

## 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<sup>a</sup>, \*, Г. К. Татосян<sup>a</sup>

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

\*e-mail: nbushuev@muctr.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 триклиновая модификация  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$  существует в температурном интервале 635–900°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  $\text{SrSO}_4$ .

**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 полуgidратных ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) 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  $\text{SrSO}_4$ . Стабилизация твердых кристаллогидратных растворов объясняется гетеровалентным замещением двух ионов  $\text{Sr}^{2+}$  на ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{Nd}^{3+}$ . Замещение двухзарядного иона  $\text{Sr}^{2+}$  на трехзарядный ион  $\text{Nd}^{3+}$  в полиздре  $\text{SrO}_9$  приводит к усилению связи с молекулой кристаллогидратной воды, входящей в координационную сферу этого полиздра 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  $\text{Sr}^{2+}$  на ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{La}^{3+}$ , откуда следует, что

$\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  является хорошим абсорбентом редкоземельных элементов в присутствии ионов  $\text{K}^+$ . 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  $\text{KCl}$ ,  $\text{NdCl}_3$  и  $\text{SrCl}_2$ , приготовленные из реактивов  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  марки “х. ч.”. Приготовленные растворы  $\text{KCl}$ ,  $\text{NdCl}_3$  и  $\text{SrCl}_2$  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  $\text{KCl}$ ,  $\text{NdCl}_3$ ,  $\text{SrCl}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 мольное 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  $\text{HCl}$ . 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  $\text{K}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . 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  $\text{SrSO}_4$ . 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  $\text{SrSO}_4$ .

Фазовый состав образцов исследован на дифрактометре ARL Equinox-100 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Однофазность образцов твердых растворов подтверждена методом индицирования соответствующих рентгенограмм. Рентгенографический анализ профилей дифракционных линий и уточнение параметров элементарных ячеек кристаллических образцов проводили с помощью камеры-монохроматора G-670 HUBER ( $\text{CuK}_\alpha$ -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 Å.

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 — триклиновая. 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)  $\xrightarrow{675^\circ\text{C}}$   $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$  (триклиновая)  $\xrightarrow{900^\circ\text{C}}$  (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  $\text{KCNS}$  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  $\text{K}_2\text{SO}_4$  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 индицирования 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 индицирования) составил 17.9, что свидетельствует о корректности индицирования.

При нагревании до 70–90°C моноклинные модификации переходят в тригональную псевдогексагональную модификацию  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (пр. гр.  $P3_21$ ) (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	$\beta$ , 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)		$P3_21$ тригон., $P3_21$ 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. $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	6.9023(16)	7.154(2)	6.5936(8)	102.68(1)	$P2_1/c$ монокл.	[11]
5	моноклинный $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	8.551(1)	7.159(1)	10.721(1)	92.42(1)	$P2_1/c$ монокл.	* [8]
6	триклиновый $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	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. Индицирование линий рентгенограммы второй моноклинной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

