

УДК 546.32.654.42

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ПРИ НАГРЕВАНИИ ДО 1000°C

© 2025 г. Н. Н. Бушуев^a, *, Г. К. Татосян^a

^aРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: nbushuev@mustr.ru

Поступила в редакцию 29.06.2024 г.

После доработки 10.10.2024 г.

Принята к публикации 17.10.2024 г.

Методами рентгенофазового и термогравиметрического анализа установлено существование трех кристаллогидратных модификаций состава $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и определены параметры их элементарных ячеек. Дегидратация в процессе нагревания $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при температуре 250°C приводит к образованию частично обезвоженной модификации примерного состава $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшее нагревание до 400°C завершается полной дегидратацией с образованием безводной моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$. Высокотемпературная триклинная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ существует в температурном интервале $635\text{--}900^\circ\text{C}$ и разлагается при нагревании выше 900°C . Тригональная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образует твердые растворы с кристаллической матрицей $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Безводные модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ не образуют твердых растворов с безводной ромбической модификацией SrSO_4 .

Ключевые слова: сульфат стронция, двойной сульфат калия и неодима, твердые растворы, кристаллизация

DOI: 10.31857/S0044457X25010123, EDN: CUZVVD

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) La, Ce, Nd содержатся в фосфогипсовых отходах производства экстракционной фосфорной кислоты в количестве 1.5–2 мас. %. Поиск минеральных источников РЗЭ, в том числе на базе техногенных отходов производства экстракционной фосфорной кислоты, является актуальной задачей. В фосфогипсовых отходах также содержится до 2 мас. % Sr. Эти примеси отрицательно влияют на вяжущие свойства строительных материалов на основе гипсовых ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и полугидратных ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) изделий. Влияние РЗЭ и Sr на совместную кристаллизацию сульфатных модификаций с сульфатом кальция мало изучено и представляет научный и практический интерес. Попутное извлечение РЗЭ и Sr в процессе формирования фосфогипсовых отходов и их утилизации также имеет большое значение.

Редкоземельные элементы широко используются в технологии изготовления материалов электроники, лазеров, квантовых генераторов и магнитных материалов [1–8]. Особый интерес представляет Nd, содержащийся в фосфогипсовых отходах на уровне 0.5–0.8 мас. %.

В работе [9] исследована бинарная система $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, в которой обнаружено существование широкой области гомогенности в концентрационном интервале 100–20 мол. % на основе изоструктурных тригональных (псевдогексагональных) модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Установлено стабилизирующее влияние K, Nd и Sr на термодинамическую устойчивость этих твердых растворов. Известно, что $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [10, 11] существует только в течение 120 мин с последующим полным обезвоживанием этого кристаллогидрата до известной устойчивой ромбической модификации SrSO_4 . Стабилизация твердых кристаллогидратных растворов объясняется гетеровалентным замещением двух ионов Sr^{2+} на ионы K^+ и Nd^{3+} . Замещение двухзарядного иона Sr^{2+} на трехзарядный ион Nd^{3+} в полиэдре SrO_9 приводит к усилению связи с молекулой кристаллогидратной воды, входящей в координационную сферу этого полиэдра за счет увеличения электростатического взаимодействия. Синтез и механизм стабилизации кристаллогидратной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ описаны в работе [12] на примере гетеровалентного замещения ионов Sr^{2+} на ионы K^+ и La^{3+} , откуда следует, что

$\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ является хорошим абсорбентом редкоземельных элементов в присутствии ионов K^+ . Не менее важной задачей является изучение возможности обратной десорбции РЗЭ и К от Sr в виде соответствующих сульфатов или оксидов при термической обработке твердых растворов $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Цель настоящей работы — исследование фазовых превращений в процессе термической обработки твердых растворов $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ до температуры 1000°C .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали 2 М растворы KCl, NdCl_3 и SrCl_2 , приготовленные из реактивов $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl и $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки “х. ч.”. Приготовленные растворы KCl, NdCl_3 и SrCl_2 смешивали, моделируя систему $[\text{KCl} + \text{NdCl}_3] - \text{SrCl}_2$ с шагом 5 мол. % с последующим добавлением расчетного количества 2 М серной кислоты. Полученные осадки подвергали рентгенофазовому и рентгеноспектральному анализу.

Элементный состав определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием рентгеновского спектрометра EDX-7000. Точный химический состав образующихся осадков твердых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ указан в работе [13], где приведены соответствующие объемы сливаемых 2 М растворов KCl, NdCl_3 , SrCl_2 и H_2SO_4 и методика рентгенофлуоресцентного определения элементного содержания калия, неодима и стронция. В табл. 1 представлен химический состав исходных теоретических и реально образующихся осадков твердых растворов в пересчете на молярное содержание $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1. Химический состав образцов осадков твердых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, мол. %

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

Как видно из табл. 1, состав реальных осадков отличается от теоретического состава более высоким содержанием $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и, соответственно, уменьшением содержания $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вследствие его более высокой растворимости в водных растворах с участием образующихся растворов HCl. Химический состав образцов твердых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ отвечает формуле $\text{K}_x\text{Sr}_{2-2x}\text{Nd}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В концентрационной области с высоким содержанием (20–100 мол. %) $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образцы твердых растворов кристаллизуются в структурном типе тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. В концентрационной области с низким и недостаточным содержанием (0–10 мол. %) $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ твердый раствор кристаллизуется в структурном типе ромбической модификации SrSO_4 . В узкой концентрационной области 10–20 мол. % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ твердый раствор кристаллизуется в виде двух фаз: на основе тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и ромбической модификации SrSO_4 .

