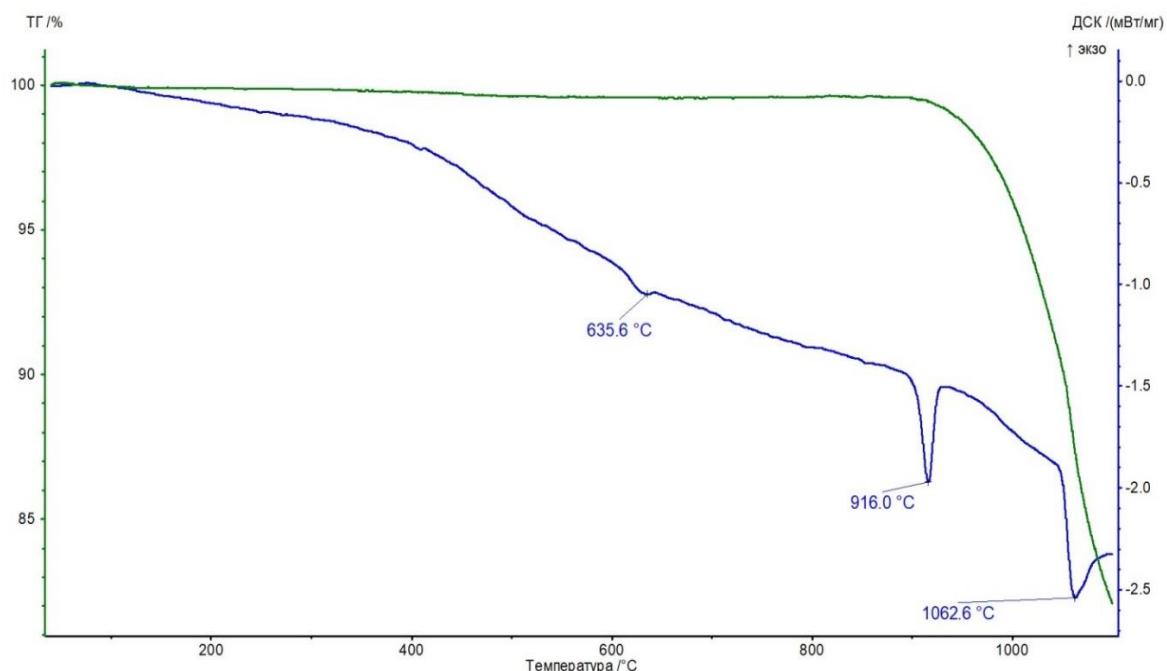
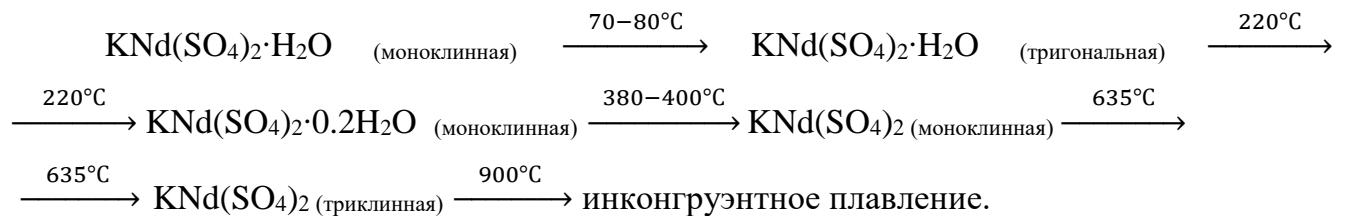


Рисунок 4 – Термограмма ДТА-ТГ моноклинной безводной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$

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).

