

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.32.654.42

СИНТЕЗ И СТАБИЛИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТНОЙ МОДИФИКАЦИИ $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

© 2023 г. Н. Н. Бушуев^{a, *}, А. А. Сысоев^a, Ю. А. Великодный^b

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

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

*e-mail: nbushuev@muctr.ru

Поступила в редакцию 20.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 31.10.2022 г.

Разработана методика синтеза метастабильной тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, структурной известной модификации $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P3_121$). Предложено использовать в качестве прекурсора при кристаллизации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ замороженные растворы NaCl в воде. Предложен способ стабилизации структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ путем изовалентного замещения ионов стронция на ионы кальция или гетеровалентного замещения ионов стронция на ионы калия и лантана. Получен образец стабилизированной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ на примере соединения $\text{K}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.5}(\text{SO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Определены и уточнены параметры элементарной ячейки. Предложена модель структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при статистическом размещении атомов калия, лантана и стронция по позициям атомов Ca в известной структуре $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: сульфаты стронция, твердые растворы, структура

DOI: 10.31857/S0044457X22601675, **EDN:** JEAQAX

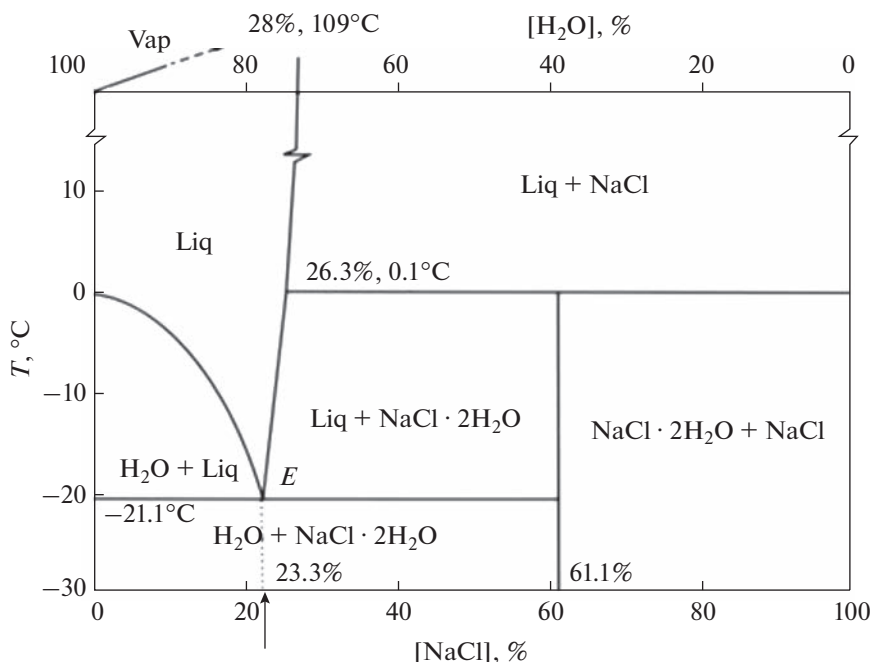
ВВЕДЕНИЕ

Полугидрат сульфата стронция $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, впервые полученный в работе [1], кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. $P3_121$) и, по-видимому, изоструктурен соединению $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, используемому в качестве вяжущего строительного материала. В литературе имеются сведения о получении твердых растворов на основе изовалентного замещения ионов стронция на ионы кальция по схеме: $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ [2], а также на основе гетеровалентного замещения ионов стронция по схеме: $2\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{K}^+ + \text{La}^{3+}$ [3]. Синтез $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и исследование его структуры затруднены вследствие короткого времени существования этого соединения (2 ч). Методом электронной микроскопии исследован процесс кристаллизации сульфата стронция из водных растворов $\text{SrSO}_4\text{--NaCl--H}_2\text{O}$ [4]. Установлено образование $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и SrSO_4 . В качестве стабилизатора кристаллизующихся фаз использовали растворы силикагеля. В работе отсутствуют выводы о механизме и влиянии растворов хлористого натрия на кристаллизацию сульфата стронция. Получаемый осадок в первый момент представляет высокодисперсную рентгеноаморфную фазу. В течение 2 ч наблюдается превращение тригональной модификации полугидрата сульфата

