

СИСТЕМА $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--SrSO}_4$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ВЫШЕ 600°C © 2022 г. Н. Н. Бушуев¹, *, А. Н. Егорова¹, И. И. Плотко¹¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: nbushuev@muctr.ru

Поступила в редакцию 23.03.2022 г.

После доработки 13.09.2022 г.

Принята к публикации 13.09.2022 г.

Методами рентгенофазового и термогравиметрического анализов исследована система $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--SrSO}_4$ при температуре выше 600°C . Установлено существование широкой области твердых растворов в интервале 0–70 мол. % $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ на основе ромбической модификации $\beta\text{-SrSO}_4$ (пр. гр. *Pnma*). Определены параметры элементарных ячеек твердых растворов. Объемы элементарных ячеек V в указанном концентрационном интервале закономерно увеличиваются от 307.67(6) до 313.54(21) Å³. Твердые растворы образуются в результате гетеровалентного замещения двух ионов стронция на ионы калия и лантана и распадаются выше температуры 950°C с выделением оксидов SO_3 , La_2O_3 , сульфатов калия и стронция.

Ключевые слова: сульфат стронция, сульфаты калия-лантана, рентгенография, термография

DOI: 10.31857/S0002337X22100050

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] установлено существование полугидрата сульфата стронция $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующегося в гексагональной сингонии из водных растворов, с параметрами элементарной ячейки, близкими к параметрам известной гексагональной модификации полугидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Отмечалась неустойчивость модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, время существования которой не превышало 120 мин, затем происходила полная дегидратация с образованием ромбического безводного SrSO_4 .

В работе [2] отмечалось, что сульфат стронция может использоваться в качестве абсорбента редкоземельных элементов (РЗЭ) в водных растворах при участии калия в результате гетеровалентного замещения $2\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{K}^+ + \text{La}^{3+}$. В результате этого замещения гексагональная модификация $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ приобретает высокую устойчивость и может существовать практически неограниченное время как в водной среде, так и на воздухе. В исследованной в работе [2] системе $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\text{--SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ обнаружено существование широкой области твердых растворов на основе гексагональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, термическая устойчивость которых ограничена 250°C .

В работе [3] система $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\text{--SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ исследована в температурном интервале $100\text{--}500^\circ\text{C}$. Показано, что в процессе нагревания

твердых растворов на основе гексагональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ происходит разрушение их структуры с образованием соединений аналогичного состава, но содержащих 0.1 моль H_2O . Соединение состава $\text{Sr}_{0.5}\text{K}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ обезвоживается до состава $\text{Sr}_{0.5}\text{K}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{SO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ с переходом гексагональной структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в моноклинную $\text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$. Определены параметры элементарных ячеек $\text{Sr}_{0.5}\text{K}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sr}_{0.5}\text{K}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{SO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$. Область существования соединения $\text{Sr}_{0.5}\text{K}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{SO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ ограничена узким температурным интервалом $250\text{--}350^\circ\text{C}$. Дальнейшее нагревание сопровождается значительной аморфизацией, постепенным обезвоживанием и полной потерей кристаллогидратной воды при температуре 500°C . Было установлено, что на фоне аморфной фазы при $500\text{--}550^\circ\text{C}$ появляется кристаллическая структура хорошо известной безводной ромбической модификации $\beta\text{-SrSO}_4$ (пр. гр. *Pnma*).

Структура ромбической модификации $\beta\text{-SrSO}_4$ исследована и приведена в [4]. В работах [5–8] отмечена зоструктурность $\beta\text{-SrSO}_4$ и сульфатов BaSO_4 , SnSO_4 и PbSO_4 . В работе [9] исследована иерархическая структура синтезированного при комнатной температуре сульфата стронция, а эластичность его свойств изучена в работе [10] при повышенном давлении. Отмечено, что частичное гетеровалентное замещение двухзарядных ионов

Sr^{2+} и SO_4^{2-} в структуре SrSO_4 на трехзарядные ионы Sm^{3+} и PO_4^{3-} приводит к фотолюминесценции [11]. Характер включения РЗЭ в структуру SrSO_4 представляет определенный научный интерес.

