

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА»  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»  
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ ИМ. А.В. ШУБНИКОВА РАН

*На правах рукописи*

ТИМАКОВ ИВАН СЕРГЕЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ВОДНО-  
СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ КИСЛЫХ СУЛЬФАТОВ КАЛИЯ,  
РУБИДИЯ И АММОНИЯ И ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО  
ЗАМЕЩЕНИЯ НА ИХ СВОЙСТВА

Специальность 1.3.20. – «Кристаллография, физика кристаллов»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук  
Гребенев В.В.

Москва - 2023

## Содержание

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	<b>4</b>
<b>ГЛАВА 1</b> .....	<b>9</b>
<b>ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	<b>9</b>
1.1. Общая характеристика солей семейства .....	9
1.2. Водородная связь и сетки водородных связей.....	12
1.4. Протонная проводимость .....	16
1.5. Фазовые переходы.....	19
1.6. Основные группы и представители твёрдых кислых солей. ....	22
1.7. Заключение к главе 1 .....	38
<b>ГЛАВА 2</b> .....	<b>41</b>
<b>Получение экспериментальных данных</b> .....	<b>41</b>
2.1. Исходные вещества.....	41
2.2. Методы выращивания монокристаллических образцов .....	41
2.3. Подход к исследованию четырёхкомпонентных водно-солевых систем .....	42
2.4. Рентгеновские методы анализа.....	43
2.5. Исследование химического состава кристаллов методом растровой электронной микроскопии .....	47
2.6. Исследование монокристаллов в поляризованном свете при различных температурах.....	48
2.7. Термический анализ.....	51
2.8. Исследование проводимости монокристаллических образцов методом импедансной спектроскопии.....	51
<b>ГЛАВА 3</b> .....	<b>57</b>

<b>Исследование фазовых равновесий в четырёхкомпонентных водно-солевых системах .....</b>	<b>57</b>
3.1. Исследование фазовых равновесий в сложной четырёхкомпонентной водно-солевой системе $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ .....	57
3.2. Исследование фазовых равновесий в сложной четырёхкомпонентной водно-солевой системе $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ .....	64
3.3. Исследование фазовых равновесий в сложной четырёхкомпонентной водно-солевой системе $Rb_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ .....	72
3.4. Анализ фазообразования в сложных сульфатных системах .....	78
Заключение к главе 3 .....	81
<b>ГЛАВА 4 .....</b>	<b>82</b>
<b>Исследование свойств гидросульфатов калия – рубидия.....</b>	<b>82</b>
4.1. Твёрдые растворы $(K,Rb)_3H(SO_4)_2$ .....	82
4.2. Твёрдые растворы $(K,Rb)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ .....	101
4.2.3. Проводимость .....	104
4.3. Твёрдые растворы $K_xRb_{1-x}HSO_4$ .....	105
4.3.1. Исследование тепловых свойств .....	107
<b>Основные результаты и выводы .....</b>	<b>109</b>
<b>СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....</b>	<b>111</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>113</b>

# ВВЕДЕНИЕ

## Актуальность темы

Современное развитие альтернативной энергетики тесно связано с водородными технологиями. На базе соединений, центральным свойством которых является высокая протонная проводимость, уже создано большое количество электрохимических устройств, таких как топливные элементы, электролизёры, сенсоры, мембранные реакторы и др. Ряд кислых солей, представляющих большое семейство  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  (где  $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$ ) - характеризуется высокими значениями протонной проводимости. Такие соединения названы суперпротониками. Высокая протонная проводимость ( $\sigma \sim 10^{-2}$  См/см) кислых солей является собственной, связана с особенностями кристаллической структуры, не зависит от влажности и не требует создания в структуре дефектов или введения легирующих добавок. Исходя из термодинамики взаимодействия водорода и кислорода, температурный диапазон высокой протонной проводимости 100 – 250 °С – это максимальный диапазон эффективности электрохимических устройств.

Проблемы практического применения суперпротоников обусловлены неустойчивостью суперпротонной фазы по отношению к реакции дегидратации. Этим и обусловлен поиск новых фаз с высокой термической стабильностью. Такой поиск, однако, носит хаотичный характер, что является существенным пробелом с точки зрения систематизации большого объема данных и превращения поиска в целенаправленный. Очевидно, большой объем данных и сравнительный анализ фазовых диаграмм позволит выявить критерии существования как отдельных фаз, так и твердых растворов на их основе.

Многообразие соединений кислых солей обусловлено различной геометрией сеток водородных связей. При динамическом разупорядочении

сетки водородных связей возникает состояние с высокой собственной протонной проводимостью. Такие фазовые переходы наблюдаются, однако, не для всех соединений семейства, поэтому, не решенный к настоящему времени, вопрос критериев реализации фазовых переходов является одним из центральных, тесно связанным с фундаментальной проблемой беспорядка в твердом теле и его структурной обусловленностью. Тем не менее, исходя из кристаллохимического анализа, знания механизма фазового перехода и литературных данных по Р - Т фазовым диаграммам можно предпринять попытки управления реализацией фазового перехода путем катионного замещения.

Для проведения катионного замещения выбрана модельная система твердых растворов  $(K,Rb)_3H(SO_4)_2$ , в которой крайние члены ряда:  $Rb_3H(SO_4)_2$  не имеет фазового перехода, а в  $K_3H(SO_4)_2$  фазовый переход характеризуется аномально медленной кинетикой. Данные о такой системе твердых растворов в настоящее время отсутствуют. Для получения твердых растворов, а также для выявления критерия существования как отдельных фаз, так и твердых растворов на их основе были выбраны еще две системы кислых сульфатов с катионами аммония и рубидия.

Таким образом, **целью данной работы** являлось выявление закономерностей формирования суперпротонных фаз на примере многокомпонентных систем кислых сульфатов с катионами аммония, калия и рубидия.

Для достижения поставленной цели предстояло решить следующие **задачи**:

– изучить фазовые равновесия в четырехкомпонентных водно-солевых системах:



– провести исследования проводимости и тепловых свойств, а также исследования полученных кристаллов оптическими методами в широком интервале температур.

– исследовать влияние изоморфного замещения на свойства твёрдых растворов рассмотренных сложных гидросульфатов.

#### **Научная новизна работы**

– Впервые изучены фазовые равновесия в четырёхкомпонентных водно-солевых системах:



при 40°C методом параллельных кристаллизаций.

– Определены условия воспроизводимого синтеза, характер и значения растворимости всех идентифицированных соединений и твёрдых растворов на их основе в указанных системах.

– Впервые для кислых солей сформулирован критерий реализации твердых растворов с сохранением структурного типа на основе соотношения размеров катионов.

– Впервые показано существование непрерывного ряда твёрдых растворов  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - \text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . Предсказаны и экспериментально реализованы фазовые переходы при катионном замещении  $\text{K} \rightarrow \text{Rb}$ , определен температурный диапазон существования высокотемпературной фазы.

– Впервые показано существование ограниченного ряда твёрдых растворов  $(\text{K,Rb})_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и исследованы свойства кристалла  $(\text{K}_{0.3}\text{Rb}_{0.7})_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  по составу близкого к чистому соединению  $\text{Rb}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (к настоящему времени не получено).

#### **Практическая значимость**

Выявленный критерий реализации твердых растворов и метод катионного замещения позволяют как оптимизировать поиск новых фаз суперпротоников в других многокомпонентных солевых системах, так и целенаправленно реализовывать суперпротонные фазовые переходы в кислых солях.

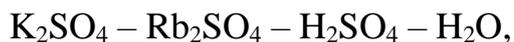
Полученные соединения твердых растворов характеризуются высокими значениями протонной проводимости и могут быть применены в качестве активного элемента водородного сенсора.

Данные по фазовым полям и растворимостям кислых сульфатов могут использоваться для практических применений на химических производствах.

#### **На защиту выносятся следующие результаты и положения:**

1. Диаграммы фазовых равновесий в четырёхкомпонентных водно-солевых системах при 40°C:





концентрационные координаты линий фазовых равновесий и неинвариантных точек.

2. Методика роста водорастворимых кристаллов требуемого фазового состава, основанная на методе Шрейнемакера изучения многокомпонентных систем.
3. Качественная модель реализации фазовых переходов при катионном замещении в подгруппе кристаллов  $M_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  ( $M = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}$ ). Реализация фазового перехода в кристаллах подгруппы происходит при достижении порогового значения энергии (длины) водородных связей, превышение которого приводит к их разупорядочению. Катионное замещение должно приводить к изменению длины водородной связи и, предсказанный в данной работе фазовый переход в результате замещения  $\text{Rb} \rightarrow \text{K}$ , был экспериментально обнаружен.

#### **Личный вклад автора**

Автор принимал личное участие на всех этапах исследования – от постановки опыта, проблемы и задач исследования до обсуждения полученных результатов. Полученные данные обработаны лично автором. Результаты исследований основаны на воспроизводимых экспериментальных данных, полученных путем применения общепринятых методик, а также методик, доработанных для исследования водно-солевых систем, что гарантирует достоверность полученных результатов. Теоретические расчёты и эксперименты по исследованию фазовых равновесий в четырёхкомпонентных системах, определение условий воспроизводимого синтеза двойных сульфатов щелочных металлов проведены лично автором диссертации. Рентгеноструктурные исследования и обработка данных проведены в Институт Кристаллографии имени А. В. Шубникова РАН Сидоровой Е.В..

#### **Апробация работы**

Основные результаты диссертации представлены в качестве устных и стендовых докладов на российских и международных конференциях:

Седьмая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2017 г.); LI(2018), LII(2019) и LIV(2020) Школа ПИЯФ и Молодежная конференция по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург); XV(2018) и XVIII(2021) Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических

материалов" (с международным участием) (Москва); X и XII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (Суздаль, 2018 г.); IX(2019), X(2020) и XII(2022) Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии (Москва); International conference mechanisms and non-linear problems of nucleation and growth of crystals and thin films (MGCTF'19) (Saint Petersburg, 2019); XIX International Meeting on Crystal Chemistry, X-ray Diffractions and Spectroscopy of Minerals (Apatity, 2019); XII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкостных систем» (Крестовские чтения) (Иваново, 7–11 октября 2019); XVI Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа. (Москва, 2019); VI Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии – ЛаПлаз-2020», (Москва, 2020); Девятый международный научный семинар и Седьмая международная молодежной научная школа-семинар «Современные методы анализа дифракционных данных и актуальные проблемы рентгеновской оптики» (Москва, Санкт-Петербург, 2020); VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2020); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов – 2021» (Москва, 2021); Объединенная конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике» КЭЛТ – 2021 (Черноголовка, 2021 года); Конференция Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение. РедМет-2021 («Сажинские чтения») (Москва, 2021 года); IX Всероссийская научная молодежная школа-конференция "Химия, физика, биология: пути интеграции" (Москва, 2022 года); 16-го Международного совещания «Фундаментальные проблемы ионика твердого тела»» (Черноголовка, 2022 года); .

### **Публикации**

Основные результаты диссертации изложены в 7 статьях российских и международных журналов и тезисах к 27 докладам на российских и международных научных конференциях.

# ГЛАВА 1

## ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Общая характеристика солей семейства

В различных твёрдых телах носителями заряда могут выступать как электроны, так и положительно или отрицательно заряженные ионы. Наблюдения в твёрдых телах ионной проводимости зафиксированы ещё в начале девятнадцатого века. Данный феномен упоминается в работах выдающегося английского исследователя сэра Гамфри Дэви (англ. Humphry Davy, 1778 – 1829 гг.). Дэви отметил, что высушенные твёрдые соединения щелочных металлов, не проводящие электрический ток при нормальных условиях, при малейшем увлажнении проявляли проводимость, сопоставимую с проводимостью растворов жидких электролитов [1].

Спустя сотни лет кислые соли щелочных металлов опять привлекли внимание исследователей всего мира. В 1982 году в Институте Кристаллографии РАН впервые был обнаружен фазовый переход в кристаллах  $\text{CsHSO}_4$  и  $\text{CsHSeO}_4$  [2], сопровождающийся резким скачком протонной проводимости до аномально высокого значения ( $\sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

Такие скачки наблюдаются на температурных зависимостях проводимости ряда кристаллов (рис. 1.1) можно выделить две характерные области: низкотемпературную ( $10^{-7}$ - $10^{-6} \text{ См/см}$ ) с энергией активации 0.6-1.5 эВ и высокотемпературную с проводимостью  $\sigma \sim 10^{-2} \text{ См/см}$  и энергией активации 0.2-0.4 эВ. При комнатной температуре проводимость соединений низка, а при увеличении температуры происходит фазовый переход в разупорядоченное состояние с высокой протонной проводимостью.

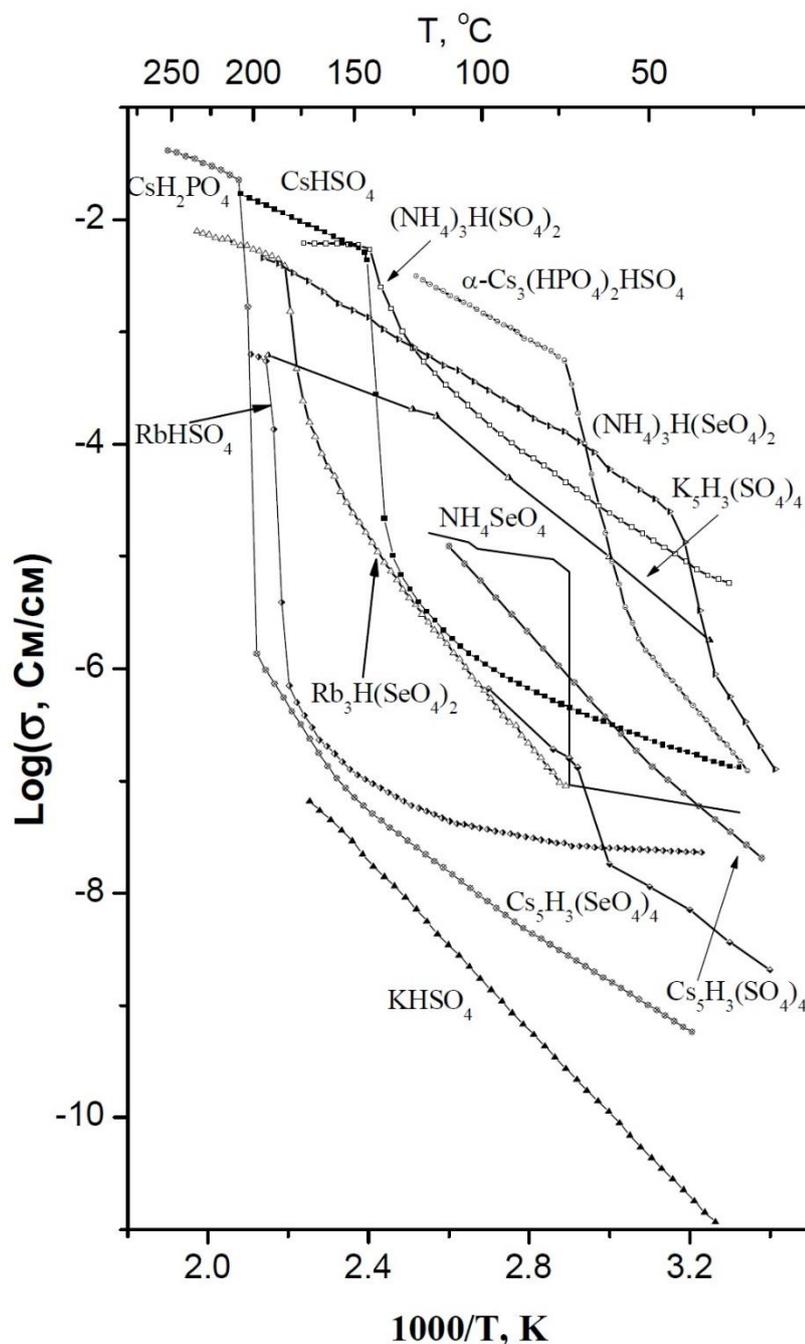
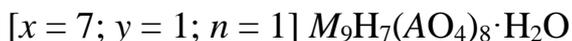
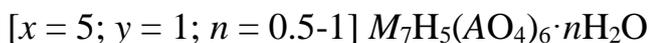
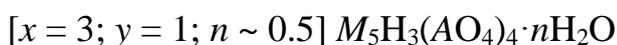
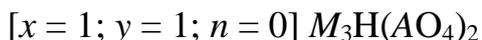
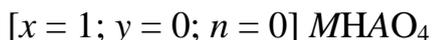
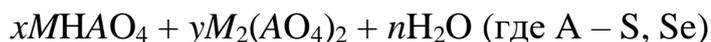


Рис. 1.1. Температурные зависимости проводимости ряда кислых солей щелочных металлов [3].

Данные соединения принадлежат к обширному семейству кислых твёрдых кислот  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  (где  $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$ ). В настоящее время данное семейство твердых кислот потенциально насчитывает сотни соединений (с учетом твердых растворов), среди которых могут быть выделены классы с общими формулами, например:  $MHAO_4$ ,  $M_3H(AO_4)_2$ ,  $M_4H_2(AO_4)_3$ ,  $M_5H_3(AO_4)_4 \cdot H_2O$ ,  $M_9H_7(AO_4)_8 \cdot H_2O$

(где  $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $A = S, Se$ ). Также встречаются и другие подгруппы типа  $MH_3(AO_4)_2$  (например,  $KH_3(SO_4)_2$  и  $RbH_3(SO_4)_2$ ) и другие.

С точки зрения химического состава такие соединения получают с кристаллизацией кислой и основной солей. Исходя из химического состава, можно выделить подобие гомологического ряда для соединений данного семейства:



В качестве примера приведем таблицу соединений, полученных для сульфатного оксоаниона (таблица 1.1):

Таблица 1.1. Известные сульфатные фазы.

Кэфф.- ты	Na	K	Rb	Cs	NH <sub>4</sub>
$x = 1$ $y = 0$ $z = 0$	NaHSO <sub>4</sub> [4, 5]	KHSO <sub>4</sub> [6, 4]	RbHSO <sub>4</sub> [6]	CsHSO <sub>4</sub> [7]	NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> [8]
$x = 1$ $y = 1$ $z = 0$	Na <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [9]	K <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [10]	Rb <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [11]	-	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [12]
$x = 3$ $y = 1$ $n \sim 0.5$	-	-	Rb <sub>5</sub> H <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · nH <sub>2</sub> O [11]	Cs <sub>5</sub> H <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · nH <sub>2</sub> O [13]	-
$x = 3$ $y = 1$ $n = 0.5-1$	-	-	-	-	-
$x = 7$ $y = 1$ $n = 1$	-	K <sub>9</sub> H <sub>7</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> · H <sub>2</sub> O [14]	-	-	-

Из таблицы 1.1 хорошо видно, что при усложнении формулы в составе появляются молекулы воды, которые стабилизируют структуру [14]. Подробная, более детальная, таблица должна также содержать и твердые растворы.

Обобщая идею сокристаллизации, можно вывести, подобно таблице 1.1, и другие подгруппы семейства кислых солей, например,  $MH_2(AO_4)$ ,  $MH_5(AO_4)$ ,  $M_2H(AO_4)$  ( $M = K, Rb, Cs, NH_4, A = P, As$ ) и более сложные такие как  $Cs_mH_n(HSO_4)_s(H_2PO_4)_{m+n-s}$ . Более того, существует возможность образования твёрдых растворов не только путём катионного, но и анионного замещения. Поэтому данные по типу таблицы 1.1 должны также содержать и твердые растворы, так как часть соединений подгрупп, например,  $M_3H(AO_4)_2$  и  $M_5H_3(AO_4)_4$  не существуют в виде номинально чистых фаз, однако реализуются в виде твердых растворов. Полученные таким путём смешанные соли и твердые растворы на их основе, могут оказаться более перспективными с точки зрения практических применений. Систематическое постепенное варьирование состава позволяет выявить основные закономерности, влияющие как на существование самих фаз, так и на реализацию фазового перехода, что делает двойные и смешанные соли удобным модельным объектом.

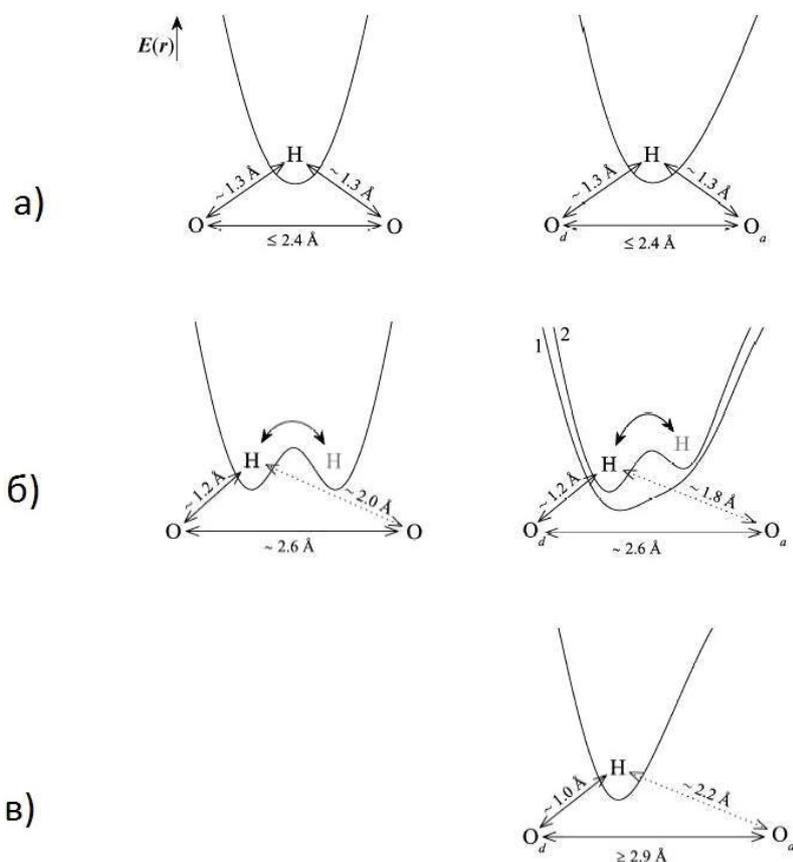
Систематических исследований по выявлению условий образования и росту кристаллов фаз твердых растворов практически не проводилось, за редкими исключениями.

Характерной особенностью твёрдых кислых солей является наличие сетки водородных связей. И именно геометрия сеток водородных связей отвечает за многообразие соединений семейства. Поэтому, логичным образом следует рассмотреть водородные связи в подобных соединениях более детально.

## **1.2. Водородная связь и сетки водородных связей.**

В кристаллах атом водорода – протон имеет нулевой кристаллографический радиус и большой положительный заряд. Вследствие чего протоны способны образовывать особый тип связи – водородную связь.

По своей природе водородная связь является частным случаем ван-дер-ваальсовых межмолекулярных взаимодействий, и, в общем, не является уникальным видом химической связи. Водородная связь, в отличие от ван-дер-ваальсовых сил, имеет направленность и насыщенность. В полной мере её можно описать по донорно-акцепторной модели. В кислых солях щелочных металлов водородная связь реализуется между двумя атомами кислорода. Атом кислорода, с которым ковалентно связан протон, называется донором ( $O_d$ ), а другой, связанный с донорным посредством водородной связи – акцептором ( $O_a$ ). Схематически водородная связь изображается как:  $O_dH \cdots O_a$ . Ковалентная связь между протоном  $H$  и донором является коротким плечом водородной связи  $O_dH$ . Электростатическая слабая связь между протоном и акцептором « $H \cdots O_a$ » называется длинным плечом водородной связи.

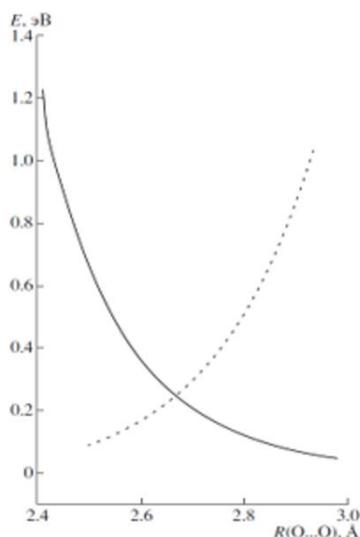


**Рисунок 1.2.** Схематическое представление симметричных и асимметричных сильных (а), средних (б) и слабых водородных связей (в).