Фазовый состав образцов исследован на дифрактометре ARL Equinox-100 (CuK_α -излучение). Однофазность образцов твердых растворов подтверждена методом индифференцирования соответствующих рентгенограмм. Рентгенографический анализ профилей дифракционных линий и уточнение параметров элементарных ячеек кристаллических образцов проводили с помощью камеры-монокроматора G-670 HUBER (CuK_α -излучение, шаг измерений 0.005°) и программного комплекса WinX-POW (version 2.20.2006) фирмы STOE. Точность определения параметров элементарных ячеек не превышала 0.002 \AA .

Далее образцы подвергали термогравиметрическому и рентгенофазовому анализу после соответствующей выдержки образцов при различных температурах в интервале 20– 1000°C . Термогравиметрический анализ (ДТА–ДТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию выполняли на синхронном термоанализаторе Netzch STA 409PC в динамическом режиме в потоке воздуха (30 мл/мин) при нагревании до 1000°C со скоростью 1–5 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В литературе содержатся сведения о существовании разных кристаллогидратных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В работе [6] приведены сведения о существовании моноклинной кристаллогидратной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а в работе [9] нами синтезиро-

вана тригональная (псевдогексагональная) кристаллогидратная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В работе [8] методом гидротермального синтеза получена безводная моноклинная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$, а в [14] в результате твердофазного синтеза при высоких температурах получена другая безводная модификация – триклинная. В настоящей работе нами впервые синтезирован второй тип моноклинной кристаллогидратной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с параметрами, близкими к параметрам моноклинной ячейки $\text{KPr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [15].

Имеющиеся сведения нуждаются в систематизации и изучении фазовых превращений в процессе термической обработки кристаллогидратных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и безводных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$. В результате проведенных исследований нами установлено существование шести типов кристаллических структур кристаллогидратных и безводных модификаций двойного сульфата калия и неодима состава 1 : 1. Параметры элементарных ячеек этих соединений представлены в табл. 2 (звездочкой отмечены структурные характеристики, подтвержденные в настоящей работе и ранее).

Фазовые превращения при нагревании протекают по следующей схеме: $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (моноклинная) $\xrightarrow{70-80^\circ\text{C}}$ $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (тригональная) $\xrightarrow{220^\circ\text{C}}$ $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ (моноклинная) $\xrightarrow{380-400^\circ\text{C}}$ $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ (моноклинная) $\xrightarrow{675^\circ\text{C}}$ $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ (триклинная) $\xrightarrow{900^\circ\text{C}}$ (плавление с разложением).

При комнатной температуре существует два вида моноклинных модификаций моногидрата двойного сульфата калия и неодима $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Обе модификации имеют практически одинаковые рентгенограммы и отличаются незначительными изменениями в интенсивности

и углах профилей дифракционных линий. Авторами работы [6] при комнатной температуре по обменной реакции растворов сульфата неодима $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ и KCNS получена моноклинная модификация с параметрами элементарной ячейки: $a = 10.0500(5)$, $b = 8.5250(4)$, $c = 10.3597(5)$ Å, $\beta = 118.486(2)^\circ$ и на примере исследования монокристалла определена ее кристаллическая структура. Чаще всего одновременно кристаллизуются механические смеси двух моноклинных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В процессе длительного упаривания разбавленных растворов $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ и K_2SO_4 нами впервые синтезирована модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и определены параметры ее элементарной ячейки: $a = 10.8453(18)$, $b = 15.395(3)$, $c = 10.0310(16)$ Å, $\beta = 112.356(9)^\circ$ (табл. 1). Полученные параметры элементарной моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ хорошо согласуются с параметрами элементарной ячейки изоструктурной моноклинной модификации $\text{KPr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, приведенными в работе [15]: $a = 10.866$, $b = 15.361$, $c = 10.031$ Å, $\beta = 112.360^\circ$.

В табл. 3 представлены результаты индирования рентгенограммы полученной нами второй моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с индексами hkl , аналогичными таковым для моноклинной модификации $\text{KPr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Критерий Смита–Снайдера ($F_{30} > 15$, фактор корректности индирования) составил 17.9, что свидетельствует о корректности индирования.

При нагревании до $70-90^\circ\text{C}$ моноклинные модификации переходят в тригональную псевдогексагональную модификацию $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P3_121$) (табл. 2) без видимых термических эффектов на термограммах. Параметры элементарной тригональной ячейки $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек некоторых соединений

№	Соединение	a , Å	b , Å	c , Å	β , град	Пр. гр.	Ссылка
1	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10.0500(5)	8.5250(4)	10.3597(5)	118.486(2)	$P2_1/c$ монокл.	[6]
2	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10.8453(18)	15.395(3)	10.0310(16)	112.356(9)	$P2_1/c$ монокл.	*
3	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	7.139(2), 7.1805(11)		6.638(2), 6.5936(8)		$P3_121$ тригон., $P3_121$ тригон.	* [9*] [10], [12*] *
4	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SrSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ безв.	6.9023(16)	7.154(2)	6.5936(8)	102.68(1)	$P2_1/c$ монокл.	[11]
5	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ моноклинный	8.551(1)	7.159(1)	10.721(1)	92.42(1)	$P2_1/c$ монокл.	* [8]
6	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ триклинный	6.9190(20)	5.307(1)	9.0530(20)	$\alpha = 92.029$ $\beta = 96.870$ $\gamma = 90.800$	$P1$ триклин.	* [14]

*Структурные характеристики указанных соединений подтверждены в настоящей работе и в работах, опубликованных авторами ранее.