Целью настоящей работы является исследование системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--SrSO}_4$ при температуре 600–1200°C.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты [2, 3] позволили предположить, что после термической обработки образцов системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O--SrSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при температуре выше 600°C возможно отделение аморфной фазы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ от ромбической модификации $\beta\text{-SrSO}_4$ в водных или слабокислых растворах вследствие большого различия их растворимости. С этой целью образцы твердого раствора состава (мол. %) 33.3 $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ + 66.6 $\text{SrSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, полученные по методике [2, 3], подвергли отжигу при температурах 300 и 600°C. После отжига образцы были тщательно перетерты и подвергнуты длительной отмывке в 50-кратном растворе дистиллированной воды. Оставшийся осадок был отфильтрован и исследован на рентгеновском спектрометре EDX-7000 (Shimadzu Scientific Instruments, Kyoto, Japan). Сохранение количественного элементного состава образцов до и после водной отмывки свидетельствует о достаточной устойчивости структуры как кристаллогидратных, так и безводных модификаций.

С целью исследования природы включения атомов K и La в структуру ромбической безводной модификации SrSO_4 образцы системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O--SrSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ были отожжены при температуре выше 550°C [2], а именно при 600–800°C с более длительной выдержкой в течение 100 ч.

Рентгенографический анализ выполнен с использованием камеры-монокроматора G-670 фирмы HUBER ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, шаг измерения $2\theta = 0.005^\circ$) и программного комплекса WinXPOW (version 2.20 2006 г.) фирмы STOE. Погрешность в определении параметров элементарных ячеек не более 0.002 Å.

Камера-монокроматор G-670 осуществляет регистрацию дифракционных линий по методу Гинье на визуализирующую изогнутую пластину (Imaging Plate-Detector: Scintillation Counter) одновременно по всем направлениям 2θ от 10° до 90° . В качестве монокроматора в камере G-670 используется изогнутый германиевый монокристалл (Curved Germanium 111).

Термогравиметрический анализ проведен на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 409 PC

со скоростью нагревания 5°C/мин до температуры 1300°C.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что все образцы системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--SrSO}_4$ в концентрационном интервале 0–70 мол. % $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$, отожженные при температуре 600°C, представляют собой однофазные твердые растворы на основе ромбического $\beta\text{-SrSO}_4$. В концентрационной области 70–100 мол. % $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ образцы, отожженные при 600°C, содержат две фазы: твердый раствор на основе $\beta\text{-SrSO}_4$ и двойной сульфат $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$.

В табл. 1 приведены рентгенографические данные образца состава 33.3 мол. % $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ + 66.6 мол. % SrSO_4 , параметры элементарной ячейки составили: $a = 8.4096$ (16) Å, $b = 5.3720$ (12) Å, $c = 6.8867$ (12) Å, $V = 311.11$ (13) Å³, пр. гр. *Pnma*. Надежность индицирования, в т. ч. первых 30 линий рентгенограммы, подтверждается критерием Смита–Снайдера $F(30) = 47.6$ при необходимом критерии $F(30) > 15$, среднее отклонение $2\theta_{\text{эксп}} - 2\theta_{\text{расч}}$ составляет 0.021°.

В табл. 2 приведены параметры элементарных ячеек образцов системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--SrSO}_4$ различного состава. На рис. 1 приведены зависимости параметров и объема элементарных ячеек от состава образцов.

На рис. 1 прослеживается закономерный рост параметров и объема элементарных ячеек образцов с увеличением содержания иона K^+ (имеющего больший размер (1.35 Å) по сравнению с ионом замещаемого Sr^{2+} (1.20 Å) [12]). Все образцы твердого раствора разлагаются при температуре 950–960°C, соответствующей разложению $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$, с выделением газообразного SO_3 и образованием $\text{K}_5\text{La}(\text{SO}_4)_4$ и La_2O_3 .