стронция в безводную ромбическую модификацию сульфата стронция. В литературе практически отсутствуют сведения об особенностях синтеза $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, поиске исходных прекурсоров, позволяющих в течение длительного времени хранить исходную реакционную смесь, из которой можно быстро и надежно получать кристаллы $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Исследование и методы стабилизации кристаллической структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ представляют научный и практический интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

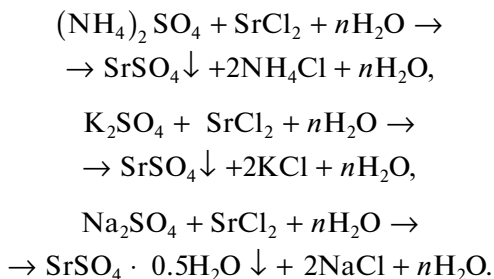
Изучены процессы кристаллизации сульфата стронция из водных 1 М растворов хлорида стронция и соответствующих 1 М растворов сульфатов аммония, натрия и калия. В качестве исходных реактивов для приготовления 1 М растворов использовали $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 и K_2SO_4 (все соединения марки “х. ч.”). Осаждение сульфата стронция проводили при комнатной температуре с перемешиванием эквивалентных количеств растворов хлорида стронция и соответствующих количеств сульфатов аммония, натрия и калия в течение 10 мин. Полученные осадки отфильтровывали, промывали спиртом для удаления влаги и подвергали рентгенофазовому анализу на дифрактометре Arl Equinox 100. Регистрацию

Рис. 1. Фазовая диаграмма H_2O – NaCl .

дифракционной картины осуществляли в течение 5 мин одновременно во всем диапазоне углов 2θ от 5° до 90° .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов установлено, что кристаллизация безводной ромбической модификации SrSO_4 наблюдается из растворов хлоридов стронция, сульфатов аммония или калия, в то время как из растворов хлорида стронция и сульфата натрия кристаллизуется тригональная модификация $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$:



Полученный осадок $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ теряет при комнатной температуре в течение 2 ч кристаллогидратную воду и полностью переходит в ромбическую модификацию SrSO_4 . Сделан вывод о положительном влиянии растворов хлорида натрия на кристаллизацию $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. В отличие от хлоридов калия и аммония, хлорид натрия встречается в природе в виде кристаллогидрата $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5]. Описание некоторых физико-химиче-

ских свойств $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и его влияния на процессы кристаллизации воды в виде льда можно часто встретить в литературе [6–11]. Определенный интерес представляет фазовая диаграмма H_2O – NaCl , построенная авторами работы [12].

На рис. 1 приведена диаграмма H_2O – NaCl , на которой видно, что указанный кристаллогидрат $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержит 61.1% NaCl и разлагается при температуре 0.1°C с образованием NaCl и жидкой фазы. Эвтектика между $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и H_2O плавится при температуре -21.1°C и содержит 23.3% NaCl , что соответствует составу, содержащему 38.1% H_2O в виде льда и 61.9% кристаллической фазы $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эвтектика в системе H_2O – NaCl содержит 76.7% твердой фазы H_2O , значительная доля которой присутствует в виде кристаллогидратной формы $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На основании этого можно сделать вывод, что NaCl способен удерживать значительное количество воды в виде кристаллогидратной формы при отрицательных температурах, т.е. ниже точки заморзания воды (0°C).

Полученный после осаждения сульфата стронция раствор, содержащий ~6% NaCl , помещали в морозильную камеру до полного заморзания при температуре -20°C и выдерживали в течение 4 ч для полной кристаллизации.

Закристаллизованную в небольшой кювете массу (1–2 мг) извлекали из холодильника и быстро переносили на дифрактометр Arl Equinox 100. В течение первых 15 с при комнатной темпе-

Таблица 1. Рентгенографические характеристики $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

