

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.824.4.657.226.161-323.161:641.123.61:541.123.61

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ  $\text{TiO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--HF--Nd(NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$  ПРИ 20°C

© 2019 г. М. М. Годнева<sup>1, \*</sup>, М. П. Рыськина<sup>1</sup>, Н. Л. Михайлова<sup>1</sup>, В. Я. Кузнецов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН,  
Россия, 184209 Апатиты, Академгородок, 26а

\*e-mail: motov@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в редакцию 05.04.2018 г.

После доработки 20.05.2018 г.

Принята к публикации 06.07.2018 г.

Выделены фазы  $\text{NdF}_3$  (I), X (II),  $\text{NdTi}_2\text{O}_{4.75}\text{F}_{0.5}(\text{SO}_4)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (III),  $\text{NdTiF}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NdTiOF}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (IV),  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (V) и  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (VI), образующиеся в серно-кислых и фторсодержащих растворах при получении материалов из сырья, при очистке и разделении металлов. Схематично представлены области их существования. Отмечены частицы со структурой “ядро–оболочка”. Соединения изучены методами элементного, кристаллооптического, рентгенофазового и термического анализа. Определен состав фазы III (по данным ТГ) и сферолито-подобных частиц  $\text{H}_6\text{NdF}_{7.8}(\text{SO}_4)_{0.5} \cdot 3.75\text{H}_2\text{O}$  (VII) (методом рентгеновского микроанализа). Свежеполученные частицы выделяют HF. Фаза IV, соответствующая (по данным ТГ)  $\text{NdTiF}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , при выстаивании приобретает состав и вид известной фазы  $\text{NdTiOF}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

**Ключевые слова:** неодим, титан, фтор, сульфат, нитрат, ядро–оболочка

**DOI:** 10.1134/S0044457X19020089

ВВЕДЕНИЕ

Недостаточная изученность индивидуальных свойств соединений неодима тормозит их применение на практике. Ранее были исследованы системы  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--HNO}_3\text{--HF--H}_2\text{O}$  в интервале концентраций 25–50%  $\text{HNO}_3$ , 0.5–6.0% HF при мольном отношении (м. о.)  $\text{Nd/Ti} = 0.4$  при 50 и 75°C [1] и  $\text{TiO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--HF--Nd(NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$  при содержании в растворах 6–7 мас. %  $\text{TiO}_2$ , м. о.  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ti} = 3\text{--}8$ ,  $\text{Nd/Ti} = 0.3\text{--}0.4$  и  $\text{F/Ti} = 0\text{--}5$  при 75°C [2]. Установлены области кристаллизации твердых фаз:  $\text{NdF}_3$ ,  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NdTiOF}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}_4\text{Ti}_3\text{F}_{15}(\text{SO}_4)_{4.5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NdFSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и фторида титана. Кристаллизацией из кипящих сернокислых растворов при 150–170°C выделен также двойной сульфат  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Ti}(\text{SO}_4)_3$  [3].