Таблица 3. Индексирование линий рентгенограммы второй моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

2 θ , град	<i>h k l</i>	2 θ , град	Эксп.–расч.	<i>I/I</i> , %	<i>d</i> _{эксп} , Å	<i>d</i> _{расч} , Å
11.487	0 2 0	11.516	−0.0297	5.7	7.6975	7.6777
14.501	1 2 0	14.514	−0.0169	61.7	6.1036	6.0966
14.958	0 2 1	14.966	−0.0087	88.1	5.9182	5.9148
17.678	2 0 0	17.671	0.0067	21.8	5.0131	5.0150
18.614	2 1 0	18.598	0.0166	3.5	4.7630	4.7672
19.158	0 0 2	19.119	0.0391	11.3	4.6290	4.6384
19.465	1 3 0	19.454	0.0105	14.7	4.5567	4.5591
20.223	−2 2 1	20.232	−0.0092	16.0	4.3876	4.3856
20.532	−2 0 2	20.533	−0.0009	20.0	4.3222	4.3220
23.148	0 4 0	23.151	−0.0030	15.5	3.8393	3.8388
23.891	2 1 1	23.583	0.0378	5.7	3.7216	3.7274
24.812	1 4 0	24.814	−0.0022	43.4	3.5855	3.5852
25.354	−1 4 1	25.366	−0.0117	3.4	3.5100	3.5084
25.865	0 3 2	25.902	−0.0372	22.3	3.4419	3.4371
26.963	−2 3 2	26.979	−1.0160	46.0	3.3042	3.3022
27.861	1 4 1	27.849	0.0121	100.0	3.1997	3.2010
28.739	−3 2 2	28.746	−0.0067	84.0	3.1039	3.1032
29.041	2 3 1	29.035	0.0055	80.6	3.0723	3.0729
29.913	−2 2 3	29.911	0.0021	66.2	2.9846	2.9848
30.230	0 4 2	30.196	0.0349	9.1	2.9540	2.9574
30.446	1 5 0	30.415	0.0310	34.3	2.9336	2.9365
30.885	−1 5 1	30.875	0.0107	32.2	2.8929	2.8939
32.043	−1 3 3	32.015	0.0280	2.5	2.7910	2.7934
32.975	2 4 1	32.956	0.0192	12.5	2.7142	2.7157
33.525	−4 0 2	33.516	0.0090	21.8	2.6709	2.6716
33.996	−4 1 2	34.035	−0.0393	4.3	2.6350	2.6320
35.319	−3 4 2	35.277	0.0415	12.4	2.5393	2.5421
35.649	−1 4 3	35.641	0.0079	22.1	2.5165	2.5170
35.935	−2 0 4	35.922	0.0129	11.8	2.4971	2.4979
36.188	1 6 0	36.195	−0.0065	24.5	2.4802	2.4798
36.762	−1 1 4	36.740	0.0217	5.6	2.4428	2.4442
37.040	−4 1 3	37.007	0.0330	3.8	2.4251	2.4272
38.165	−1 2 4	38.163	0.0020	3.2	2.3562	2.3563
38.359	−3 1 4	38.315	0.0441	10.6	2.3447	2.3473
38.666	3 0 2	38.368	−0.0326	2.1	2.3268	2.3249
39.005	−2 6 1	38.991	0.0135	10.6	2.3074	2.3081
39.522	2 6 0	39.500	0.0226	20.6	2.2783	2.2796
39.671	−3 2 4	39.690	−0.0191	11.8	2.2701	2.2691
39.898	−1 5 3	39.880	0.0177	2.3	2.2577	2.2587
40.562	0 2 4	40.603	−0.0409	19.4	2.2223	2.2201
40.941	−4 4 1	40.909	0.0323	14.4	2.2026	2.2042
41.089	4 1 1	41.095	−0.0063	22.9	2.1950	2.1947
41.776	−4 0 4	41.765	0.0112	12.6	2.1605	2.1610
42.166	1 7 0	42.133	0.0326	12.5	2.1414	2.1430
42.479	−1 7 1	42.481	−0.0020	20.5	2.1263	2.1262
42.929	1 6 2	42.908	0.0210	5.1	2.1051	2.1061
43.164	−2 4 4	43.174	−0.0094	4.4	2.0941	2.0937
43.678	1 4 4	43.637	0.0403	7.6	2.0707	2.0725
44.295	−3 6 2	44.299	−0.0036	34.1	2.0433	2.0431
44.565	3 6 0	44.550	0.0152	10.0	2.0315	2.0322
45.722	0 7 2	45.715	0.0069	6.5	1.9828	1.9830
45.963	0 6 3	45.996	−0.0330	9.0	1.9729	1.9716
46.591	−1 1 5	46.661	−0.0200	5.0	1.9478	1.9470
46.857	−2 5 4	46.844	0.0134	9.6	1.9373	1.7379

($a = 7.139(2)$, $c = 6.638(2)$ Å) были определены нами в работе [9], где показана изоструктурность тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с тригональной модификацией $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (табл. 2), имеющей параметры элементарной ячейки $a = 7.1805(11)$, $c = 6.5936(8)$ Å [10]. Содержание кристаллогидратной воды во всех трех модификациях $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ остается постоянным. Структура $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ состоит из полиэдров NdO_9 , KO_8 и тетраэдров SO_4 . Один атом кислорода молекулы воды входит в координационную сферу NdO_9 , оставшиеся восемь атомов кислорода в координационной сфере NdO_9 одновременно принадлежат тетраэдрам SO_4 .

Исследование структурных отличий тригональной и двух моноклинных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ требует отдельных фундаментальных исследований структуры монокристаллов, которые не входят в рамки настоящей работы. Однако результаты данной работы, нашей работы [9] и работы [6] позволяют сделать некоторые предварительные выводы. Строгое чередование полиэдров NdO_9 и KO_8 в структуре тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отсутствует и носит чисто статистический характер. Строгое чередование полиэдров NdO_9 и KO_8 привело бы к увеличению параметра c тригональной (псевдогексагональной) элементарной ячейки в 2 раза по сравнению с аналогичным параметром тригональной (псевдогексагональной) элементарной ячейки $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Строгое чередование полиэдров LaO_9 и KO_8 установлено только для структуры тригональной ячейки $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где La является d -элементом. Известно, что Nd относится к f -элементам. Отсутствие строгого чередования полиэдров LnO_9 и KO_8 или стремление к частичному упорядочению приводит к искажению тригональной псевдогексагональной ячейки и понижению симметрии до моноклинной. При этом угол 120° тригональной ячейки уменьшается до $118^\circ - 119^\circ$ моноклинной ячейки для целого ряда соединений $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$), исходным раствором для получения которых служил KSCN. В настоящей работе синтезирована моноклинная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с углом моноклинности $\beta = 112.356^\circ$, для ее получения в качестве исходного использовали раствор KCl.