На рис. 2 приведены результаты термического анализа при нагревании двойного сульфата $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$. Эндотермический эффект при температуре 404°C соответствует либо возможному полиморфному превращению, либо потере остаточного количества кристаллогидратной воды структурой $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$. Второй эндотермический эффект при температуре 950–960°C соответствует, как уже отмечалось, разложению $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ и образованию $\text{K}_5\text{La}(\text{SO}_4)_4$. Третий эндотермический эффект при температуре 1050–1060°C соответствует разложению $\text{K}_5\text{La}(\text{SO}_4)_4$ с дальнейшим выделением оксидов SO_3 , La_2O_3 и сульфата K_2SO_4 .

На кривых нагревания всех твердых растворов системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--SrSO}_4$ присутствуют три эндотермических эффекта. При температуре 950°C происходит разложение $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$. При температуре 1050°C наблюдается разложение $\text{K}_5\text{La}(\text{SO}_4)_4$. При температуре 1230°C протекает полиморфное превращение ромбической модификации SrSO_4 в

Таблица 1. Рентгенографические характеристики образца состава 33.3 мол. % $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ + 66.6 мол. % SrSO_4

$d, \text{Å}$	$2\theta_{\text{расч}}$	$\Delta(2\theta_{\text{эксп}} - 2\theta_{\text{расч}})$	$I, \%$	hkl
4.236	20.962	0.0104	9.79	0 1 1
4.199	21.123	0.0366	3.55	2 0 0
3.784	23.506	0.0055	29.50	1 1 1
3.587	24.802	0.0166	1.18	2 0 1
3.443	25.864	0.0077	24.55	0 0 2
3.311	26.916	0.0071	82.63	2 1 0
3.186	27.990	0.0129	51.73	1 0 2
2.985	29.931	-0.0004	100.00	2 1 1
2.741	32.660	0.0017	63.95	1 1 2
2.687	33.338	-0.0025	49.28	0 2 0
2.597	34.535	-0.0057	6.57	3 0 1
2.402	37.477	-0.0457	4.40	1 2 1
2.388	37.674	-0.0174	18.98	2 1 2
2.264	39.803	-0.0049	17.17	2 2 0
2.215	40.728	0.0008	6.05	1 0 3
2.174	41.527	-0.0048	10.28	3 0 2
2.151	41.995	-0.0062	31.29	2 2 1
2.054	44.072	-0.0086	54.03	1 2 2
2.048	44.219	-0.0096	56.93	1 1 3
2.012	44.967	0.0656	85.96	4 0 1
1.9573	46.362	0.0087	19.33	4 1 0
1.8916	48.081	-0.0007	1.34	2 2 2
1.8665	48.760	0.0104	7.02	3 2 1
1.7757	51.433	0.0023	26.21	3 0 3
1.7328	52.793	0.0143	4.11	0 3 1
1.7218	53.179	-0.0064	4.33	0 0 4
1.7092	53.611	-0.0197	1.10	1 2 3
1.6979	53.992	-0.0140	3.40	1 3 1
1.6865	54.372	0.0023	18.56	1 0 4
1.6478	55.768	-0.0091	9.34	2 3 0
1.6346	56.289	-0.0382	2.79	5 0 1
1.6102	57.121	0.0586	23.46	2 2 3
1.6035	57.390	0.0522	15.07	5 1 0
1.5943	57.851	-0.0471	2.37	2 0 4
1.5618	59.078	0.0436	16.35	5 1 1
1.5507	59.612	-0.0217	1.39	4 0 3
1.5275	60.595	-0.0077	2.60	2 1 4
1.5108	61.322	0.0049	1.24	5 0 2
1.4814	62.685	-0.0024	22.16	3 2 3
1.4546	63.976	-0.0038	7.32	5 1 2
1.4495	64.230	-0.0061	4.35	0 2 4
1.4280	65.294	0.0160	10.13	1 2 4
1.4149	65.984	0.0064	2.48	3 1 4