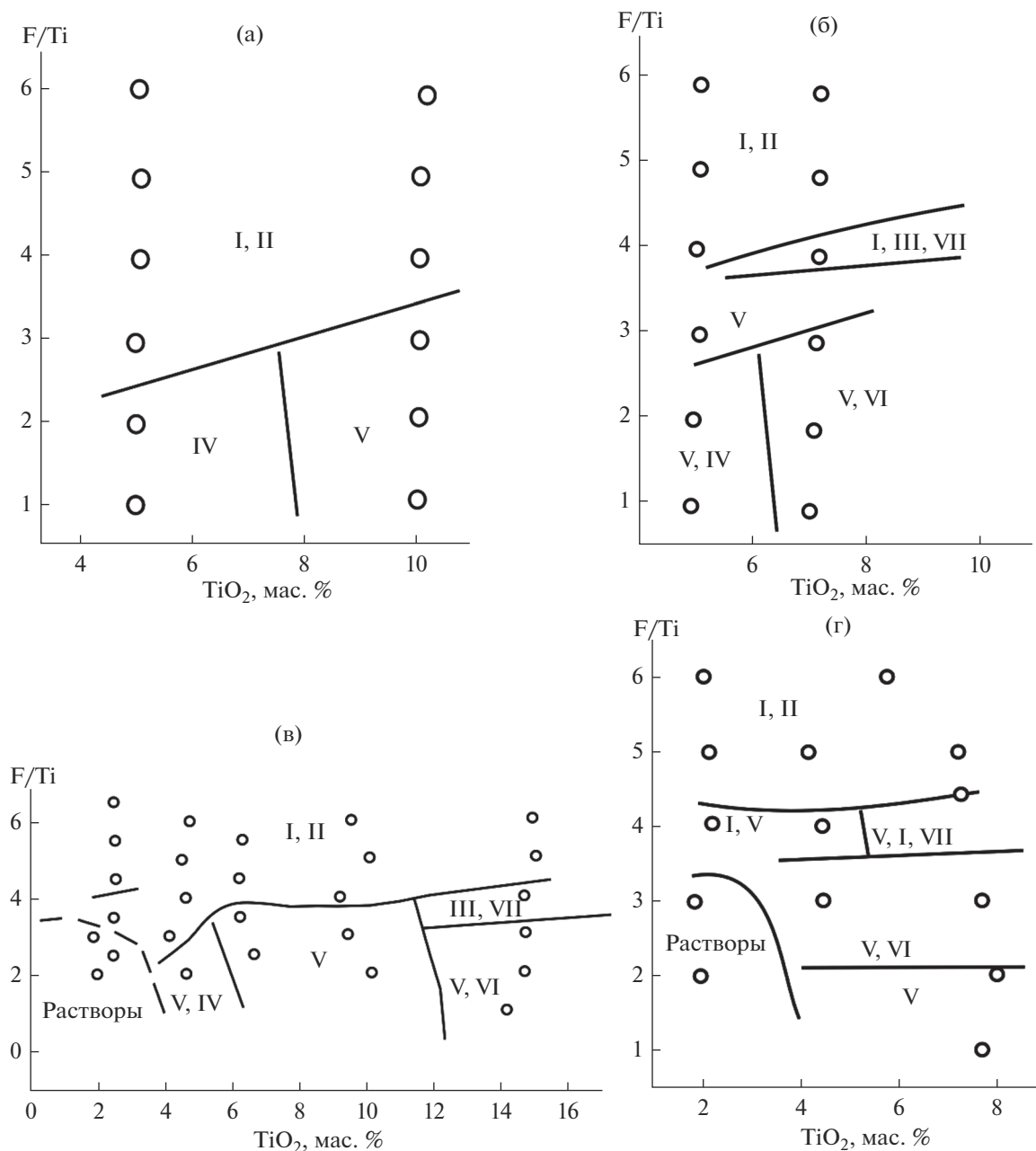
разбавления водой, содержащейся в растворе фтористоводородной кислоты и гидрате неодима. Смеси выдерживали в течение 7–30 сут при 20°C, затем образовавшиеся осадки отфильтровывали, промывали ледяной водой, спиртом с водой, спиртом. Кристаллооптические измерения проводили с использованием иммерсионных жидкостей на микроскопе Leica DM 2500 P. Рентгенограммы полученных образцов записывали на приборе ДРФ-2 (графитовый монохроматор,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Состав некоторых частиц определяли методом рентгеновского микроанализа (РМА) на энергодисперсионном спектрометре INCA Energy фирмы Oxford Instrument. Запись кривых ДТА и ТГ осуществляли с помощью термоанализатора STA 409 фирмы NETZSCH в Pt–Rh-тиглях с крышками в токе воздуха с расходом 30 мл/мин при скорости нагрева 10 град/мин с Pt–Pt/Rh-термопарой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения образцов в качестве исходных компонентов использовали  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х. ч.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и HF квалификации ”ос. ч.”. Исследования проводили по разрезам системы  $\text{TiO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--HF--Nd(NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$  при м. о.  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ti} = 2$  и 5,  $\text{Nd/Ti} = 0.2$  и 0.5,  $\text{F/Ti} = 1\text{--}6$  и при содержании в растворе 2–15 мас. %  $\text{TiO}_2$ . Концентрацию  $\text{TiO}_2$  рассчитывали с учетом

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

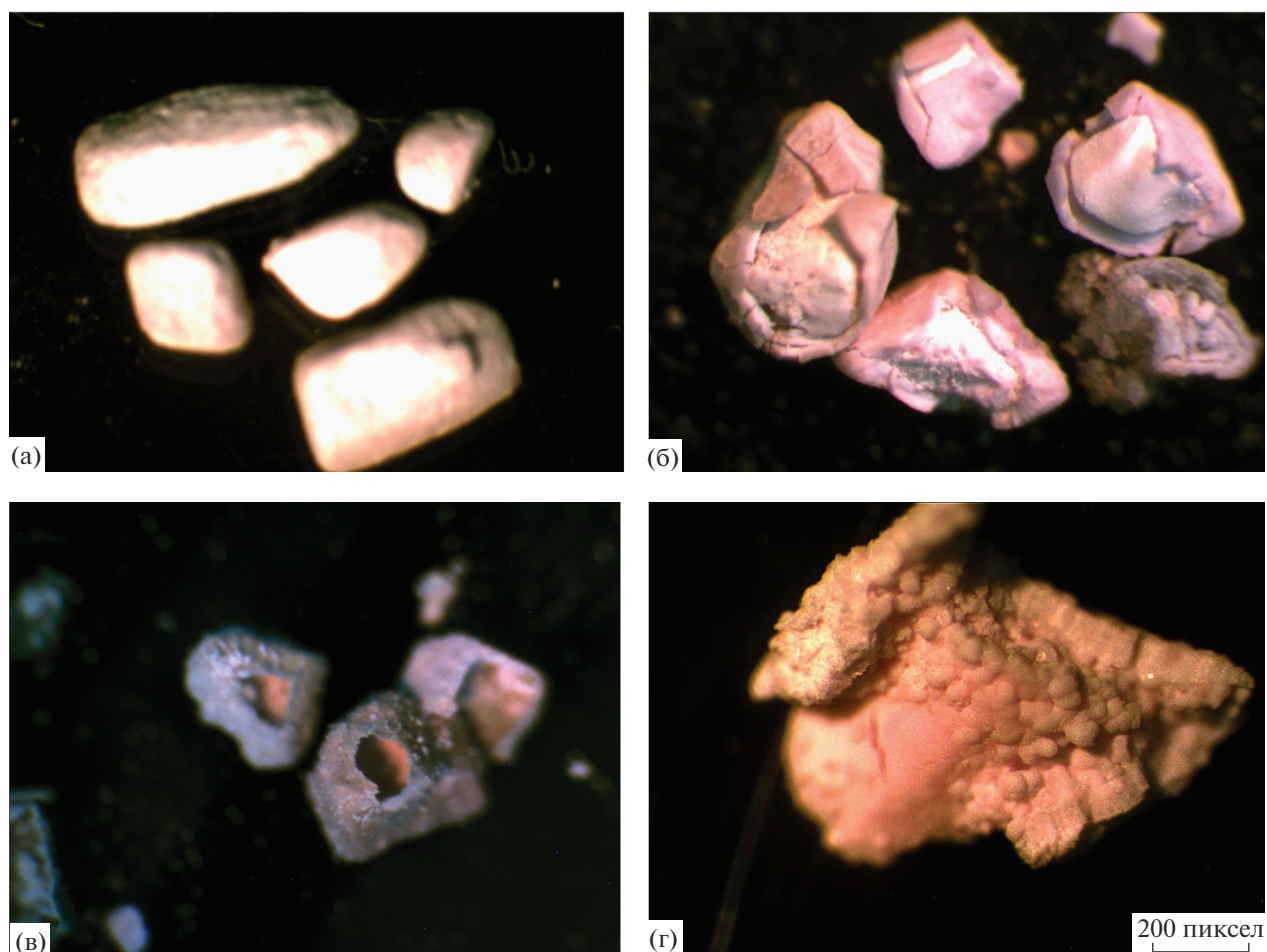
На рис. 1 схематично представлены поля образования фаз  $\text{NdF}_3$  (I), X (II),  $\text{NdTi}_2\text{O}_{4.75}\text{F}_{0.5}(\text{SO}_4)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (III),  $\text{NdTiOF}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (IV),  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (V) и  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (VI). При низком содержании неодима ( $\text{Nd/Ti} = 0.2$ ) и серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ti} = 2$ ) (рис. 1а) выделены фазы I, II, IV и V. В поле I, II в широкой области концентраций по  $\text{TiO}_2$  при м. о.  $\text{F/Ti} > 4$  образуются аморфизо-