$2\theta$ , град	$h k l$	$2\theta$ , град	Эксп.-расч.	$I/I$ , %	$d_{\text{эксп.}}$ , Å	$d_{\text{расч.}}$ , 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	4.4798
36.762	-1 1 4	36.740	0.0217	5.6	2.4428	2.4442
37.040	-4 1 3	37.007	0.0330	3.8	2.4251	2.4272
38.165	-1 2 4	38.163	0.0020	3.2	2.3562	2.3563
38.359	-3 1 4	38.315	0.0441	10.6	2.3447	2.3473
38.666	3 0 2	38.368	-0.0326	2.1	2.3268	2.3249
39.005	-2 6 1	38.991	0.0135	10.6	2.3074	2.3081
39.522	2 6 0	39.500	0.0226	20.6	2.2783	2.2796
39.671	-3 2 4	39.690	-0.0191	11.8	2.2701	2.2691
39.898	-1 5 3	39.880	0.0177	2.3	2.2577	2.2587
40.562	0 2 4	40.603	-0.0409	19.4	2.2223	2.2201
40.941	-4 4 1	40.909	0.0323	14.4	2.2026	2.2042
41.089	4 1 1	41.095	-0.0063	22.9	2.1950	2.1947
41.776	-4 0 4	41.765	0.0112	12.6	2.1605	2.1610
42.166	1 7 0	42.133	0.0326	12.5	2.1414	2.1430
42.479	-1 7 1	42.481	-0.0020	20.5	2.1263	2.1262
42.929	1 6 2	42.908	0.0210	5.1	2.1051	2.1061
43.164	-2 4 4	43.174	-0.0094	4.4	2.0941	2.0937
43.678	1 4 4	43.637	0.0403	7.6	2.0707	2.0725
44.295	-3 6 2	44.299	-0.0036	34.1	2.0433	2.0431
44.565	3 6 0	44.550	0.0152	10.0	2.0315	2.0322
45.722	0 7 2	45.715	0.0069	6.5	1.9828	1.9830
45.963	0 6 3	45.996	-0.0330	9.0	1.9729	1.9716
46.591	-1 1 5	46.661	-0.0200	5.0	1.9478	1.9470
46.857	-2 5 4	46.844	0.0134	9.6	1.9373	1.7379

( $a = 7.139(2)$ ,  $c = 6.638(2)$  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 полиздротов  $\text{NdO}_9$ ,  $\text{KO}_8$  и тетраэдров  $\text{SO}_4$ . Один атом кислорода молекулы воды входит в координационную сферу  $\text{NdO}_9$ , оставшиеся восемь атомов кислорода в координационной сфере  $\text{NdO}_9$  одновременно принадлежат тетраэдрам  $\text{SO}_4$ .

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 полиздротов  $\text{NdO}_9$  и  $\text{KO}_8$  в структуре тригональной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  отсутствует и носит чисто статистический характер. Строгое чередование полиздротов  $\text{NdO}_9$  и  $\text{KO}_8$  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 полиздротов  $\text{LaO}_9$  и  $\text{KO}_8$  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 полиздротов  $\text{LnO}_9$  и  $\text{KO}_8$  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°–119° 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  $\text{KSCN}$ . 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  $\text{KCl}$ .