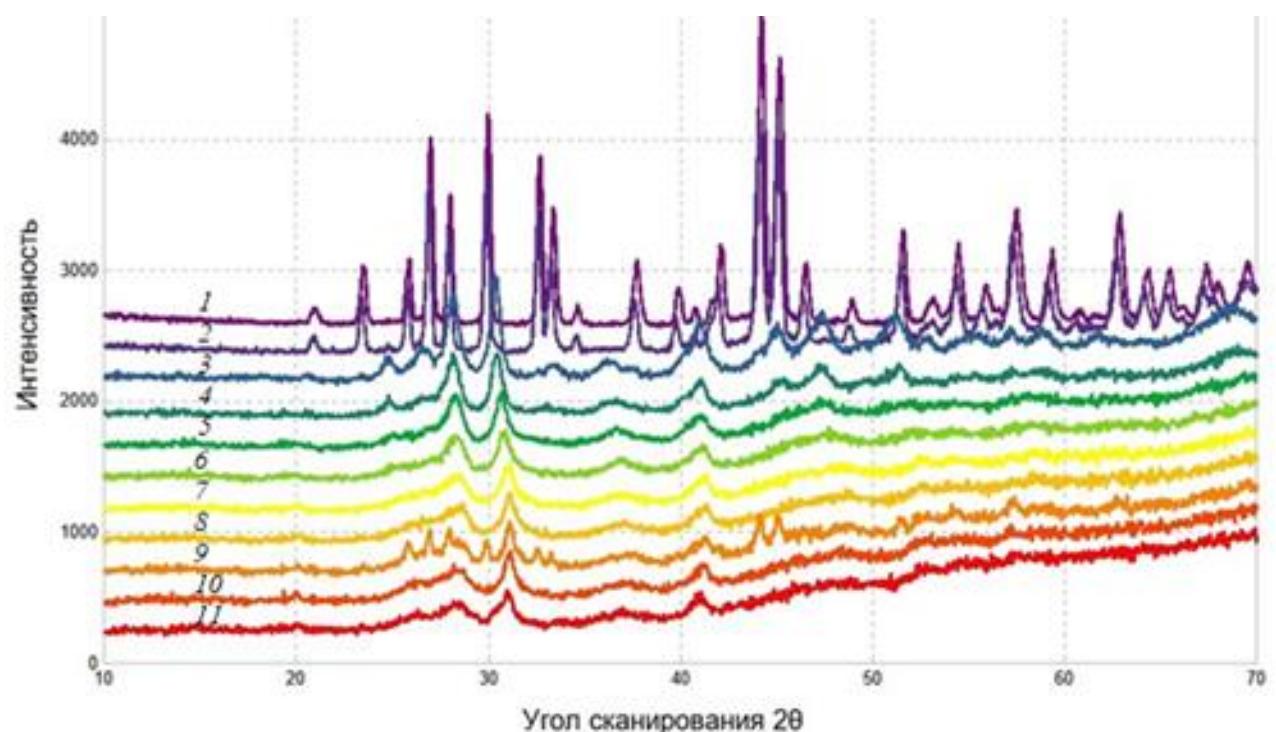


Рисунок 5 – Дифрактограммы бинарной системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$  при температуре  $320^\circ\text{C}$ . 100 %  $\text{SrSO}_4$  – сверху (№1), 100 %  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$  – снизу (№11). Область твердых растворов (№2 – №10)

Дифрактограммы образцов с номерами 1 и 2 содержат известную устойчивую ромбическую модификацию  $\text{SrSO}_4$ . Остальные рентгенограммы образцов 3–11 отнесены нами к области твердых растворов на основе структуры, близкой к моноклинной обезвоженной модификации  $\text{SrSO}_4$ . Наличие твердых растворов в образцах 3–11 подтверждается характерным сдвигом дифракционных линий в сторону увеличения углов  $2\theta$ . Определить параметры элементарных ячеек этого твердого раствора не удалось вследствие сильной размытости профилей линий на соответствующих дифрактограммах.

При повышении температуры выше  $400^\circ\text{C}$  (рисунки 6 – 7) происходит полное разложение твердых растворов с разделением на безводную моноклинную модификацию  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$  и ромбическую модификацию  $\text{SrSO}_4$ , 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  $\text{SrSO}_4$  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  $\text{SrSO}_4$  закономерно уменьшаются.

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  $900^\circ\text{C}$ . В результате выполненных исследований установлено, что, моноклинная и триклинная модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$  не взаимодействуют с ромбической модификацией  $\text{SrSO}_4$ .