Установлено, что при образовании твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ реализуется совместная кристаллизация и взаимодействие только тригональных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Моноклинные модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в образовании твердых растворов с $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

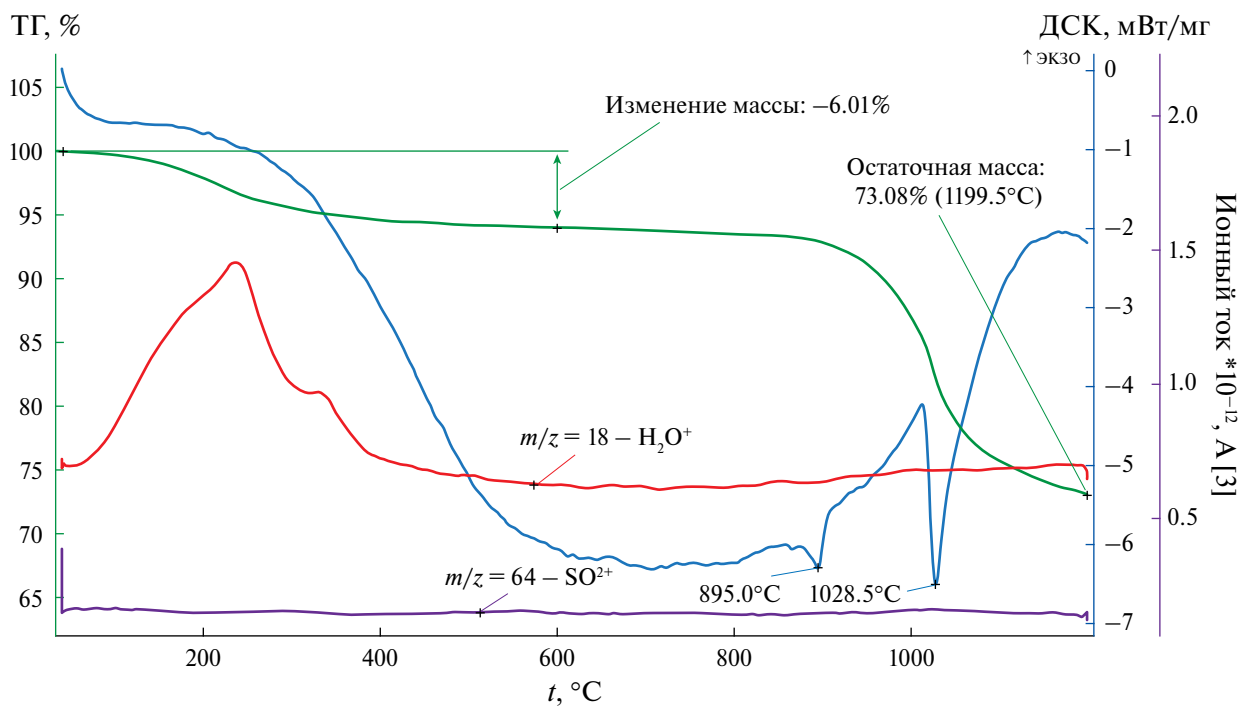
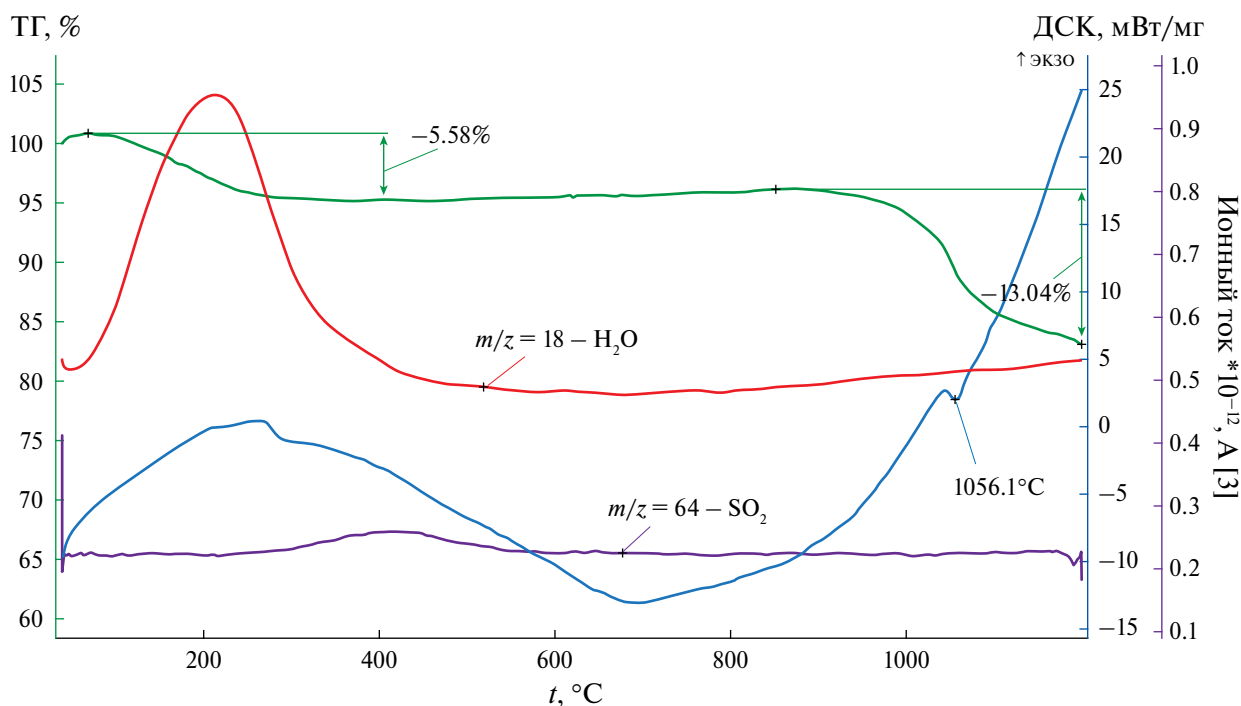
не участвуют и переходят в тригональную модификацию $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с образованием при комнатной температуре широкой области гомогенности твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что даже незначительное количество (0.5 мол. %) $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ стабилизирует тригональную модификацию $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Взаимная стабилизация тригональных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ обеспечивается за счет гетеровалентного замещения ионов K^+ (1.39 Å) и Nd^{3+} (1.01 Å) на два иона Sr^{2+} (1.20 Å) [16] вследствие структурной близости $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Эта особенность объясняет высокую абсорбционную способность модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ к изоморфному захвату ионов Nd^{3+} в присутствии ионов K^+ .