Если в кристаллической структуре оба кислорода, образующие водородную связь, занимают эквивалентные кристаллографические позиции, то водородная связь является симметричной или центральной; если атомы кислорода не эквивалентны - асимметричной. Для сильных симметричных водородных связей протон, находящийся в потенциальной яме, практически не имеет различий в энергиях связи между донором и акцептором рис. 1.2 (а). Для средних водородных связей протон находится в одном из двух минимумов двойной потенциальной ямы рис. 1.2 (б). Слабые водородные связи, как правило не наблюдаются, обычно асимметричны, и протон находится в потенциальной яме вблизи кислородного донора рис. 1.2 (в).

Водородная связь была вынесена в особую категорию химических связей благодаря её существенной роли в кристаллохимических характеристиках веществ [15].

Энергия водородной связи различной длины (таблица 1.2) может принимать значения от 0.13 до 1.15 эВ [15] (рис. 1.3). Это лежит в промежутке между соответствующими значениями энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия (от 0.08 до 0.13 эВ) и энергиями ковалентной и ионной связей (от 2.17 до 8.6 эВ).



**Таблица 1.2.** Классификация водородных связей

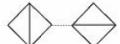
Сила	Расстояние O <sub>д</sub> -H, А	Расстояние O <sub>д</sub> -O <sub>а</sub> , А	Характер
Сильные	1.30 – 1.02	2.4 – 2.6	ковалентная
Средние	1.02 – 0.97	2.6 – 2.7	ковалентная полярная
слабые	<1	2.7-3	ионная

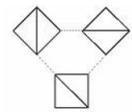
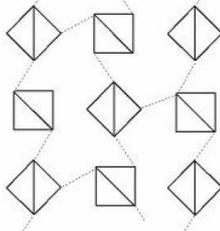
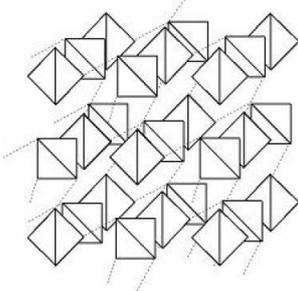
**Рисунок 1.3.** Энергия образования водородной связи и энергия переноса протона (пунктир) между двумя минимумами связи [16, 17].

Водородные связи в кристаллах являются направленными и имеют пространственную организацию, которую называют сеткой водородных связей. Геометрия водородных сеток зависит от кристаллохимических особенностей конкретного соединения. Характеристики данных сеток – их ориентация и размерность, обуславливают свойства кислых солей такие как пиро- и сегнетоэлектричество, пьезоэффект и протонную проводимость [18]. Кроме того, в 1980-е годы были обнаружены кристаллы с делокализованными (разупорядоченными в кристалле) водородными связями [2, 18], это явление и отвечает за высокую протонную проводимость в кислых солях.

В кристаллических структурах сетки водородных связей принято характеризовать размерностью. Соответственно сетки, имеющие вид цепочек, слоёв или трёхмерных структур, разделяются на одномерные, двумерные или трёхмерные. Стоит отметить, что образование димеров в структуре относят к нульмерным сеткам. Различие сеток по размерности вызвано тем, что на один оксоанион  $AO_4$  может приходиться различное количество образуемых связей. В таблице 1.3 представлены структуры сеток водородных связей в зависимости от количества атомов кислорода в  $AO_4$  группе, связанных с водородом. Такая классификация оказывается полезной при исследовании анизотропии физических свойств кристаллов.

**Таблица 1.3.** Размерность сеток водородных связей и их представление.

Размерность	Сетка	H/AO <sub>4</sub>	Структура	Пример соединения
0	Димер	0.5		K <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
1	Циклический димер	1		KHSO <sub>4</sub>

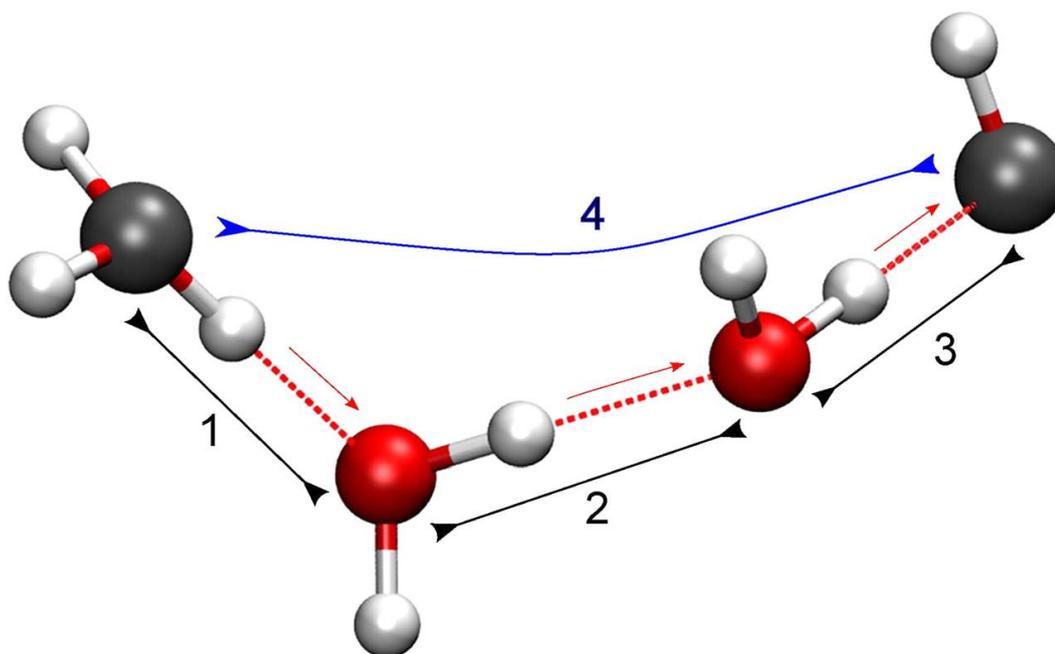
	Кольца			$\text{Cs}_2\text{Na}(\text{HSO}_4)_3$
	Цепи			$\text{CsHSO}_4$
2	Слои	1.5		$\text{Cs}_2(\text{HSeO}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$
3	Трёхмерная сетка	2		$\text{KH}_2\text{PO}_4$

В большинстве кристаллов атомы водорода занимают полностью одну или несколько кристаллографических позиций в структуре, и в таких случаях водородные связи образуют упорядоченную сетку водородных связей. В кристаллах с разупорядоченной сеткой водородных связей положения самих связей разупорядочены, а число структурно (следовательно, энергетически) эквивалентных положений водорода, в которых он образует связь, больше числа атомов водорода в элементарной ячейке.

#### 1.4. Протонная проводимость

Как было рассмотрено выше, несвязанный протон не может существовать в кристалле и образует водородную связь [19]. При движении атома водорода в кристалле практически не наблюдаются стерические эффекты. Но в то же время, протон взаимодействует с другими атомами, что приводит к уменьшению длины свободного пробега и делает затруднительным его перемещение по объёму кристалла [20].

Одним из наиболее распространенных механизмов протонной проводимости является механизм Гроттуса (эстафетный механизм). Он предложил механизм переноса протона в растворах (рис. 1.4). Движение протона происходит, когда протон «прыгает» вдоль водородной связи от одного минимума двойной потенциальной ямы водородной связи к другому. Скорость движения протона в данном случае определяется кинетикой поляризации молекул. В кислых солях к прыжку протона на связи добавляется еще стадия реориентации оксоаниона (рис. 1.4) [21, 22]. Эта стадия и ограничивает скорость движения протона в кристалле [23].



**Рисунок. 1.4.** Иллюстрация механизма Гроттуса.

Для осуществления транспорта протона по данному механизму необходимо, чтобы число потенциальных водородных связей было существенно выше числа протонов, присутствующих в системе. Этот более сложный вариант механизма Гроттуса назван механизмом “гребного колеса” (puddle wheel) и наблюдается не только для протонных кристаллов [24, 25, 26, 27, 28]. Реориентация оксоаниона - вращательный беспорядок обычно возникает за счет фазового перехода из состояния с упорядоченными водородными связями как проиллюстрировано на рисунке 1.5. Здесь представлено трехмерное изображение упорядоченных и разупорядоченных оксоанионных



Рассмотрим протонную проводимость в упорядоченных и разупорядоченных сетках водородных связей. В кристаллах, где сетки водородных связей упорядочены, процесс проводимости происходит по дефектам, концентрация которых мала и определяется как примесными дефектами, так и термоактивированными собственными. За счет существования собственных дефектов формируется, так называемая, вторичная сетка водородных связей. Это отражается в величинах проводимости, а также в энергиях активации проводимости. Энергии активации проводимости в кристаллах  $\text{CsHSO}_4$  в низкотемпературной фазе составляет 0.76 – 0.96 эВ (в зависимости от направления), в то время как в высокотемпературной фазе – 0.25 – 0.28 эВ [23]. Это связано с тем, что миграция в фазе с упорядоченными сетками включает и энергию образования дефекта. Температурная зависимость проводимости хорошо описывается уравнением Аррениуса:

$$\sigma T = A \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_a$  – энергия активации проводимости. В случае проводимости, обусловленной собственными дефектами,  $E_a$  равно сумме энергии активации подвижности дефектов ( $E_a$ ) и половине энтальпии процесса дефектообразования ( $\Delta H$ ):

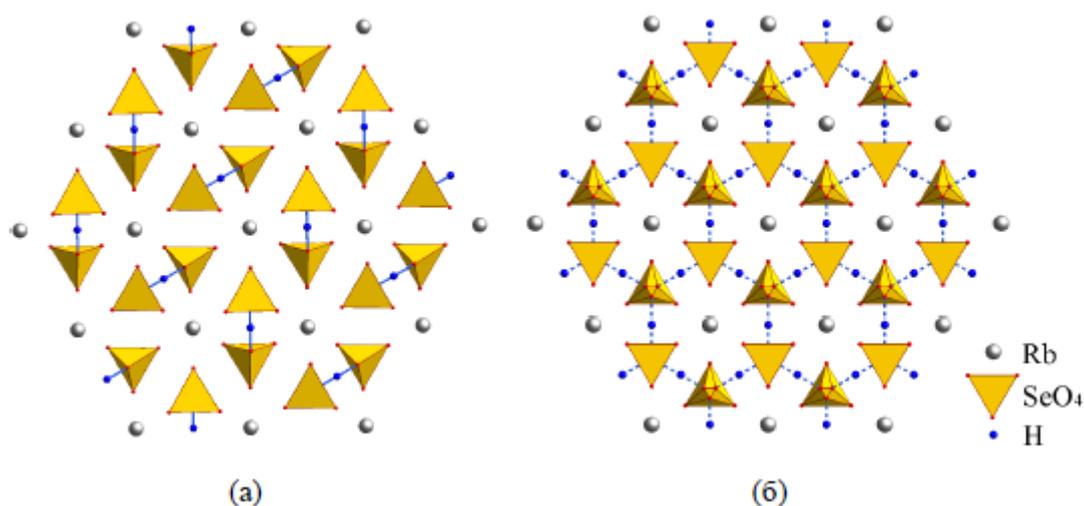
$$E_\sigma = E_a + \frac{1}{2} \Delta H \quad (2)$$

Таким образом, исходя из величин энергии активации проводимости в сетках с разупорядоченными водородными связями можно оценить энтальпию миграции протона как 0.25 эВ.

### **1.5. Фазовые переходы.**

Как упоминалось выше, возникновение высокой протонной проводимости происходит за счет динамического разупорядочения сетки

водородных связей. Такое разупорядочение происходит в процессе фазового перехода. Разупорядочение и изменение структуры удобно продемонстрировать на примере кристалла  $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  (рис. 1.6). В низкотемпературной моноклинной фазе тетраэдры  $\text{SeO}_4$  попарно связаны водородными связями  $\text{OH}\cdots\text{O}$  длиной  $\sim 2.514(7) \text{ \AA}$  (рисунок 1.6 а). При повышении температуры происходит ориентационное разупорядочение селенатных тетраэдров, между которыми устанавливаются новые водородные связи  $d(\text{O}_d\cdots\text{O}_a)$  длиной  $\sim 2.67(2) \text{ \AA}$ , в результате чего формируется сетка динамически разупорядоченных водородных связей, в которой как положения центров водородных связей, так и их ориентация динамически разупорядочены (рисунок 1.6 б). В образовавшейся высокотемпературной фазе количество симметрично-эквивалентных кристаллографических позиций атомов водорода больше числа приходящихся на элементарную ячейку атомов Н: на один протон приходится три позиции, поэтому вероятность заполнения этих позиций меньше единицы (1/3).



**Рисунок 1.6.** Изменение водородных связей в кристаллах  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ : низкотемпературная моноклинная фаза (пространственная группа  $C2/c$  (а), высокотемпературная суперпротонная фаза (пространственная группа  $R \bar{3}m$ )

с сеткой динамически разупорядоченных водородных связей, в которой на один протон приходится три возможных позиции (б)).

В таких условиях (механизм гребного колеса) у протонов появляется возможность перескакивать из одной позиции в другую, что приводит к образованию непрерывных транспортных путей с одинаковыми энергетическими барьерами между позициями как внутри ячейки, так и в соседних ячейках. Концентрация подвижных протонов равна стехиометрической концентрации водорода в кристалле ( $Np \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ), а протонная проводимость является собственной и не зависит от “внешних” протонов, например влажности.

С точки зрения термодинамики суперпротонные фазовые переходы классифицируются как переходы первого рода. Оказалось, что теплоты фазовых переходов определяются значениями конфигурационной энтропии (табл. 1.4), которая, в свою очередь, определяется позиционным разупорядочением водородных связей и ориентационным разупорядочением оксоанионов. Из таблицы 1.4 видно, что экспериментальные значения энтропии для кристаллов групп  $M\text{H}\text{A}\text{O}_4$  и  $M_3\text{H}(\text{A}\text{O}_4)_2$  хорошо совпадают со значениями конфигурационной энтропии, рассчитанной по формуле

$$\Delta S = R \ln w \quad (3)$$

где  $w$  – число возможных положений водородной связи в элементарной ячейке суперпротонной фазы. В соответствии со структурными данными  $w = 4$  для кристаллов группы  $M\text{H}\text{A}\text{O}_4$  и  $w = 3$  для кристаллов  $M_3\text{H}(\text{A}\text{O}_4)_2$ .

**Таблица 1.4.** Экспериментальные значения теплоты  $\Delta Q_{\text{obs}}$  и энтропии  $\Delta S_{\text{exp}}$  фазовых переходов суперпротонных кристаллах. Значения  $\Delta S_{\text{calcd}}$  вычислены по ур. (1.22)

Crystal	$T_{\text{sp}}, \text{K}$	$\Delta Q_{\text{exp}},$	$\Delta S_{\text{exp}},$	$\Delta S_{\text{calcd}},$
---------	---------------------------	--------------------------	--------------------------	----------------------------

		кДж/моль	(Дж/моль)·К	(Дж/моль)·К
CsHSO <sub>4</sub>	414	4.51	11 [32]	11.52
CsHSeO <sub>4</sub>	384	4.3	16.1 [33]	11.52
Rb <sub>3</sub> H(SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	446	4.51	10.11 [34]	9.13
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	410	4.28	10.4 [35]	9.13
Cs <sub>3</sub> H(SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	446	4.32	9.4 [36]	9.13
Cs <sub>5</sub> H <sub>3</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	343	1.51	44.1 [37]	49

Суперпротонные переходы в группах кристаллов  $M\text{H}\text{A}\text{O}_4$  и  $M_3\text{H}(\text{A}\text{O}_4)_2$  происходят с изменением и трансляционной симметрии, в результате которого в низкотемпературной фазе (при движении сверху вниз по температуре) появляются дополнительные компоненты спонтанной деформации. Поэтому эти переходы классифицируются как несобственные сегнетоэластические. Кинетика суперпротонных фазовых переходов также характерна и обладает особенностями фазовых переходов первого рода, за исключением кристалла  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , кинетика перехода в котором является аномально медленной [38].

Температурная область стабильности суперпротонной фазы с разупорядоченной сеткой водородных связей ограничена со стороны высоких температур реакцией твердофазного распада/дегидратацией кристалла, а со стороны низких – переходом в фазу с упорядоченной сеткой водородных связей.

### **1.6. Основные группы и представители твёрдых кислых солей.**

На данный момент исследовано множество представителей семейства  $M_m\text{H}_n(\text{A}\text{O}_4)_{(m+n)/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (где  $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ;  $\text{A}\text{O}_4 = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{HPO}_4$ ,

НAsO<sub>4</sub>) том числе и твердые растворы. В данной работе исследуются представители сульфатной группы солей, поэтому ниже приведены основные свойства группы сульфатов и, частично, селенатов щелочных металлов. Удобно также разбить сульфатную группу солей на подгруппы по структурным типам и внутри таких подгрупп различия свойств будут определяться не геометрией сеток водородных связей, а размерами катионов и анионов.

### 1.6.1. Кристаллы группы MHAO<sub>4</sub>

На сегодняшний день исследовано большое количество кислых сульфатов и селенатов щелочных металлов: CsHSO<sub>4</sub>/CsHSeO<sub>4</sub> [7, 6], RbHSO<sub>4</sub>/RbHSeO<sub>4</sub> [6, 39], KHSO<sub>4</sub>/KHSeO<sub>4</sub> [6, 4] и т.д.. Также были изучены соединения с различными комбинациями катионного и анионного замещения, например CsH(SO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(SeO<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub> [40], RbH(SO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(SeO<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub> [41], Rb<sub>x</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>HSO<sub>4</sub> [42] и т.д.

В работе [43] сообщалось, что анионы HAO<sub>4</sub><sup>-</sup> (A = S, Se) могут образовывать бесконечные цепочки, как в CsHSO<sub>4</sub>, RbHSO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>HSeO<sub>4</sub>, RbHSeO<sub>4</sub> или циклические димеры, как, например, в высокотемпературной фазе β-CsHSeO<sub>4</sub> [44]. В зависимости от образования бесконечных цепей (HAO<sub>4</sub><sup>-</sup>)<sub>n</sub> или димеров (HAO<sub>4</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub> длина водородной связи и, следовательно, ее сила, варьируется [45]. Как правило, водородные связи в циклических димерах слабее, в сравнении с цепями, что было показано для некоторых соединений, таких как муравьиная [46] или уксусная кислот [47]. Прочность водородной связи была хорошо изучена в случае CsHSO<sub>4</sub> и CsHSeO<sub>4</sub>, где переход от бесконечных цепочек к циклическим димерам во время фазового перехода исследовался при помощи нескольких методов: рамановской и инфракрасной спектроскопии, рентгеновской и нейтронной дифракции [45, 43, 48].

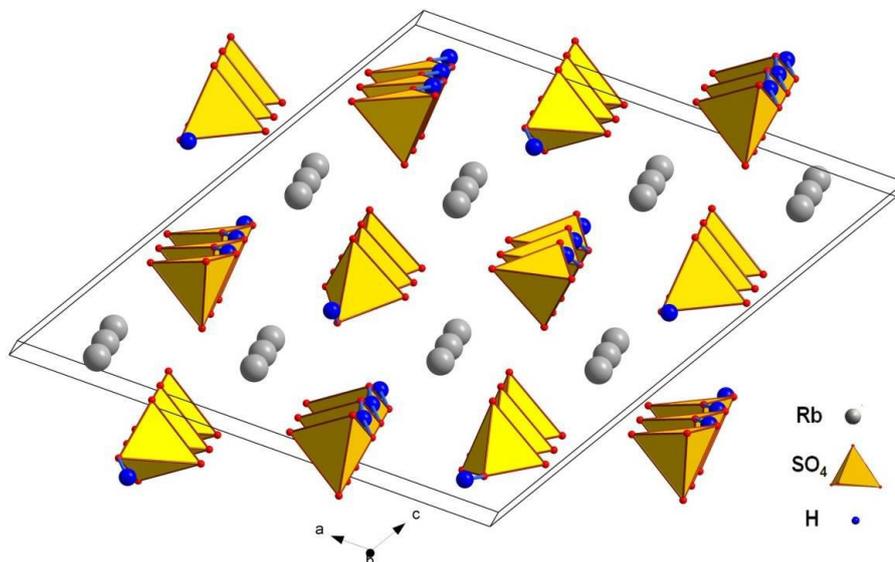
Длины водородных связей в кристаллах  $\text{RbHSO}_4$ : 2.531(9), 2.615(9) Å [49] - и  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ : 2.514(6), 2.598(5) Å [50] сопоставимы по величине и близки к значениям, полученным для кристаллов  $\text{CsHSO}_4$ : 2.554(6) Å [51], 2.544 Å [52] - и  $\text{KHSO}_4$ : 2.581(2), 2.620(2) Å [53]. В кристаллах  $\text{RbHSO}_4$  средняя длина связей S–O равна 1.462 и 1.473 Å [49], а в кристаллах  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  - 1.459 и 1.473 Å [50], и сопоставима с геометрией тетраэдров  $\text{SO}_4$  других соединений гидросульфатов. Без учета твердых растворов и дейтерированных аналогов данной подгруппы в литературе сообщается о шести таких соединениях, представленных в таблице 1.5. В таблице 1.5. представлены основные данные, касающиеся кристаллохимических факторов для основных представителей.

**Таблица 1.5.** Кристаллохимические характеристики соединений  $\text{MHSO}_4$  (где  $M = \text{Li, Na, K, NH}_4, \text{Rb, Cs}$ ).

	пр.гр.	$T_{\text{sp}}$	$T_{\text{m}}$	Комментарии	Источник
$\text{LiHSO}_4$	$\text{P2}_1/\text{c}$	-	380	-	54
$\text{NaHSO}_4$	$\text{P-1}; \text{P2}_1/\text{n}$	-	451	-	55, 5
$\text{KHSO}_4$	$\text{Pbca}$	150-180	207	-	6, 4
$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	$\text{P2}_1/\text{c}$	190	147	Под давлением	56
$\text{RbHSO}_4$	$\text{P2}_1/\text{c}$	160-170 213	197	Под давлением	6, 8
$\text{CsHSO}_4$	$\text{P2}_1/\text{c}$	141	200-230	-	7, 6, 57

Рассмотрим основные паттерны поведения на примере пары нетипичных представителей данного класса. При комнатной температуре кристаллы  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  и  $\text{RbHSO}_4$  являются изоструктурными [58, 49, 59, 60, 50]. Они обладают пространственной группой  $\text{P2}_1/\text{c}$  и близкими параметрами элементарных ячеек. Тетраэдры  $\text{SO}_4$  в данных кристаллах объединены в цепочки водородными связями (рисунок 1.7). Особенностью строения

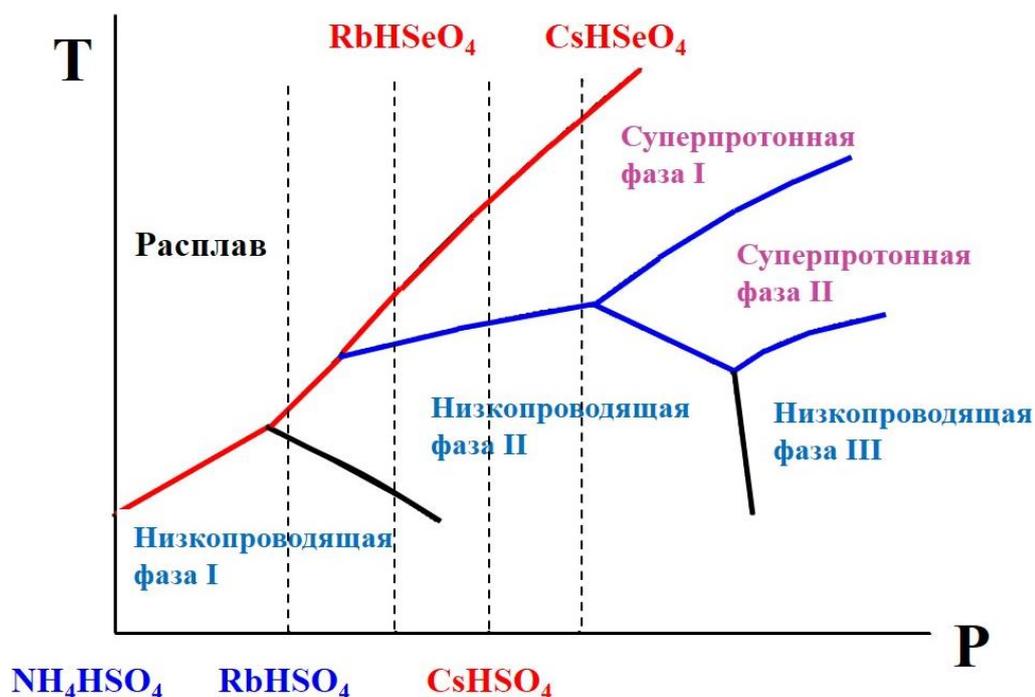
кислых сульфатов рубидия и аммония является то, что данные цепочки формируются двумя симметрично-неэквивалентными позициями атомов водорода [61].