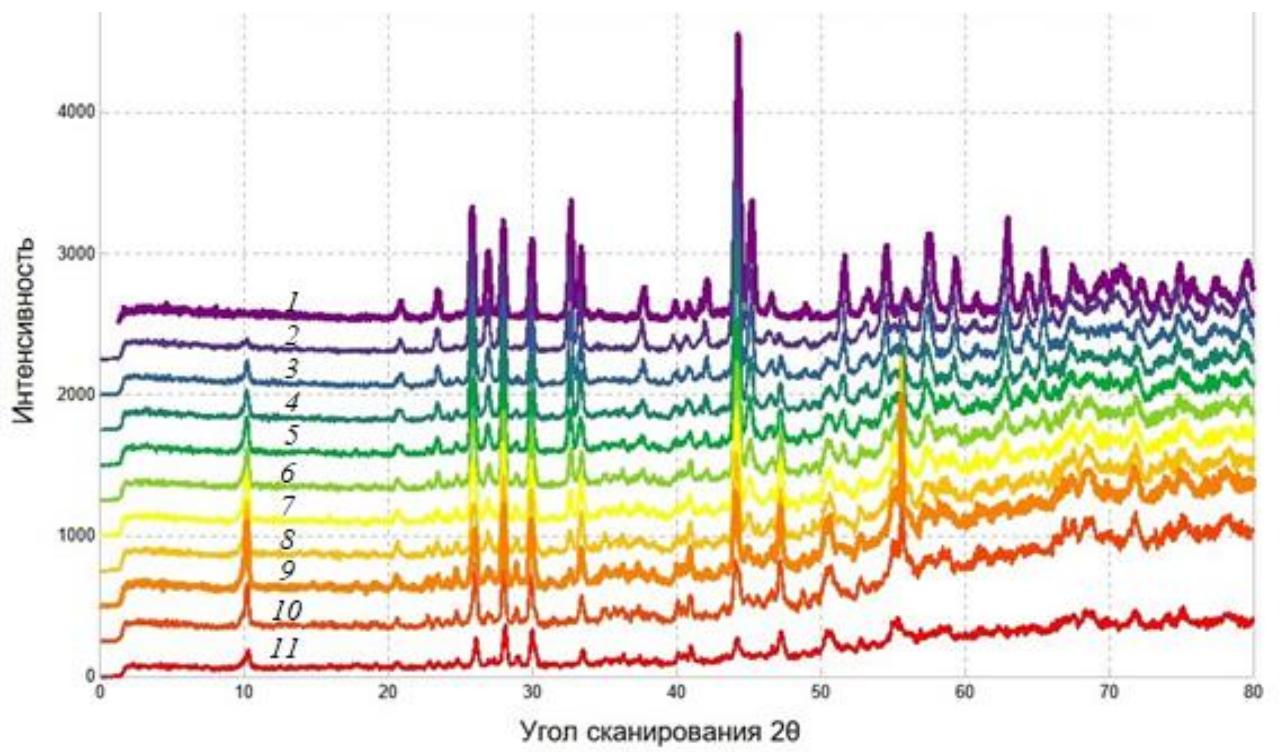


Рисунок 6 – Дифрактограммы образцов бинарной системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} – \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $400^\circ\text{C}$ . 100 %  $\text{SrSO}_4$  – сверху (№1), 100 %  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$  – снизу (№11). Двухфазная область (№2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