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

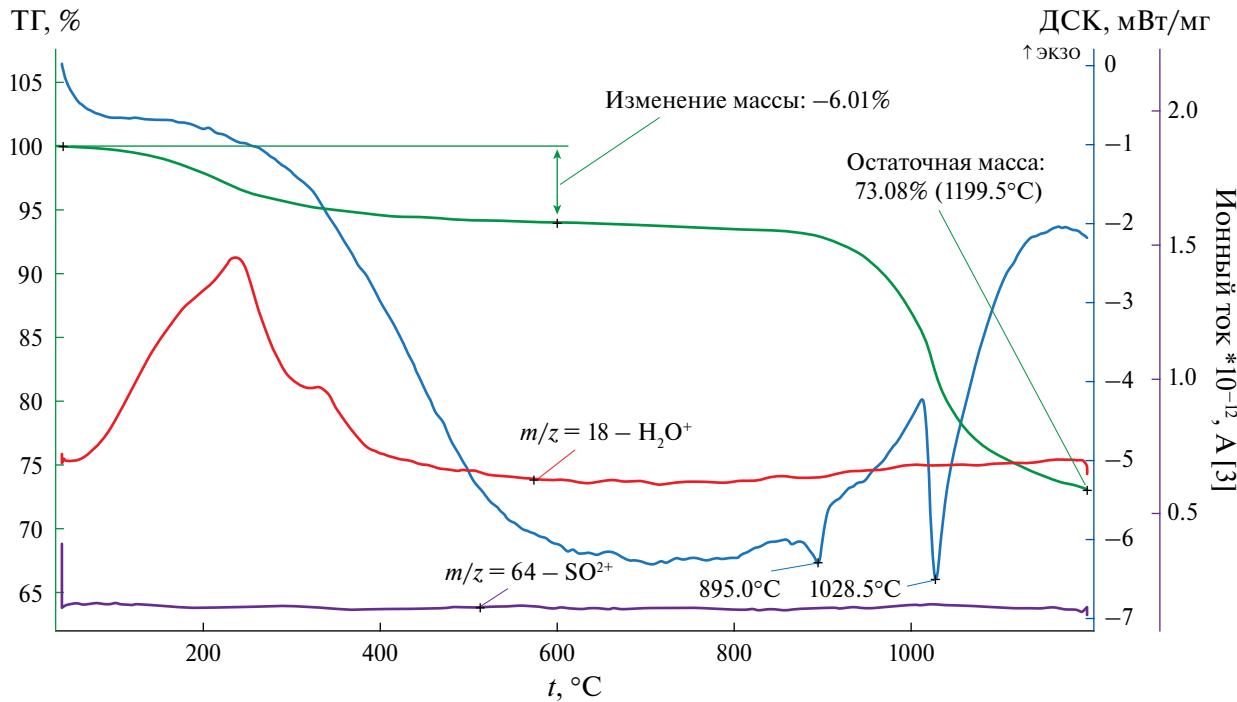
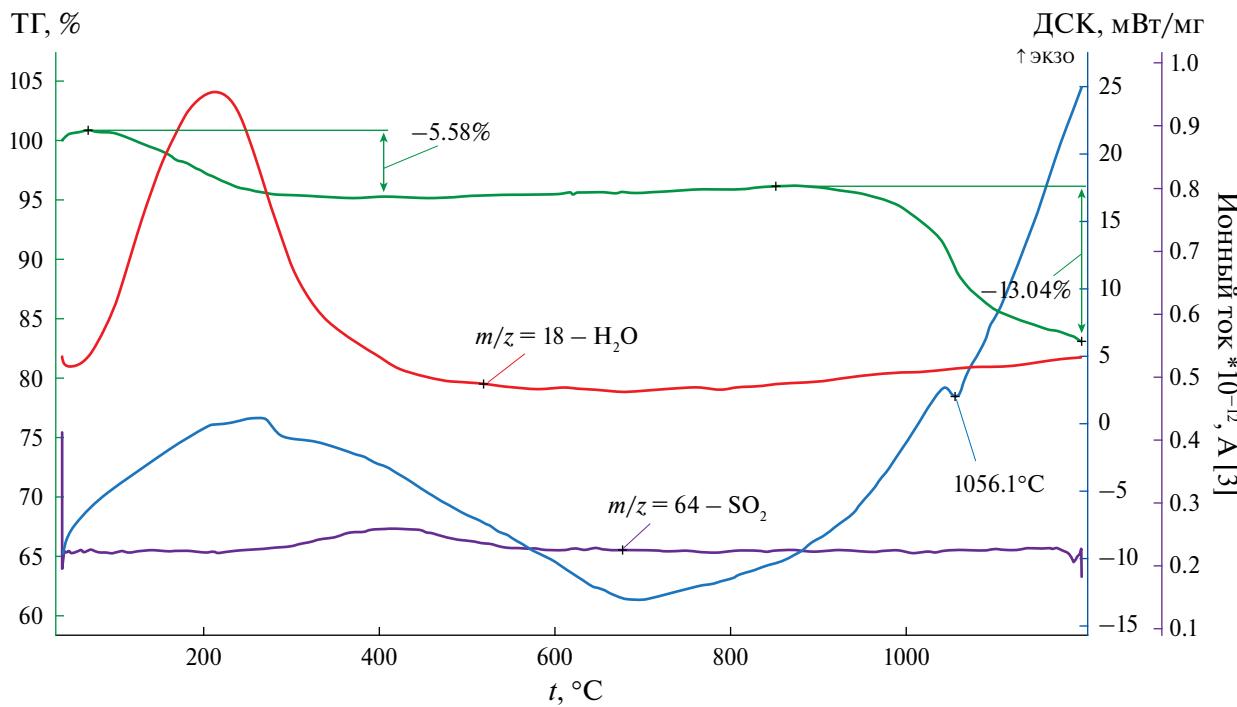
не участвуют и переходят в тригональную модификацию  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с образованием при комнатной температуре широкой области гомогенности твердых растворов в системе  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . 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  $\text{K}^+$  (1.39 Å) и  $\text{Nd}^{3+}$  (1.01 Å) на два иона  $\text{Sr}^{2+}$  (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  $\text{Nd}^{3+}$  в присутствии ионов  $\text{K}^+$ .