$\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [I]		$\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [II]		$\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [III]		<i>hkl</i>
<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> , %	
6.2173	35	6.2336	37	6.2510	30	100
4.5310	5	4.5477	5	4.5180	4	101
3.5929	64	3.6004	62	3.5980	58	110
3.1106	100	3.3108 SrSO_4	2	3.1160	100	200
		3.1168	100			
		2.9850 SrSO_4	2			
2.9164	36	2.9221	25	2.9160	36	102
2.4358	6	2.4375	7	2.4290	5	102
2.3546	11	2.3592	14	2.3510	8	210
		2.2685 SrSO_4	3			
2.2175	31	2.2217	36	2.2140	28	211
1.9795	11	1.9838	17	1.9770	9	301
1.9170	36	1.9206	38	1.9150	28	212
1.7987	9	1.8017	12	1.7980	10	220
1.7578	14	1.7615	16	1.7560	10	302
1.7269	17	1.7305	24	1.7260	16	310
<i>a</i> = 7.194(7) Å		<i>a</i> = 7.199(4) Å		<i>a</i> = 7.178 Å		
<i>c</i> = 6.615(6) Å		<i>c</i> = 6.618(5) Å		<i>c</i> = 6.589 Å		
<i>V</i> = 296.5(5) Å ³		<i>V</i> = 297.0(4) Å ³		<i>V</i> = 295.0 Å ³		

ратуре удалось получить рентгенограмму, свидетельствующую о наличии кристаллической дифракционной решетки исследуемого твердого закристаллизованного образца.

Предварительный анализ дифракционных линий рентгенограммы не обнаруживает возможных фаз $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, SrSO_4 , NaCl или $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что свидетельствует о достаточно сложной структуре полученного комплексного соединения. Более детальный рентгенографический анализ провести не удалось вследствие ограниченного времени съемки. В течение 30 с образец плавится и превращается в рентгеноаморфную фазу. Необходимо отметить, что более детальное исследование следует проводить на низкотемпературном дифрактометре при температуре -20°C .

Важным этапом исследования был поиск и отработка методики выделения и отделения $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ от закристаллизованной массы. Замерзшую массу образца нагревали до полного плавления кристаллогидрата $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре 0°C . Жидкую фазу быстро удаляли фильтрованием, а оставшуюся кристаллическую часть подвергали рентгенофазовому анализу на рентгеновском дифрактометре Arl Equinox 100. В результате съемки образца в течение 5 мин удалось получить рентгенограмму тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, аналогичную рентгенограм-

ме японских исследователей [1], с параметрами тригональной ячейки $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ $a = 7.178$, $c = 6.589$ Å.

В табл. 1 представлены рентгенографические характеристики образца $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [I], полученного сразу после отделения от жидкой фазы; образца $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [II], стоявшего на воздухе в течение 15 мин, и образца $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [III], полученного в работе [1]. Видно, что образец $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [II] содержит следы безводной ромбической модификации SrSO_4 . В течение 120 мин $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ полностью разрушается с потерей кристаллогидратной воды и переходит в безводную модификацию SrSO_4 . Фазовое превращение практически не сопровождается изменением профилей и интенсивностей дифракционных линий $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Параметры элементарных ячеек, представленные в табл. 1, после их уточнения методом МНК сохраняют свои значения в пределах ошибки определения $2\theta = 0.015^\circ\text{--}0.020^\circ$.

В связи с ограниченным временем существования $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и необходимостью поиска методов стабилизации его структуры, а также применения более высокоточного оборудования дальнейшие исследования проводили с помощью камеры-монокроматора G-670 фирмы Huber ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, шаг измерения 2θ 0.005°) и программного комплекса WinXPOW (version 2.20 2006 г.)

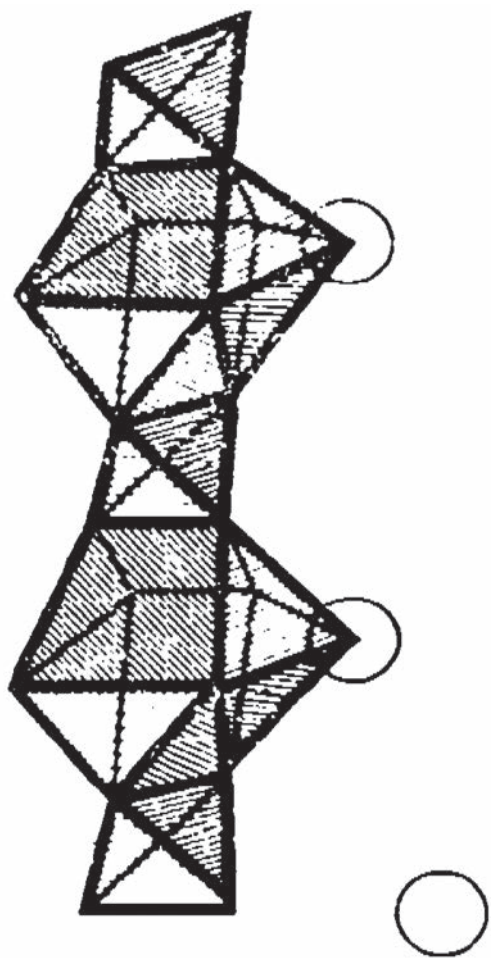


Рис. 2. Цепочка полиэдров SO_4 и CaO_9 в структуре $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

фирмы STOE. Погрешность в определении параметров элементарных ячеек составляла не более $0.002 \text{ \AA}$.