Процесс дегидратации тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ протекает в температурном интервале $180 - 400^\circ\text{C}$ в два этапа. На рис. 1 представлена термограмма чистого образца $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Согласно расчетам, на первом этапе при температуре $240 - 250^\circ\text{C}$ удаляется 0.8 мол. % H_2O с образованием соединения примерного состава $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$, рентгенограмма которого очень близка по виду к рентгенограмме обезвоженной моноклинной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) с параметрами элементарной ячейки, представленными в табл. 2.

Определение точного содержания кристаллогидратной воды в структурном типе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ требует более детального анализа с использованием термогравиметрии. Параметры элементарной ячейки $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ не удалось определить из-за сильной размытости профилей дифракционных линий рентгенограммы. Полное обезвоживание $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ завершается при температуре 400°C образованием безводной моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ с параметрами элементарной ячейки, представленными в табл. 2.

На рис. 2 представлена термограмма образца твердого раствора теоретического состава 30 мол. % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 70 мол. % $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (реальный состав соответствует 21.8 мол. % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 79.2 мол. % $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$). Однофазность образца подтверждена индентированием линий рентгенограммы (табл. 4). Параметры элементарной ячейки: $a = 7.175(1)$, $c = 6.599$ Å, $V = 294.2(1)$ Å³.

На рис. 3 представлена термограмма образца твердого раствора теоретического состава 70 мол. % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 30 мол. % $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (реальный состав соответствует 48.2 мол. % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 51.8 мол. % $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$).

Рис. 1. Термограмма чистого (100%) $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.Рис. 2. Термограмма 30% $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 70% $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Однофазность этого образца подтверждена индиферентированием линий его рентгенограммы (табл. 5). Параметры элементарной ячейки: $a = 7.161(2)$, $c = 6.622(1)$ Å, $V = 294.2(1)$ Å³. Параметры элементарных ячеек всех составов

твердых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ приведены нами ранее в работе [9]. Теоретические и точные реальные составы образцов твердых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ представлены в табл. 1.

Таблица 4. Рентгенографические характеристики образца $30\% \text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 70\% \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

$d, \text{\AA}$	$2\theta, \text{град}$	$I/I, \%$	h	k	l
6.2142	14.241	53.52	1	0	0
4.5233	19.609	16.04	1	0	1
3.5845	24.818	44.07	1	1	0
3.1077	28.701	71.66	2	0	0
2.9140	30.655	100.00	1	0	2
2.4302	36.958	14.66	1	1	2
2.3493	38.280	6.97	2	1	0
2.2616	39.825	4.77	2	0	2
2.2122	40.753	28.50	2	1	1
2.1994	41.001	11.99	0	0	3
2.0743	43.597	2.50	1	0	3
1.9755	45.898	9.91	3	0	1
1.9130	47.489	48.22	2	1	2
1.8751	48.509	3.62	1	1	3
1.7949	50.828	12.89	2	0	3
1.7543	52.090	18.68	3	0	2
1.7237	53.087	14.24	3	1	0
1.6681	55.004	2.03	3	1	1
1.5954	57.737	6.78	1	0	4
1.5761	58.513	3.36	2	2	2
1.5535	59.450	0.95	4	0	0
1.5279	60.548	4.42	3	1	2
1.5106	61.316	1.35	4	0	1
1.5106	61.316	1.35	3	0	3
1.4991	61.836	5.16	1	1	4
1.4569	63.837	1.84	2	0	4
1.4051	66.489	2.99	4	0	2
1.3922	67.182	1.98	2	3	1
1.3522	67.182	1.98	2	2	3
1.3566	69.195	2.81	3	3	3
1.3502	69.570	7.85	2	2	4
1.3084	72.130	4.99	3	3	2
1.2907	73.279	4.79	3	3	4
1.2541	75.786	2.20	4	4	2
1.2146	78.714	1.33	2	2	5
1.1952	80.249	2.07	3	3	0
1.1916	80.543	0.75	3	3	4
1.1629	82.963	1.05	5	5	2
1.1544	83.707	0.84	4	4	3
1.1310	85.855	1.10	4	4	4
1.1153	87.358	1.87	5	1	0
1.1062	88.266	2.19	4	2	2
1.1005	88.845	0.85	5	1	1
1.0791	91.093	1.76	3	2	4

Таблица 5. Рентгенографические характеристики образца $70\% \text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 30\% \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