**Рисунок 1.7.** Структура кристаллов RbHSO<sub>4</sub> в параэлектрической фазе по данным [61, 49].

Ранее, с целью обнаружения суперпротонного состояния в кристаллах NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> и RbHSO<sub>4</sub> были изучены их фазовые P-T диаграммы (рисунок 1.8) в интервале температур от комнатной до 250°C [56, 8]. В результате было показано, что гидростатическое давление более 0.4 ГПа для кристаллов NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> и 0.29 ГПа для кристаллов RbHSO<sub>4</sub> индуцирует переход в суперпротонную фазу, проводимость которой достигает значений  $\sim 10^{-3} - 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Если анализировать поведение остальных представителей группы, то данные можно представить в виде обобщённой фазовой диаграммы MHSO<sub>4</sub> (рис. 1.8). Вертикальными линиями обозначено положение атмосферного давления на P-T диаграмме для конкретных составов. Видно, что увеличение размера катиона эквивалентно приложению давления к системе.



**Рисунок 1.8.** Обобщенная фазовая P-T диаграмма для соединений  $MHAO_4$  (где  $M = NH_4, Rb, Cs$  и  $A = S, Se$ ) в области суперпротонных фазовых переходов. Синие линии отвечают суперпротонному переходу, красные – плавлению [62].

### 1.6.2. Кристаллы группы $M_3H(AO_4)_2$

Переходя к следующей подгруппе семейства, стоит отметить, что ранее были изучены различные дисульфаты и диселенаты с общей формулой  $M_3H(AO_4)_2$ , такие как:  $Rb_3H(SeO_4)_2$  [63],  $K_3H(SO_4)_2$  [64],  $Cs_3H(SeO_4)_2$  [65] и  $Tl_3H(SO_4)_2$  [66, 67], демонстрирующие относительно высокую протонную проводимость ( $\sim 10^{-2} - 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ) при низкой энергии активации [45].

Большая часть представителей  $M_3H(AO_4)_2$  претерпевает переход из псевдотригональной модификации в тригональную. Без учета твердых растворов и дейтерированных аналогов данной подгруппы в литературе сообщается о восьми таких соединениях, представленных в таблице 1.6 [68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75].

Аналогичные соединения с участием катионов Li в литературе не описаны.  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  имеет псевдотригональную структуру, сообщалось, но не подтвердилось о его высокотемпературном переходе в гексагональную (а не тригональную) фазу [75, 9]. В свою очередь в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  [76, 77] при нагревании происходит твердофазный распад а не полиморфный фазовый переход. О соединениях  $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  сообщалось только в единственных работах [78, 79, 80], больше эти соединения никем получены не были, поэтому данные возникают обоснованные сомнения в существовании этих фаз.

**Таблица 1.6.** Кристаллохимические характеристики соединений  $M_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ . Указаны структуры при комнатной температуре и температуре перехода в суперпротонную фазу  $R\bar{3}m$  [81].

M	$r_M(\text{Å})$	SO <sub>4</sub>		SeO <sub>4</sub>	
		RT structure	T <sub>sp</sub> (°C)	RT structure	T <sub>sp</sub> (°C)
Na	1,39	P2 <sub>1</sub> /c [9]	232 [82]	-	
NH <sub>4</sub>	1,48	A2/a [12]	140 [83]	A2/a [73]	59 [84]
K	1,64	A2/a [10]	184 [70]	A2/a [74]	115 [85]
Rb	1,72	A2/a [86]	205 [77]	A2/a* [76]	178 [87]
Cs	1,88	-		C2/m** [69]	183 [69]

\* Преобразуется в структуру симметрии C2/m за несколько градусов цельсия до температуры суперпротонного перехода [87].

\*\* Преобразуется в структуру симметрии A2/a при 96°C [69].

В кристаллах  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  было обнаружено несколько последовательных фазовых переходов, среди которых и высокотемпературный - при 140°C, с образованием тригональной модификации [88, 89, 12]. Зафиксированное увеличение проводимости (до  $\sim 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$ ) связали с миграцией дефектов в объёме кристалла [89]. Но для кристаллов  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , исследуемых одновременно с предыдущими

аммониевыми, скачкообразного увеличения проводимости не наблюдалось [89].

По сравнению с изоструктурными кристаллами соединение  $K_3H(SO_4)_2$  обладает аномально медленной кинетикой формирования суперпротонной фазы. Вследствие чего фазовый переход было затруднительно обнаружить динамическими методами анализа, такими как дифференциальная сканирующая калориметрия и импедансная спектроскопия. Чтобы обнаружить переход и определить его точную температуру, измерения необходимо проводить в режиме ступенчатого нагрева с длительными временными выдержками при постоянной температуре.

В случае  $Rb_3H(SO_4)_2$  были проведены лишь ограниченные высокотемпературные исследования, и в литературе имеются разногласия относительно его свойств. Все авторы сходятся во мнении, что при комнатной температуре данное соединение кристаллизуется в пространственной группе  $C2/c$  [86] и является изоструктурным  $Rb_3H(SeO_4)_2$ ,  $K_3H(SeO_4)_2$  [74] и  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  [12].

В исследованиях [90] сообщалось о существовании двух высокотемпературных переходов в  $Rb_3H(SO_4)_2$ : при  $56^\circ C$  и  $126^\circ C$ . Эти переходы фиксировались через резкое увеличение диэлектрической проницаемости. Напротив, Fourati и др. [91] не удалось обнаружить в  $Rb_3H(SO_4)_2$  с помощью колебательной (ИК и рамановской) спектроскопии в диапазоне температур от  $-173$  до  $127^\circ C$  какие-либо переходы.

Впоследствии Баранов и др. [92] сообщили о резком скачке проводимости  $Rb_3H(SO_4)_2$  при температуре  $203^\circ C$ , связав это с полиморфным суперпротонным переходом. Исчезновение анизотропии проводимости привело авторов к предположению, что  $Rb_3H(SO_4)_2$  не образует заметно анизотропную структуру  $R\bar{3}m$ , свойственную другим соединениям  $M_3H(AO_4)_2$ . Вскоре после этого Сеницын и др. в [93] сообщает, что

$\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  при нагревании переходит в фазу  $\text{R}\bar{3}\text{m}$  только при давлениях 0.14 ГПа и выше.

Авторы согласились с ранее сделанным выводом Баранова о том, что при атмосферном давлении соединение переходит в неидентифицированную суперпротонную фазу при температуре  $\sim 202^\circ\text{C}$ , что показали измерения проводимости. Hilczer и его коллеги в серии исследований [94, 95, 96, 97] изучали высокотемпературные свойства  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и твердых растворов  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2-(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  различными методами, включая наблюдения с помощью оптической микроскопии структур сегнетоупругих доменов, колебательную спектроскопию и высокотемпературную рентгеновскую дифракцию. Авторы отметили, что высокотемпературное структурное поведение  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  существенно отличается от  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  [95]. В отличие от других материалов, монокристаллы  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  разрушались при нагревании, что не позволяло провести окончательные кристаллографические исследования высокотемпературной фазы. Тем не менее авторы утверждали, что  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  претерпевает суперпротонный переход при  $222^\circ\text{C}$ .

Наконец, в рамках исследования протонного ЯМР Suzuki и Hayashi [98] наблюдали эндотермический переход в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  при  $207^\circ\text{C}$ , который они также отнесли к суперпротонному. Переходы, о которых сообщил Ichikawa, при  $56$  и  $126^\circ\text{C}$ , не были воспроизведены, хотя рентгеноструктурные исследования монокристаллов Swain и Row [75] предполагают возможные превращения между различными моноклинными формами при этих температурах.

Полученные в работе [77] данные вне всяких сомнений показывают, что  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  не претерпевает при атмосферном давлении полиморфного суперпротонного перехода. Вместо этого при умеренных уровнях увлажнения материал сначала разлагается на  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  и неизвестную твердую фазу, которая затем разлагается на  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  и жидкую фазу, богатую серной кислотой. Наблюдаемое повышение проводимости при первой реакции

диспропорционирования предполагает, что неизвестный продукт разложения имеет суперпротонную природу.

### 1.6.3. Кристаллы группы $M_5H_3(AO_4)_4$

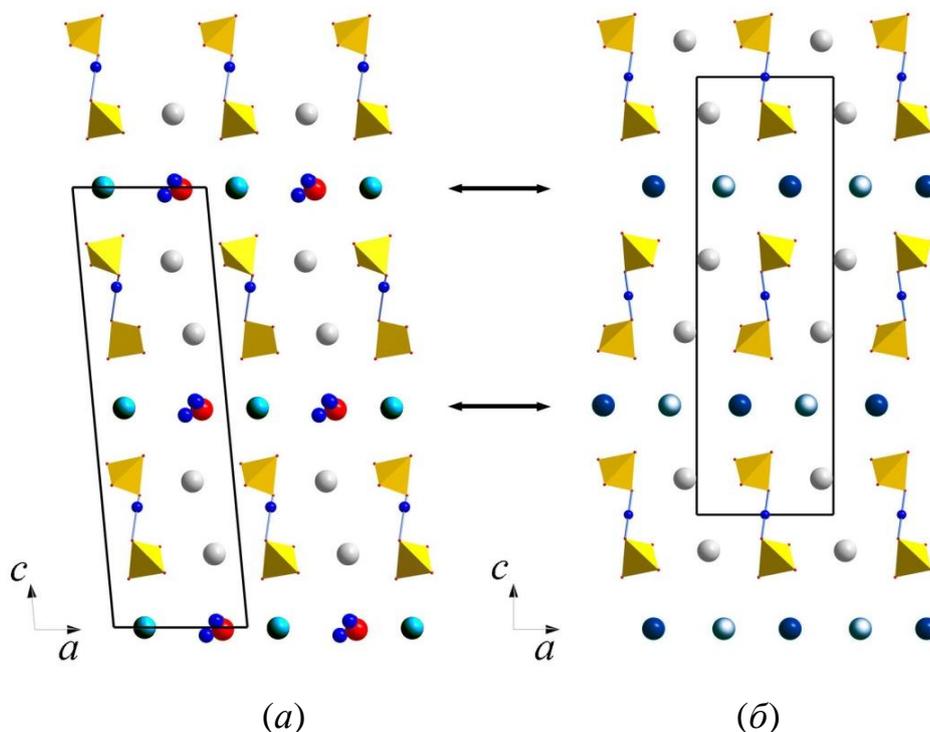
На данный момент среди подгруппы сульфатных представителей семейства  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  фаза  $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot xH_2O$  ( $x \approx 0.5$ ) является единственным представителем данной группы устойчивой при нормальных условиях. При комнатной температуре имеет гексагональную структуру,  $R\bar{6}_3/mmc$ . Суперпротонный фазовый переход происходит при 414 К как для гидратированной, так и для безводной форм. [13]. Однако в работе [баранов гребенев ferroelectrics] [99] было показано, что увеличение проводимости является следствием распада исходной фазы с образованием фазы  $CsHSO_4$  имеющим суперпротонный фазовый переход при 414 К, таким образом, продемонстрирован твердофазный распад сложной фазы.

Фаза  $Rb_5H_3(SO_4)_4$  не кристаллизуется из водных растворов, однако есть данные, что образование этой фазы возможно путем твердофазного синтеза по реакции между двумя молями  $RbHSO_4$  и одним молем  $Rb_3H(SO_4)_2$  [76].  $Rb_5H_3(SO_4)_4$  имеет предположительно тригональную структуру, изоморфную известной тригональной фазе  $Cs_5H_3(SO_4)_4$ . [76]

### 1.6.4. Кристаллы группы $M_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$

Фаза  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  в настоящий момент является единственным представителем подгруппы  $M_9H_7(AO_4)_8 \cdot H_2O$  рассматриваемого семейства. Впервые данное соединение упоминается в работе 1989 года [100]. Фазовый состав кристаллов был определён как  $K_2SO_4 \cdot 7KHSO_4 \cdot H_2O$ . Авторы отмечали, что кристаллы представляют собой микроскопические иглы.

Атомная структура кристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  при комнатной температуре представлена в работе [101]. Структурный анализ с использованием рентгеновского и синхротронного излучения показал, что изменения структуры при фазовом переходе в кристаллах  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  связаны с диффузией кристаллизационной воды. Установлено, что при фазовом переходе объём элементарной ячейки кристалла скачкообразно уменьшается на  $\sim 3.3\%$ . Переход в высокотемпературную фазу сопровождается и изменением кристаллической структуры, и изменением химического состава (образуя безводную форму -  $K_9H_7(SO_4)_8$ ) [102, 14]. При комнатной температуре молекула воды связана с тетраэдрами  $SO_4$  слабыми водородными связями. При повышении температуры данные связи разрываются, и молекула  $H_2O$  диффундирует из кристалла, с образованием дополнительной позиции, которую могут занимать атомы калия. Вследствие чего формируются каналы, параллельные оси  $a$  (рисунок 1.9), по которым возможно движение ионов  $K^+$ . Так, в значение проводимости кристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  могут вносить свой вклад как протоны, так и ионы  $K^+$ .



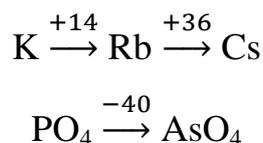
**Рисунок 1.9.** Расположение атомов в структуре кристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ : при комнатной температуре вблизи плоскости  $y = 0.25$  (а); при температуре  $145^\circ C$  вблизи плоскости  $y = 0$  (б). Стрелками указаны ряды  $K9 - H_2O - K9 - H_2O - \dots$  при комнатной температуре и  $K5 - K6 - K5 - K6 - \dots$  при  $145^\circ C$ . Выделена элементарная ячейка [102].

В отсутствии молекул воды при структурном переходе изменяется симметрия элементарной ячейки: пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 4 \rightarrow$  пр. гр.  $Pcan$ ,  $Z = 4$ . В результате перестройки связей и затруднённой обратной (в объём кристалла) диффузии воды стабилизируется высокотемпературная фаза, которую возможно переохладить до комнатной температуры.

#### 1.6.4. Смешанные и двойные соли семейства

Катионное и анионное замещение является одним из самых распространённых способов влияния на проявляемые кристаллами свойства. Комбинации тех или иных катионов/анионов в различных молярных соотношениях могут давать новые фазы в виде твердых растворов с более сложной структурой и изменять их термические и электрические свойства. Многие смешанные твердые кислоты претерпевают суперпротонный фазовый переход, давая увеличение проводимости на 3-4 порядка, при относительно низких температурах (от  $\sim 100^\circ C$  до  $300^\circ C$ ).

Фосфаты и арсенаты  $K$ ,  $Rb$  и  $Cs$  проявляют сегнетоэлектрические переходы, при этом среднее изменение температур перехода при изовалентном замещении составляет:



Из этого кажется очевидным, что более крупные катионы способствуют наличию сегнетоэлектрических переходов соединений данного семейства.

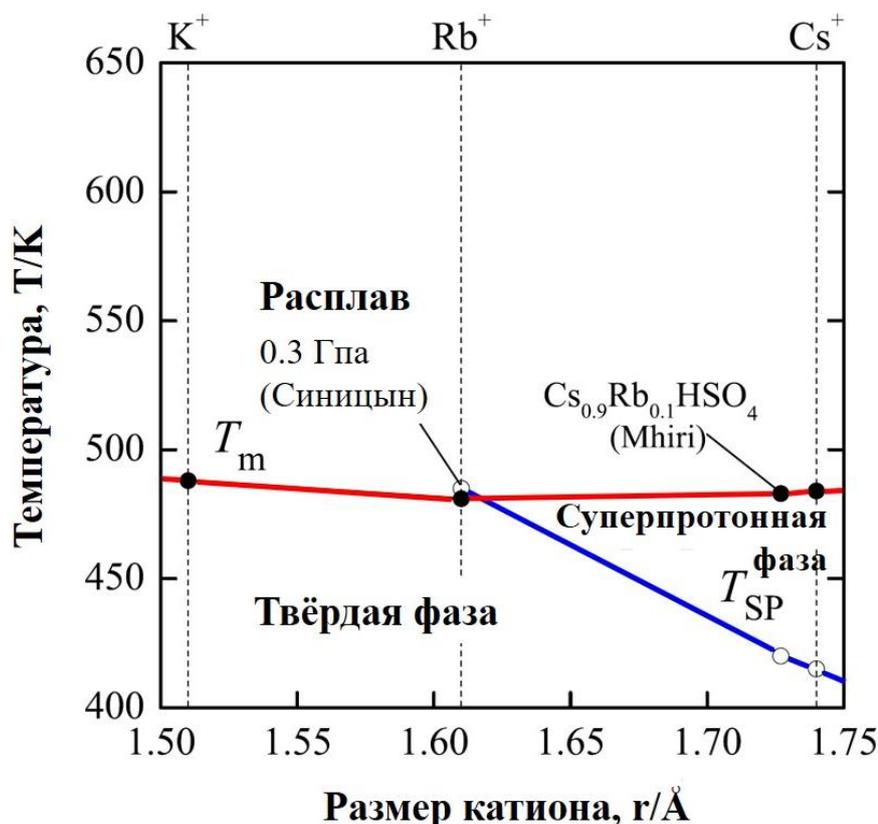
Замещение более крупного центрального иона в тетраэдрах снижает температуру суперпротонного перехода. Например, в нормальных условиях селенаты Rb и NH<sub>4</sub> претерпевают фазовый переход, предшествующий плавлению, тогда как в аналогичных сульфатных соединениях необходимо дополнительно приложить давление, способствующее переходу. Кроме того, в фосфатах и арсенатах Cs температура перехода падает на 60°C, в случае замещения PO<sub>4</sub> более крупными тетраэдрами AsO<sub>4</sub>.

Эти данные противоречат утверждению, что более крупные катионы увеличивают объем, в котором тетраэдры переориентируются, поскольку тогда можно было бы ожидать, что более крупные тетраэдры потребуют координации с помощью пропорционально более крупных катионов, для осуществления суперпротонного перехода.

Попытки установить корреляцию между средним размером катиона соединения и наличием суперпротонного фазового перехода (или его отсутствием) предпринимались множество раз, например при исследовании смешанных систем гидросульфатов Cs/K, Cs/Na и Cs/Li в работе [103]. Авторами был сделан акцент на хорошо изученный гидросульфат цезия (CsHSO<sub>4</sub>), в котором реализуется суперпротонный фазовый переход. В то время как все гидросульфаты K, Na и Li плавятся или разлагаются без перехода в высокопроводящую фазу [104, 105, 106]. Таким образом, ожидалось, что замещение атомов Cs более мелкими катионами щелочных металлов в CsHSO<sub>4</sub> окажет весьма существенное и поддающееся количественной оценке влияние на суперпротонный фазовый переход.

При исследовании системы Cs/Rb были получены ранее неописанные составы Cs<sub>0,9</sub>Rb<sub>0,1</sub>HSO<sub>4</sub> и Cs<sub>0,1</sub>Rb<sub>0,9</sub>HSO<sub>4</sub>, которые можно рассматривать как структурные модификации крайних членов ряда CsHSO<sub>4</sub> (фаза II) и RbHSO<sub>4</sub> соответственно [107, 108]. Высокотемпературные свойства этих соединений почти не отличаются от тех, на основе которых они были образованы (рисунок 1.8). Соединения с высоким содержанием цезия имеют суперпротонный переход при температуре ~ 142°C, в то время как

соединения с высоким содержанием рубидия не проявляют высокотемпературного перехода до температуры плавления при  $\sim 177^\circ\text{C}$  [109].



**Рисунок 1.10.** Фазовая диаграмма  $M\text{HSO}_4$  (где  $M = \text{K}, \text{Rb}$  и  $\text{Cs}$ ) в зависимости от радиуса катиона [31]. Радиусы катионов представлены в [110]. Синие линии отвечают суперпротонному переходу, красные – плавлению.

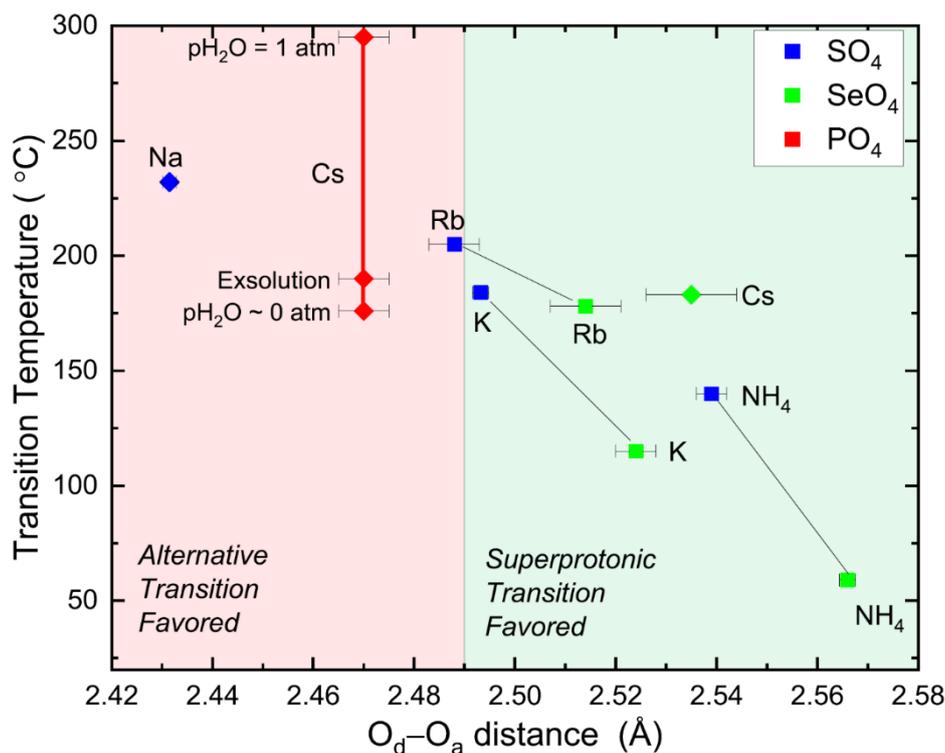
Известно, что присутствие катионов  $\text{NH}_4$  вызывает заметно разные свойства твердых кислот. Например, соединение  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  имеет суперпротонный фазовый переход при  $27^\circ\text{C}$ , тогда как изоструктурные соединения  $\text{K}$  и  $\text{Rb}$  имеют переходы при  $115$  и  $185^\circ\text{C}$  соответственно [111, 112]. Стоит обратить внимание, что соединение  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  переходит в суперпротонную фазу при температуре на  $30^\circ\text{C}$  ниже, чем  $\text{RbHSeO}_4$ . Такое anomalous поведение объясняется тем фактом, что атомы водорода в ионах аммония часто образуют водородные связи с тетраэдрическими атомами

кислорода и что группы  $\text{NH}_4$  обычно демонстрируют некоторую степень беспорядка при комнатных температурах [113, 114, 115]. Поэтому связывание катионов аммония будет сильно направленным и/или сильно изменчивым по сравнению с чисто электростатическими взаимодействиями сферических катионов щелочных металлов.

В большинстве случаев, чем больше размер катиона, тем выше будет температура перехода. Эта тенденция наиболее ярко проявляется для селенатов и успешно воспроизведена в недавних исследованиях твердых растворов  $(\text{Rb},\text{K})_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  [116]. Данные также показывают противоположное поведение в отношении размера анионов. Меньший сульфатный анион как правило приводит к более высоким температурам перехода, нежели селенатный анион. В случае  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  температура перехода выше температуры диспропорционирования/разложения соединения [76, 77].