**Рис. 1.** Области образования фаз. Разрезы: м. о. Nd/Ti, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Ti: а – 0.2, 2; б – 0.2, 5; в – 0.5, 2; г – 0.5, 5 соответственно. Кружками отмечены экспериментальные точки.

ванные осадки, которые состоят из смеси NdF<sub>3</sub> и изотропной фазы (II). Повышение кислотности исходного раствора (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Ti = 5) приводит к образованию двухфазных полей фаз IV, V и V, VI, т.е. помимо оксофторосульфатотитаната неодаима образуется октагидрат сульфата неодаима, а при увеличении содержания титана имеет место также образование тетрагидрата (фаза VI) (рис. 1б). Кроме того, появляется поле фазы V. Увеличение содержания неодаима, по-видимому, смещает границу образования фазы VI вправо (рис. 1г). Повыше-

ние содержания неодаима от м. о. Nd/Ti = 0.2 до 0.5 (рис. 1в) не приводит к существенным изменениям в образовании фаз при тех же условиях, что на рис. 1а. Однако при низком содержании титана в исходном растворе и незначительном содержании фтора отмечена область ненасыщенных растворов, а при высоком – с фазой V кристаллизуется сульфат VI (рис. 1в). Как было отмечено ранее, при осаждении фторида из растворов образуются гелеобразные осадки, плохо фильтрующиеся и плохо отмывающиеся от анионов [3].



**Рис. 2.** Микрофотографии формирования ядер в капсуле в исходном растворе (а,б, в – м. о.  $F/Ti = 6$ ; г – м. о.  $F/Ti = 4$ ): а – общий вид капсулы, б – часть оболочки отсутствует, в – ядро удалено, г – внутренняя сторона капсулы; увеличение  $\times(32-56)$ .

**Фаза I** мелкозернистая, белого цвета отобрана механически под бинокляром из осадка, содержащего в незначительном количестве фазу II. Для осадка с фазой I, полученного при м. о.  $F/Ti = 6$ :

	Nd	TiO <sub>2</sub>	F <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Найдено, мас. %:	69.0;	0.06;	28.3;	2.65.
Для NdF <sub>3</sub>				
вычислено, мас. %:	71.7;	0.00;	28.3;	0.00.

Фаза I при 20°C более аморфизована, чем при 75°C.

**Фаза II** аморфная, существующая вместе с фазой I, отдельно не выделена. Количество SO<sub>4</sub>-групп в ней уменьшается по мере увеличения м. о.  $F/Ti$  в исходной смеси и увеличивается с ростом содержания титана в исходном растворе. SO<sub>4</sub>-группа не отмывается при обильной промывке холодной водой (550 мл H<sub>2</sub>O/г осадка). Осадок остается слабо-розовым.

Осадки с фазами I и II содержат капсулы (рис. 2а), состоящие из розовых ядра и оболочки (рис. 2б). Ядро представляет собой изометричные округлые немонафазные образования с белым с голубоватым оттенком анизотропным материалом (рис. 3б, 3в) и изотропными зернами NdF<sub>3</sub> (рис. 2в, 2г). Рентгенограммы оболочки и ядра идентичны (табл. 1). Они содержат только интенсивные линии NdF<sub>3</sub> [1].