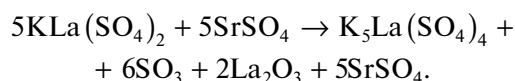
Таблица 2. Параметры и объем элементарных ячеек твердых растворов системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--SrSO}_4$

$\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$, мол. %	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
67	8.4271(25)	5.3932(15)	6.8987(19)	313.54(21)
54	8.4243(12)	5.3788(9)	6.8919(10)	312.29(11)
43	8.4210(12)	5.3791(8)	6.8914(9)	312.16((10)
33	8.4096(16)	5.3720(12)	6.8867(12)	311.11(13)
25	8.3974(10)	5.3697(6)	6.8839(8)	310.41(8)
18	8.3926(7)	5.3647(4)	6.8814(6)	309.83(6)
11	8.3810(8)	5.3604(4)	6.8773(6)	308.97(6)
5	8.3735(8)	5.3570(4)	6.8768(6)	308.48(6)
0	8.3637(8)	5.3530(4)	6.8721(6)	307.67(6)

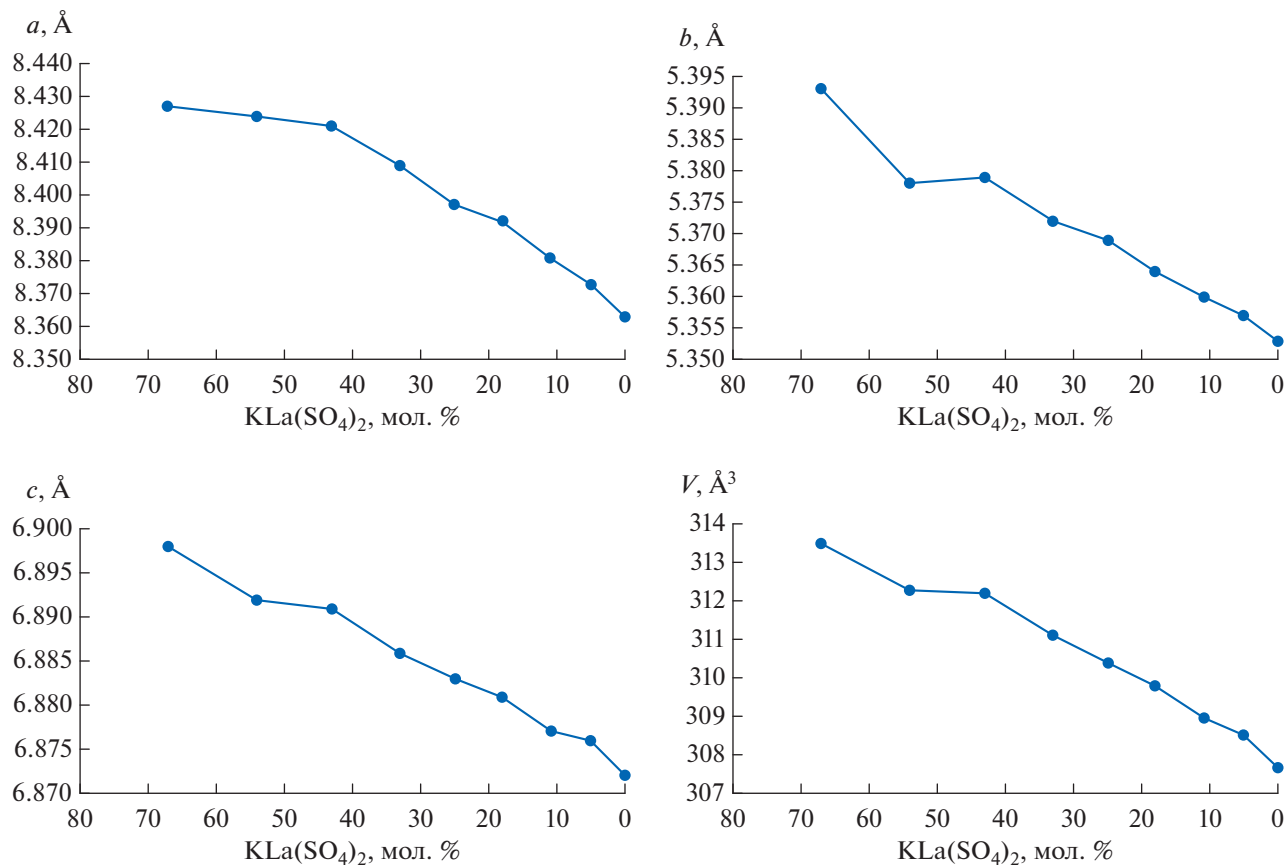
высокотемпературную высокосимметричную гексагональную модификацию. Указанное полиморфное превращение инициирует разложение сульфата стронция, сопровождающееся дальнейшим выделением газообразного оксида серы.