В качестве исследуемого образца был выбран образец твердого раствора состава $\text{K}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.5}(\text{SO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующийся в структурном типе $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Он был получен нами ранее при исследовании системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [3]. В справочной литературе (ICSD) отсутствуют сведения о структуре $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ вследствие ее нестабильности. Учитывая возможную изоструктурность соединений $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, в качестве исходной модели для построения структуры $\text{K}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.5}(\text{SO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ выбрана структура тригональной модификации $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, параметры которой содержатся в ICSD.

Параметры элементарной ячейки тригональной модификации $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и ее структура определены в работе [13]: пр. гр. $P3_121$. Структура $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ построена из бесконечных цепочек

тетраэдров SO_4 и девятивершинников CaO_9 , вытянутых в направлении параметра c элементарной ячейки (рис. 2). Один кислородный атом молекулы H_2O входит в девятивершинник CaO_9 и обозначен большим кружком. Остальные 8 атомов кислорода одновременно включены в соответствующие тетраэдры SO_4 и девятивершинники CaO_9 . Цепочки полиэдров SO_4 и CaO_9 координируются вокруг псевдогексагональной оси b_1 , образуя гексагональные колодцы, в центре которых расположены кислородные атомы молекул воды. На рис. 2 показано расположение девятивершинников CaO_9 и тетраэдров SO_4 в структуре $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

На рис. 3 приведены кислородные атомы H_2O , расположенные внутри псевдогексагонального колодца, отмеченные как O_3 . Кислородные атомы (малые кружки) O_1 и O_2 принадлежат тетраэдрам SO_4 . Тетраэдры SO_4 , в центре которых находится атом серы (средние по величине кружки), и полиэдр CaO_9 , в центре которого находится атом кальция (большие кружки), чередуются по оси c .

Внутри псевдогексагонального колодца, образованного полиэдрами CaO_9 , теоретически может находиться одна молекула воды, располагаясь по трем возможным позициям вокруг винтовой оси 3_1 , что соответствует химической формуле моногидрата $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, не существующего в природе. В нем межатомное расстояние между кислородными атомами воды составляло бы $2 \text{ \AA}$ по сравнению с теоретически возможным межатомным расстоянием $\text{O}-\text{O}$ $2.8 \text{ \AA}$ (радиус аниона O^{2-} $1.4 \text{ \AA}$). Невозможность соблюдения расстояния $2 \text{ \AA}$ между атомами кислорода молекул воды приводит к 1/2 заселенности теоретически возможных позиций кислородных атомов воды с образованием полугидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. При 50%-ной статистической заселенности позиций молекулами воды реализуется тригональная структура $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Избыточное содержание кристаллогидратной воды может приводить к удвоению параметра c и моноклинному искажению структуры полугидрата с предельным содержанием $0.67\text{H}_2\text{O}$, что соответствует метастабильной моноклинной модификации $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$. На практике обычно используется тригональная модификация $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ без удвоения параметра c . Частичная заселенность позиций кислородными атомами воды в полиэдре CaO_9 является причиной неустойчивости структуры $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. При нагревании выше 180°C кристаллогидратная вода удаляется с образованием более устойчивой ромбической модификации CaSO_4 . Структура ромбической безводной модификации CaSO_4 построена только из октаэдров CaO_8 и тетраэдров SO_4 , в которой отсутствуют полиэдры CaO_9 . Наличие влаги приво-