$d, \text{\AA}$	$2\theta, \text{град}$	$I/I, \%$	h	k	l
6.1996	14.274	35.67	1	0	0
4.5214	19.618	13.24	1	0	1
3.5759	24.879	40.16	1	1	0
3.1012	28.763	65.10	2	0	0
2.9173	30.620	100.00	1	0	2
2.4310	36.946	12.15	1	1	2
2.3444	38.362	4.93	2	1	0
2.2602	39.851	3.67	2	0	2
2.2073	40.847	31.02	2	1	1
2.0778	43.519	1.85	1	0	3
1.9719	45.986	6.62	3	0	1
1.9117	47.522	34.30	2	1	2
1.8774	48.445	2.97	1	1	3
1.7964	50.781	7.65	2	0	3
1.7529	52.135	12.57	3	0	2
1.7205	53.194	9.69	3	1	0
1.6650	55.115	1.27	3	1	1
1.5983	57.622	6.07	1	0	4
1.5746	58.572	2.58	2	2	2
1.5259	60.636	3.50	3	1	2
1.5021	61.702	4.42	1	1	4
1.4584	63.763	1.54	2	0	4
1.4032	66.588	3.88	4	0	2
1.3900	67.302	2.51	2	2	3
1.3518	69.477	11.28	2	1	4
1.3069	72.230	5.56	3	2	2
1.2918	73.204	6.17	3	0	4
1.2525	75.898	2.66	4	1	2
1.2394	76.847	0.44	5	0	0
1.2154	78.659	1.97	2	2	4
1.1930	80.429	3.93	3	3	0
1.1605	83.167	1.60	5	0	2
1.1527	83.858	1.85	2	1	5
1.1313	85.826	1.47	4	0	4
1.1139	87.499	3.32	5	1	0
1.1036	88.528	4.03	0	0	6
1.0790	91.102	2.10	3	2	4

Термограммы образцов существующих твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ во всем концентрационном интервале имеют сходный характер. В отличие от чистого образца $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, обезвоживание образцов твердых растворов протекает в один этап и завершается при температуре $300\text{--}350^\circ\text{C}$ (рис. 2, 3). Количество удаленной при нагревании воды полностью совпадает с теоретическими

расчетами. Полное удаление кристаллогидратной воды из образцов твердых растворов завершается при 400°C образованием двух индивидуальных фаз: моноклинной безводной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ с параметрами элементарной ячейки, приведенными в табл. 2, и хорошо известной ромбической безводной модификации SrSO_4 с параметрами $a = 8.377$, $b = 5.350$, $c = 6.873 \text{\AA}$, определенными в работе [17].

В температурном интервале $200\text{--}250^\circ\text{C}$ происходит достаточно сильное обезвоживание образцов твердых растворов, при этом структура на основе тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ трансформируется в структурный тип моноклинной обезвоженной модификации SrSO_4 .

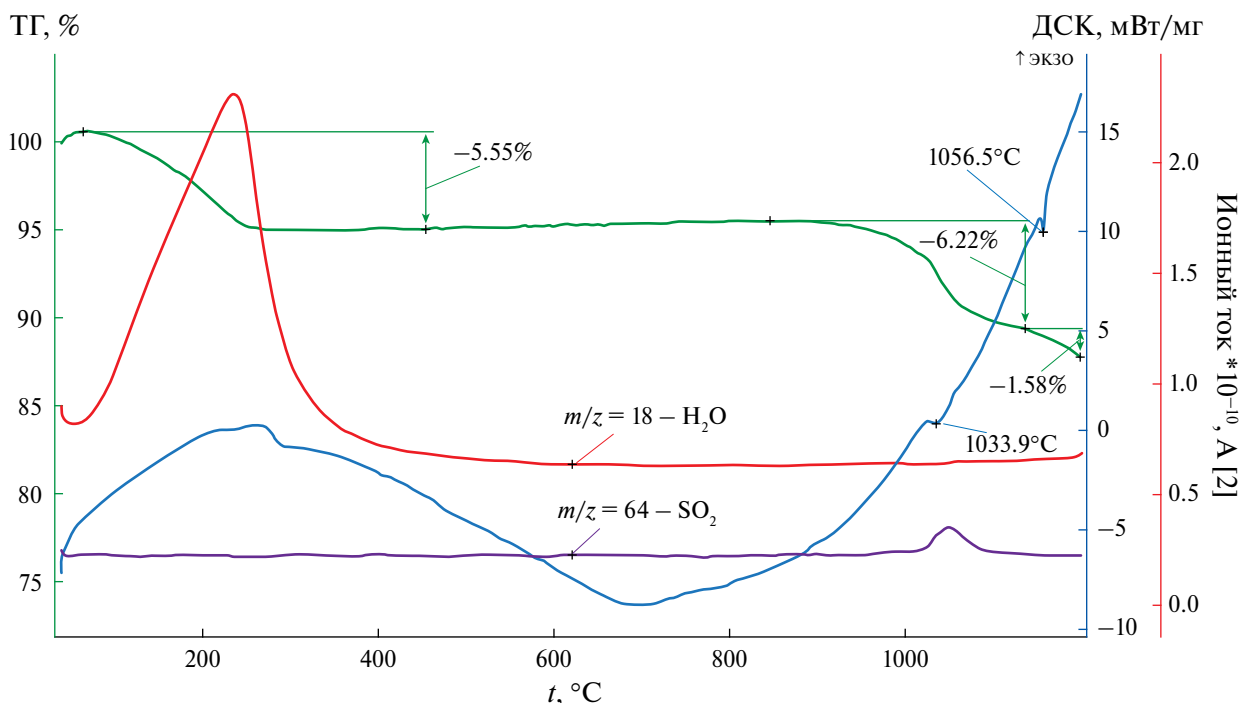
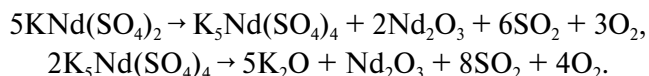


Рис. 3. Термограмма 70% $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 30% $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

$\cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$. Фазовый переход моноклинной безводной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ в триклинную безводную модификацию $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ протекает без потери массы, не сопровождается заметным термическим эффектом и практически остается незаметным на термограмме (рис. 1). Для определения температуры фазового перехода моноклинной безводной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ в триклинную безводную модификацию $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ нами синтезирована моноклинная модификация путем длительного отжига (100 ч) образца $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при температуре 400°C.