На рис. 3 приведены результаты термического анализа образца состава 33.3 мол. % $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ + 66.6 мол. % SrSO_4 . Разложение твердого раство-

ра начинается при температуре 950°C и сопровождается образованием $\text{K}_5\text{La}(\text{SO}_4)_4$ по схеме



Отмеченная потеря массы 7.84% на кривой нагревания практически совпадает с расчетным количеством выделившегося оксида серы.

**Рис. 1.** Зависимости параметров и объема элементарных ячеек твердых растворов $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--SrSO}_4$ от состава.

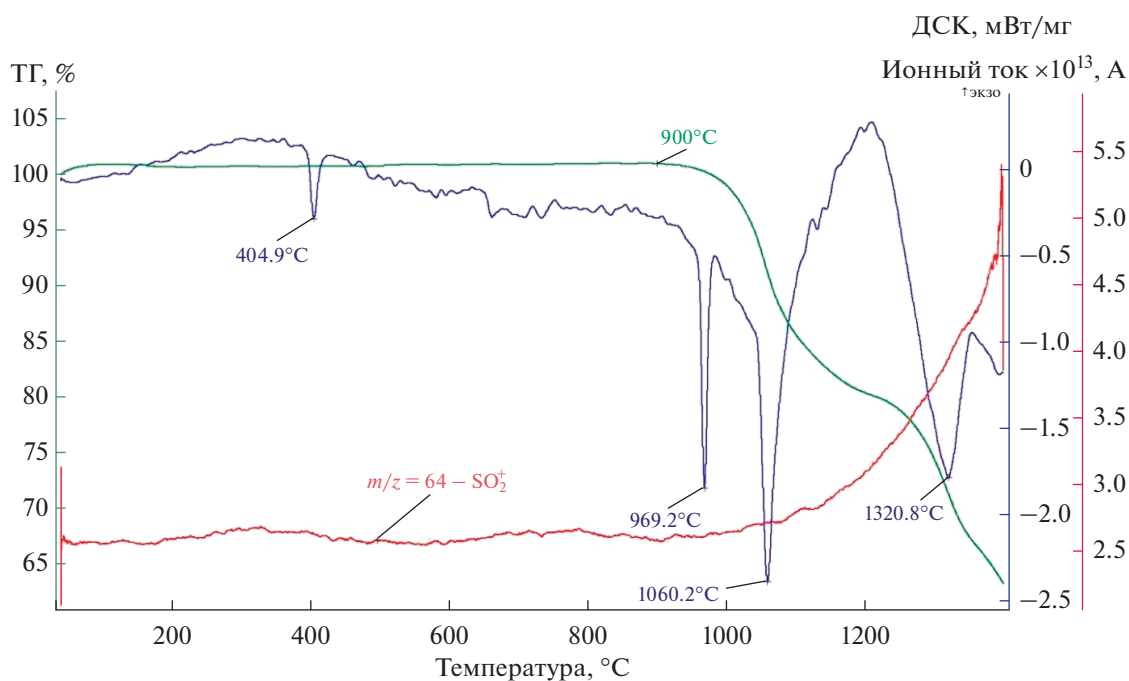


Рис. 2. Результаты термического анализа $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$.