Примечательно, что  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , от которого можно ожидать перехода в тригональную фазу при относительно низкой температуре из-за небольшого размера катиона натрия, остается в моноклинной модификации по крайней мере до  $227^\circ\text{C}$  [75].

В качестве альтернативного критерия в работе [81] оценивали возможную корреляцию между расстоянием водородной связи в соединениях  $\text{M}_3\text{H}_n(\text{AO}_4)_2$  и температурой перехода (рисунок 1.11). Данные показывают, что в случае, когда водородная связь слабая, моноклинная структура стабилизируется лишь незначительно. Следовательно, переход в суперпротонную фазу благоприятен. И наоборот, когда водородная связь сильная (то есть короткая), моноклинная структура стабилизируется, и температура перехода возрастает. Если температурный сдвиг велик, то предпочтение отдается альтернативным конкурирующим процессам, таким как диспропорционирование в случае  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и распад с последующей аморфизацией в случае  $\text{Cs}_3(\text{H}_{1,5}\text{PO}_4)_2$ .



**Рисунок 1.11.** Температуры перехода твердых кислот  $M_3H_n(AO_4)_2$  ( $M = Na, NH_4, K, Rb, Cs; A = S, Se, P$ ) в зависимости от расстояния водородных связей O-O при температуре около комнатной. Квадратные символы обозначают структуру A2/a, ромбовидные - иные структуры (таблица 1.2). Линии — это зрительные ориентиры, очерчивающие изоструктурные пары селенат-сульфат [81].

Соединения  $K_3H(SO_4)_2$  и  $Rb_3H(SO_4)_2$  существуют на границе двух областей, но  $K_3H(SO_4)_2$  имеет суперпротонную фазу, которая существует в чрезвычайно узком температурном диапазоне [70], в то время как в  $Rb_3H(SO_4)_2$  суперпротонного перехода уже не наблюдается. Исходя из данных рисунка 1.11 предполагается, что длина водородной связи и, следовательно, температура перехода могут быть изменены путем модификации химического состава. Частичное замещение  $NH_4^+$  на  $Na^+$  в  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$  может привести к удлинению водородной связи  $O_d-O_a$  и появлению суперпротонной фазы при температуре, близкой к комнатной.

Ранее были проведены исследования кристаллов  $(K, NH_4)_3H(SO_4)_2$ , являющихся изоструктурными  $K_3H(SO_4)_2$ . Замещение в кристаллах катионов калия на катионы аммония приводит к появлению в структуре дополнительных водородных связей между слоями и одновременно ослаблению водородных связей между группами  $SO_4$  в слоях, что значительно увеличивает скорость структурных перестроек при повышении температуры в сравнении с чистым  $K_3H(SO_4)_2$  [61].

Установлено, что кристаллы  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$  ( $x \geq 57\%$ ) уже при комнатной температуре имеют такой же структурный тип, как и суперпротонная фаза  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  (пр. гр.  $R\bar{3}$ ). Тригональная симметрия фазы обусловлена соотношением заселенности позиций K/N и соответствующей координацией групп  $NH_4$ . Оси симметрии третьего порядка соответствует разупорядочение позиций атомов кислорода, участвующих в водородных связях, что приводит к формированию системы динамически разупорядоченных водородных связей и появлению суперпротонной проводимости.

В работах [117, 118] представлены результаты исследования кристаллов твёрдых растворов  $(K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ . Было показано, что замещение аммонием атомов калия приводит к уменьшению значения проводимости на четыре порядка.

Несмотря на значительный интерес к модификации свойств суперпротонных соединений посредством катионного и/или анионного замещения, в литературе чрезвычайно мало внимания уделено методикам и условиям получения образцов смешанных составов. Имеющаяся немногочисленная информация о фазообразовании, как правило, ограничивается рассмотрением трёхкомпонентных систем. В то время как систематических исследований фазовых равновесий в сложных многокомпонентных водно-солевых системах практически не проводилось. Исследование фазовых равновесий в сложных многокомпонентных водно-

солевых системах позволит определить концентрационные и температурные условия воспроизводимого получения крупных монокристаллов определённого состава. Также стоит отметить, что на знании таких диаграмм базируются многие технологические процессы, связанные, в частности, с кристаллизацией, ректификацией, экстракцией и т. п., т. е. с разделением фаз.

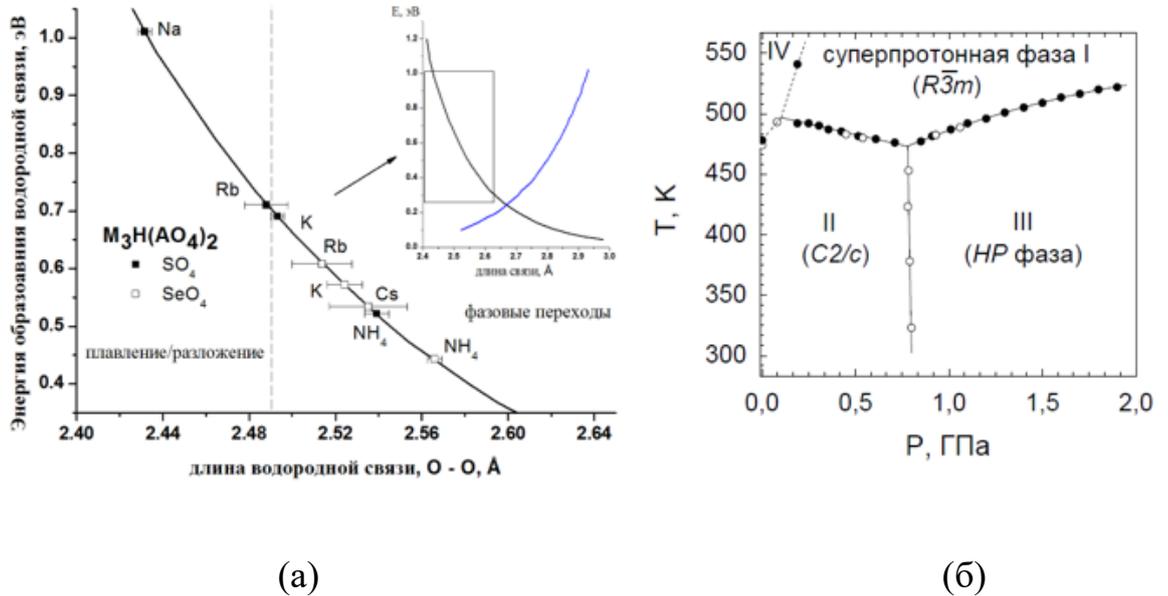
### 1.7. Заключение к главе 1

Резюмируя вышесказанное, можно отметить, что в литературе представлено значительное количество материалов по структурным и физико-химическим свойствам кристаллов-суперпротонников различных составов. При этом не было проведено систематических исследований фазообразования в сложных четырёхкомпонентных системах, к которым относятся кристаллы рассматриваемого семейства.

Показано, что поиск новых составов суперпротонников носит хаотичный характер, а фазообразование в многокомпонентных водно-солевых системах практически не исследовано. Системный подход позволяет выявить общие закономерности фазообразования, а синтез твердых растворов с катионным замещением позволяет получать соединения с составом близким к стехиометрическому для фаз, не полученных на данный момент.

Проведен анализ структур и P-T фазовых диаграмм в группе кристаллов  $M_3N(AO_4)_2$  ( $M = K, NH_4, Rb$ ;  $A = S, Se$ ). Фазовый переход в суперпротонную фазу сопровождается динамическим разупорядочением водородных связей кристалла (число протонов кратно меньше числа кристаллографических позиций протонов). Температура существования суперпротонной фазы ограничена реакцией твердофазного распада или же дегидратацией. Связи размера катиона с температурой перехода не обнаружено, однако длина водородной связи обратно пропорциональна температуре суперпротонного фазового перехода для разных катионов и

анионов  $M_3H(AO_4)_2$ , а пограничное значение длины водородной связи составляет порядка 2.49 Å. При меньшей длине связи происходит распад/плавление исходной фазы.



**Рисунок 1.12.** Длины и соответствующие им энергии образования водородных связей в кристаллах группы  $M_3H(AO_4)_2$  ( $M = Na, K, NH_4, Rb; A = S, Se$ ) [1, 6, 7]. На вставке показана энергия образования связи и энергия переноса протона (синий) между двумя минимумами водородной связи. Штриховая линия разграничивает составы с суперпротонными фазовыми переходами и составы, в которых переходы при нормальном давлении отсутствуют.

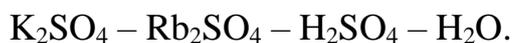
Использование концепции длины водородной связи и зависимости энергии связи от ее длины (рис. 1.12 а) позволило по-новому интерпретировать литературные данные. Для кристаллов  $Rb_3H(SO_4)_2$ , например, фазовый переход реализуется при нагревании под давлением (рис. 1.12 б). Приложение внешнего давления к кристаллу подавляет реакцию дегидратации, а нагревание позволяет достичь оптимальной для фазового перехода длины водородной связи. Оптимальной длины связи можно достичь и путем различных замещений ( $NH_4 \rightarrow K, SeO_4 \rightarrow SO_4$ ) (рис. 1.12 а). Введение аммония в количестве  $\sim 40$  ат. % в  $K_3H(SO_4)_2$  приводит к кристаллизации

суперпротонной фазы уже при комнатной температуре, а введение ~ 5 ат. % принципиально меняет кинетику фазового перехода.

**Целью данной работы** являлось выявление закономерностей формирования суперпротонных фаз на примере многокомпонентных систем кислых сульфатов с катионами аммония, калия и рубидия.

Для достижения поставленной цели предстояло решить следующие **задачи**:

– изучить фазовые равновесия в четырёхкомпонентных водно-солевых системах:



– провести исследования проводимости и тепловых свойств, а также исследования полученных кристаллов оптическими методами в широком интервале температур.

– исследовать влияние изоморфного замещения на свойства твёрдых растворов рассмотренных сложных гидросульфатов.

## ГЛАВА 2

### Получение экспериментальных данных

#### 2.1. Исходные вещества

Для всех исследований в работе использовались сульфат рубидия ( $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ ) марки «осч» ТУ 6-09-4741-79, сульфат калия ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) марки «хч» (ТУ 6-09-04-201-82), сульфат аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) for molecular biology grade ( $\geq 99,0\%$ ) и серная кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) марки «х.ч.», ГОСТ 4204-77. Все реактивы применялись без дополнительной очистки.

#### 2.2. Методы выращивания монокристаллических образцов

Для получения крупных монокристаллических образцов использовались две методики роста из водных растворов:

- метод изотермического упаривания;
- метод управляемого снижения растворимости.

*Метод изотермического упаривания.* Готовили насыщенный при выбранной температуре раствор, содержащий исходные соединения в необходимом мольном соотношении, который помещали в кристаллизационную установку. Затем к раствору приливали тридистиллят  $\text{H}_2\text{O}$  до полного растворения осадка. После этого раствор упаривался при медленном перемешивании, и выбранной температуре до образования монокристаллов необходимого размера (5 – 15 мм). Упаривание обеспечивали применением специальной крышки кристаллизатора с системой слива конденсата, постоянство температуры регулировали применением программируемого ПИД-регулятора или реле.

*Метод управляемого снижения растворимости.* Готовили раствор, насыщенный при температуре выше комнатной. Этот раствор помещали в предварительно подготовленный кристаллизатор с затравкой (полученной методом изотермического упаривания). После 3-5 дневного вымешивания раствора с затравкой при фиксированной температуре в память программируемого ПИД-регулятора вносили программу снижения температуры. Кристаллизацию заканчивали либо при снижении температуры до комнатной, либо при достижении кристаллом необходимых для эксперимента размеров (5 – 15 мм).

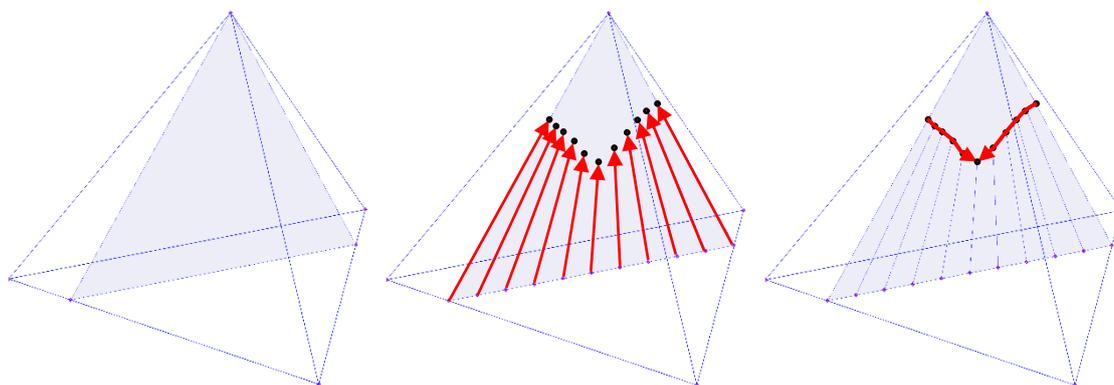
Необходимо отметить, что часто методом изотермического упаривания получают затравки того или иного соединения, которые затем используют для выращивания более крупных образцов методом управляемого снижения растворимости.

### **2.3. Подход к исследованию четырёхкомпонентных водно-солевых систем**

Изучение фазовых равновесий проводили методом одновременных параллельных кристаллизаций. Данное исследование проводилось в специальном лабораторном термостате-шейкере с подвижным держателем сосудов лоткового типа (для обеспечения перемешивания в термостатируемых сосудах) и программируемым ПИД-регулятором температуры. Параметры: Объем рабочей ёмкости термостата – 20 л; теплоноситель – дистиллированная вода; рассогласование температур по объему термостата –  $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ; точность поддержания/регулирования температуры –  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ; тип движения лотка-держателя - возвратно-поступательный. Для минимизации тепловых потерь и испарения теплоносителя укомплектован крышкой с резиновыми уплотнителями.

Серия маточных растворов готовилась в одинаковых герметичных сосудах (кристаллизаторах) с переменным соотношением исходных сухих компонентов и кислоты, с добавлением минимального количества

дистиллированной воды (1–5 мл, в зависимости от количества добавленной кислоты). Затем, при температуре, незначительно превышающей комнатную, проводили определение растворимости навесок компонентов посредством повторяющегося добавления воды малыми порциями (0.5–5 мл) до получения насыщенных растворов с минимальным (не более 3–5 кристалликов соли) содержанием осадка на дне сосуда.



**Рисунок 2.1.** Основные этапы построения сечения четырёхкомпонентной системы.

После определения растворимости маточные растворы дополнительно выдерживались в течение двух суток при фиксированной температуре. Такая выдержка необходима для установления в кристаллизаторе динамического межфазного равновесия между насыщенным раствором и осадком. После данной выдержки температура кристаллизаторов ежедневно снижалась вручную с шагом 1–3°C до значения комнатной. Посредством чего, образовывались кристаллы размерами ~ 25x20x5 мм, которые легко декантировались от маточного раствора с последующей отмывкой их поверхности 96% этиловым спиртом.

Полученные образцы использовались для определения фазового состава равновесных с маточным раствором твердых остатков методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА), а также использовались для дальнейших исследований их физико-химических свойств.

## 2.4. Рентгеновские методы анализа

Рентгенофазовый анализ размолотых в порошок монокристаллических образцов выполнен при комнатной температуре на дифрактометре MiniFlex – 600 (Rigaku, Япония) (без монохроматора,  $\text{CuK}_\alpha$  – излучение,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , геометрия на отражение, непрерывный режим съёмки со скоростью 1 - 3 град/мин, с шагом  $0.01^\circ$ , в интервале углов  $2\theta = 5 - 75^\circ$ , без вращения образца и в обычной атмосфере) и на дифрактометре Shimadzu XRD - 7000 (Япония) ( $\text{CuK}_\alpha$  – излучение, пошаговый режим съёмки, величина шага  $0.01^\circ$  в интервале углов  $2\theta = 10 - 80^\circ$ , экспозиция 2 с, вращение образца в собственной плоскости со скоростью 60 об./мин).

Рентгенограммы обрабатывали методом полнопрофильного анализа, используя программу FullProf. Для фазового анализа использовали базу данных JCPDS PDF.

Полнопрофильный анализ по методу Ритвельда. Анализ по методу Ритвельда проводился с использованием бесплатного программного пакета Jana2006 [119]. В принципе, метод Ритвельда основан на уравнении:

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_p \sum_{k=k_1}^{k_z} G_{ik}^p I_k \quad (4)$$

где  $y_{ic}$  - чистая интенсивность, вычисленная в точке  $i$  в шаблоне,  $y_{ib}$  - интенсивность фона,  $G_{ik}$  - нормализованная функция профиля пика,  $I_k$  - интенсивность  $k$ -го брэгговского отражения,  $k_1 \dots k_z$  - отражения, вносящие вклад в интенсивность точки  $i$ , а индекс  $p$  соответствует возможным фазам, присутствующим в образце. Интенсивность  $I_k$  определяется выражением:

$$I_k = S M_k L_k |F_k|^2 P_k \quad (5)$$

где  $S$  - масштабный фактор,  $M_k$  - кратность,  $L_k$  - коэффициент поляризации Лоренца, а  $F_k$  - структурный фактор, определяемый формулой:

$$F_k = \sum_{j=1}^n f_j \exp 2\pi i (h_r^T r_j - h_k^T B_j h_k) \quad (6)$$

где  $f_j$  - коэффициент рассеяния или длина рассеяния атома  $j$ , а  $h_k$ ,  $r_j$  и  $B_j$  - матрицы, представляющие индексы Миллера, координаты атомов и параметры анизотропных тепловых колебаний соответственно, а верхний

индекс  $T$  указывает на транспонирование матрицы. Коэффициент  $R_k$  используется для описания эффектов предпочтительной ориентации, где предпочтительная ориентация не указана,  $R_k = 1$ .

Положения Брэгговских пиков для каждой фазы определяются их соответствующим набором размеров ячеек в сочетании с нулевым параметром и предоставленной длиной волны. Все эти параметры, кроме длины волны, могут быть уточнены одновременно с учетом заданной пользователем функции профиля пика и параметров кристаллической структуры.

Из часто используемых функций профиля пиков (Гаусса, Лоренца, Псевдо-Войта, Пирсона VII и Фойгта) была выбрана функция Псевдо-Войт, которая использовалась для всех уточнений, выполненных в этой работе. Функция Псевдо-Войта ( $G_{ik}$ ) представляет собой просто линейную комбинацию функций профиля пика Гаусса ( $G_G$ ) и Лоренца ( $G_L$ ):

$$G_{ik} = \zeta \cdot G_G + (1 - \zeta) \cdot G_L$$

$$= \zeta \frac{c_0^{1/2}}{H_k \pi} (1 + c_0 X_{ik}^2) + (1 - \zeta) \frac{c_1^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp(-c_1 X_{ik}^2) \quad (7)$$

где  $c_0 = 4$ ,  $c_1 = 4 \ln 2$ ,  $H_k$  - полная ширина на уровне половинной амплитуды (FWHM)  $k$ -го брэгговского отражения,  $X_{ik} = (2\theta_i - 2\theta_k)/H_k$ , и  $\zeta$  (= от 0 до 1) - масштабируемое «перемешивание» между чисто лоренцевым и чистым гауссовым профилям. Изменение ширины пика на полувысоте описывается функцией:

$$H_k = \frac{1}{2}(U \tan 2\theta + V \tan \theta + W) \quad (8)$$

где  $U$ ,  $V$  и  $W$  - параметры формы пика с возможностью уточнения.

Фон  $y_{ib}$  был получен путем уточнения данных по методу наименьших квадратов, полученных в положениях, где пики, не вносят вклад в наблюдаемую интенсивность, с использованием функции:

$$y_{ib} = \sum_{m=-1}^4 b_m (2\theta_i)^m \quad (9)$$

где  $b_m$  - один из шести уточняемых параметров.

Используемая здесь процедура уточнения методом наименьших квадратов использует алгоритм Ньютона-Рафсона для минимизации величин:

$$R = \sum_p w_i (y_{io} - y_{ic})^m \quad (10)$$

где  $y_{io}$  – это набор наблюдаемых интенсивностей,  $y_{ic}$  — это набор соответствующих расчетных значений, полученных из уравнения (1), а  $w_i$  - вес, присвоенный каждому наблюдению. Минимизация  $R$  проводится по всем точкам данных, влияющих на пики и фон.

Профиль  $R_p$

$$R_p = \frac{\sum |y_{io} + y_{ic}|}{\sum y_{io}} \quad (11)$$

Значение  $R$  профиля ( $R_{wp}$ )

$$R_{wp} = \left( \frac{\sum w_i (y_{ic} - y_{io})^2}{\sum w_i y_{io}^2} \right)^{1/2} \quad (12)$$

Значение  $R_B$

$$R_B = \frac{\sum |I_{ko} + I_{kc}|}{\sum I_{ko}} \quad (13)$$

Ожидаемое значение  $R_{exp}$

$$R_{exp} = \frac{N-P}{\sum w_i y_{io}^2} \quad (11)$$

Критерий адекватности GOF

$$GOF = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (12)$$

Статистический показатель Дурбина-Уотсона  $d$

$$d = \frac{\sum_{i=2}^N (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2}{\Delta (\sum_{i=1}^N y_i)^2} \quad (14)$$

где описанные выше параметры определены следующим образом:

$y_{ic}$ : расчетная интенсивность в точке  $i$ ;

$y_{io}$ : наблюдаемая интенсивность в точке  $i$ ;

$w_i$ : величина, обратная дисперсии на  $i$ -м шаге,  $1/\sigma_i^2 = n/y_{ic} \approx n/y_{io}$ ;

$n$ : количество детекторов, влияющих на среднюю интенсивность шага;

$I_{ko}$ : наблюдаемая интенсивность отражения  $k$ ;

$I_{kc}$ : расчетная интенсивность отражения  $k$ ;

N: количество наблюдений;

P: количество настраиваемых параметров;

$\Delta u_i$ : разница между наблюдаемой и рассчитанной интенсивностью на данном шаге  $i$ .

Хотя теоретически все параметры могут быть уточнены одновременно, крайне нестабильные параметры часто требуют, чтобы параметры систематически уточнялись независимо.

Рентгеноструктурный анализ Исследования атомного строения выращенных кристаллов проведены методом структурного анализа. Рентгеноструктурные исследования монокристаллов были выполнены на Монокристалльный рентгеновский дифрактометр XtaLAB Synergy-DW Rigaku, (Япония) с двумерным на основе прямого счета фотонов. Размер матрицы, Ш\*В=121,8x77,5 мм. Размер пикселя 100x100 мкм. Максимальный единовременно доступный телесный угол в горизонтальной плоскости образца 150 градусов. Во всех дифракционных экспериментах использовалось MoK $\alpha$ -излучение ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор). Для экспериментов отбирались монокристаллические образцы изометричной формы с размерами граней 0.10 – 0.25 мм.

## **2.5. Исследование химического состава кристаллов методом растровой электронной микроскопии**

Предварительные исследования химического состава некоторых выращенных монокристаллов проводились с использованием растрового электронного микроскопа FEI Quanta 200 3D FIB с ионной пушкой (FEI, США), оборудованного рентгеновским Si–Li-детектором EDAX (EDAX Inc., Mahwah, NJ, США), при ускоряющем напряжении 15 кВ в режиме высокого вакуума (6.95 Па). Спектры снимались с чистой и плоской поверхности свежих сколов монокристаллов. Для расчета элементного состава

использовалась программа расчета EDAX с поправками на атомный номер, поглощение и флюоресценцию.

## **2.6. Исследование монокристаллов в поляризованном свете при различных температурах**

Поведение выращенных монокристаллов при повышенных температурах было изучено методом поляризационной микроскопии. Для этого была использована станция Linkam LTS420, позволяющая проводить нагрев одновременно нескольких образцов (до 700 К) в автоматическом режиме с различными скоростями и в различных атмосферах. Нагревательная ячейка станции помещалась непосредственно на градуированный вращающийся предметный столик поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-111, позволяющего получать микрофотографии образцов в поляризационном свете с увеличением  $70\times$ . Для наблюдений были подготовлены монокристаллы плоскопараллельные оптически прозрачные кристаллы. При необходимости кристаллы распиливались, поверхность шлифовалась и полировалась.

