

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУЛЬФАТОВ НЕОДИМА И СТРОНЦИЯ В ОТСУТСТВИЕ ИОНОВ КАЛИЯ

© 2024 г. Н. Н. Бушуев<sup>а</sup>,\*, Г. К. Татосян<sup>а</sup><sup>а</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: nbushuev@muctr.ru

Поступила в редакцию 14.02.2024 г.

После доработки 22.03.2024 г.

Принята к публикации 27.03.2024 г.

Методами рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа, а также микроскопии исследованы процессы сокристаллизации сульфатов неодима и стронция. Впервые установлена высокая абсорбционная активность кристаллических матриц тригональной модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и ее обезвоженной моноклинной модификации к изоморфному гетеровалентному включению ионов  $\text{Nd}^{3+}$  с образованием устойчивых в отсутствие влаги твердых растворов. Определены параметры элементарных ячеек твердых растворов и их структурная близость. Во влажной среде твердые растворы распадаются в течение 6–10 ч с образованием устойчивых малорастворимых индивидуальных соединений  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и ромбической модификации  $\text{SrSO}_4$ .

**Ключевые слова:** сульфат стронция, сульфат неодима, твердые растворы, кристаллизация

**DOI:** 10.31857/S0044457X24070129, **EDN:** XNKEZX

## ВВЕДЕНИЕ

Синтез и исследование соединений редкоземельных элементов (РЗЭ), в том числе сульфатов неодима, имеют большое значение в химии и технологии изготовления материалов электроники, лазеров, специальной керамики, квантовых генераторов и магнитных материалов [1–8].

В работе [9] исследована сокристаллизация сульфатов неодима и стронция в присутствии сульфатов калия в рамках исследования модельной бинарной системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , в которой установлено существование широкой области твердого раствора изоструктурных тригональных модификаций  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (пр. гр.  $P3_121$ ) в концентрационной области 0–80 мол. %  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Стабилизация структуры полученных образцов твердого раствора объясняется гетеровалентным замещением двух ионов  $\text{Sr}^{2+}$  на ионы  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{K}^+$ . Аналогичное существование широкой области твердого раствора на основе тригональных модификаций  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  установлено и в системе  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  [10]. В работе [11] исследована безводная бинарная система  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$  при температуре

>600°C, в которой установлено существование широкой области твердых растворов в концентрационном интервале 30–100 мол. %  $\text{SrSO}_4$  на основе безводной ромбической модификации  $\text{SrSO}_4$  (пр. гр.  $Pnma$ ). В работе [12] приведены результаты синтеза и стабилизации тригональной модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . В работах [9–12] отмечено активное участие ионов  $\text{K}^+$  в образовании твердых растворов за счет гетеровалентного замещения по схеме:  $2\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Ln}^{3+}$ .

В работах [13, 14] исследовано соосаждение РЗЭ в системах трех гетеровалентных ионов с сульфатами щелочных и щелочноземельных металлов и отмечено положительное влияние щелочных металлов, в том числе калия, на процесс их совместной сокристаллизации. В работах [15–18] изучено влияние на совместную кристаллизацию двойных сульфатов калия и церия с сульфатом стронция и отмечено положительное влияние ионов  $\text{K}^+$  и неспособность, в частности кристаллической матрицы  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , к захвату РЗЭ в отсутствие ионов калия. Следует отметить, что в работах [13–18] не были определены параметры элементарных ячеек кристаллических фаз, а также не рассматривалась роль кристаллической матрицы  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  или

ее обезвоженной формы в процессе абсорбции РЗЭ.

Полугидрат сульфата стронция  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  изоструктурен полугидрату сульфата кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , но, в отличие от него, может существовать на воздухе не более 2 ч. Впервые  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$  был получен в работе [19], где приведены параметры его тригональной элементарной ячейки:  $a = 7.178$ ,  $c = 6.589 \text{ \AA}$ . В работе [20] приведены сведения о возможности синтеза обезвоженной моноклинной модификации  $\text{SrSO}_4$  с параметрами элементарной ячейки:  $a = 6.920$ ,  $b = 7.150$ ,  $c = 6.613 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.68^\circ$  в процессе длительной сушки тригональной модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Моноклинная модификация может существовать длительное время в отсутствие влаги. Процесс кристаллизации ромбической безводной модификации  $\text{SrSO}_4$  с параметрами элементарной ячейки:  $a = 6.362$ ,  $b = 5.352$ ,  $c = 6.872 \text{ \AA}$ , (пр. гр. *Pnma*) протекает из водных растворов достаточно медленно и сложно через стадию гелеобразной массы с высокоразвитой внутренней поверхностью. Кристаллизация проходит через промежуточную стадию образования  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , которая распадается в течение 2 ч с образованием обезвоженной и устойчивой ромбической модификации  $\text{SrSO}_4$ . Процесс кристаллизации неустойчивых модификаций  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и его обезвоженной формы достаточно сложен и скоротечен, что является основной причиной, препятствующей исследованию абсорбционной активности их кристаллических матриц к захвату РЗЭ. Кристаллизация  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  недостаточно изучена и представляет собой сложный многоступенчатый процесс. В качестве стабилизатора структуры  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  иногда используют растворы высокодисперсных силикагелей [21, 22].