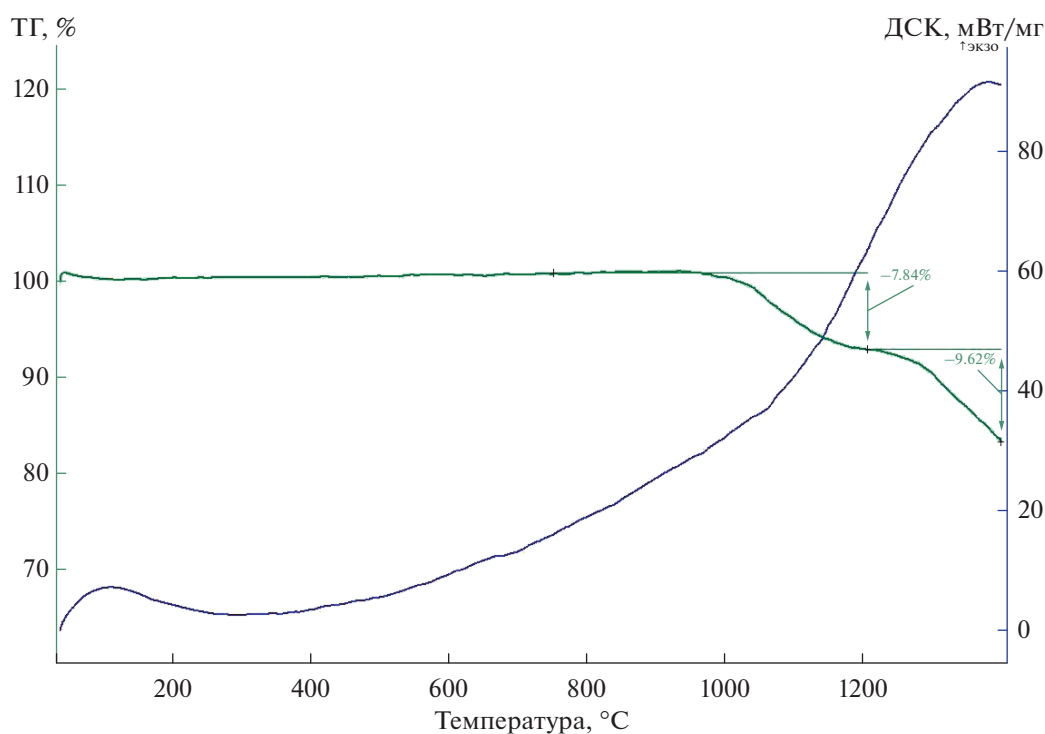


Рис. 3. Результаты термического анализа твердого раствора состава 33.3 мол. % $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ + 66.6 мол. % SrSO_4 .

Исследуемая система $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ – SrSO_4 может рассматриваться как бинарная только ниже 950°C (температуры разложения $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$). В указанной бинарной системе $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ – SrSO_4 в отли-

чие от ранее исследованной системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ – CaSO_4 [13] существует широкая область твердых растворов. Отделение сульфатных соединений РЗЭ от сульфата стронция может быть реализова-

но не только в результате различия их растворимости, но и в результате гетерогенной конверсии растворимых сульфатных соединений РЗЭ в оксалаты с последующей их кристаллизацией из азотнокислых растворов [14–16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам работы можно сделать вывод о высокой абсорбционной способности ромбической модификации $\beta\text{-SrSO}_4$ (пр. гр. *Pnma*) к ионам La^{3+} в присутствии ионов калия вследствие гетероэвалентного замещения по схеме $2\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{K}^+ + \text{La}^{3+}$. Десорбция РЗЭ из структуры сульфата стронция затруднена из-за образования твердых растворов замещения.

Извлечение РЗЭ из твердых растворов системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--SrSO}_4$ возможно только при температуре их разложения 950°C с последующим отделением хорошо растворимых сульфатов калия и лантана, а также частично образовавшейся высокодисперсной фазы La_2O_3 в слабокислых растворах.