Оболочка, как и ядро, немонафазна и содержит, кроме прозрачных со слабым голубоватым оттенком частиц, в меньшем количестве примесь (табл. 2). При длительном выдерживании (~10 лет) оболочка становится черно-серой (рис. 2в). Установлено, что NdF<sub>3</sub> неустойчив и при хранении на воздухе подвергается медленному гидролизу. Черный цвет образующейся твердой фазы подтверждает образование оксида неодима. Между ядром и оболочкой имеется полый промежуточный слой.

В ИК-спектре ядра содержатся полосы при 841, 1400 и 1523 см<sup>-1</sup>, отвечающие Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ·



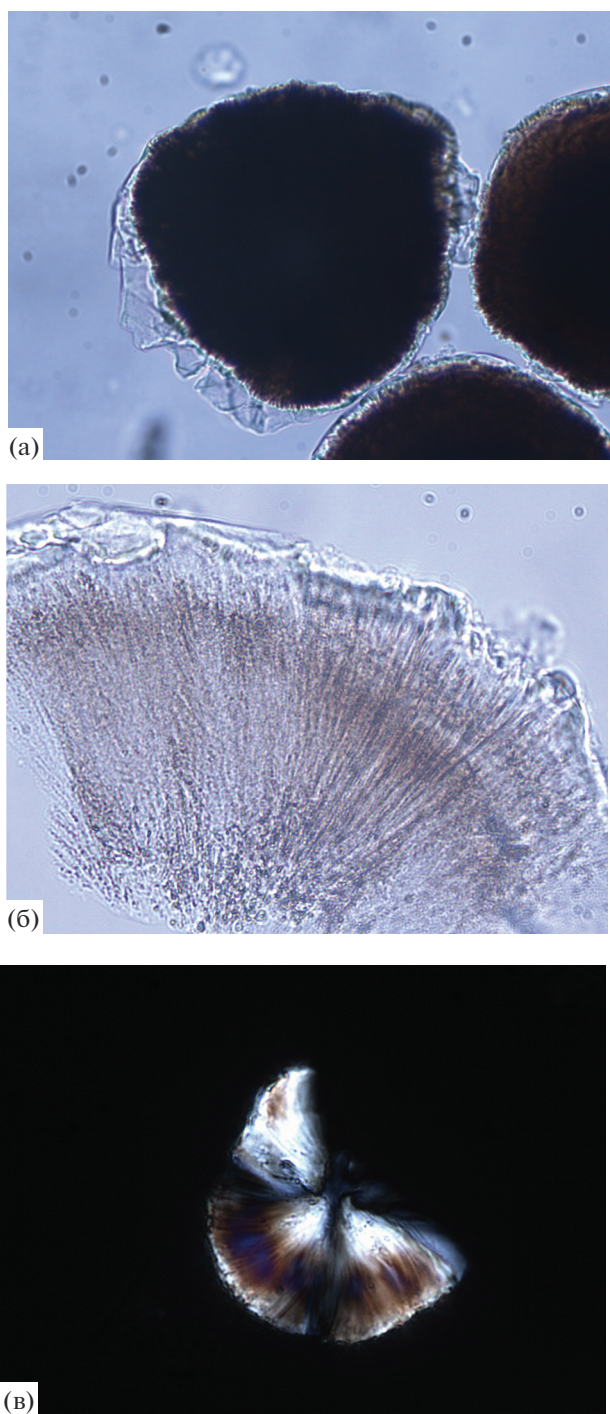


Рис. 3. Микрофотографии ядер, образовавшихся в растворе с м. о. F/Ti = 4: а – общий вид (увеличение ~60); б, в – фрагменты ядра (увеличение ×600); в – при скрещенных николях.

· 5H<sub>2</sub>O<sup>1</sup> [4]. Полагаем, что при значительном содержании нитрат-ионов в исходном растворе сначала осаждаются NdF<sub>3</sub> и Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, об-

<sup>1</sup> Обнаружены О.А. Залкиндо.

разуя ядра. Затем, когда содержание нитрат-иона в растворе уменьшается, кристаллизуется фторид неодима, создающий оболочку.

При м. о. F/Ti = 6 в исходном растворе капсулы имеют сравнительно тонкую оболочку и большое легко рассыпающееся ядро (рис. 1б), после удаления которого в розовой оболочке остается пустота (рис. 1в). Такие структуры называют погрешечными или структурами “ядро–оболочка” [5]. При м. о. F/Ti = 4 капсулы имеют более толстую оболочку, чем при м. о. F/Ti = 6, но состав оболочек одинаковый. На внутренней поверхности оболочки формируется множество мелких сферолитоподобных частиц (шариков) (рис. 2а, 2б), состоящих в основном из анизотропного материала белого (голубоватого) цвета (рис. 3б, 3в) (табл. 2).