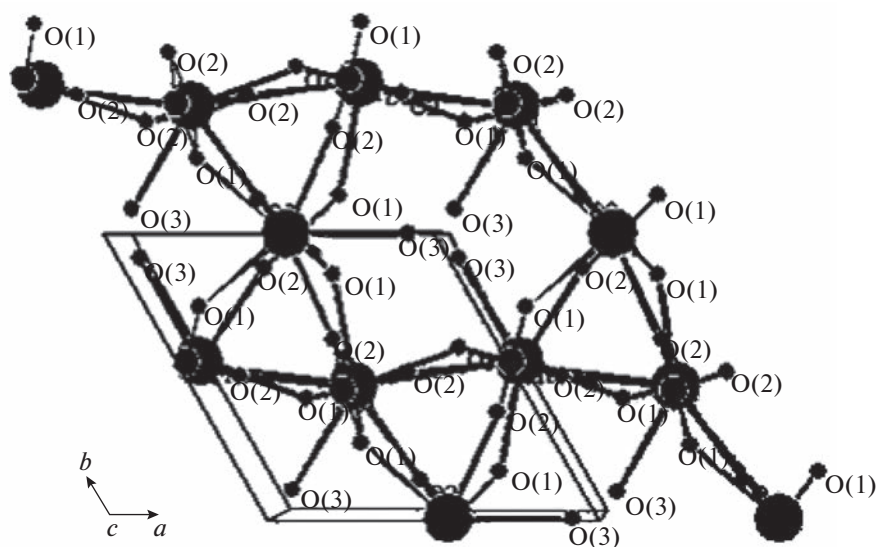


Рис. 3. Расположение атомов кислорода O_3 воды в структуре $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$: малые кружки — атомы кислорода, средние кружки — атомы серы, большие кружки — атомы кальция.

дит к быстрой гидратации $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ и образованию более устойчивой моноклинной структуры гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, что лежит в основе использования вяжущих строительных материалов.

Структура $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ аналогична структуре полугидрата сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$. Связь между атомом кислорода воды и Sr^{2+} в девятивершиннике слабее аналогичной связи в девятивершиннике CaO_9 вследствие большего ионного радиуса Sr^{2+} (1.20 Å) по сравнению с Ca^{2+} (1.04 Å) [14]. Молекулы воды в псевдогексагональном колоде, образованном полиэдрами SrO_9 , имеют меньшую степень свободы внутри колодца. Вследствие этого устойчивость полиэдров SrO_9 в структуре $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ значительно ниже устойчивости полиэдров CaO_9 , что приводит к разрушению структуры $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ с образованием безводной ромбической модификации $SrSO_4$ как на воздухе, так и в водной среде в течение 2 ч. В отличие от фазового превращения в процессе гидратации $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$, такой фазовый переход для $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O \rightarrow SrSO_4 \cdot 2H_2O$ неизвестен ввиду отсутствия сведений о существовании $SrSO_4 \cdot 2H_2O$. Фазовые переходы в процессе гидратации и дегидратации $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ исследованы в работах [15, 16].

В табл. 2 приведены рентгенографические характеристики $K_{0.25}La_{0.25}Sr_{0.5}(SO_4) \cdot 0.5H_2O$ и результаты индифференцирования рентгенограммы с достаточно высоким фактором $R_{30} = 57.2$. Уточненные параметры элементарной тригональной

ячейки (пр. гр. $P3_121$) составляют: $a = 7.2083(18)$, $c = 6.6412(14)$ Å, $V = 298.85(14)$ Å³.

На рис. 4 показано сравнение профилей дифракционных линий исследуемого образца состава $K_{0.25}La_{0.25}Sr_{0.5}(SO_4) \cdot 0.5H_2O$ и рассчитанных теоретически по модели структуры $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ (ICSD-73262, пр. гр. $P3_121$) с учетом статистического замещения атомов Ca атомами $0.25K + 0.25La + 0.5Sr$, $R_p = 10.99\%$.

В табл. 3 приведены координаты атомов в структуре $K_{0.25}La_{0.25}Sr_{0.5}(SO_4) \cdot 0.5H_2O$ с учетом статистического размещения атомов K, La и Sr по позициям атомов Ca в структуре $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ ($R_p = 12.43\%$).

Как уже отмечалось, гетеровалентное замещение атомов Sr с образованием твердых растворов в системе $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ [3] приводит к стабилизации их структуры на основе тригональной структуры $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$. Аналогичная стабилизация структурного типа $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ может иметь место и в других системах, образованных близкими по структуре соединениями. В табл. 4 приведены параметры элементарных ячеек некоторых изоструктурных соединений, которые образуют твердые растворы между собой, что может приводить, в частности, к стабилизации структур $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ или $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ в результате изовалентного или гетеровалентного замещения.