Процесс дегидратации тригональной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  протекает в температурном интервале 180–400°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°C удаляется 0.8 мол. %  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{SrSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < x \ll 0.1$ ) 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 индированием линий рентгенограммы (табл. 4). Параметры элементарной ячейки:  $a = 7.175(1)$ ,  $c = 6.599$  Å,  $V = 294.2(1)$  Å<sup>3</sup>.

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 индицированием линий его рентгенограммы (табл. 5). Параметры элементарной ячейки:  $a = 7.161(2)$ ,  $c = 6.622(1)$  Å,  $V = 294.2(1)$  Å<sup>3</sup>. 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% KNd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O + 70% SrSO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O

<i>d</i> , Å	2θ, град	<i>I/I<sub>0</sub></i> , %	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
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

Термограммы образцов существующих твердых растворов в системе KNd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O–SrSO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O во всем концентрационном интервале имеют сходный характер. В отличие от чистого образца KNd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, обезвоживание образцов твердых растворов протекает в один этап и завершается при температуре 300–350°C (рис. 2, 3). Количество удаленной при нагревании воды полностью совпадает с теоретическими

**Таблица 5.** Рентгенографические характеристики образца 70% KNd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O + 30% SrSO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O

<i>d</i> , Å	2θ, град	<i>I/I<sub>0</sub></i> , %	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
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

расчетами. Полное удаление кристаллогидратной воды из образцов твердых растворов завершается при 400°C образованием двух индивидуальных фаз: моноклинной безводной модификации KNd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> с параметрами элементарной ячейки, приведенными в табл. 2, и хорошо известной ромбической безводной модификации SrSO<sub>4</sub> с параметрами *a* = 8.377, *b* = 5.350, *c* = 6.873 Å, определенными в работе [17].

В температурном интервале 200–250°C происходит достаточно сильное обезвоживание образцов твердых растворов, при этом структура на основе тригональной модификации SrSO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O трансформируется в структурный тип моноклинной обезвоженной модификации SrSO<sub>4</sub>.

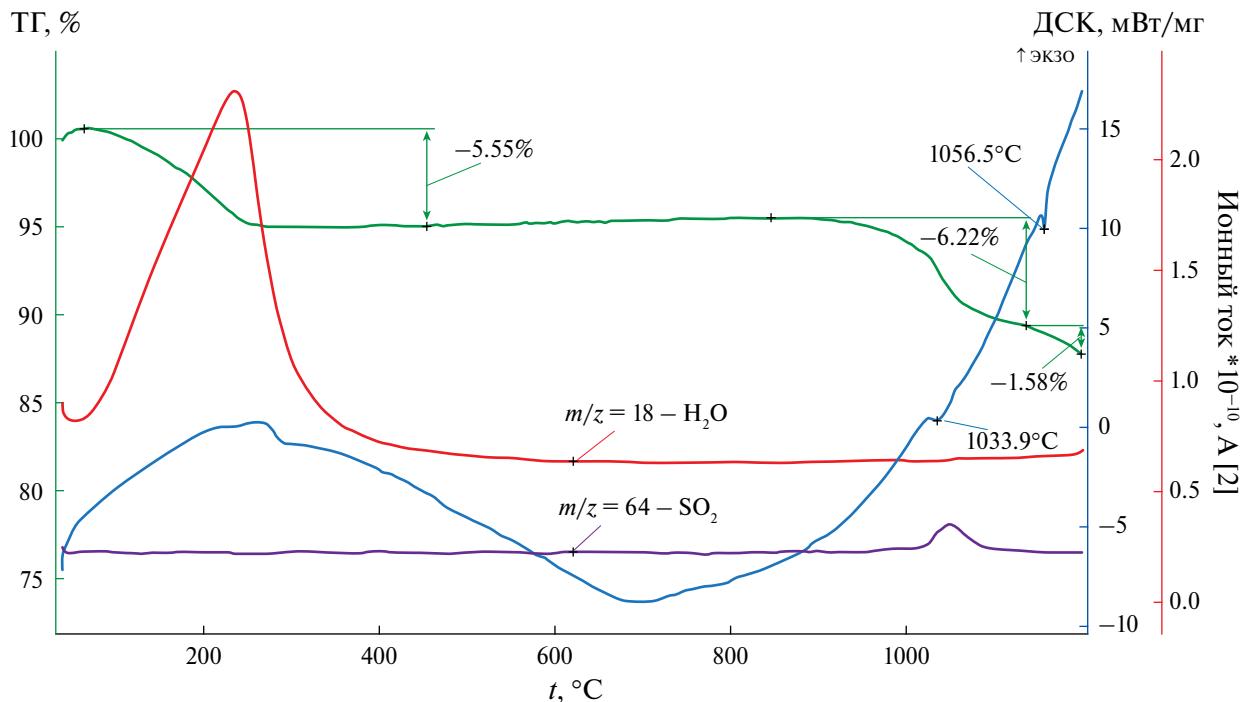
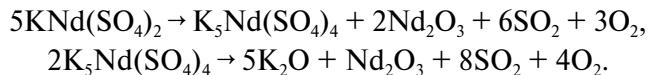