**Фаза III** белого цвета отобрана под бинокуляром из осадков, содержащих другие фазы, при высоком содержании титана в исходной смеси, причем во всех случаях м. о. F/Ti = 4–5 (рис. 1). Отдельного поля ее образования не имеется. Слабо раскристаллизованная фаза III неустойчива. Из нее выделяется газообразный продукт, разъедающий стекло, вероятно, HF. Рентгенограммы этой фазы и двойного сульфата титана с неодимом Nd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 4Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> сходны, но не идентичны (табл. 1) [3, 6]. В табл. 1 представлены данные для свежеполученного образца. При более поздних записях отсутствует линия при 14 Å. Полагаем, что соотношение неодима к титану в фазе III соответствует найденному в фазе Nd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 4Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. По данным ТГ рассчитан состав фазы III с учетом конечных продуктов прокаливания при 1000°C. Известно, что термическая диссоциация безводных сульфатов РЗЭ протекает в две стадии: с образованием R<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и далее R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исключением является сульфат церия, для которого сразу образуется оксид [7]. Для фаз V и VI конечными продуктами являются (NdO)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и Nd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Такие продукты должны быть и для фазы III. Однако при этом велика разница между вычисленными и экспериментальными значениями для остатка после прокаливания. Если конечными продуктами прокаливания являются оксиды Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 4TiO<sub>2</sub>, то эти значения близки и формульный состав фазы III – NdTi<sub>2</sub>O<sub>4.75</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0.31</sub> · 3H<sub>2</sub>O. Учитывая, что при нагревании до 1000°C часть SO<sub>3</sub> (~0.2 моля) и фтора (t<sub>пл</sub>(NdF<sub>3</sub>) = 1377°C [8]) не удаляется из сульфатоцирконатов калия [9], формулу соединения, по данным ТГ, можно записать как NdTi<sub>2</sub>O<sub>4.75</sub>F<sub>0.5</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0.5</sub> · 3H<sub>2</sub>O (табл. 3).

**Фаза IV** светло-розового цвета образует радиально-лучистые сростки игольчатых кристаллов длиной ~10 мкм (рис. 4). Рентгенограмма этой фазы в основном соответствует представленной ранее [1],



но имеется небольшой сдвиг в сторону увеличения межплоскостных расстояний (табл. 1).

	Nd	Ti	$\Sigma(\text{SO}_3 + \text{F})$ (по ТГ)	$\text{H}_2\text{O}$ (по ТГ)
Найдено, мас. %:	—	—	29.96;	23.74.
Для фазы IV				
вычислено, мас. %:	27.35;	9.08;	30.36, 3.60;	20.50.

**Фаза V** образует ярко-розовые (красные) крупные кристаллы, структура которых определена методом PCA [10, 11]. Соединение содержит два типа  $\text{SO}_4$ -групп: бидентатно-мостиковую и тридентатно-мостиковую.

**Фаза VI** состоит из кристаллов игольчатого облика длиной 5–15 мкм и шириной ~1 мкм. Данные по структуре этой фазы отсутствуют, но ее рентгенограмма сходна с таковой для  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [6, карта 73-195, 2].

**Фаза VII.** Ее содержание в смеси с фазами I, III и V незначительно. Она состоит из сферолито-подобных образований (шариков), которые были отобраны под бинокляром (табл. 1, рис. 2а). Их состав, по данным РМА,  $\text{H}_{6.2}\text{NdF}_{7.8}(\text{SO}_4)_{0.5} \cdot 3.75\text{H}_2\text{O}^2$ . Свежеполученные частицы выделяют летучий компонент, разъедающий стекло, вероятно, HF. После длительного выдерживания фтор в составе фазы не обнаружен. В меньшем количестве в сферолито-подобных частицах (шариках) присутствуют изотропные зерна  $\text{NdF}_3$ . Шарик покрыт тончайшей оболочкой (рис. 3а). Состав оболочки шариков и анизотропного материала не установлен.

**Фаза VIII** (табл. 1). Содержание кристаллической фазы VIII в осадках также незначительно. Она отмечена в кислых растворах при м. о.  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ti} = 5$ ,  $\text{Nd}/\text{Ti} = 0.5$ ,  $\text{HF}/\text{Ti} = 4$  и 4.5–7.4 мас. %  $\text{TiO}_2$  в смесях с фазами III, V и VII. Ее состав не установлен.

Помимо кристаллических фаз с неодимом отмечены аморфные фазы, вероятно, содержащие титан. В системе обнаружены в единичных точках не имеющие своих полей образования фазы, состав которых не установлен или требует уточнения. К ним относятся фазы II, VII, VIII.

Фазы III–VI являются гидратами, о чем свидетельствуют низкотемпературные эндозффекты на кривых ДТА (рис. 5а). При этом в фазе III вода связана наиболее слабо, а в фазе VI — прочно. За эндозффектами следуют небольшие экзозффекты, вызванные, очевидно, кристаллизацией аморфных промежуточных продуктов дегидратации. Высокотемпературные эндозффекты обусловлены убы-