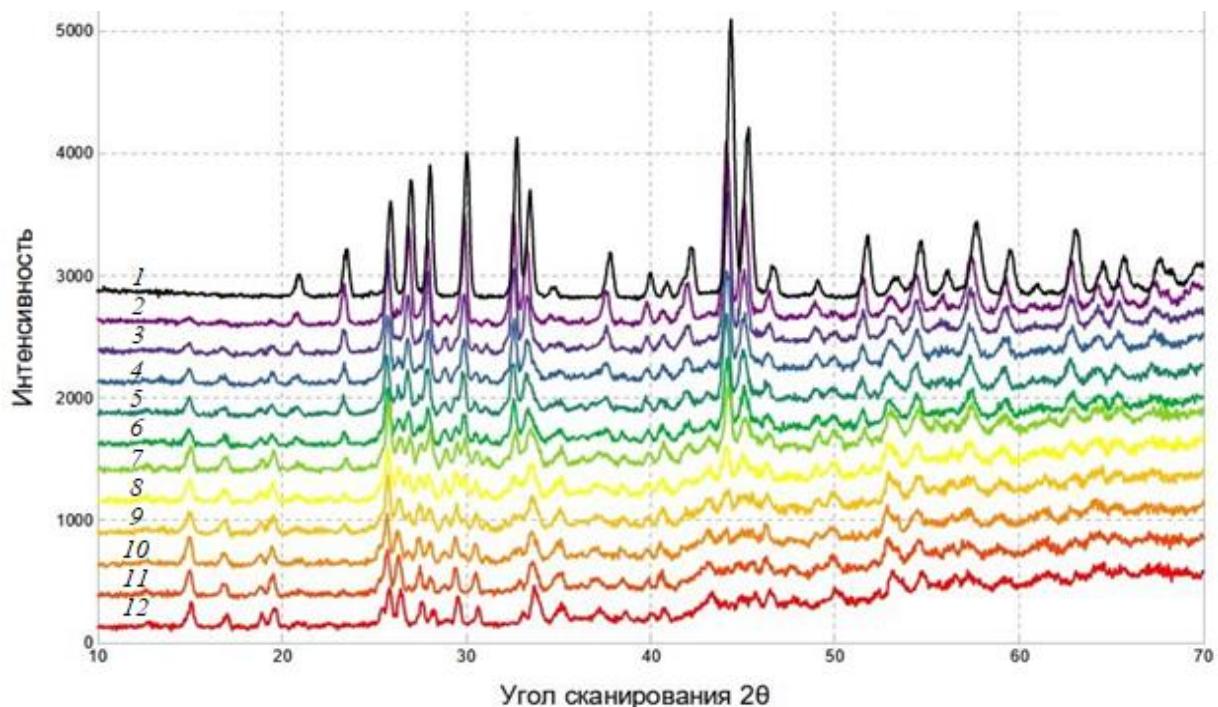


Рисунок 7 – Дифрактограммы образцов бинарной системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} – \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $700^\circ\text{C}$ . 100 %  $\text{SrSO}_4$  – сверху (№1), 100 %  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$  – снизу. Двухфазная область (№2 – №11).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

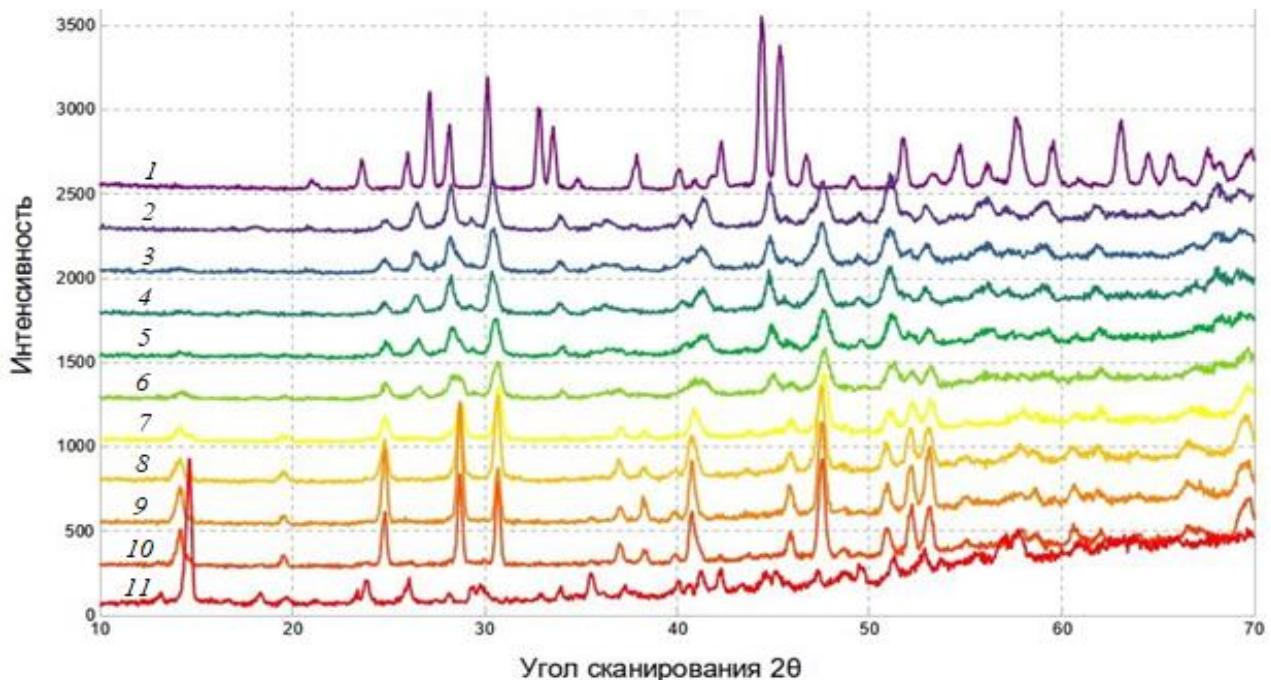
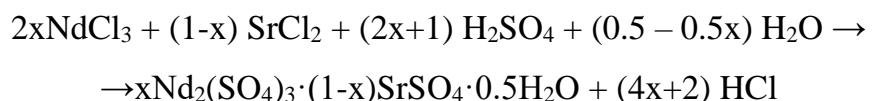