Цель настоящей работы – исследование абсорбции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  кристаллической матрицей  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  в отсутствие стабилизирующего влияния ионов щелочного металла  $\text{K}^+$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реактивов использовали 2 М растворы хлоридов неодиима  $\text{NdCl}_3$  и стронция  $\text{SrCl}_2$ , приготовленные из  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  марки “х. ч.”. Растворы хлоридов неодиима и стронция смешивали в мольных отношениях с шагом 10 мол. %. В отличие от ра-

боты [9], растворы готовили без внесения в них растворов хлорида калия. В полученные растворы вносили расчетные количества 2 М раствора серной кислоты. После 30 мин тщательного перемешивания из соответствующих образцов отбирали небольшое количество сульфатных осадков, необходимое для проведения анализов. Отобранные образцы промывали небольшим количеством этилового спирта для удаления следов  $\text{HCl}$  и влаги. Полученные осадки помещали в эксикатор и через 15–20 мин подвергали рентгенофазовому и рентгеноспектральному анализу. Оставшееся количество сульфатных взвесей и жидких фаз соответствующих составов оставляли на 2–3 нед., после чего их также подвергали рентгенофазовому и рентгеноспектральному анализу для контроля изменения фазового состава осадков.

Фазовый состав исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра ARL Equinix 100 ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение), а элементный состав контролировали с использованием спектрометра EDX-7000. Рентгенографическое определение параметров элементарных ячеек полученных сульфатных осадков проводили с помощью фокусирующей камеры – монохроматора G-670 Huber ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, шаг измерений  $2\theta 0.005^\circ$ ) с использованием программного обеспечения комплекса Win-Pow Version 220.2006 фирмы Stoe. Точность определения параметров элементарных ячеек составляла  $0.002 \text{ \AA}$ . Фазовый состав контролировали методом индирования дифракционных линий соответствующих соединений в исследуемой псевдобинарной сульфатной системе  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $0 < x < 0.5$ .

В табл. 1 представлен исходный состав хлоридных растворов и полученных сульфатных осадков, отобранных через 30 мин после перемешивания и сушки в эксикаторе, содержащем  $\text{P}_2\text{O}_5$  в качестве осушителя от оставшейся влаги. Видно, что фазовый состав образца **1** представлен чистой фазой  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , а образец **11** – чистой фазой нерастворимой ромбической модификации  $\text{SrSO}_4$ . В образцах **2**, **3** присутствует основная фаза твердого раствора сульфатов неодиима и стронция на основе тригональной структуры  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , в образцах **7–10** – основная фаза твердого раствора сульфатов неодиима и стронция на основе моноклинной модификации  $\text{SrSO}_4$ . В образцах **4–6** одновременно присутствуют две фазы: первая представлена твер-

Таблица 1. Исходный состав хлоридных растворов и фазовый состав полученных сульфатных осадков

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

дым раствором сульфатов неодима и стронция на основе структуры тригональной модификации SrSO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O, вторая – твердым раствором на основе структуры моноклинной модификации SrSO<sub>4</sub>. Следует отметить, что в образцах **2–10** присутствует 1–5 мол. % Nd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 8H<sub>2</sub>O, что объясняется неустойчивостью твердых растворов сульфатов на основе тригональной модификации SrSO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O или моноклинной модификации SrSO<sub>4</sub>. Через 6–10 ч процесс разложения полученных осадков твердых растворов на основе SrSO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O и моноклинной модификации SrSO<sub>4</sub> в присутствии водных растворов HCl ускоряется и практически завершается полным расслоением с образованием твердых индивидуальных фаз Nd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 8H<sub>2</sub>O и устойчивой безводной ромбической модификации SrSO<sub>4</sub>.