В работах [1, 2] приводятся сведения о существовании широкой области твердых растворов в системе $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ в результате изовалентного замещения ионов Sr на Ca.

Таблица 2. Рентгенографические характеристики $K_{0.25}La_{0.25}Sr_{0.5}(SO_4) \cdot 0.5H_2O$

$d, \text{\AA}$	$2\theta_{\text{расч}}$	$\Delta(2\theta_{\text{эксп}} - 2\theta_{\text{расч}})$	$I, \%$	hkl
6.243	14.176	0.0030	51.2	100
4.549	19.500	0.0053	16.1	101
3.604	24.681	-0.0034	62.0	110
3.168	28.147	0.0564	2.7	111
3.121	28.575	-0.0066	98.2	200
2.932	30.467	0.0001	100.0	102
2.825	31.648	-0.0080	0.9	201
2.442	36.772	-0.0041	15.0	112
2.359	38.109	-0.0004	10.4	210
2.274	39.595	0.0057	6.1	202
2.223	40.542	0.0047	0.2	211
2.214	40.725	0.0251	9.8	003
2.086	43.332	0.0031	2.2	103
1.9857	45.651	-0.0060	12.9	301
1.9234	47.218	-0.0076	55.0	212
1.8863	48.203	-0.0007	3.3	113
1.8057	50.503	0.0454	11.6	203
1.7633	51.808	-0.0121	20.1	302
1.7392	52.579	-0.0124	1.5	221
1.7314	52.834	-0.0124	18.4	310
1.6754	54.745	-0.0003	2.7	311
1.6144	56.997	-0.0548	1.0	213
1.6045	57.381	-0.0154	4.9	104
1.5839	58.200	-0.0127	4.3	222
1.5606	59.152	-0.0460	1.2	400
1.5352	60.232	-0.0156	5.3	312
1.5193	60.931	-0.0134	1.6	401
1.5080	61.436	0.0146	3.3	114
1.4658	63.404	0.0235	1.6	204
1.4124	66.100	-0.0067	4.6	402
1.4000	66.765	0.0065	3.2	321
1.3622	68.869	0.0307	7.1	410
1.3578	69.125	0.0512	7.3	214
1.3345	70.513	-0.0022	1.6	411
1.3151	71.713	-0.0159	9.1	322
1.2992	72.729	-0.0625	2.6	105
1.2978	72.817	0.0517	4.3	304
1.2603	75.352	0.0014	4.6	412
1.2485	76.191	0.0370	1.0	500
1.2270	77.773	-0.0256	0.6	501
1.2211	78.225	-0.0042	2.4	224
1.2014	79.759	0.0300	4.8	330
1.1797	81.527	-0.0126	1.1	420

Таблица 3. Координаты атомов в структуре $K_{0.25}La_{0.25}Sr_{0.5}(SO_4) \cdot 0.5H_2O$

Атом	Z	Позиция	x	y	z	SDF
K	19	3b	0.5424	0.0000	0.8333	0.2500
La	57					0.2500
Sr	38					0.5000
S	16	3a	0.5481	0.0000	0.3333	1.0000
O ₁	8	6c	0.5952	0.8564	0.4656	1.0000
O ₂	8	6c	0.3693	0.8731	0.1897	1.0000
O ₃	8	3b	0.9143	0.0000	0.8300	1.0000

Такое замещение приводит к увеличению устойчивости структуры $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ за счет усиления связи молекулы воды с меньшим по размеру ионом Ca^{2+} по сравнению с ионом Sr^{2+} .