**Таблица 1.** Рентгенометрические характеристики фаз

I		III		IV		VII		VIII	
<i>d</i> , Å	<i>I</i> <sub>отн</sub>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> <sub>отн</sub>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> <sub>отн</sub>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> <sub>отн</sub>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> <sub>отн</sub>
3.58	49	14.0	83	8.0	28	6.75	83	12.8	12
3.50	44	6.50	37	7.0	60	6.4	53	6.75 <sup>3</sup>	4
3.13	100	6.30	37	6.40 <sup>1</sup>	14	5.75	60	6.00 <sup>3</sup>	100
2.51	17	5.10	22	5.80 <sup>1</sup>	49	5.15	27	4.85 <sup>3</sup>	6
2.04	55	3.50	100	5.40 <sup>1</sup>	29	4.62	100	4.67	13
2.01	65	3.29	70	4.70	67	4.27	63	4.52	5
1.975	42	2.98	57	4.32	55	3.93	40	4.20 <sup>3</sup>	4
1.780	52	2.76	30	4.00	41	3.79	43	3.81 <sup>3</sup>	9
1.767	47	2.16	38	3.81 <sup>1</sup>	100	3.70	57	3.75 <sup>3</sup>	16
1.710	16	2.07	62	3.70 <sup>1</sup>	56	3.51 <sup>2</sup>	53	3.54	7
		1.990	47	3.56	40	3.40	93	3.42 <sup>3</sup>	13
		1.863	40	3.44	96	3.15 <sup>2</sup>	67	3.20 <sup>3</sup>	9
		1.783	28	3.26 <sup>1</sup>	19	2.99	60	3.08	17
		1.770	28	3.16 <sup>1</sup>	12	2.87	37	3.03 <sup>3</sup>	17
		1.673	30	3.10	14	2.60	67	3.01 <sup>3</sup>	13
		1.648	25	3.02 <sup>1</sup>	43	2.55	67	2.74 <sup>3</sup>	4
				2.90	16	2.36	43	2.66 <sup>3</sup>	5
				2.78	11	2.33	50	2.60 <sup>3</sup>	4
				2.71	7	2.26	37	2.53 <sup>3</sup>	11
				2.61	43	2.15	57	2.42 <sup>3</sup>	3
				2.59	73	2.07	37	2.26 <sup>3</sup>	8
				2.52	16	2.025 <sup>2</sup>	77	2.20 <sup>3</sup>	
				2.46	13	1.977 <sup>2</sup>	57	2.15 <sup>3</sup>	
				2.37	16			2.10	
				2.34	16			2.01	
				2.30	27			1.926	
				2.26	16			1.878	
				2.21	5			1.870	
				2.16	29				
				2.10 <sup>1</sup>	37				
				2.06	16				
				2.03 <sup>1</sup>	17				
				1.984 <sup>1</sup>	38				
				1.956	34				
				1.906	27				
				1.884	14				

<sup>2</sup> Состав определен методом РМА В.В. Семушиным.

Примечание. <sup>1</sup>  $\text{NdFSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [1], <sup>2</sup>  $\text{NdF}_3$ , <sup>3</sup>  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

**Таблица 2.** Кристаллооптические характеристики соединений

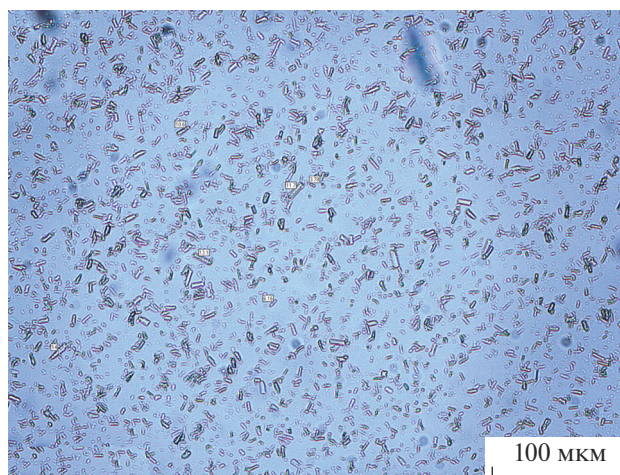
Соединение (по данным РФА)	Габитус	Окраска	Показатели преломления	
			$N_g$	$N_p$
I	Изотропные зерна без определенного облика	Белая со слабой голубизной	1.580 ± 0.005	
II	Мелкозернистая стекло-подобная масса	Розовая	1.554–1.570	
Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O (примесь в ядре)	Изометричные округлые образования		1.515–1.528	
Примесь в оболочке	Мелкозернистая масса с волнистым погасанием		1.536 ± 0.005	1.524 ± 0.005
III (14 Å + белая фаза)	Мелкозернистая масса		>1.562	
IV	Радиально-лучистые сростки. Игольчатый	Розовая	1.554	1.536
V	Неопределенный	Розовая	1.562	1.541
VI	Неопределенный	Розовая	1.634	1.602

лю SO<sub>3</sub>, их температура возрастает в ряду фаз I < IV < V < VI.

Частицы микро- и наноразмеров помимо пространственных характеристик могут обладать внутренней полый структурой в виде нанотрубок или в форме ядро–оболочки. В целом наноматериалы с многоуровневой внутренней структурой делят на ядро–полая оболочка и многооболочечные и многостенные [5]. Частицы, исследованные в данной работе для соединений с неодимом, не относятся к наноматериалам. Это микрочастицы с внутренней структурой ядро–оболочка, которая ранее для него не была известна. Погрешечные структуры ранее получали несколькими методами: с применением коллоидного раствора

и вытравливанием промежуточного слоя SiO<sub>2</sub>, с использованием разницы в скорости диффузии. Наличие частиц ядро–оболочка приписывают также маламандовскому старению, когда молекулы маленьких кристаллов диффундируют и рекристаллизуются на поверхности больших кристаллических частиц [5]. Однако кристалличность NdF<sub>3</sub> низкая. Вероятно, образование структуры ядро–оболочка вызвано наличием промежуточного коллоидного титансодержащего раствора, из которого в итоге формируется аморфная фаза.