Рис. 3. Термограмма 70%  $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 30%  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

$\cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ . Фазовый переход моноклинной безводной модификации  $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$  в триклиновую безводную модификацию  $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$  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  $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$  в триклиновую безводную модификацию  $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$  нами синтезирована моноклинная модификация путем длительного отжига (100 ч) образца  $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при температуре 400°C.

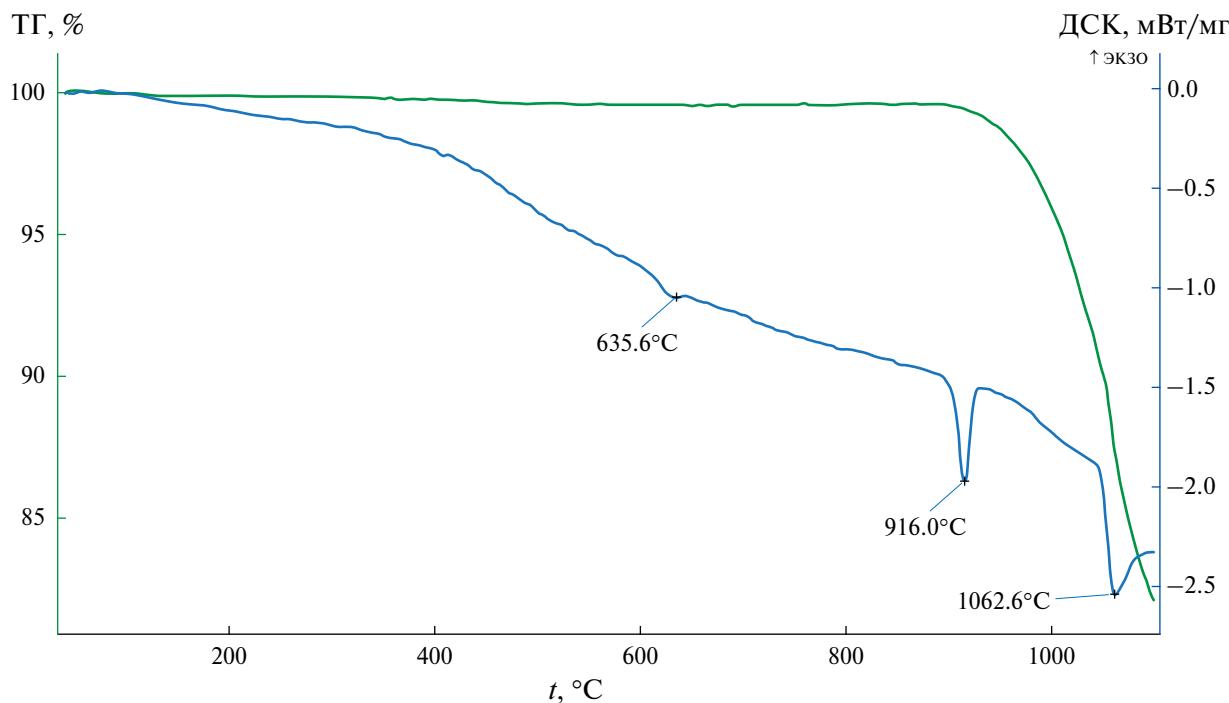
Термограмма полученного образца моноклинной модификации  $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$  представлена на рис. 4. Фазовый эндотермический эффект перехода моноклинной безводной в триклиновую безводную модификацию сопровождается небольшим термическим эффектом при температуре 638°C с сохранением общей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