Стабилизация тригональной модификации $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ может происходить в результате гетеровалентного замещения по схеме: $2Ca^{2+} \rightarrow Na^+ + Ln^{3+}$ при совместной кристаллизации их сульфатов, что объясняется близостью ионных радиусов замещаемых атомов $Na^+(0.98 \text{ \AA})$, $La^{3+}(1.04 \text{ \AA})$, $Ce^{3+}(1.02 \text{ \AA})$ и $Ca^{2+}(1.04 \text{ \AA})$ [13]. Образование твердых растворов в бинарных системах $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O - NaLn(SO_4)_2 \cdot H_2O$ ($Ln = La, Ce, Nd$) отмечено в работах [17, 18] вследствие близости строения соединений $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ и $NaLn(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Исходные образцы $NaCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$ или $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ имеют удвоенный параметр элементарной ячейки по оси c по сравнению с элементарной ячейкой $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ вследствие чередования катиона щелочного металла и Ln^{3+} по оси c . В результате этого чередования появляются сверхструктурные линии на рентгенограммах $NaLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Статистическое разделение катионов в структуре твердых растворов в системе $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O - NaLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ или в исследуемой системе $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O - KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ приводит к исчезновению сверхструктурных линий на рентгенограммах. При этом сохраняется величина параметра c без его удвоения, что способствует структурной близости исследуемых твердых растворов к структуре $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ или $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$.

Стабилизация тригональной модификации $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ может происходить и в результате гетеровалентного замещения в сложной бинарной системе $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O - LaPO_4 \cdot 0.5H_2O$ с одновременным замещением по катионному и анионному каркасу изоструктурных соединений $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ и $LaPO_4 \cdot 0.5H_2O$ [19, 20]. Частичное замещение ионов Ca^{2+} на трехзарядный ион La^{3+} в полиэдре CaO_9 приводит к усилению связи с молекулой кристаллогидратной воды, входящей в

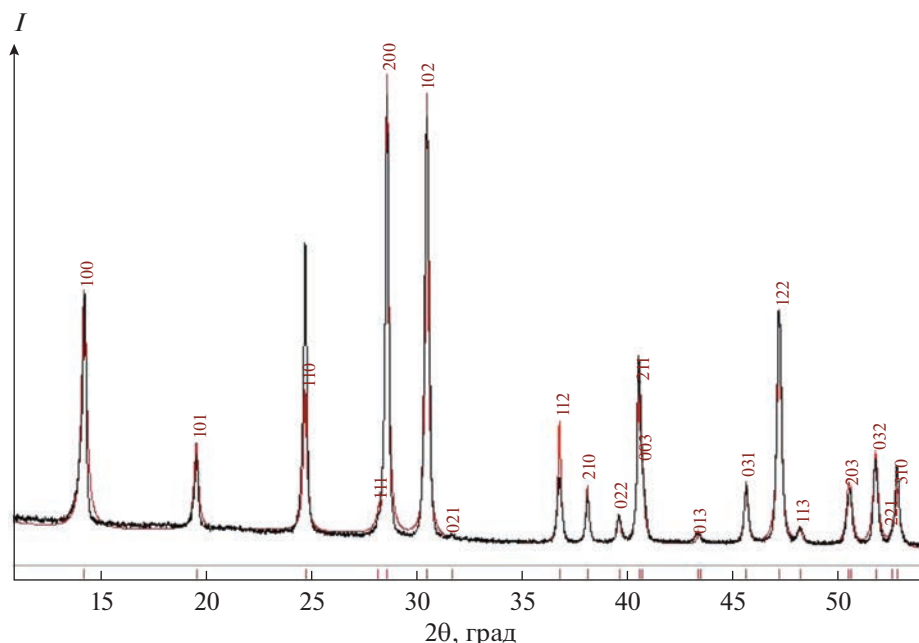


Рис. 4. Профили дифракционных линий исследуемого образца $K_{0.25}La_{0.25}Sr_{0.5}(SO_4) \cdot 0.5H_2O$ (черные линии) и рассчитанных теоретически (красные линии) по модели $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ (ICSD-73262, пр. гр. $P3_121$).

Таблица 4. Параметры элементарных ячеек некоторых изоструктурных соединений, пр. гр. $P3_121$

Соединение	a , Å	c , Å
$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$	6.946	6.346
$NaCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$	7.013	12.920
$KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$	7.172	13.296
$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$	7.178	6.589
$CePO_4 \cdot 0.5H_2O$	7.101	6.490

его координационную сферу, за счет увеличения электростатического взаимодействия. Аналогично происходит усиление связи с молекулой воды и в результате гетеровалентного замещения Sr^{2+} на La^{3+} .