Полые микроструктуры привлекают большое внимание за счет разнообразной внутренней структуры, гибкого химического состава, большой удельной поверхности и многофазных ани-



**Рис. 4.** Микрофотография кристаллов фазы IV; увеличение ×200.

Таблица 3. Данные термического анализа

Исходная фаза	$t, ^\circ\text{C}$	Эффект	Убыль массы, %			Остаток, %		
			найдено	вычислено	отношение	найдено	вычислено	состав
Состав исходной фазы III по данным ТГ $\text{NdTi}_2\text{O}_{4.75}\text{F}_{0.5}(\text{SO}_4)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$								
III	65–220	Эндо	10.57		$\text{H}_2\text{O}$			
	220–310	Эндо	2.84		$\text{H}_2\text{O}$			
			$\Sigma 13.41$	13.20	$\text{H}_2\text{O}$			
	310–496		2.60	2.44	$\text{HF}$			
	496–506	Экзо	–	–	Кр			
	610–1000		5.83	6.06	$\text{SO}_3$			
	824–842	Эндо	–	–	Пл			
	65–1000					78.16	76.71	$\text{Nd}_2\text{O}_3, 4\text{TiO}_2$
	65–1000					78.16	85.57	$\frac{1}{4}[(\text{NdO})_2\text{SO}_4, \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3] \cdot 8\text{TiO}_2$
Состав исходной фазы IV $\text{NdTiF}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$								
IV	100–130 сл	Эндо	3.32		$\text{H}_2\text{O}$			
	144–183 у. с	Эндо	20.42		$\text{H}_2\text{O}$			
			$\Sigma 23.74$	20.50	$\text{H}_2\text{O}$			
	525–534	Эндо	1.02		$\text{SO}_3$			
	534–562	Экзо			Кр			
	620–629	Эндо	2.53		$\text{SO}_3$			
	694–705	Эндо	5.84		$\text{SO}_3$			
	834–855	Эндо			Пл			
	880–888	Эндо						
	897–922	Эндо	20.39		$\text{SO}_3, \text{F}$			
	1000		$\Sigma 29.96$	30.36	$\text{SO}_3, \text{F}$	46.47	47.05	$\frac{1}{2}\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$
1000					46.47	62.23	$\frac{1}{4}[4\text{TiO}_2, (\text{NdO})_2\text{SO}_4, \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3]$	
Состав исходной фазы V $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8.3\text{H}_2\text{O}$								
V	147–165	Эндо	4.73		$\text{H}_2\text{O}$			
	165–180	Эндо	16.00		$\text{H}_2\text{O}$			$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$
			$\Sigma 20.73$	20.02	$\text{H}_2\text{O}$			
	484–500	Экзо	–	–	Кр			
	535–1000	–	10.26	<b>33.32</b>	М. о. $\text{SO}_3/\text{Nd}$ $= 0.92$	69.01	68.90	$[(\text{NdO})_2\text{SO}_4, \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3]$
	1000					69.01	46.68	$\text{Nd}_2\text{O}_3$
Состав исходной фазы VI $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4.28\text{H}_2\text{O}$								
VI	229–264	Эндо	11.61	11.11	$\text{H}_2\text{O}$			$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$
	600–1000	–	13.54	44.42	$\text{SO}_3$	74.85	76.55	$(\text{NdO})_2\text{SO}_4, \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$

Примечание. Кр – кристаллизация, Пл – плавление, у – узкий, с – сильный, сл – слабый.