Результаты рентгеноспектрального элементного анализа состава всех полученных образцов системы Nd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 8H<sub>2</sub>O–SrSO<sub>4</sub> согласуются с данными рентгенофазового анализа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из табл. 1, кристаллизация образца **11** в отсутствие ионов неодима приводит к образованию хорошо известной устойчивой безводной ромбической модификации SrSO<sub>4</sub>. Получение кристаллогидратной тригональной модификации SrSO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O из водных растворов требует участия щелочного металла в виде хлорида, как было показано в работах [12, 19], и последующей стабилизации его структуры за счет гетеровалентного замещения двух ионов стронция на ионы калия и лантаноида [9, 19]. В условиях эксперимента нам не удалось полу-

чить для образца **11** обезвоженную неустойчивую моноклинную модификацию SrSO<sub>4</sub>, не содержащую ионы Nd (т.е. без предварительного синтеза тригональной модификации SrSO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O). В работе [20] обезвоженная моноклинная модификация SrSO<sub>4</sub> была получена по специальной методике из предварительно синтезированной тригональной модификации SrSO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O в результате длительной сушки и обезвоживания в эксикаторе в течение нескольких суток. Согласно [20], обезвоженная моноклинная модификация может существовать достаточно длительное время при отсутствии влаги. Нами установлено, что образцы твердых растворов SrSO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O и моноклинной модификации SrSO<sub>4</sub>, содержащие ионы Nd, отобранные после 15–30 мин кристаллизации в жидкой фазе и высушенные в эксикаторе, также сохраняют свою устойчивость в отсутствие влаги. Как уже отмечалось, оставленные в жидкой водной фазе образцы твердых растворов SrSO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O и моноклинной модификации SrSO<sub>4</sub>, содержащие ионы Nd, подвергаются полному разложению через 6–10 ч с образованием устойчивых соединений Nd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 8H<sub>2</sub>O и ромбической модификации SrSO<sub>4</sub>.

В табл. 2 приведены параметры элементарных ячеек соединений Nd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 8H<sub>2</sub>O [23] и ромбической модификации SrSO<sub>4</sub> [12]. Определенные нами параметры элементарных ячеек твердых растворов промежуточных фаз на основе SrSO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O и моноклинной модификации SrSO<sub>4</sub> в исследуемой системе Nd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 8H<sub>2</sub>O–SrSO<sub>4</sub> очень близки к параметрам элементарных ячеек SrSO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O [9, 12] и моноклинной модификации SrSO<sub>4</sub> [20].

**Таблица 2.** Параметры элементарных ячеек соединений, образующихся в системе  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4$ 

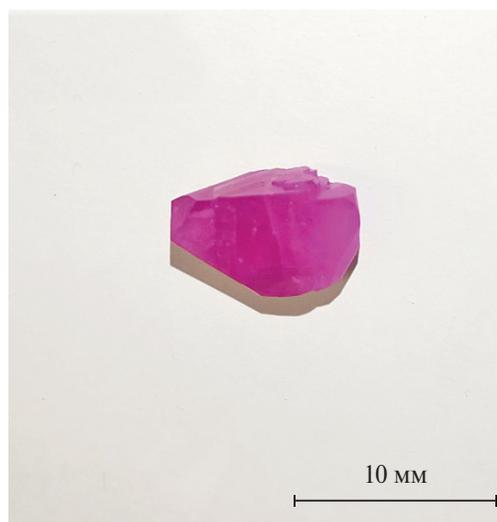
Параметр	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Твердый раствор на основе тригон. $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	Твердый раствор на основе монокл. $\text{SrSO}_4$	$\text{SrSO}_4$ ромб.
$a, \text{Å}$	13.64	7.1805(11)	6.9023(16)	8.362(1)
$b, \text{Å}$	6.825	6.5936(8)	7.1544(16)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