Моноклинная безводная модификация  $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$  существует в интервале температур 400–635°C. Триклиновая безводная модификация  $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$  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  $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и механических смесей безводных моноклинной или триклиновой модификаций  $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$  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 триклиновая модификации  $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$  не вступают во взаимодействие с ромбической модификацией  $\text{SrSO}_4$ . Следовательно, при термической обработке образцов системы  $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  выше 400–500°C происходит полное разложение твердых растворов с разделением на безводные модификации  $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{SrSO}_4$ , растворимость которых в водных растворах существенно различается.

В работах [18, 19], посвященных исследованию безводной системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2-\text{SrSO}_4$ , установлено существование твердых растворов на основе ромбической модификации  $\text{SrSO}_4$ . 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  $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{K}^+$ . 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  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{K}^+$  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)  $\xrightarrow{220^\circ\text{C}}$   $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$  (мо-  
ноклинная)  $\xrightarrow{380-400^\circ\text{C}}$   $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$  (моноклинная)  
 $\xrightarrow{675^\circ\text{C}}$   $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$  (триклиновая)  $\xrightarrow{900^\circ\text{C}}$  (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 триклиновую модификацию  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ . Установлено, что моноклинная и триклиновая безводные модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$  не образуют твердых растворов с ромбической модификацией  $\text{SrSO}_4$ . Полученные результаты могут быть полезны при разработке процессов абсорбции и десорбции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  кристаллическими матрицами  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrSO}_4$ .

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность к.х.н. Д.С. Зинина 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/10.11.34/S0036023606010141>
3. *Новикова Г.Я., Моргалюк В.П., Янович Е.А.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 8. С. 1054.  
<https://doi.org/1031857/S0044457X21080183>
4. *Buyer C., Enseling D., Shlind J.* // *Crystals.* 2021. V. 11. № 6. P. 513.  
<https://doi.org/10.3390/crust 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., Kortnai 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., Тольбенджян Г.С., Егорова А.Н. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 3. С. 382.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21030041>
19. *Бушуев Н.Н., Егорова А.Н., Плотко 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 KNd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O–SrSO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O SYSTEM WHEN HEATED TO A TEMPERATURE OF 1000°C

N. N. Bushuev<sup>a,\*</sup>, G. K. Tatosyan<sup>a</sup>

<sup>a</sup>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 KNd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O and parameters of their elementary cells are defined. Dehydration in the heating process of KNd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O at a temperature of 250°C leads to the formation of a partially dehydrated modification of the approximate composition of KNd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 0.2H<sub>2</sub>O. Further heating to 400°C completes the complete dehydration with formation of the anhydrous monoclinic modification KNd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. The high-temperature triclinic modification KNd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> exists in the temperature range 635–900°C and decomposes when heated above 900°C. The trigonal modification KNd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> forms solid solutions with the crystalline matrix SrSO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O. The anhydrous modification KNd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> does not form solid solutions with the anhydrous rhombus modification SrSO<sub>4</sub>.

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