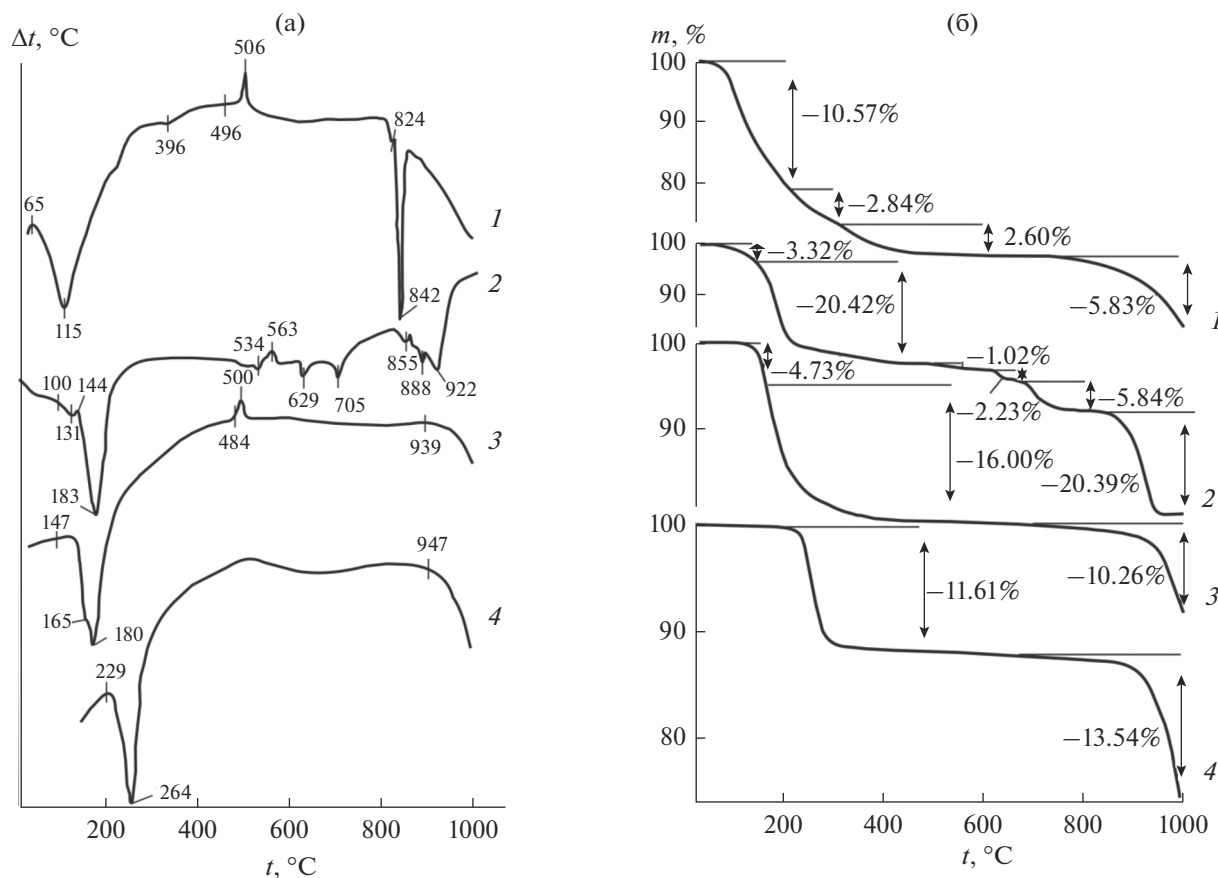


Рис. 5. Кривые термического анализа: а – ДТА, б – ТГ. 1 –  $\text{NdTi}_2\text{O}_{4.75}\text{F}_{0.5}(\text{SO}_4)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 2 –  $\text{NdTiOF}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 3 –  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , 4 –  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Скорость нагревания 10 град/мин. Навеска, мг: 1 – 30, 2 – 14, 3 – 36, 4 – 28.

зотропных границ разделов. Однако исследования пока в самой начальной точке своего развития [1, 5]. До этой работы авторам не известно только одно соединение титана со структурой ядро–оболочка, в котором ядро  $\text{TiO}_2$  покрыто оболочкой  $\text{NiTiO}_3$  [12]. Особого внимания заслуживают наночастицы типа ядро–оболочка, обладающие способностью комбинировать свойства нескольких материалов в одной частице [13].

Многоуровневые сложные структуры обладают огромным потенциалом в энергетике, защите окружающей среды, биоинженерии и многих других областях науки.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выделены фазы  $\text{NdF}_3$ , X,  $\text{NdTi}_2\text{O}_{4.75}\text{F}_{0.5}(\text{SO}_4)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NdTiOF}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_6\text{NdF}_{7.8}(\text{SO}_4)_{0.5} \cdot 3.75\text{H}_2\text{O}$ . Схематично представлены области их существования. Отмечены частицы со структурой ядро–оболочка и объяснено их образование. Фазы  $\text{NdTi}_2\text{O}_{4.75}\text{F}_{0.5}(\text{SO}_4)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_{6.2}\text{NdF}_{7.8}(\text{SO}_4)_{0.5} \cdot 3.75\text{H}_2\text{O}$  выделены впервые. Свежеполучен-

ные частицы теряют HF. После длительного выдерживания (~10 мес.) фтор в них не обнаружен. Показано, что ранее полученная фаза  $\text{NdTiOF}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  образуется при выстаивании фазы  $\text{NdTiF}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панасенко Е.Б., Белокосков В.И., Бегунова Р.Г. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 10. С. 2669.
2. Панасенко Е.Б., Загинайченко Н.И., Белокосков В.И. и др. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 12. С. 3171.
3. Филатова С.А., Горощенко Я.Г., Янкович В.Н., Антишко А.Н. // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. № 4. С. 956.
4. Nyquist R.A., Kogal R.O. Infrared Spectra Inorganic Compounds. New-York–London: Academic Press, 1971. 500 p.
5. Полые наноматериалы с многоуровневой внутренней структурой // [Реферат подготовлен аспирантом МГУ Сивовым Романом (перевод тематического литературного обзора)] // Сайт нанотехнологического сообщества URL: <http://www.nanometer.ru>. 2010.07.15.12791485338975\_215354.html из кеша Google (дата обращения 28.11. 2017).

6. The Powder Diffraction File (International Centre for Diffraction Data). Cards 23-1262, 83-2244, 73-195.
7. *Покровский А.Н., Ковба Л.М.* // Журн. неорганической химии. 1976. Т. 21. № 2. С 567.
8. Химический энциклопедический словарь / Под ред. Кнунянц И.Л. М.: Сов. энцикл., 1983. 792 с.
9. *Годнева М.М., Мотов Д.Л.* Химия подгруппы титана: сульфаты, фториды, фторосульфаты из водных сред. М.: Наука, 2006. 302 с. [*Motov D.L., Godneva M.M.* Fluoric, Sulfatic and Fluorosulfatic Compounds of Group IV Elements. SPB.: Nauka, 2009, 307 p.]
10. *Асланов Л.А., Рыбаков В.Б., Ионов В.М. и др.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. № 5. С. 1122.
11. *Комиссарова Л.Н., Пушкина Г.Я., Шацкий В.М. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы. М.: Наука, 1986. 366 с.
12. *He Xuanmeng, Wang Fen, Lui Hui et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 8. С. 2965. РЖХ 18.01-19М.247.
13. *Рудаковская П.Г., Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г. и др.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2015. Т. 56. № 3. С. 181.