Полученные результаты могут быть полезными при разработке процессов выделения соединений La с использованием ромбического $\beta\text{-SrSO}_4$, имеющего меньшую растворимость по сравнению с сульфатом кальция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Satoshi Takahashi, Masanobu Seki, Katsumi Setoyama.* Formation of $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ in an $\text{SrSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ System and Its Solid Solution in a $\text{CaSO}_4\text{--SrSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1993. V. 66. P. 2219–2224. <https://doi.org/10.1246/bcsj.66.2219>
2. *Бушуев Н.Н., Тюльбенджян Г.С., Великодный Ю.А., Егорова А.Н., Шаталова Т.Б.* Исследование системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\text{--SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 3. С. 382–388. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21030041>
3. *Бушуев Н.Н., Плотно И.И., Шаталова Т.Б.* Исследование системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\text{--SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в температурном интервале $100\text{--}500^\circ\text{C}$ // *Хим. промышленность сегодня.* 2021. № 3. С. 56–59.
4. Inorganic Structure Database Crystal – ICSD (date 85810 structure SrSO_4).
5. *Antao S.M.* The Crystal Structure of Sulfate SnSO_4 and Comparison with Isostructural SrSO_4 , PbSO_4 and BaSO_4 // *Powder Diffraction.* 2012. V. 27. № 3. P. 179–183. <https://doi.org/10.1017/S0885715612000450>
6. *Antao S.M.* The Structural Trends for Celestite (SrSO_4), Anglesite (PbSO_4) and Barite (BaSO_4) Conformation of Expected Variations within the SO_4 Groups // *Am. Mineral.* 2012. V. 97. № 4. P. 661–665. <https://doi.org/10.2138/am.2012.3905>
7. *James R.W., Wood W.A.* The Structures of Barytes, Celestine and Anglesite // *Proc. R. Soc. London, A.* 1925. V. 109. P. 598–620.
8. *Miyke M., Minato J., Morikaw M., Hvai S.* Crystal Structures and Sulphate Force Constants of Barite, Celestite and Anglesite // *Am. Mineral.* 1978. V. 63. № 5–6. P. 506–510.
9. *Wen-Show Wang, Liang Zhen, Cheng-Yan Xu, Wen-Zhu Shao.* Synthesis and Formation Process of SrSO_4 Sulfate-Like Hierarchical Structures at Room Temperature // *CrystEngComm.* 2011. V. 13. № 2. P. 620–625. <https://doi.org/10.1039/C0CE00062K>
10. *Xuaqian Kuang, Jingui Xu, Doneyu Zhao, Dawei Fan, Xiaodony Li, Wenge Zhou, Hongsen Xie.* The High-Pressure Elastic Properties of Celestine and the High-Pressure Behavior of Barite-Type Sulphates // *High Temp.–High Pressures.* 2017. V. 46. P. 481–495.
11. *Jiayuc Sun., Buangchao San, Bing Xuc, Dianping Cui.* Synthesis and Formation Process of SrSO_4 : Sm^{3+} -Phosphors with Hierarchical Structures and Its Electron Trapping Luminescence Properties // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 574. № 10. P. 560–564.
12. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1969. V. 25. P. 925–946. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>
13. *Бушуев Н.Н., Егорова А.Н., Тюльбенджян Г.С.* Система $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--CaSO}_4$ // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 2. С. 150–153. <https://doi.org/10.1134/S0020168521020047>
14. *Бушуев Н.Н., Зинин Д.С.* Особенности термического разложения оксалатов кальция и РЗЭ // *Журн. неорган. химии.* 2016. Т. 61. № 2. С. 173–179. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16020033>
15. *Бушуев Н.Н., Зинин Д.С.* Гетерогенная конверсия сульфатного концентрата РЗЭ в оксалатную форму // *Хим. промышленность сегодня.* 2015. № 4. С. 6–15.
16. *Зинин Д.С., Бушуев Н.Н.* Раздельная кристаллизация оксалатов лантаноидов и кальция из азотнокислых растворов // *Журн. неорган. химии.* 2018. Т. 63. № 9. С. 1189–1194. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18090222>