Метод предназначен для изучения объектов, изменяющих поляризацию света, проходящего через них или отражающегося ими. Данный метод позволяет определить кристаллографические направления и точечную симметрию исследуемых кристаллов, выявить включения или трещины и т. д. Данная методика позволяет исследовать термическую эволюцию доменов, наблюдать движение доменных стенок, перераспределение включений, зародышеобразование и рост новых фаз.

В случае рассматриваемых в данной работе соединений поляризационная микроскопия позволяет наблюдать процессы, происходящие при фазовых переходах.

Микроскопия в поляризованном свете - идеальный инструмент для наблюдения фазовых переходов в оптически прозрачных анизотропных

кристаллах. Изотропные материалы, такие как ненапряженные стекла и кубические кристаллы, демонстрируют одинаковые оптические свойства во всех направлениях. У них только один показатель преломления, и, следовательно, нет ограничений на направление колебаний проходящего через них света. Анизотропные материалы, напротив, обладают оптическими свойствами, которые изменяются в зависимости от ориентации падающего света относительно кристаллографических осей. Они демонстрируют диапазон показателей преломления, зависящих как от направления распространения света через вещество, так и от координат колебательной плоскости. Поместив анизотропный кристалл с уникальными кристаллическими осями, направления которых представлены векторами **a**:

$$\mathbf{a} = a_x \hat{x} + a_y \hat{y} \quad (15)$$

И вектором **b**:

$$\mathbf{b} = b_x \hat{x} + b_y \hat{y} \quad (16)$$

между двумя скрещенными поляризаторами, при направлении поляризации первого **p**<sub>1</sub> параллельно оси x:

$$\mathbf{p}_1 = \hat{x} \quad (17)$$

и ортогональному ему второму поляризатору **p**<sub>2</sub>, который в свою очередь параллелен оси y:

$$\mathbf{p}_2 = \hat{y} \quad (18)$$

а затем, при вращении кристалла, можно идентифицировать его оптические оси. Чтобы добиться этого, мы начнем с описания того, как анизотропный кристалл ведет себя между скрещенными поляризаторами. Прежде всего, когда падающий луч проходит через первый поляризатор, все направления колебаний, кроме параллельных оси x, отфильтровываются (рисунок 2.2). Оставшийся «поляризованный» световой луч затем входит в кристалл, который действует как светоделитель и делит световой луч на две части, так что вектор поляризованного света **v**<sub>1</sub> может быть записан как линейная комбинация векторов **a** и **b**:

$$\mathbf{v}_1 = a_1\mathbf{a} + b_1\mathbf{b} \quad (19)$$

получая два новых вектора для световых лучей  $\mathbf{v}_a$  и  $\mathbf{v}_b$ :

$$\mathbf{v}_a = a_1(a_x\hat{x} + a_y\hat{y}) \quad (20)$$

$$\mathbf{v}_b = b_1(b_x\hat{x} + b_y\hat{y}) \quad (21)$$

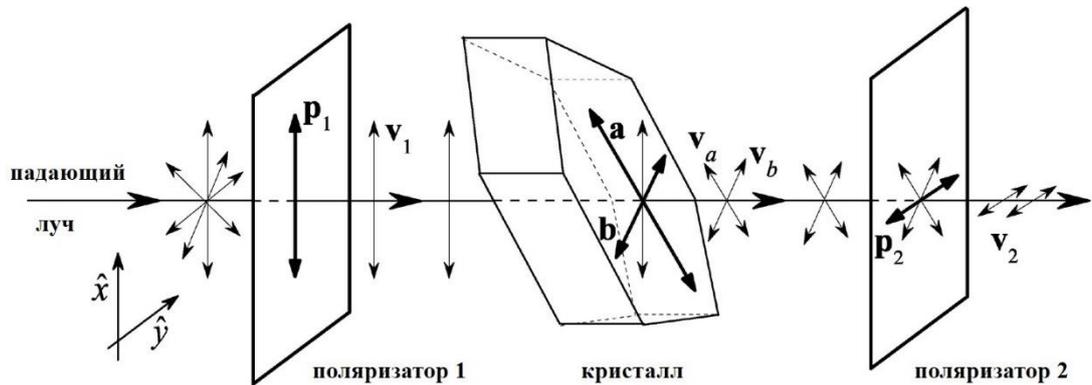
После того, как свет прошел через кристалл, он попадает во второй поляризатор, который отфильтровывает весь свет, кроме того, что находится вдоль оси  $y$ :

$$\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{v}_a = a_1a_y\hat{y} \quad (22)$$

$$\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{v}_b = b_1b_y\hat{y} \quad (23)$$

так что конечный наблюдаемый световой луч  $\mathbf{v}_2$  равен:

$$\mathbf{v}_2 = (a_1a_y + b_1b_y)\hat{y} \quad (24)$$



**Рисунок 2.2.** Схема анизотропного кристалла, разделяющего световой пучок между скрещенными поляризаторами.

Если, например, первый поляризатор параллелен направлению  $\mathbf{a}$  кристалла, тогда весь свет, проходящий через кристалл, будет состоять из  $\mathbf{a}$ , так что после прохождения через второй поляризатор свет не будет виден:

$$\mathbf{v}_2 = \mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{v}_a = \hat{y} \cdot a_1a_x\hat{x} = 0 \quad (25)$$

Аналогичным образом, можно рассуждать для направления  $\mathbf{b}$ , параллельного любой из осей поляризации. Следовательно, просто вращая кристалл между скрещенными поляризаторами, можно быстро

идентифицировать положения погасания и, таким образом, ось кристалла. Однако, когда кристалл изотропен, оси кристалла различить становится невозможно, и, следовательно, кристалл при вращении между скрещенными поляризаторами наблюдается как черный, если кристалл не оптически активен, или с равномерным освещением, если оптически активен.

## **2.7. Термический анализ**

Исследования тепловых свойств проводились методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА).

Измерения выполнены на дифференциально-сканирующем калориметре STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) в токе сухого аргона или же азота (70 мл/мин) с использованием Pt/Rh тиглей. Диапазон температур и скорость нагрева варьировались в различных экспериментах. Исследовались моно- и поликристаллические образцы массой 2 – 15 мг. Погрешность определения веса образцов внутренними весами составляла  $\Delta = \pm 0.1$  мкг.

Исследуемые монокристаллические образцы получали путём раскалывания выращенного кристалла по плоскости спайности таким образом, чтобы получить плоскопараллельную пластину. В случае, если плоскости спайности в кристалле отсутствовали, то образец распиливали, после чего его поверхность шлифовали и полировали. Поликристаллические образцы получали путём размалывания монокристаллов в ступке без добавления жидкости.

## **2.8. Исследование проводимости монокристаллических образцов методом импедансной спектроскопии**

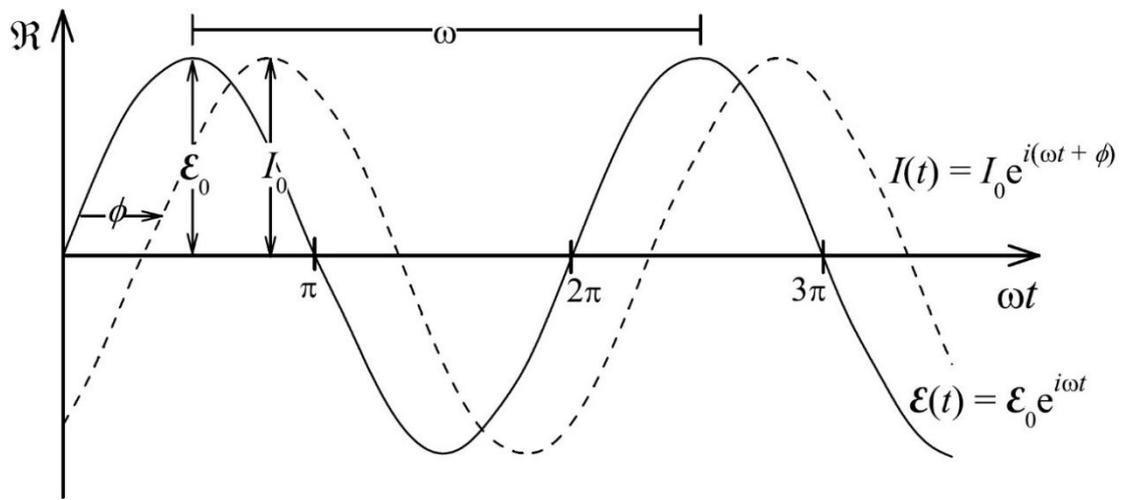
Данный метод реализуется путем помещения ионопроводящего материала в переменное электрическое поле  $\mathcal{E}$  с угловой частотой  $\omega$  и

амплитуда  $\mathcal{E}_0$ , которую можно описать комплексной зависящей от времени ( $t$ ) волновой функцией:

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (26)$$

Токовая характеристика  $I(t)$ , создаваемая этим электрическим полем в исследуемом образце, как показано на рисунке 2.3, может быть описана аналогичной зависящей от времени волновой функцией с некоторой величиной  $I_0$  плюс некоторый сдвиг фазы  $\phi$ :

$$I(t) = I_0 \cdot e^{i(\omega t + \phi)} \quad (27)$$



**Рисунок 2.3.** Изображение действительной ( $R$ ) составляющей приложенного переменного электрического поля  $\mathcal{E}(t)$  с амплитудой  $\mathcal{E}_0$  и угловой частотой  $\omega$  (сплошная линия), а также реальной составляющей индуцированного токового отклика  $I(t)$  материала с амплитудой  $I_0$  и угловой частота  $\omega$ , сдвинутые по фазе на некоторую величину  $\phi$  (пунктирная линия).

Из закона Ома:

$$\mathcal{E}(t) = I(t) \cdot Z \quad (28)$$

где  $Z$  - комплексный импеданс, характеризуемый действительной составляющей  $Z'$  и мнимой составляющей  $Z''$ ,

$$Z = Z' + iZ'' \quad (28)$$

Обратную величину импеданса или адмиттанса  $Y$  удобно определять как

$$Y = \frac{1}{Z} = Y' + iY'' \quad (29)$$

И далее через закон Ома получим:

$$Y(\varphi) = \frac{I(t)}{\varepsilon(t)} = \frac{I_0 e^{i(\omega t + \varphi)}}{\varepsilon_0 e^{i\omega t}} = \frac{I_0}{\varepsilon_0} (\cos\varphi + i \sin\varphi) \quad (30)$$

В случае, если фазовый сдвиг не происходит ( $\varphi = 0$ ), уравнение 30 принимает вид:

$$Y(0) = \frac{I_0}{\varepsilon_0} = \frac{1}{R} \quad (31)$$

где  $R$  - действительное сопротивление образца. По мере увеличения частоты  $\omega$  токовая характеристика материала из-за подвижных носителей заряда начинает отставать от приложенного электрического поля на некоторый фазовый сдвиг  $\varphi$ . Это, в свою очередь, приводит к емкостному отклику образца. Данный емкостной отклик максимален на некоторой характеристической частоте  $\omega_0$ , когда отклик тока точно на  $90^\circ$  не совпадает по фазе с приложенным электрическим полем, или когда  $\varphi = \pi/2$ . Емкость  $C$ , определяемая как приложенное электрическое поле и заряд  $q$ ,

$$C = \frac{q(t)}{\varepsilon(t)} \quad (32)$$

может использоваться для оценки мнимой составляющей проводимости путем замены  $q(t)$ :

$$I(t) = \frac{d}{dt} q(t) = C \frac{d}{dt} \varepsilon(t) \quad (33)$$

Из чего:

$$I(t) = i\omega C \varepsilon(t) \quad (34)$$

Из закона Ома мнимая составляющая проводимости для  $\varphi = \pi/2$  равна:

$$Y\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{I(t)}{\varepsilon(t)} = i\omega C \quad (35)$$

С действительной и мнимой составляющими (при  $\varphi = 0$  и  $\frac{\pi}{2}$  соответственно):

$$Y = Y' + iY'' = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (36)$$

Аналогично, после некоторой перестановки:

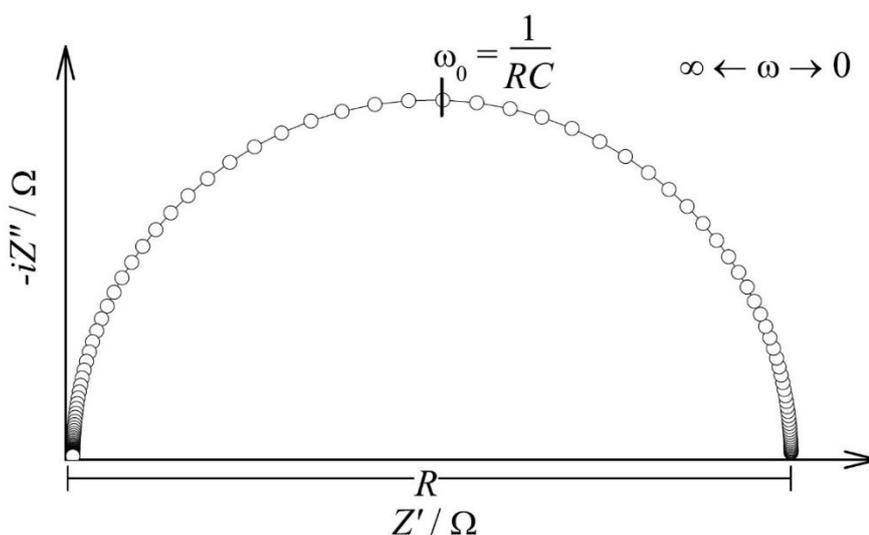
$$Z = \frac{1/R}{(1/R)^2 + (\omega C)^2} - i \frac{\omega C}{(1/R)^2 + (\omega C)^2} \quad (37)$$

Следует отметить, что аналогичный анализ можно было бы провести с использованием импеданса, а не проводимости; однако результатом является выражение, в котором реальная составляющая импеданса увеличивается с частотой, что не является феноменологическим.

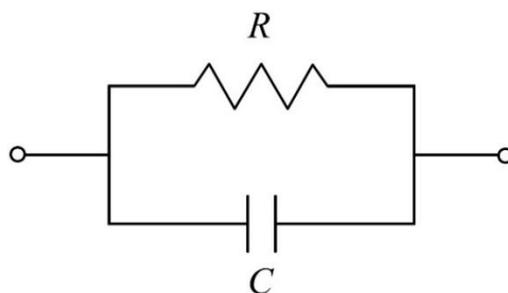
На рисунке 2.4 представлен комплексный импеданс как функция частоты  $\omega$ . Здесь вершина определяется характеристической частотой  $\omega_0$  с точки зрения резистивной и емкостной характеристики образца:

$$\omega_0 = \frac{1}{RC} \quad (38)$$

а диаметр полукруга определяется реальным сопротивлением материала  $R$ . Эти результаты естественным образом приводят к феноменологической эквивалентной модели RC-цепи, изображенной на рисунке 2.5, которая обычно используется при анализе.



**Рисунок 2.4.** График ( $Z'$  от  $-iZ''$ ) импеданса образца как функции частоты  $\omega$ . Диаметр полукруга дает реальное сопротивление материала  $R$ , тогда как вершина находится на характеристической частоте  $\omega_0$ , равной  $1/RC$ .



**Рисунок 2.5.** Цепь, в которой сопротивление (R), включено параллельно конденсатору (C), используемая при моделировании.

Реальные характеристики импеданса образца редко демонстрируют идеальное поведение, описываемое эквивалентной RC-цепью. Наиболее заметным отклонением, наблюдаемым в реальных спектрах импеданса, является смещение полукруга (рисунке 2.6) Феноменологически такое поведение объясняется введением нового элемента схемы Q или элемента постоянной фазы (CPE) вместо конденсатора. Q определяется как:

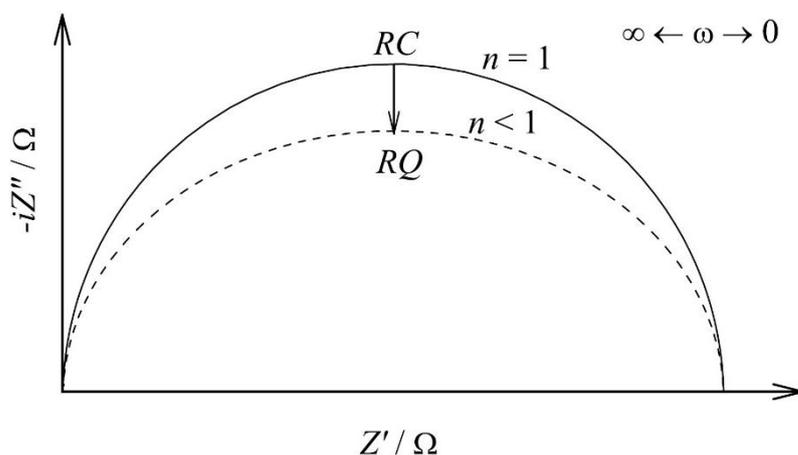
$$Q = (i\omega)^n Y_0 \quad (39)$$

Адмиттанс цепи:

$$Y = \frac{1}{R} + Q = \frac{1}{R} + (i\omega)^n Y_0 \quad (40)$$

получая:

$$\lim_{n \rightarrow 1} \left( \frac{1}{R} + (i\omega)^n Y_0 \right) = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (41)$$



**Рисунок 2.6.** Эквивалентные схем RC и RQ, где R - резистор, C - конденсатор, а Q ( $= (i\omega)^n Y_0$ ) элемент постоянной фазы, изображающий смещение вершины полуокружности.

В настоящей работе исследования проводили на моно- и поликристаллических образцах, размеры которых определялись конструкцией держателя образца. Монокристаллические образцы, представляющие собой плоскопараллельные пластинки, получали аналогичным методом, что и при измерениях тепловых свойств. Поликристаллические же образцы готовили прессованием в плоские таблетки различных диаметров из перетёртых в ступке монокристаллов. На торцевые поверхности образцов в качестве электродов наносили серебряную пасту (Degussa).

Диэлектрические измерения свойств образцов проводились на установке Novoterm – 1200 (Novocontrol, Германия) в диапазоне частот  $10^{-1}$  -  $10^7$  Гц, температурном интервале 273 – 525 К и при стабилизации температуры образца с точностью  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ . Для измерений использовались монокристаллические образцы, представляющие собой плоскопараллельные пластины (размер определяется конструкцией держателя образца), на торцы которых в качестве электродов наносили серебряную пасту (на которые наносились электроды из химически инертных металлов – платина или серебро).

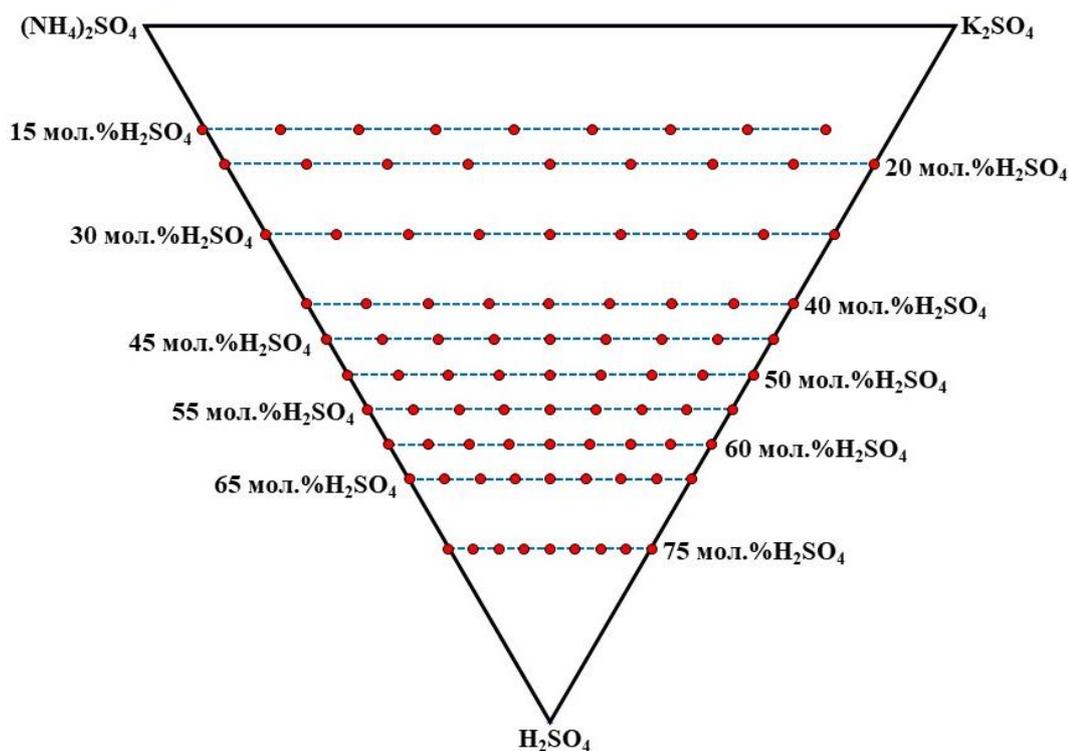
## ГЛАВА 3

### Исследование фазовых равновесий в четырёхкомпонентных водно-солевых системах

Выбор ростовых систем проводился на основании анализа литературных данных о структуре, свойствах и способах получения уже известных соединений семейства  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ .

#### 3.1. Исследование фазовых равновесий в сложной четырёхкомпонентной водно-солевой системе $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$

Для исследования фазовых равновесий в четырёхкомпонентной водно-солевой системе  $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  была приготовлена серия из 90-ти исходных маточных растворов. Составы данных растворов равномерно распределялись по десяти сечениям тетраэдра, отвечающим 15, 20, 30, 40, 45, 50, 55, 60, 65 и 75 мол. % содержания серной кислоты (таблица А1 - приложение). В каждом сечении одновременно готовили 9 кристаллизаций с переменным соотношением  $K:NH_4$  (рисунок 3.1). При этом крайние точки сечений (кроме сечения 15 мол. %  $H_2SO_4$ ) принадлежат образующим тройным системам  $K_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  (набор точек № 1) и  $(NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  (набор точек № 9). Такой подход позволял как изучить фазовые равновесия и установить значения растворимости в системе  $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ , так и дополнительно уточнить данные по фазовым равновесиям в образующих трехкомпонентных системах  $K_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  и  $(NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ , что облегчает построение фазовой диаграммы.