Из табл. 2 следует, что наибольшей структурной близостью характеризуются тригональная модификация  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и ее обезвоженная моноклинная модификация  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Об этом свидетельствует близость параметров  $a = 7.1805(11)$  и  $c = 6.5936(8)$  Å тригональной элементарной ячейки  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и параметров  $b = 7.1544(16)$  и  $c = 6.6142(13)$  Å моноклинной элементарной ячейки  $\text{SrSO}_4$ . При этом угол тригональной ячейки  $120^\circ$  претерпевает моноклинное искажение и уменьшается до  $\beta = 102.75^\circ$ . В работе [9] отмечена высокая абсорбционная способность тригональной модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  к ионам Nd с образованием широкой области твердых растворов вследствие изоструктурности тригональных модификаций  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Структурная близость моноклинной модификации  $\text{SrSO}_4$  и тригональной модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  предполагает и высокую абсорбционную способность моноклинной модификации к абсорбции ионов Nd в присутствии ионов калия. Нами впервые установлена высокая абсорбционная способность  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и ее обезвоженной моноклинной модификации  $\text{SrSO}_4$  без участия ионов  $\text{K}^+$  в результате гетеровалентного замещения трех ионов  $\text{Sr}^{2+}$  на два иона  $\text{Nd}^{3+}$  с образованием вакансий в катионной подрешетке твердого раствора. Наличие большого количества вакансий в водных растворах без стабилизирующего влияния ионов калия приводит к неустойчивости твердых растворов и последующему их распаду с образованием термодинамически более устойчивой безводной ромбической модификации  $\text{SrSO}_4$  и кристаллогидрата  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Не менее интересной особенностью является и структурная близость соединений  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и обезвоженной моноклинной модификации  $\text{SrSO}_4$ . Об этом свидетельствует практически одинаковый угол  $\beta = 102.70^\circ$  для  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\beta = 102.75^\circ$  для моноклинной модификации  $\text{SrSO}_4$ . Если уменьшить пара-

метр  $a$  элементарной ячейки  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в 2 раза ( $13.64 : 2 = 6.820$  Å), то получим параметр  $b = 6.825$  Å. Близость этих параметров предполагает моноклинное искажение исходной тригональной модели  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , как это наблюдается при обезвоживании тригональной модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и получении моноклинной модификации  $\text{SrSO}_4$ .

Гетеровалентное замещение ионов  $\text{Sr}^{2+}$  на ионы  $\text{Nd}^{3+}$  в катионной подрешетке твердых растворов сульфатов стронция и неодима носит очень сложный характер и сопровождается образованием большого количества вакансий. Образующиеся осадки твердых растворов могут быть получены на ранней стадии кристаллизации, не превышающей 15–30 мин после фильтрации и удаления влаги. Если процесс совместной кристаллизации проводить более длительное время, то процесс разрушения твердых растворов в жидкой фазе завершится через 6–10 ч образованием достаточно крупных малорастворимых кристаллов  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . На рис. 1 при-



**Рис. 1.** Фотография кристалла  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , полученного в результате абсорбции матрицей  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  или ее обезвоженной моноклинной модификации  $\text{SrSO}_4$ .

ведена фотография кристалла  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с характерной огранкой 0.5–1 см. Монокристалл  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  получен в результате медленной кристаллизации в течение 2–3 нед.

Параметры элементарных ячеек твердого раствора сульфата неодима и стронция на основе тригональной модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , содержащей 0.5 моль  $\text{H}_2\text{O}$ , практически не изменяют своих величин во всем концентрационном интервале (от 100 до 50 мол. %) исходных количеств хлоридов неодима и стронция с последующей их трансформацией в сульфатную форму в течение 30 мин (табл. 1). Индицирование линий рентгенограммы (фактор достоверности индицирования  $R_{30} = 88.9$ ) образца **2** твердого раствора, содержащего 90 ат. % Nd и 10 ат. % Sr, приведено в табл. S1. Параметры тригональной элементарной ячейки образца **2**:  $a = 7.1805(11)$ ,  $c = 6.5936(8)$  Å,  $V = 294.42(8)$  Å<sup>3</sup>. Образец **2** представлен основной фазой твердого раствора на основе  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и содержит до 3–5% примеси  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с указанием экспериментальных и литературных [23] значений  $d$ , Å для  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Параметры элементарных ячеек твердого раствора сульфата неодима и стронция на основе моноклинной модификации  $\text{SrSO}_4$ , существующего в концентрационном интервале 70–0 мол. % исходных хлоридов неодима и стронция с последующей их трансформацией в течение 30 мин в сульфатную форму, практически не изменяют своих значений и не содержат кристаллогидратную воду. Индицирование (фактор достоверности индицирования  $R_{30} = 25.3$ ) рентгенограммы образца **10** твердого раствора, содержащего 10 ат. % Nd и 90 ат. % Sr (табл. S2), показало, что он практически не содержит примесную фазу  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (<1 мол. %). Параметры моноклинной элементарной ячейки образца **10**:  $a = 6.9023(16)$ ,  $b = 7.1544(16)$ ,  $c = 6.6142(13)$  Å,  $\beta = 102.756(13)^\circ$ ,  $V = 318.56(16)$  Å<sup>3</sup>.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного исследования впервые установлена высокая абсорбционная способность кристаллических матриц тригональной модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и ее обезвоженной моноклинной модификации  $\text{SrSO}_4$  к захвату ионов  $\text{Nd}^{3+}$  без участия ионов  $\text{K}^+$  с образованием широкой области твердых растворов в псевдобинарной системе  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4$ . Об-