Полученные результаты могут быть полезны при разработке технологии выделения редкоземельных элементов через образование твердых растворов на основе $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ путем изовалентного и гетеровалентного замещения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При совместной кристаллизации $NaCl \cdot 2H_2O$ и кристаллогидрата сульфата стронция $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ при температуре ниже $0^\circ C$ образуется сложный кристаллический комплекс, имеющий индивидуальную кристаллическую структуру. Удаление дигидрата хлорида натрия в процессе плавления выше

$0^\circ C$ позволяет получить достаточно крупные кристаллы (0.5–1.0 мм) тригональной модификации $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ со структурой, аналогичной структуре $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$.

Рассмотрена структура тригональной модификации $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$, которая относится к пр. гр. $P3_121$. Кристаллогидратная вода входит в координационную сферу полиэдра SrO_9 и слабо удерживается в ней. Полное разрушение структуры чистой фазы $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ завершается через 2 ч.

Предложены способы стабилизации $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ на основе изовалентного замещения ионов стронция по схеме: $Sr^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$ и гетеровалентного замещения ионов стронция по схеме: $2Sr^{2+} \rightarrow K^+ + La^{3+}$.

В отличие от нестабильной тригональной модификации $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$, время существования которой ограничено 2 ч, стабилизированная модификация в виде $K_{0.25}La_{0.25}Sr_{0.5}(SO_4) \cdot 0.5H_2O$ устойчива в течение неограниченного времени. Уточнены параметры элементарной ячейки и выполнено индицирование линий рентгенограммы $K_{0.25}La_{0.25}Sr_{0.5}(SO_4) \cdot 0.5H_2O$ ($R_{30} = 57.2$). Предложена модель структуры $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ на примере соединения $K_{0.25}La_{0.25}Sr_{0.5}(SO_4) \cdot 0.5H_2O$ ($R_p = 10.52$) со статистическим размещением ионов калия, лантана и стронция по позициям атомов кальция в известной тригональной структуре $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Satoshi Takahashi, Masanobu Seki, Katsumi Setoyama // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993. V. 66. P. 2219. <https://doi.org/10.1246/bcsj.66.2219>
2. Бушуев Н.Н., Набиев А.Г. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 11. С. 2962.
3. Бушуев Н.Н., Тюльбенджян Г.С., Великодный Ю.А. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 382. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21030041>
4. Carlos M. Pina, Alvaro Tamayo // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. V. 92. P. 220. Материалы 17-й Всерос. конф. “Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса”. М.: ИКИ РАН, С. 248. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.06.018>
5. Akinfiyev N.N., Mironenko M.V., Grant S.A. // J. Solution Chem. 2001. V. 30. № 12. P. 1065. <https://doi.org/10.1023/A:1014445917207>
6. Craig J.R., Light J.F., Parker B.C. et al. // Antarctic J. 1975. V. 10. № 4. P. 178.
7. Chen N., Morikawa J., Hashimoto T. // Thermochim. Acta. 2005. V. 431. № 1–2. P. 106. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.01.050>
8. Степанов К.А., Дмитриевский Б.А. // Изв. СПбГТИ(ТУ). 2012. Т. 40. № 14. С. 32.
9. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Крылов С.Д. // Материалы 17-й Всерос. конф. “Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса”. М.: ИКИ РАН, 2010. С. 248.
10. Шиманов А.А., Комаров И.А. // Инженерная геология. 2019. Т. 14. № 3. С. 68. <https://doi.org/10.25296/1993-5056-2019-14-3-68-76>
11. Черкасов Д.Г., Данилина В.В., Ильин К.К. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 785. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21060076>
12. Yaghoob Farnam, Dale Bentz, Aaron Sakulich et al. // Adv. Eng. Mater. 2014. V. 3. № 1. P. 23. <https://doi.org/10.1520/ACEM20130095>
13. Бушуев Н.Н. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 3. С. 609.
14. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1969. V. 25. P. 925. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>
15. Бушуев Н.Н., Борисов В.М. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 3. С. 604.
16. Бушуев Н.Н., Масленников Б.М., Борисов В.М. // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. № 10. С. 2469.
17. Бушуев Н.Н., Набиев А.Г., Петропавловский И.А. и др. // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. № 10. С. 2153.
18. Ove Lindgren // Acta Chem. Scand. 1977. V. 1. P. 591. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.31a-0591>
19. Зинин Д.С., Бушуев Н.Н. // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. № 3. С. 266.
20. Бушуев Н.Н., Колесников В.А. // Хим. технология. 2022. Т. 23. № 3. С. 98. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2022-23-3-98-104>