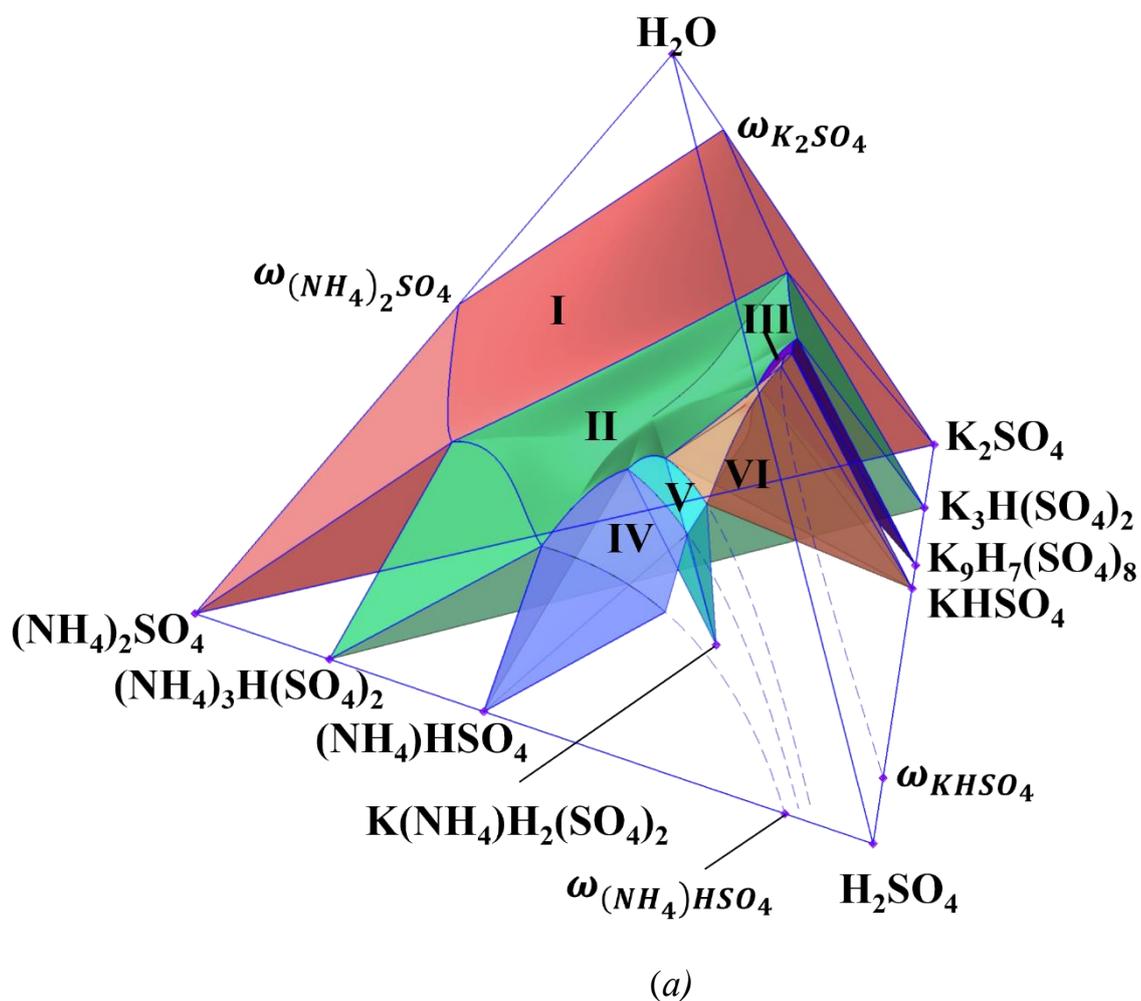


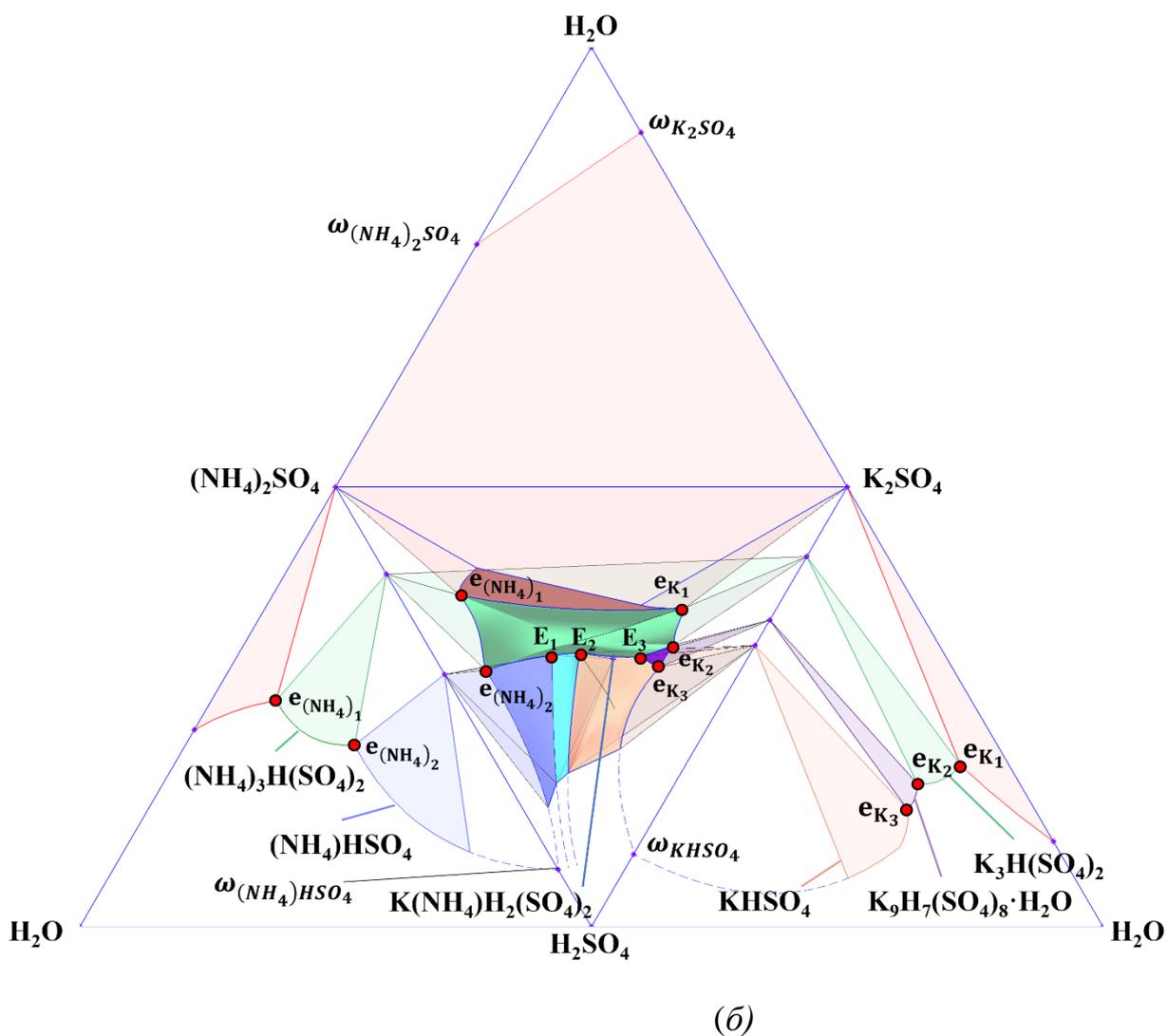
**Рисунок 3.1.** Навески исходных компонентов без учёта воды (представлены в мольных процентах), спроецированные на основание тетраэдра, являющееся тройной системой  $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4$ .

Температура определения растворимости составляла  $40^\circ C$ , что обусловлено сочетанием малого времени установления динамического равновесия в растворе (менее суток) и значительным температурным запасом для получения кристаллических образцов надлежащего размера методом управляемого снижения температуры раствора. Использование более высокой температуры осложнено конструктивными особенностями экспериментальной кристаллизационной установки, а использование более низкой температуры значительно увеличивает время эксперимента и осложняет получение приемлемых по размеру и качеству кристаллических образцов. Для всех кристаллизаций снижение температуры проводили вплоть до комнатной.

Фазовый состав отобранных твёрдых остатков, определённый по результатам РФА, и значения растворимостей приведено в таблице А2 (приложение).

Опираясь на полученные данные по фазообразованию, была построена диаграмма фазовых равновесий для исследуемой четырёхкомпонентной системы  $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  [А3]. Из-за высоких значений растворимости существующих в данной системе соединений, затруднена визуализация фазовой диаграммы, выраженной в мольных процентах, поэтому для удобства и большей наглядности фазовая диаграмма была исполнена в массовых процентах. На рисунке 3.2 (а) показано изометрическое представление тетраэдра четырёхкомпонентной системы, и на рисунке 3.2 (б) – графическое отображение фазовых полей в виде развёртки граневых элементов тетраэдра.





**Рисунок 3.2.** Диаграмм фазовых равновесий системы  $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  (при  $t \sim 40^\circ C$ , представленная в массовых долях): (а) – изометрический вид с указанием промежуточных соединений и поверхностей ликвидуса: **I** –  $(K_x(NH_4)_{1-x})_2SO_4$ , **II** –  $(K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2$ , **III** –  $(K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ , **IV** –  $(NH_4)_xK_{1-x}HSO_4$ , **V** –  $K(NH_4)H_2(SO_4)_2$ , **VI** –  $K_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$ ; (б) – развёртка граневых элементов тетраэдра четырёхкомпонентной системы  $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  с отображением точек невариантного равновесия.

Элементы диаграммы с представлением концентрационных координат и соответствующих фазовых равновесий перечислены в таблице 3.1.

**Таблица 3.1.** Основные элементы системы  $K_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ .

Точка	$K_2SO_4$ , мол. % (% масс.)	$(NH_4)_2SO_4$ , мол. % (% масс.)	$H_2SO_4$ , мол. % (% масс.)	$H_2O$ , мол. % (% масс.)	Равновесие
$\omega_{K_2SO_4}$	-	9.97(44.81)	-	90.03(55.19)	$(NH_4)_2SO_4 \leftrightarrow L$
$\omega_{K_2SO_4}$	1.99(16.4)	-	-	98.1(83.6)	$Rb_2SO_4 \leftrightarrow L$
$\omega_{(NH_4)HSO_4}$	-	10(16)	90(84)	-	$NH_4HSO_4 \leftrightarrow L$
$\omega_{KHSO_4}$	10(16)	-	90(84)	-	$KHSO_4 \leftrightarrow L$
$e_{(NH_4)_1}$	15.52(51.48)	-	5.14(12.65)	79.34(34.87)	$(NH_4)_2SO_4+$ $(NH_4)_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$
$e_{(NH_4)_2}$	15.09(41.32)	-	16.24(33.04)	68.67(25.64)	$(NH_4)_3H(SO_4)_2+$ $(NH_4) HSO_4 \leftrightarrow L$
$e_{K_1}$	6.41(36.77)	-	2.94(9.49)	90.66(53.74)	$K_2SO_4+K_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow$ $L$
$e_{K_2}$	6.15(32.46)	-	6.722(20.0)	87.133(47.5 4)	$K_3H(SO_4)_2+$ $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O \leftrightarrow L$
$e_{K_3}$	4.92(26.60)	-	8.16(24.84)	86.93(48.56)	$K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O+$ $KHSO_4 \leftrightarrow L$
$E_1$	8.64(27.41)	2.88(12.07)	11.51(27.18)	76.97(33.33)	$(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ $+ (NH_4)_xK_{1-x}HSO_4+$ $K(NH_4)H_2(SO_4)_2 \leftrightarrow L$
$E_2$	7.08(22.35)	4.25(17.72)	11.32(26.60)	77.36(33.33)	$(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2+$ $K_x(NH_4)_{1-x}HSO_4+$ $K(NH_4)H_2(SO_4)_2 \leftrightarrow L$
$E_3$	1.78(6.64)	5.34(26.34)	8.70(24.16)	84.17(42.86)	$(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2+$ $K_x(NH_4)_{1-x}HSO_4+$ $(K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O \leftrightarrow L$
$\omega_{K_2SO_4}-e_{K_1}$	$K_2SO_4 \leftrightarrow L$				
$e_{K_1}-e_{K_2}$	$K_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$				
$e_{K_2}-e_{K_3}$	$K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O \leftrightarrow L$				
$e_{K_3}-\omega_{KHSO_4}$	$KHSO_4 \leftrightarrow L$				
$\omega_{(NH_4)_2SO_4}-e_{(NH_4)_1}$	$(NH_4)_2SO_4 \leftrightarrow L$				
$e_{(NH_4)_1}-e_{(NH_4)_2}$	$(NH_4)_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$				
$e_{(NH_4)_3}-\omega_{(NH_4)HSO_4}$	$(NH_4)HSO_4 \leftrightarrow L$				
$\omega_{K_2SO_4}-\omega_{(NH_4)_2SO_4}$	$(K_x(NH_4)_{1-x})_2SO_4 \leftrightarrow L$				
$e_{(NH_4)_1}-e_{K_1}$	$(K_x(NH_4)_{1-x})_2SO_4 + (K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$				
$e_{(NH_4)_2}-E_1$	$(K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2 + (NH_4)_xK_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$				
$E_1-E_2$	$(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2 + K(NH_4)H_2(SO_4)_2 \leftrightarrow L$				

<b>E<sub>2</sub> - E<sub>3</sub></b>	$(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2 + K_x(NH_4)_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$
<b>E<sub>3</sub> - e<sub>K<sub>2</sub></sub></b>	$(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2 + (K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O \leftrightarrow L$
<b>E<sub>3</sub> - e<sub>K<sub>3</sub></sub></b>	$K_x(NH_4)_{1-x}HSO_4 + (K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O \leftrightarrow L$
<b>E<sub>1</sub>-н.у.</b>	$(NH_4)_xK_{1-x}HSO_4 + K(NH_4)H_2(SO_4)_2 \leftrightarrow L$
<b>E<sub>2</sub>-н.у.</b>	$Rb_xK_{1-x}HSO_4 + K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4 \leftrightarrow L$
	$K(NH_4)H_2(SO_4)_2 + K_x(NH_4)_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$
Область (поверхность) кристаллизации	Фаза
$\omega_{K_2SO_4} - e_{K_1} - e_{(NH_4)_1} - \omega_{(NH_4)_2SO_4}$	$(K_x(NH_4)_{1-x})_2SO_4$
$e_{(NH_4)_1} - e_{(NH_4)_2} - E_1 - E_2 - E_3 - e_{K_2} - e_{K_1}$	$(K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2$
<b>E<sub>3</sub> - e<sub>K<sub>2</sub></sub> - e<sub>K<sub>3</sub></sub></b>	$(K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$
$\omega_{(NH_4)HSO_4} - e_{(NH_4)_2} - E_1 - н.у. **$	$(NH_4)_xK_{1-x}HSO_4$
$\omega_{KHSO_4} - e_{K_3} - E_3 - E_2 - н.у. **$	$K_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$
$н.у. ** - E_1 - E_2 - н.у. **$	$K(NH_4)H_2(SO_4)$

н.у. \*\* - координаты точек не определялись

Для более корректного и понятного описания результатов исследования рассматриваемой системы необходимо рассмотреть все элементы в отдельности.

Трёхкомпонентная система  $(NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  содержит две точки невариантного (трёхфазного) равновесия:

–  $e_{(NH_4)_1}$  – точка равновесия между фазами  $(NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$ ;

–  $e_{(NH_4)_2}$  – точка равновесия между фазами  $(NH_4)_3H(SO_4)_2 + NH_4HSO_4 \leftrightarrow L$ .

Трёхкомпонентная система  $K_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  содержит три точки невариантного (трёхфазного) равновесия:

–  $e_{K_1}$  – точка равновесия между фазами  $K_2SO_4 + K_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$ ;

–  $e_{K_2}$  – точка равновесия между фазами  $K_3H(SO_4)_2 + K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O \leftrightarrow L$ ;

–  $e_{K_3}$  – точка равновесия между фазами  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + KHSO_4 \leftrightarrow L$ .

Непосредственно четырёхкомпонентной системе  $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  принадлежит три точки невариантного (четырёхфазного) равновесия:

–  $E_1$  – точка равновесия между фазами  $(K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2 + (NH_4)_xK_{1-x}HSO_4 + K(NH_4)H_2(SO_4)_2 \leftrightarrow L$ ;

–  $E_2$  – точка равновесия между фазами  $(K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2 + K(NH_4)H_2(SO_4)_2 + K_x(NH_4)_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$ ;

–  $E_3$  – точка равновесия между фазами  $(K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2 + K_x(NH_4)_{1-x}HSO_4 + (K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O \leftrightarrow L$ .

Далее, в привязке к описанным эвтектическим точкам, можно выделить следующие линии невариантного равновесия:

– линия  $e_{(NH_4)_1} - e_{K_1}$ , описывающая равновесие  $(K_x(NH_4)_{1-x})_2SO_4 + (K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$ ;

– линия  $e_{(NH_4)_2} - E_1$ , описывающая равновесие  $(K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2 + (NH_4)_xK_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$ ;

– линия  $E_1 - E_2$ , описывающая равновесие  $(K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2 + (NH_4)KH_2(SO_4)_2 \leftrightarrow L$ ;

– линия  $E_2 - E_3$ , описывающая равновесие  $(K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2 + K_x(NH_4)_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$ ;

– линия  $E_3 - e_{K_2}$ , описывающая равновесие  $(K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2 + (K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O \leftrightarrow L$ ;

– линия  $E_3 - e_{K_3}$ , описывающая равновесие  $(K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2 + (K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + K_x(NH_4)_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$

Следует отметить, что области кристаллизации фаз  $NH_4HSO_4$ ,  $KHSO_4$  и  $KNH_4H_2(SO_4)_2$  не ограничиваются исследованным интервалом при содержании серной кислоты 75 мол. %. При дальнейшем увеличении процентного содержания  $H_2SO_4$  в исходных растворах, навески сухих реагентов ( $K_2SO_4$  и  $(NH_4)_2SO_4$ ) полностью растворяются в кислоте даже без добавления воды. Поэтому линии границ фазовых полей в области высокого

содержания  $\text{H}_2\text{SO}_4$  являются условными и отображают состояние системы, в котором фазы насыщенного раствора и равновесных с ним кристаллов становятся практически неразличимыми из-за высокого содержания серной кислоты (данные точки в таблице обозначены как «н.у.»). Определение точных концентрационных границ подобного состояния представляет собой отдельную комплексную задачу, которая в рамках данной работы не ставилась.

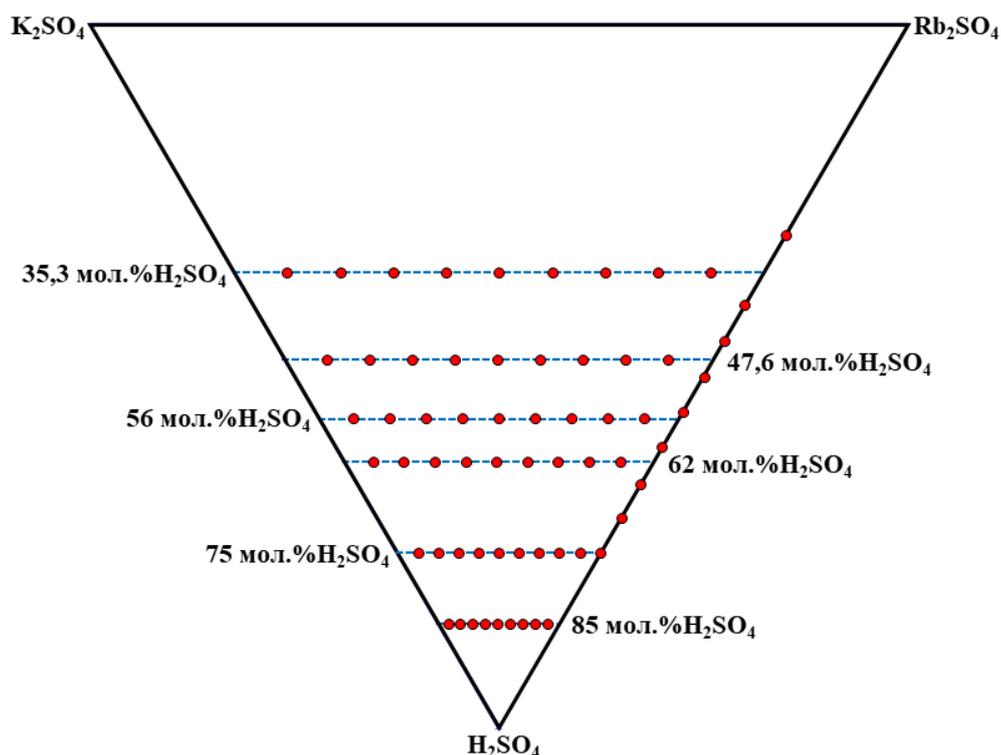
Таким образом, в рассматриваемой системе можно выделить шесть поверхностей ликвидуса: **I** –  $(\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_2\text{SO}_4$ , **II** –  $(\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , **III** –  $(\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , **IV** –  $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{1-x}\text{HSO}_4$ , **V** –  $\text{K}(\text{NH}_4)\text{H}_2(\text{SO}_4)_2$ , **VI** –  $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSO}_4$ .

Были определены условия воспроизводимого получения, значения растворимости при  $40^\circ\text{C}$  и характер растворимости следующих соединений в системе:  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и твердого раствора  $(\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_2\text{SO}_4$ ;  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и твердого раствора  $(\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ;  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и твердого раствора  $(\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , двойного гидросульфата  $\text{K}(\text{NH}_4)\text{H}_2(\text{SO}_4)_2$  и твёрдых растворов на их основе  $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSO}_4$ .

### **3.2. Исследование фазовых равновесий в сложной четырёхкомпонентной водно-солевой системе $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$**

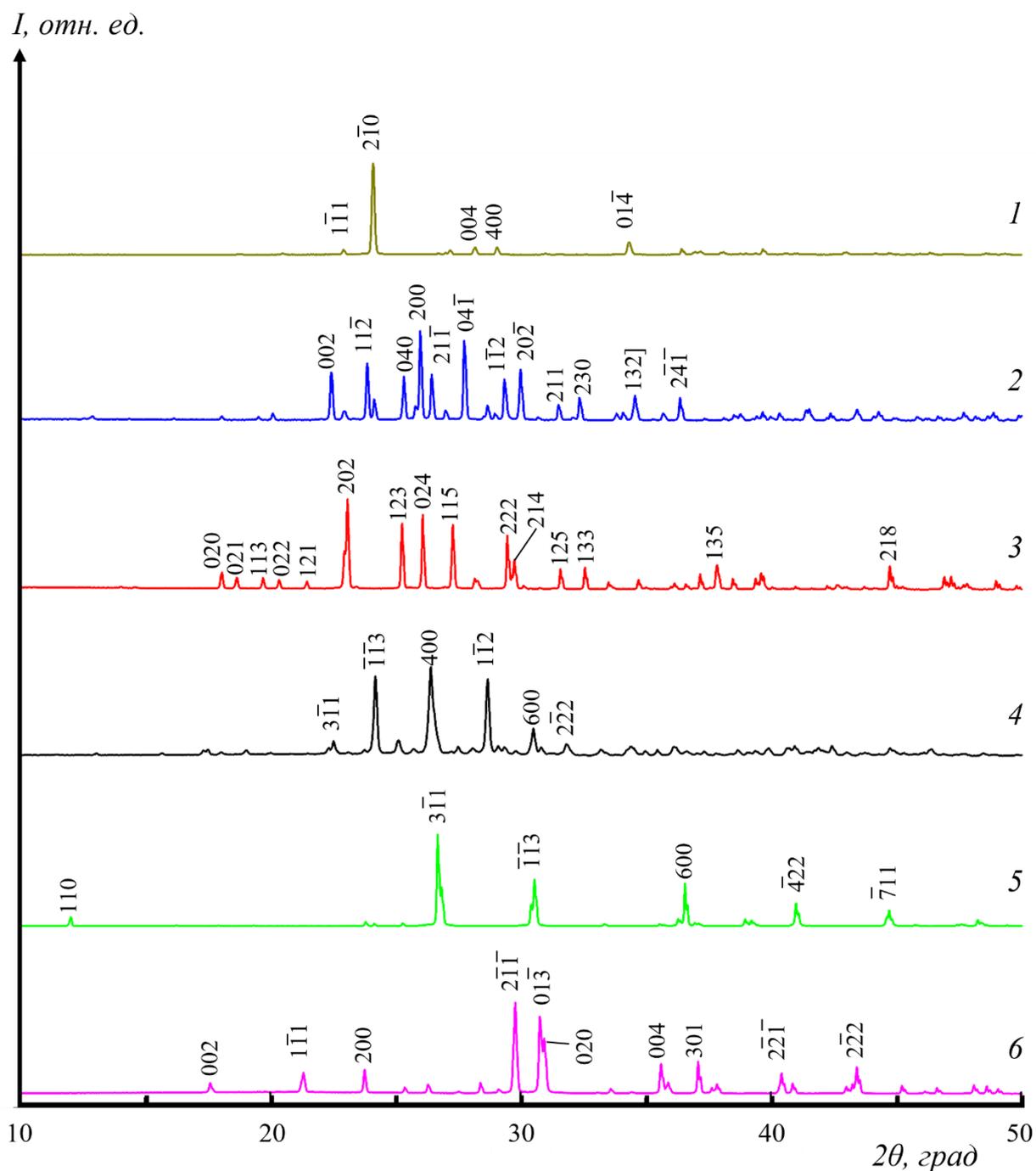
Аналогичным образом, для исследования фазовых равновесий в четырёхкомпонентной водно-солевой системе  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  была приготовлена серия исходных маточных растворов с переменным соотношением катионов калия и рубидия при фиксированном содержании серной кислоты. При этом ранее полученные данные по фазообразованию в четырёхкомпонентной системе  $\text{K}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  [глава 3.1], позволили исключить из числа синтезируемых растворов точки, относящиеся

к образующей трёхкомпонентной системе  $K_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ . Это позволило сократить количество проводимых кристаллизаций до 63-х. В таблице А3 (приложение) представлены составы данных растворов, равномерно распределённые по шести сечениям тетраэдра, отвечающим 35,3, 47,6, 56, 62, 75 и 85 мол. % содержания серной кислоты, и также на грани тетраэдра, отвечающей трёхкомпонентной системе  $Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ . В каждом сечении готовили по девять кристаллизаций с переменным соотношением К:Rb в растворе с шагом в 10 мол. %, а в образующей системе  $Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  – с содержанием 30, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 и 75 мол. %  $H_2SO_4$  (рисунок 3.3). Температура определения растворимости составляла  $40^\circ C$ . Кристаллизация аналогично проводилась методом управляемого снижения растворимости вплоть до комнатной температуры.