Термограмма полученного образца моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ представлена на рис. 4. Фазовый эндотермический эффект перехода моноклинной безводной в триклинную безводную модификацию сопровождается небольшим термическим эффектом при температуре 638°C с сохранением общей массы образца.

Моноклинная безводная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ существует в интервале температур 400–635°C. Триклинная безводная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ образуется при 635°C и разлагается с выделением газообразных продуктов при температуре выше 900°C. При этом наблюдается образование промежуточного соединения $\text{K}_5\text{Nd}(\text{SO}_4)_4$ [14] с последующим его разложением до оксидов калия и неодима выше 1000°C. Указанные фазовые превращения можно представить в виде схемы:



Рентгенофазовый анализ отожженных исходных образцов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и механических смесей безводных моноклинной или триклинной модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ с ромбической модификацией сульфата стронция не обнаружил заметного взаимодействия в интервале температур от 400 до 900°C. В результате проведенных исследований установлено, что моноклинная и триклинная модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ не вступают во взаимодействие с ромбической модификацией SrSO_4 . Следовательно, при термической обработке образцов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ выше 400–500°C происходит полное разложение твердых растворов с разделением на безводные модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ и SrSO_4 , растворимость которых в водных растворах существенно различается.

В работах [18, 19], посвященных исследованию безводной системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ – SrSO_4 , установлено существование твердых растворов на основе ромбической модификации SrSO_4 . Эти безводные твердые растворы существуют до температуры разложения $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ (970°C). В отличие от аналогичных систем с лантаном, в исследуемой системе с неодимом возможна абсорбция ионов неодима и калия только в кристаллогидратной системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ за счет высокой абсорбционной активности $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

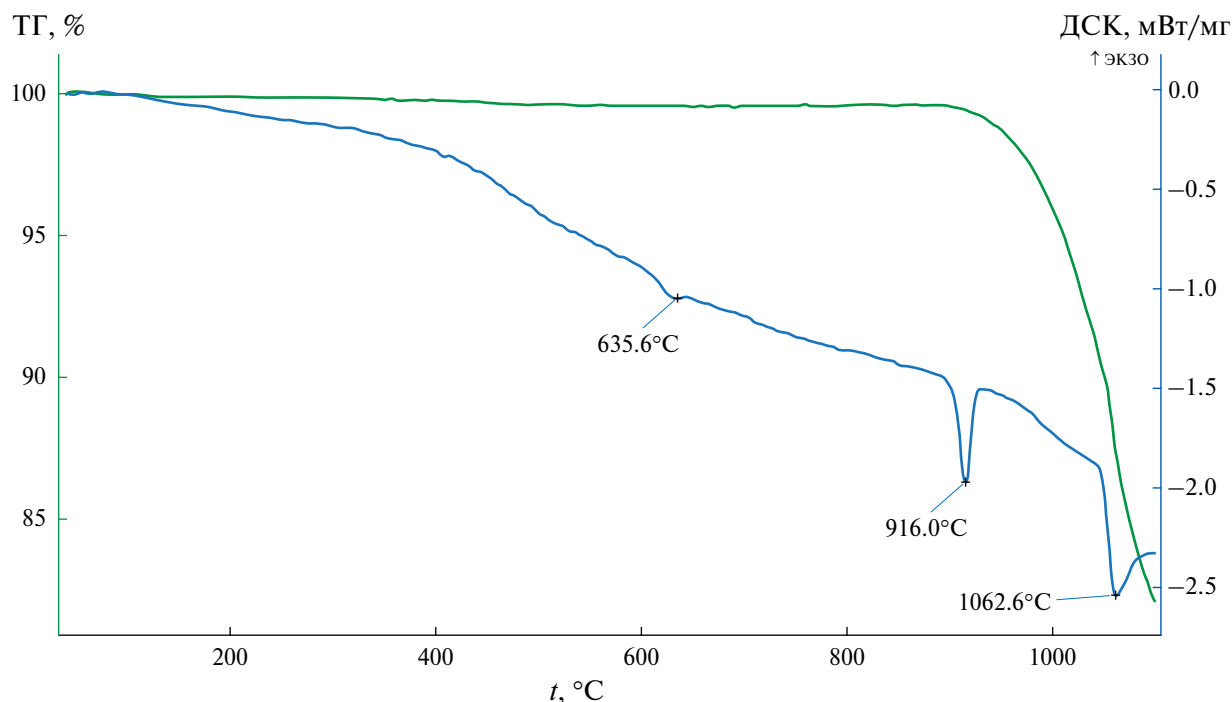


Рис. 4. Термограмма безводной моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$.

В работах [20–22] исследованы процессы со-кристаллизации сульфата церия(III) и сульфата стронция в присутствии ионов K^+ . Полученные осадки тройных сульфатов церия, стронция и калия авторы указанных работ не связывали с абсорбционной активностью сульфата стронция из-за термодинамической неустойчивости $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. В отличие от авторов [20–22], нами сделан вывод о высокой абсорбционной активности $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ вследствие его стабилизации за счет гетеровалентного замещения двух ионов стронция на ионы Nd^{3+} и K^+ с образованием устойчивых твердых растворов. В безводной бинарной системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$ в процессе термической обработки твердые растворы распадаются в результате полной дегидратации выше 400–500°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена следующая схема фазовых превращений в процессе нагревания $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до 1000°C:

$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (моноклинная) $\xrightarrow{70-80^\circ\text{C}}$ $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (тригональная) $\xrightarrow{220^\circ\text{C}}$ $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ (моноклинная) $\xrightarrow{380-400^\circ\text{C}}$ $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ (моноклинная) $\xrightarrow{675^\circ\text{C}}$ $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ (триклинная) $\xrightarrow{900^\circ\text{C}}$ (плавление с разложением).