Рисунок 8 – Дифрактограммы псевдобинарной системы  $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$  при комнатной температуре. 100 %  $SrSO_4$  – сверху (№1), 100 %  $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  – снизу (№11). Область твердых растворов (№2 – №10)

Сосаждение 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  $\text{Nd}^{3+}$  при сокристаллизации с сульфатом неодима и образованием неустойчивых твердых растворов даже в отсутствии ионов калия.

Гетеровалентное замещение ионов  $\text{Sr}^{2+}$  на ионы  $\text{Nd}^{3+}$  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  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . 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° 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  $\text{SrSO}_4$ .

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  $\text{K}^+$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ , 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° С.

### **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  $\text{K}^+$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ , которые равны 1.33 Å, 0.995 Å и 1.20 Å, соответственно. Важным условием образования твердых сульфатных растворов является использование исходных реагентов в виде хорошо растворимых хлоридов или нитратов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  в виде расчетных объемов изомолярных растворов с последующим внесением расчетного количества  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 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  $\text{SrSO}_4$ .
- 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  $\text{SrSO}_4$ .

Растворимость  $\text{SrSO}_4$  в 20 (г/л) раз меньше, чем у  $\text{CaSO}_4$ , 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  $\text{SrSO}_4$ .

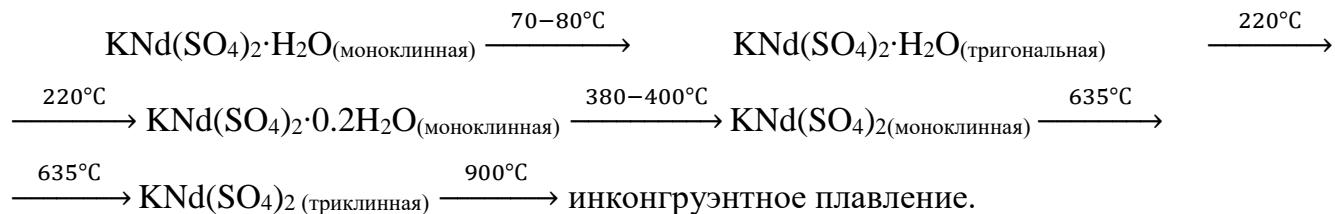
3. Исследование  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  без участия ионов  $\text{K}^+$  показало, что образуются неустойчивые во влажной среде твердые растворы, за счет гетеровалентного замещения  $3\text{Sr}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Nd}^{3+}$ , 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  $\text{SrSO}_4$ .

- 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  $\text{SrSO}_4$ . / **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.