разование широкой области твердых растворов объясняется структурной близостью полугидрата сульфата стронция  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и его обезвоженной модификации  $\text{SrSO}_4$ , с одной стороны, и кристаллогидрата  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  – с другой. Гетеровалентное замещение без участия ионов калия в катионной подрешетке трех ионов  $\text{Sr}^{2+}$  на два иона  $\text{Nd}^{3+}$  сопровождается образованием большого количества вакансий. Это приводит к термодинамической неустойчивости твердых растворов и их последующему распаду в течение нескольких дней с образованием достаточно крупных малорастворимых монокристаллов  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и мелких кристалликов ромбической модификации  $\text{SrSO}_4$ . Ранее в работе [9] отмечено положительное стабилизирующее влияние ионов  $\text{K}^+$  вследствие среднеарифметической близости ионных радиусов  $\text{K}^+$  (1.39 Å) и  $\text{Nd}^{3+}$  (1.01 Å), замещаемых на ионы  $\text{Sr}^{2+}$  (1.20 Å) [24]. В представленной работе нами получены сведения о возможности абсорбции и последующей десорбции редкоземельных элементов без участия ионов  $\text{K}^+$ , что значительно упрощает процесс получения и отделения чистых сульфатов РЗЭ.

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24070129>.

## 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/cryst11060575>
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/10.1007/BF00747987>
9. Бушуев Н.Н., Татосян Г.К. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 10. С. 1478. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2360038X>
10. 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>
11. Бушуев Н.Н., Егорова А.Н., Плотко И.И. // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 11. С. 1202. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22100050>
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. Бобрик В.М. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. № 7. С. 1262.
14. Бобрик В.М. // Радиохимия. 1977. № 5. С. 606.
15. Тобелко К.И., Цизин Г.И., Малофеева Г.И. и др. // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. № 4. С. 889.
16. Цизин Г.И., Тобелко К.И., Малофеева Г.И. и др. // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. № 9. С. 2256.
17. Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Тобелко Л.И. и др. // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 3. С. 389.
18. Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Тобелко Е.И. и др. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 11. С. 1962.
19. Takahashi Satoshi, Seki Masanobu, Setoyama Katsumi // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993. V. 66. P. 2219. <https://doi.org/10.1246/bcsj.66.2219>
20. Takahashi S. Kougakin Universit. Japan. Private communication. 1993.
21. Carlos M.Pina, Alvaro Tamayo // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. V. 92. P. 220. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.06.018>
22. Lauer A.R., Hellmann R., Montes-Hernandez G. et al. // J. Chem. Phys. 2023. V. 158. P. 054501. <https://doi.org/10.1063/S.0136870>
23. Bartl H., Rodek E. // Z. Kristallogr. 1983. V. 162. P. 13.
24. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr. 1969. V. 25. P. 925. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>

## STUDY OF CO-CRYSTALLIZATION OF NEODYMIUM AND STRONTIUM SULPHATES IN THE ABSENCE OF POTASSIUM IONS

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

<sup>a</sup>Mendeleev Russian Technical University, Moscow, 125047 Russia

\*e-mail: bushuev.n.n@muctr.ru

The processes of co-crystallization of neodymium and strontium sulfates have been studied using X-ray phase, X-ray spectral analyses and microscopy. For the first time, high absorption activity of crystal matrices of trigonal modification  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  and its dehydrated monoclinic modification  $\text{SrSO}_4$  to isomorphic heterovalent inclusion of  $\text{Nd}^{3+}$  ions with the formation of moisture-resistant solid solutions were established. The parameters of the elementary cells of solid solutions and their structural proximity are determined. In a humid environment, solid solutions decompose within 6–10 hours to form stable poorly soluble individual compounds  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and rhombic modification  $\text{SrSO}_4$ .

**Keywords:** strontium sulfate, neodymium sulfate, solid solutions, crystallization