Установлено существование при комнатной температуре двух моноклинных модификаций

$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При незначительном нагревании выше 70–80°C моноклинные модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ переходят в тригональную модификацию. При взаимодействии любых модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с тригональной модификацией $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ стабилизируется только тригональная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с образованием широкой области гомогенности твердого раствора в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Дегидратация в процессе нагревания $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при температуре 250°C приводит к образованию частично обезвоженной модификации примерного состава $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$, которая образует широкую область твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ в температурном интервале 250–380°C. Полностью обезвоженная моноклинная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ образуется в процессе нагревания тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до 400°C и при дальнейшем нагревании до 635°C переходит в триклинную модификацию $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$. Установлено, что моноклинная и триклинная безводные модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ не образуют твердых растворов с ромбической модификацией SrSO_4 . Полученные результаты могут быть полезны при разработке процессов абсорбции и десорбции ионов Nd^{3+} кристаллическими матрицами $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и SrSO_4 .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность к.х.н. Д.С. Зинину за помощь в проведении рентгенофлуоресцентного анализа образцов твердых растворов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования “Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jiustel T., Nikol Y., Ronda C.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998. V. 37. P. 3084.
2. *Kuzmina N.P., Eliseeva S.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. V. 51. P. 73.
<https://doi.org/10.1134/S0036023606010141>
3. *Новикова Г.Я., Моргалюк В.П., Янович Е.А.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 8. С. 1054.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21080183>
4. *Buyer C., Ensling D., Shlind J.* // *Crystals.* 2021. V. 11. № 6. P. 513.
<https://doi.org/10.3390/cryst 11060575>
5. *Feldmann C., Justel T., Ronda C.* // *Adv. Funct. Mater.* 2003. V. 13. P. 511.
6. *Kazmierczak C., Hening A.* // *J. Solid State Chem.* 2010. V. 183. № 9. P. 2087.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc 2010.07.024>
7. *Исхакова Л.Д., Плющев В.Е.* // *Журн. неорган. химии.* 1970. Т. 15. № 9. С. 2526.
8. *Ishakova L.D., Gasanov Y.M., Trunov V.R.* // *J. Struct. Chem.* 1988. V. 29. P. 242.
<https://doi.org/1007/BF00747987>
9. *Бушуев Н.Н., Татосян Г.К.* // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 10. С. 1478.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2360038X>
10. *Takahashi Satoshi, Seki Masanobu, Setoyama Katsumi* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1993. V. 66. P. 2219.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.66.2219>
11. *Takahashi S.* Kougakin Universit. Japan. Private communication 1993 (ICDD 44-0375).
12. *Бушуев Н.Н., Сысоев А.А., Великодный Ю.А.* // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 4. С. 463.
<http://doi.org/10.31857/S0044457X22601675>
13. *Bushuev N.N., Zinin D.S., Tatosyan G.K., Sviridenko N.V.* // *J. Anal. Chem.* 2024. V. 79. № 11. P. 1561.
<https://doi.org/10.1134/S1061934824700977>
14. *Degtiarev P.A., Pokrovskii A.N., Kovba L.M., Kortnaya F.M.* // *J. Solid State Chem.* 1977. V. 22. № 4. P. 419.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(77\)90019-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(77)90019-6)
15. *Iskhakova L.D., Sarukhanyan N.L., Shchegoleva T.M. et al.* // *Kristallografiya.* 1985. V. 30. P. 474.
16. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 1969. V. 25. P. 925.
<https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>
17. *Garske D., Peacor D.* // *Z. Kristallchem.* 1965. V. 121. P. 204.
18. *Бушуев Н.Н., Тюльбенджян Г.С., Егорова А.Н. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 3. С. 382.
<https://doi.org/10.31857/S00444457X21030041>
19. *Бушуев Н.Н., Егорова А.Н., Плотно И.И.* // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 11. С. 1202.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22100050>
20. *Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Тобелко К.И. и др.* // *Журн. аналит. химии.* 1983. Т. 38. № 6. С. 1027.
21. *Тобелко К.И., Цизин Г.И., Малофеева Г.И. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 1983. Т. 28. № 4. С. 889.
22. *Цизин Г.И., Тобелко К.И., Малофеева Г.И. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 1983. Т. 28. № 9. С. 2256.

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 WHEN HEATED TO A TEMPERATURE OF 1000°C

N. N. Bushuev^{a,*}, G. K. Tatosyan^a

^a*Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia*

**e-mail: nbushuev@muctr.ru*

X-ray phase and thermogravimetric analysis methods established the existence of 3 crystalline hydrate modifications, having the composition $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and parameters of their elementary cells are defined. Dehydration in the heating process of $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at a temperature of 250°C leads to the formation of a partially dehydrated modification of the approximate composition of $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$. Further heating to 400°C completes the complete dehydration with formation of the anhydrous monoclinic modification $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$. The high-temperature triclinic modification $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ exists in the temperature range 635 – 900°C and decomposes when heated above 900°C . The trigonal modification $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ forms solid solutions with the crystalline matrix $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. The anhydrous modification $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ does not form solid solutions with the anhydrous rhombus modification SrSO_4 .

Keywords: strontium sulfate, potassium and neodymium double sulfate, solid solutions, crystallization