**Рисунок 3.3.** Навески исходных компонентов без учёта воды, спроецированные на основание тетраэдра, представленное тройной системой  $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4$ .

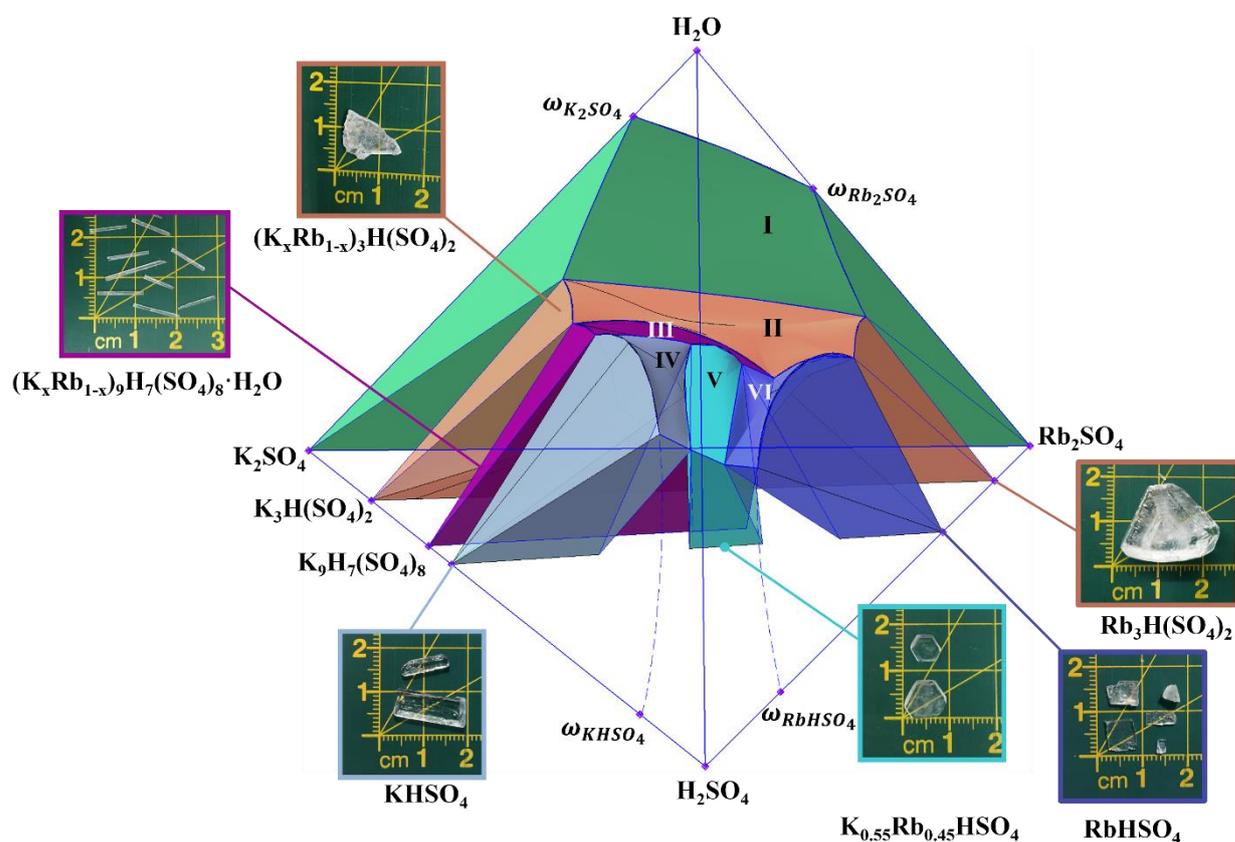
Фазовый состав полученных твёрдых остатков определялся методом РФА.



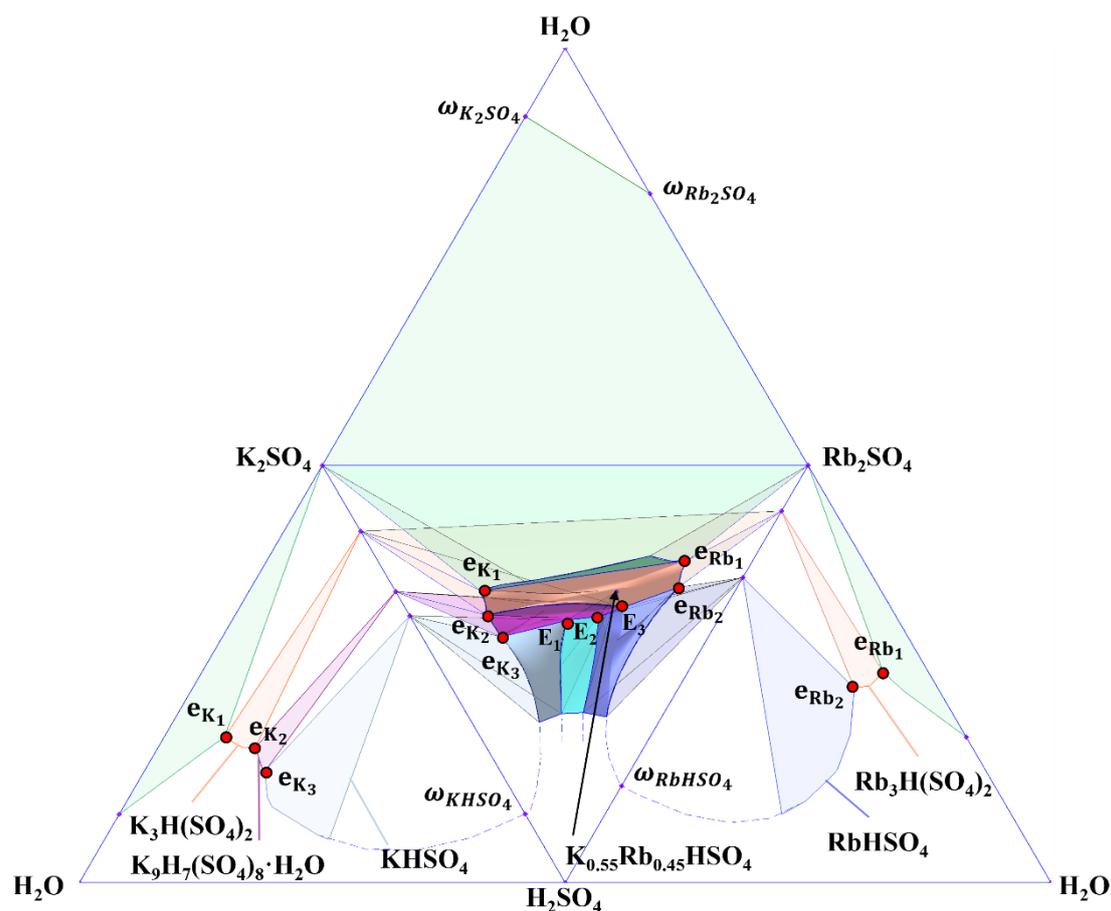
**Рисунок 3.4.** Результаты РФА для соединений, образующихся в системе  $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ : (1)  $RbHSO_4$ , (2)  $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$ , (3)  $KHSO_4$ , (4)  $(K,Rb)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ , (5)  $(K,Rb)_3H(SO_4)_2$ , and (6)  $(K,Rb)_2SO_4$ .

Определены условия воспроизводимого получения, значения растворимости при указанной температуре и характер растворимости следующих соединений системы:  $K_2SO_4$ ,  $Rb_2SO_4$  и твердого раствора  $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$  (где  $x = 0 - 1$ );  $K_3H(SO_4)_2$ ,  $Rb_3H(SO_4)_2$  и твердого раствора  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$  (где  $x = 0$  до 1);  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  и твердого раствора  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  (где  $x = 0.3 - 1$ );  $KHSO_4$ ,  $RbHSO_4$ , двойного гидросульфата  $K_{1.1}Rb_{0.9}H_2(SO_4)_2$  (или  $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$ ) и трёх различных твёрдых растворов на их основе  $K_xRb_{1-x}HSO_4$  (где  $x = 0 - 1$ ).

Опираясь на полученные данные, была построена диаграмма фазовых равновесий для исследуемой четырёхкомпонентной системы  $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  (рисунок 3.5) [A4].



(a)



(б)

**Рисунок 3.5.** Диаграмма фазовых равновесий системы  $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  (при  $t \sim 40^\circ C$ ) в массовых процентах: (а) – изометрический вид (общий вид) с указанием промежуточных соединений и поверхностей ликвидуса: **I** –  $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$ , **II** –  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ , **III** –  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ , **IV** –  $Rb_xK_{1-x}HSO_4$ , **V** –  $K_{0,55}Rb_{0,45}HSO_4$ , **VI** –  $K_xRb_{1-x}HSO_4$ ; (б) – развёртка граневых элементов тетраэдра четырёхкомпонентной системы  $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  с отображением точек невариантного равновесия.

Элементы диаграммы с представлением концентрационных координат и соответствующих фазовых равновесий перечислены в таблице 4.2.

**Таблица 3.2.** Основные элементы системы  $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ .

Точка	$K_2SO_4$ , мол. % (% масс.)	$Rb_2SO_4$ , мол. % (% масс.)	$H_2SO_4$ , мол. % (% масс.)	$H_2O$ , мол. % (% масс.)	Равновесие
$\omega_{(NH_4)_2SO_4}$	1.99(16.4)	-	-	98.1(83.6)	$K_2SO_4 \leftrightarrow L$
$\omega_{Rb_2SO_4}$	-	3.49(34.9)	-	96.51(65.1)	$Rb_2SO_4 \leftrightarrow L$
$\omega_{KHSO_4}$	10(16)	-	90(84)	-	$KHSO_4 \leftrightarrow L$
$\omega_{RbHSO_4}$	-	15(32)	85(68)	-	$RbHSO_4 \leftrightarrow L$
$e_{K_1}$	6.41(36.77)	-	2.94(9.49)	90.66(53.74)	$K_2SO_4+K_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$
$e_{K_2}$	6.15(32.46)	-	6.722(20.0)	87.133(47.54)	$K_3H(SO_4)_2+$ $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O \leftrightarrow L$
$e_{K_3}$	4.92(26.60)	-	8.16(24.84)	86.93(48.56)	$K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O+$ $KHSO_4 \leftrightarrow L$
$e_{Rb_1}$	-	7.52(50.52)	3.77(9.3)	88.72(40.18)	$Rb_2SO_4+Rb_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$
$e_{Rb_2}$	-	7.41(46.68)	7.41(17.15)	85.18(36.17)	$Rb_3H(SO_4)_2+RbHSO_4 \leftrightarrow L$
$E_1$	2.33(10.93)	3.51(25.3)	8.39(22.17)	85.77(41.6)	$K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4+(K_{1-x}Rb_x)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O+$ $K_xRb_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$
$E_2$	3.86(17.75)	2.59(18.25)	9.27(24.0)	84.27(40.0)	$K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4+(K_{1-x}Rb_x)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O+$ $Rb_xK_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$
$E_3$	2.25(9.25)	5.28(33.30)	9.58(22.20)	82.89(35.24)	$(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2+$ $(K_{1-x}Rb_x)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O+$ $Rb_xK_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$
Линия (со)кристаллизации (ветвь)	Наблюдаемое равновесие				
$\omega_{K_2SO_4}-e_{K_1}$	$K_2SO_4 \leftrightarrow L$				

$e_{K_1}-e_{K_2}$	$K_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$
$e_{K_2}-e_{K_3}$	$K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O \leftrightarrow L$
$e_{K_3}-\omega_{KHSO_4}$	$KHSO_4 \leftrightarrow L$
$\omega_{Rb_2SO_4}-e_{Rb_1}$	$Rb_2SO_4 \leftrightarrow L$
$e_{Rb_1}-e_{Rb_2}$	$Rb_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$
$e_{Rb_2}-\omega_{RbHSO_4}$	$RbHSO_4 \leftrightarrow L$
$\omega_{K_2SO_4}-\omega_{Rb_2SO_4}$	$(K_xRb_{1-x})_2SO_4 \leftrightarrow L$
$e_{K_1}-e_{Rb_1}$	$(K_xRb_{1-x})_2SO_4 + (K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$
$e_{K_2}-E_3$	$(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2 + (K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O \leftrightarrow L$
$E_3-e_{Rb_2}$	$(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2 + Rb_xK_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$
$e_{K_3}-E_1$	$(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + K_xRb_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$
$E_1-E_2$	$(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4 \leftrightarrow L$
$E_2-E_3$	$(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + Rb_xK_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$
$E_1-n.y.$	$K_xRb_{1-x}HSO_4 + K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4 \leftrightarrow L$
$E_2-n.y.$	$Rb_xK_{1-x}HSO_4 + K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4 \leftrightarrow L$
Область (поверхность) кристаллизации	Фаза
$\omega_{K_2SO_4}-\omega_{Rb_2SO_4}-e_{Rb_1}-e_{K_1}$	$(K_xRb_{1-x})_2SO_4$
$e_{K_1}-e_{K_2}-E_3-e_{Rb_2}-e_{Rb_1}$	$(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$
$e_{K_2}-e_{K_3}-E_1-E_2-E_3$	$(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$
$e_{K_3}-\omega_{KHSO_4}-n.y.**-E_1$	$K_xRb_{1-x}HSO_4$
$n.y.**-E_2-E_3-e_{Rb_2}-\omega_{RbHSO_4}$	$Rb_xK_{1-x}HSO_4$
$n.y.**-E_1-E_2-n.y.**$	$K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$

$n.y.**$ -координаты точек не определялись

Точки  $e_{K_1}$ ,  $e_{K_2}$ ,  $e_{K_3}$ , принадлежащие трёхкомпонентной системе  $K_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ , были описаны выше [глава 3.1].

Трёхкомпонентная система  $Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  содержит две точки неинвариантного (трёхфазного) равновесия:

- $e_{Rb_1}$  – точка равновесия между фазами  $Rb_2SO_4 + Rb_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$ ;
- $e_{Rb_2}$  – точка равновесия между фазами  $Rb_3H(SO_4)_2 + RbHSO_4 \leftrightarrow L$ ;

Четырёхкомпонентная система  $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  включает в себя три точки неинвариантного (четырёхфазного) равновесия:

- $E_1$  – точка равновесия между фазами  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + K_xRb_{1-x}HSO_4 + (K_xRb_{1-x})_2H_2(SO_4)_2 \leftrightarrow L$ ;

–  $E_2$  – точка равновесия между фазами  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + (K_xRb_{1-x})_2H_2(SO_4)_2 + Rb_xK_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$ ;

–  $E_3$  – точка равновесия между фазами  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + (K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2 + Rb_xK_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$ .

Затем, в данной системе следует выделить следующие линии невариантного равновесия:

– линия  $e_{K_1} - e_{Rb_1}$ , описывающая равновесие  $(K_xRb_{1-x})_2SO_4 + (K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$ ;

– линия  $e_{K_2} - E_3$ , описывающая равновесие  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2 + (K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O \leftrightarrow L$ ;

– линия  $e_{K_3} - E_1$ , описывающая равновесие  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + K_xRb_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$ ;

– линия  $E_1 - E_2$ , описывающая равновесие  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + (K_xRb_{1-x})_2H_2(SO_4)_2 \leftrightarrow L$ ;

– линия  $E_2 - E_3$ , описывающая равновесие  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + Rb_xK_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$ ;

– линия  $E_3 - e_{Rb_2}$ , описывающая равновесие  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2 + Rb_xK_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$ .

Как и в случае системы  $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  (глава 3.1) области кристаллизации фаз  $RbHSO_4$ ,  $KHSO_4$  и  $KRbH_2(SO_4)_2$  не ограничиваются исследованным интервалом по содержанию серной кислоты.

Таким образом, в рассматриваемой системе можно выделить шесть поверхностей ликвидуса: **I** –  $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$ , **II** –  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ , **III** –  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ , **IV** –  $K_xRb_{1-x}HSO_4$ , **V** –  $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$ , **VI** –  $Rb_xK_{1-x}HSO_4$ .

Были разграничены области кристаллизации, установлены значения растворимости и определены условия воспроизводимого получения крупных монокристаллов твердых растворов:  $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$ ,  $K_xRb_{1-x}HSO_4$  и впервые полученных  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$  и  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot yH_2O$ .

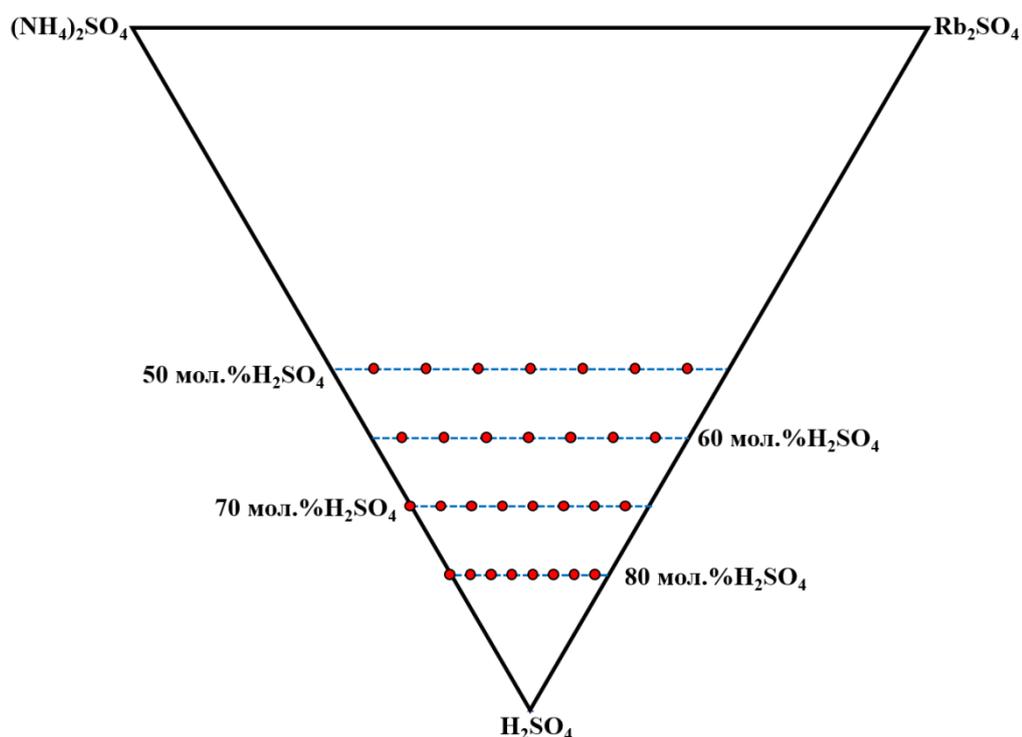
### 3.3. Исследование фазовых равновесий в сложной четырёхкомпонентной водно-солевой системе $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Опираясь на имеющиеся экспериментальные данные о фазовых равновесиях в образующих трехкомпонентных системах, рассмотренных в предыдущих главах [глава 3.1 и 3.2], возможно спрогнозировать расположение фазовых полей в четырёхкомпонентной системе внутри тетраэдра четырёхкомпонентной системы  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .

Мы знаем, что в системах  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется одинаковый набор попарно изоструктурных соединений:  $M_2\text{SO}_4$ ,  $M_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и  $M\text{HSO}_4$  (где  $M = \text{Rb}$  или  $\text{NH}_4$ ). Важным моментом является то, что на сегодняшний день в литературе представлено большое количество работ, объектом исследования которых являются непрерывные ряды твёрдых растворов  $(\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSO}_4$ . Таким образом, рассматриваемая нами четырёхкомпонентная система должна слагаться из областей кристаллизации твёрдых растворов, состав которых непрерывно изменяется от одного крайнего состава к другому. Но несмотря на вышесказанное, работ по исследованию фазообразования в четырёхкомпонентной системе  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  ранее не проводилось.

Опираясь на экспериментальные и литературные данные, было спрогнозировано взаимное расположение фазовых полей и существенно сокращено количество исходных маточных растворов всего до 30-ти. Так как ряды твёрдых растворов  $(\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_2\text{SO}_4$  и  $(\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  уже довольно хорошо изучены, в данной работе проводилось уточнение фазовых полей в области с большим содержанием  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Посему составы синтезируемых ростовых растворов распределялись по 4-м сечениям с содержанием серной кислоты в 50, 60, 70 и 80 мол. % (рисунок 3.6). Также были синтезированы ранее не рассмотренные точки, принадлежащие

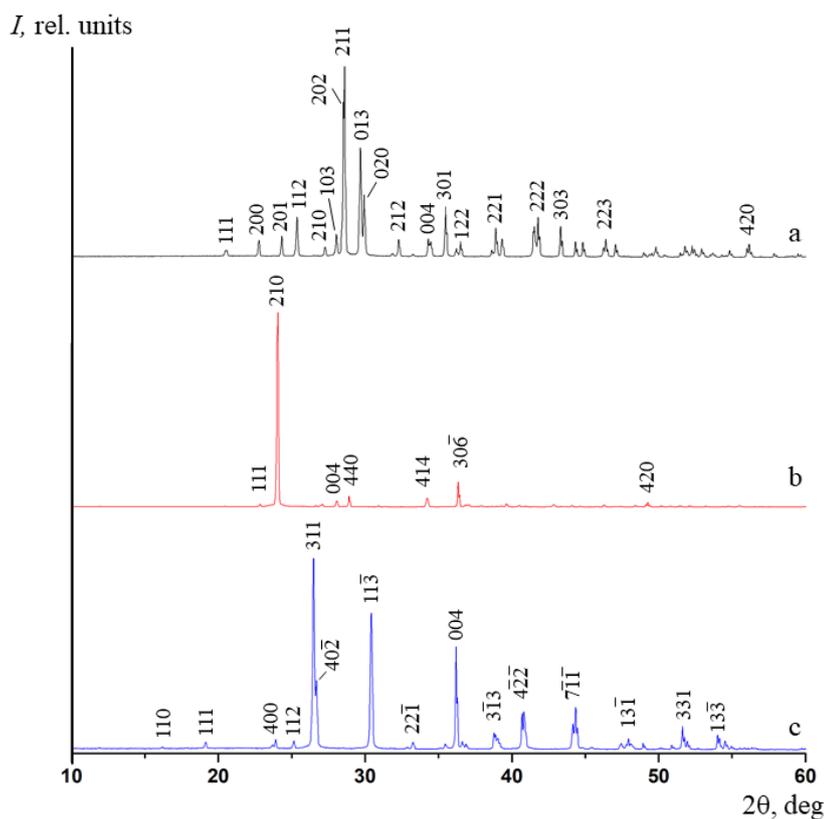
трёхкомпонентной образующей системе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , в сечениях с содержанием 70 и 80 мол. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



**Рисунок 3.6.** Навески исходных компонентов без учёта воды, спроецированные на основание тетраэдра, представленное тройной системой  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ .

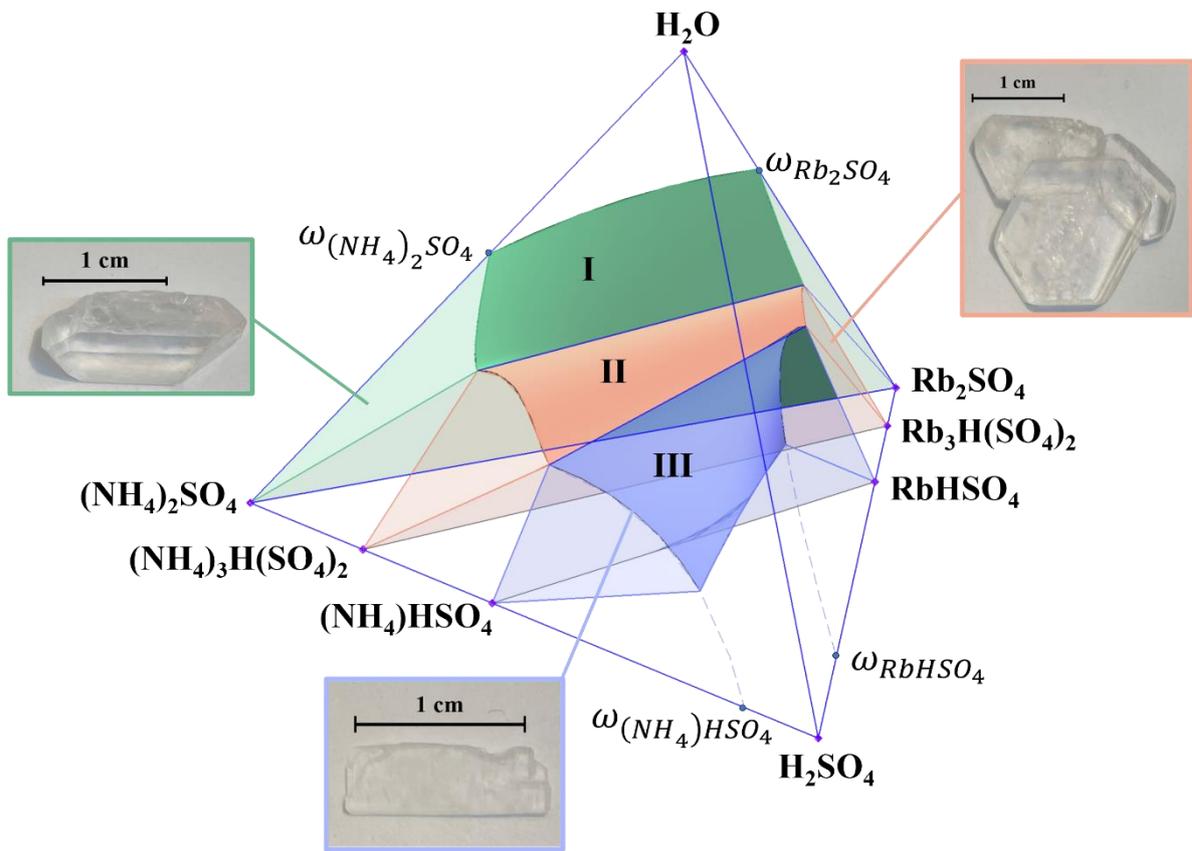
При исследовании системы определены условия воспроизводимого получения, значения растворимости при  $40^\circ\text{C}$  и характер растворимости твёрдых растворов  $(\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSO}_4$ . Стоит отметить, что в данном случае, двойного гидросульфата  $\text{Rb}(\text{NH}_4)\text{H}_2(\text{SO}_4)_2$  обнаружено не было.

Фазовый состав полученных твёрдых остатков определялся методом РФА (рис. 3.7) [A5].

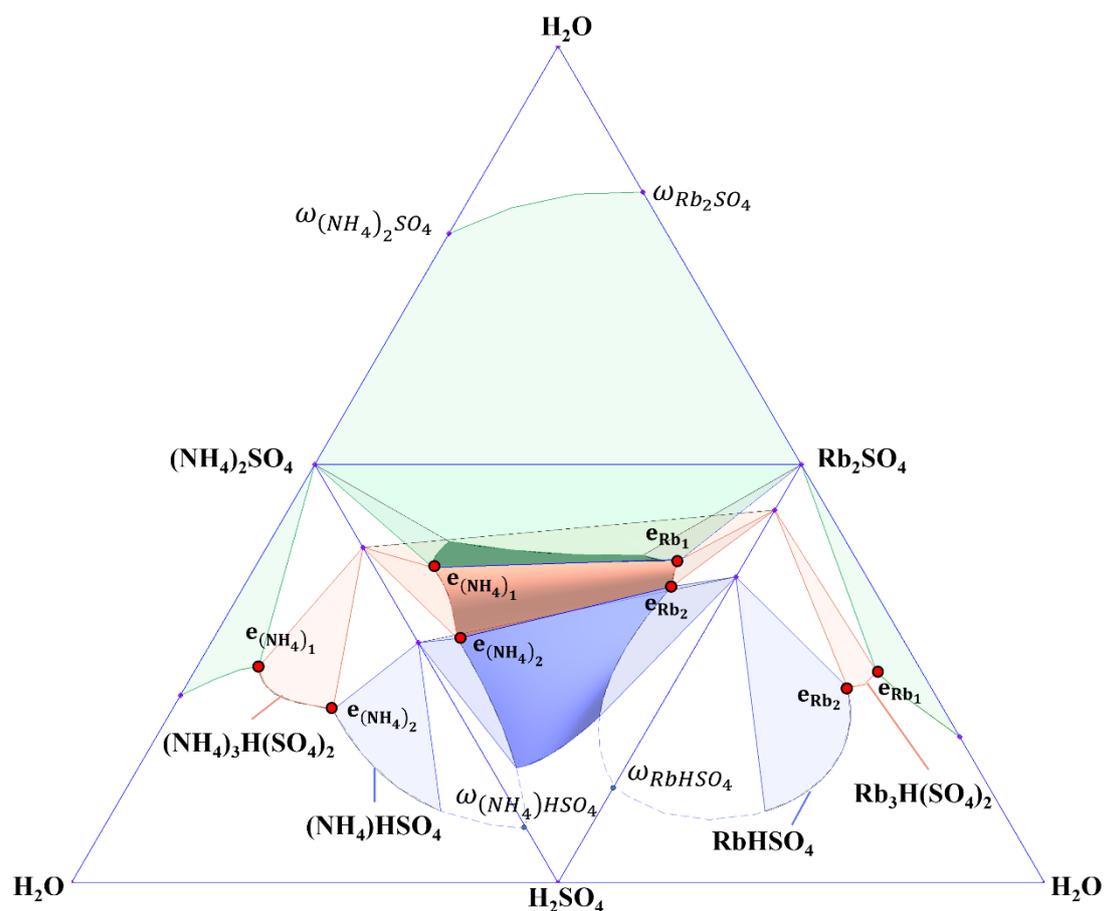


**Рисунок 3.7.** Результаты РФА для соединений, образующихся в системе  $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--}\text{H}_2\text{SO}_4\text{--}\text{H}_2\text{O}$ : а -  $(\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_2\text{SO}_4$ , б -  $(\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , с -  $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSO}_4$ .

Опираясь на полученные данные по фазообразованию, была построена диаграмма фазовых равновесий для четырёхкомпонентной системы  $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--}\text{H}_2\text{SO}_4\text{--}\text{H}_2\text{O}$  (рисунок 3.8).



(a)



(б)

**Рисунок 3.8.** Диаграммы фазовых равновесий системы  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  (при  $t \sim 40^\circ\text{C}$ ) в массовых процентах: (а) – изометрический вид (общий вид) с указанием промежуточных соединений и поверхностей ликвидуса: **I** –  $(\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_2\text{SO}_4$ , **II** –  $(\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , **III** –  $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSO}_4$ ; (б) – развёртка граневых элементов тетраэдра четырёхкомпонентной системы  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  с отображением точек невариантного равновесия.

Элементы диаграммы с представлением концентрационных координат и соответствующих фазовых равновесий перечислены в таблице 3.3.

**Таблица 3.3.** Основные элементы системы  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--Rb}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ .

Точка	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , мол. % (% масс.)	$\text{Rb}_2\text{SO}_4$ , мол. % (% масс.)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , мол. % (% масс.)	$\text{H}_2\text{O}$ , мол. % (% масс.)	Равновесие
$\omega_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$	9.97(44.81)	-	-	90.03(55.19)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{L}$
$\omega_{\text{Rb}_2\text{SO}_4}$	-	3.49(34.9)	-	96.51(65.1)	$\text{Rb}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{L}$
$\omega_{(\text{NH}_4)\text{HSO}_4}$	10(16)	-	90(84)	-	$\text{NH}_4\text{HSO}_4 \leftrightarrow \text{L}$
$\omega_{\text{RbHSO}_4}$	-	15(32)	85(68)	-	$\text{RbHSO}_4 \leftrightarrow \text{L}$
$e_{(\text{NH}_4)_1}$	15.52(51.48)	-	5.14(12.65)	79.34(34.87)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 +$ $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \leftrightarrow \text{L}$
$e_{(\text{NH}_4)_2}$	15.09(41.32)	-	16.24(33.04)	68.67(25.64)	$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 +$ $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4 \leftrightarrow \text{L}$
$e_{\text{Rb}_1}$	-	7.52(50.52)	3.77(9.3)	88.72(40.18)	$\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ $\leftrightarrow \text{L}$
$e_{\text{Rb}_2}$	-	7.41(46.68)	7.41(17.15)	85.18(36.17)	$\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 + \text{RbHSO}_4$ $\leftrightarrow \text{L}$
Линия (ветвь) (со)кристаллизации	Наблюдаемое равновесие				
$\omega_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} - e_{(\text{NH}_4)_1}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{L}$				
$e_{(\text{NH}_4)_1} - e_{(\text{NH}_4)_2}$	$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \leftrightarrow \text{L}$				
$e_{(\text{NH}_4)_3} - \omega_{(\text{NH}_4)\text{HSO}_4}$	$(\text{NH}_4)\text{HSO}_4 \leftrightarrow \text{L}$				
$\omega_{\text{Rb}_2\text{SO}_4} - e_{\text{Rb}_1}$	$\text{Rb}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{L}$				
$e_{\text{Rb}_1} - e_{\text{Rb}_2}$	$\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \leftrightarrow \text{L}$				
$e_{\text{Rb}_2} - \omega_{\text{RbHSO}_4}$	$\text{RbHSO}_4 \leftrightarrow \text{L}$				
$\omega_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} - \omega_{\text{Rb}_2\text{SO}_4}$	$((\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x})_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{L}$				
$e_{(\text{NH}_4)_1} - e_{\text{Rb}_1}$	$((\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x})_2\text{SO}_4 + ((\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \leftrightarrow \text{L}$				
$e_{(\text{NH}_4)_2} - e_{\text{Rb}_2}$	$((\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 + (\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x}\text{HSO}_4 \leftrightarrow \text{L}$				
$\omega_{(\text{NH}_4)\text{HSO}_4} - \omega_{\text{RbHSO}_4}$	$(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x}\text{HSO}_4 \leftrightarrow \text{L}$				
Область (поверхность) кристаллизации	Фаза				
$\omega_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} - e_{(\text{NH}_4)_1} - e_{\text{Rb}_1} - \omega_{\text{Rb}_2\text{SO}_4}$	$((\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x})_2\text{SO}_4$				
$e_{(\text{NH}_4)_1} - e_{(\text{NH}_4)_2} - e_{\text{Rb}_2} - e_{\text{Rb}_1}$	$((\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$				
$e_{(\text{NH}_4)_2} - e_{\text{Rb}_2} - \omega_{(\text{NH}_4)\text{HSO}_4} - \omega_{\text{RbHSO}_4}$	$(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x}\text{HSO}_4$				

Точки эвтектических равновесий образующих трёхкомпонентных систем  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  уже были описаны выше в таблицах 3.2 и 3.4 соответственно [главы 3.1 и 3.2]. Точки невариантного равновесия в объёме тетраэдра системы  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  в реализованных условиях эксперимента не выявлены.

Для описания системы можно выделить следующие линии невариантных равновесий:

– линия  $e_{(\text{NH}_4)_1} - e_{\text{Rb}_1}$ , описывающая равновесие  $(\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_2\text{SO}_4 + (\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \leftrightarrow \text{L}$ ;

– линия  $e_{(\text{NH}_4)_2} - e_{\text{Rb}_2}$ , описывающая равновесие  $(\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 + \text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSO}_4 \leftrightarrow \text{L}$ .

Как и в случае ранее рассмотренных в настоящей работе систем, линии границ фазовых полей в области высокого содержания серной кислоты также являются условными.

Были разграничены области кристаллизации, установлены значения растворимости и определены условия воспроизводимого получения крупных монокристаллов непрерывных рядов твёрдых растворов  $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{(1-x)}\text{HSO}_4$ .

### 3.4. Анализ фазообразования в сложных сульфатных системах

Рассмотренные фазовые равновесия в перечисленных системах позволили определить условия воспроизводимого получения для кристаллов 21 индивидуального соединения и 15 твердых растворов.

Для обобщения и систематизации полученных данных возникла необходимость рассмотрения ещё трех четырёхкомпонентных систем, в том числе и не вошедших в материалы настоящей диссертации:

-  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{Cs}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

-  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Cs}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

-  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{Cs}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  [A7].

Установлено, что фазообразование в системах  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{Cs}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Cs}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  характеризуется единственным рядом твердых растворов  $M\text{HSO}_4$ . В системе  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{Cs}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  образуются твердые растворы  $M_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и  $M_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ .

С точки зрения соотношения размера катиона и размера сульфатного тетраэдра оптимальные значения демонстрируют катионы калия. Это приводит к большему полиморфизму, чем для остальных катионов и для калия реализуются соединения  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Причем по мере усложнения структуры для ее стабилизации включаются и молекулы воды. Для остальных катионов полиморфизм представлен лишь двумя фазами.

Рассмотрим структурный тип  $M_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  (пр.гр.  $C2/c$ ) ( $M = \text{Na}, \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}$ ). Эта структура устойчива для большого диапазона размеров катионов и лишь для катионов цезия структурный тип меняется на  $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , а симметрия возрастает до гексагональной (пр.гр.  $P63/mmc$ ). Эта структура также стабилизируется молекулами воды. Увеличение размера тетраэдра ( $\text{SO}_4 \rightarrow \text{SeO}_4$ ) позволяет компенсировать эффект разницы размеров для катиона цезия и соединение  $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  возвращается в моноклинную сингонию (пр.гр.  $C2/m$ ). Если рассматривать твердые растворы с катионным замещением  $M_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , для натрия, с его маленьким размером твердые растворы не реализуются. Со стороны цезия структура устойчива и цезий замещает рубидий в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  до  $\sim 30$  ат. %, образуя твердые растворы [8]. Данные по твердым растворам  $M_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  сведены в таблицу 3.4 (таблица симметрична относительно операции деления радиусов, в левой части больший размер делится на меньший, а в правой - наоборот, поэтому значения в правой части являются обратными значениями левой). Из таблицы 3.4 видно, что замещение в катионной подрешетке ограничено диапазоном соотношений катионов  $0.88 - 1.13$ . Разница в размерах катионов хорошо проявляется и для структуры  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При замещении атомов калия как на катионы аммония, так и на катионы рубидия реализуются соответствующие твердые растворы. При этом в тройных образующих системах  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  сами соединения  $M_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  отсутствуют. Соответственно, структура

$M_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  для катионов с размерами больше калия нехарактерна, но такие катионы способны участвовать в изовалентном замещении. Цезий и натрий, при большой разнице размеров  $r(Na^+)/r(K^+) = 0.74$ ,  $r(K^+)/r(Cs^+) = 0.83$ , твердые растворы уже не образуют. Соответственно, структура  $M_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  устойчива для меньшего диапазона соотношений размеров катионов - 0.91 – 1.03.

Структура  $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot 0.5H_2O$  еще менее устойчива и образует твердые растворы только с рубидием  $(Rb,Cs)_5H_3(SO_4)_4$ .

**Таблица 3.4.** Соотношения радиусов катионов (по Шеннону [9])  $r_{M1}/r_{M2}$ . Красным цветом выделены соотношения, для которых фазы твердых растворов группы  $M_3H(SO_4)_2$  не обнаружены.

$r_{M1}, \text{Å}$ \ $r_{M2}, \text{Å}$	Na <sup>+</sup> (1.02)	K <sup>+</sup> (1.38)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (1.46)	<u>Rb</u> <sup>+</sup> (1.52)	Cs <sup>+</sup> (1.67)
Na <sup>+</sup> (1.02)		0.74	0.70	0.67	0.61
K <sup>+</sup> (1.38)	1.35		0.95	0.91	0.83
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (1.46)	1.43	1.06		0.96	0.87
<u>Rb</u> <sup>+</sup> (1.52)	1.49	1.10	1.04		0.91
Cs <sup>+</sup> (1.67)	1.64	1.21	1.14	1.10	

Для твердых растворов фаз  $MHSO_4$  картина более сложная, так как симметрия стехиометрических фаз зависит от размера катиона ( $P\bar{1}$  для  $NaHSO_4$ ;  $Pbca$  для  $KHSO_4$ ; для  $NH_4$ , Rb и Cs моноклинные фазы  $P2_1/c$ ). Для изоструктурных фаз образуются непрерывные ряды твёрдых растворов:  $(Cs,Rb)HSO_4$  и  $(Cs,NH_4)HSO_4$ . Для неизоструктурных фаз K –  $NH_4$ , K – Rb и K – Cs различие в симметрии стехиометрических фаз приводит к образованию ограниченных твердых растворов в области стехиометрического соединения и новых промежуточных фаз типа:  $KNH_4H_2(SO_4)_2$  и  $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$  при больших количествах замещающего катиона. В случае же пары калия и цезия такой промежуточной фазы уже не

образуется и ряды твердых растворов ограничены диапазоном соотношений размеров 0.84 – 1.20.

Таким образом, анализ образования твердых растворов на основе соотношения размеров катионов в многокомпонентных системах кислых сульфатов позволил сформулировать критерий реализации твердых растворов с сохранением структурного типа.

### **Заключение к главе 3**

Был отработан метод параллельных кристаллизаций, который позволяет проводить исследование таких сложных объектов как многокомпонентные водно-солевые системы в сжатые сроки.

Впервые проведена масштабная работа по систематическому изучению многокомпонентных водно-солевых систем  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и, дополнительно,  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .

Рассмотренные фазовые равновесия в перечисленных системах позволили определить условия воспроизводимого получения для кристаллов 21 индивидуального соединения и 15 твердых растворов.

Для кислых солей впервые сформулирован критерий реализации твердых растворов с сохранением структурного типа на основе соотношения размеров катионов.

Впервые показано существование непрерывного ряда твердых растворов  $(\text{K}_x\text{Rb}_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и ограниченного ряда твердых растворов  $(\text{K}_x\text{Rb}_{1-x})_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

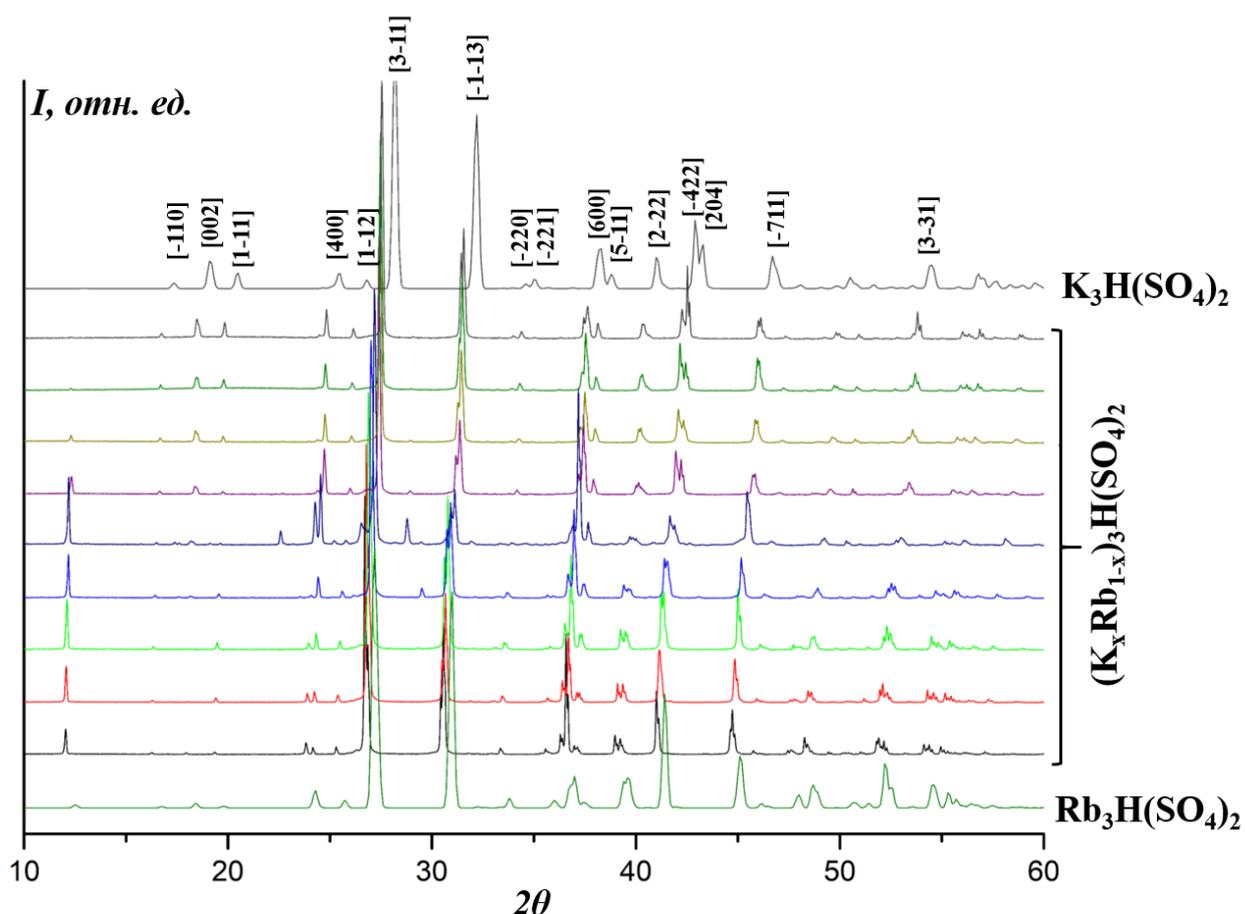
## ГЛАВА 4

### Исследование свойств гидросульфатов калия – рубидия

#### 4.1. Твёрдые растворы $(\text{K,Rb})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

В сечении  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - \text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$  (рисунок 3.4) область кристаллизации  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  (и твёрдых растворов на его основе) смещена в область с большим содержанием серной кислоты относительно  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  [120]. Следовательно, для получения непрерывного ряда твёрдых растворов  $(\text{K,Rb})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  были использованы исходные растворы с переменным содержанием  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Две части данного ряда твёрдых растворов получены в сечениях с содержанием 35.3 и 47.5 мол. % серной кислоты. При этом, в обоих сечениях исходные растворы с соотношением  $\text{K}:\text{Rb}$ , равным 1:1 и 6:4, находятся вблизи линии моновариантного равновесия, что затруднило получение монокристаллов состава  $(\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и  $(\text{K}_{0.6}\text{Rb}_{0.4})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  надлежащего размера и качества.

При синтезе фазовый состав контролировали методом РФА (рисунок 4.1).



**Рисунок 4.1.** Сопоставление рентгенограмм твёрдых остатков при кристаллизации ряда  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$  (где  $x = 0 - 1$ ).

Исследование элементного состава полученных монокристаллов выполнено с использованием энергодисперсионного рентгеновского анализа EDAX и атомно-эмиссионной спектрометрии (ICP). Используя определенный элементный состав методом Ритвельда проведено уточнение соотношения катионов K и Rb с использованием полученных порошковых рентгенограмм.

Из сопоставления рентгенограмм (рис. 4.1) полученные в данной работе твердые растворы  $(K,Rb)_3H(SO_4)_2$ , можно разделить на две группы, а именно: кристаллы на основе структуры  $Rb_3H(SO_4)_2$  и – на основе  $K_3H(SO_4)_2$ . Это является следствием того, что структуры кислых сульфатов калия и рубидия являются изотипными (пр.гр. C2/c), хотя и имеют близкие координаты атомов.

В таблице 4.1 приведены результаты уточнения содержания щелочных металлов для образцов на основе  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  по результатам EDXS. Составы полученных монокристаллов  $(\text{K,Rb})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  соответствуют составам исходных растворов [120].

**Таблица 4.1.** Результаты уточнения фазового состава кристаллов на основе  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ .

	K/Rb = 1/9	K/Rb = 2/8	K/Rb = 3/7	K/Rb = 4/6
Результаты EDXS	$(\text{K}_{0.1}\text{Rb}_{0.9})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	$(\text{K}_{0.18}\text{Rb}_{0.82})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	$(\text{K}_{0.22}\text{Rb}_{0.78})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	$(\text{K}_{0.38}\text{Rb}_{0.62})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

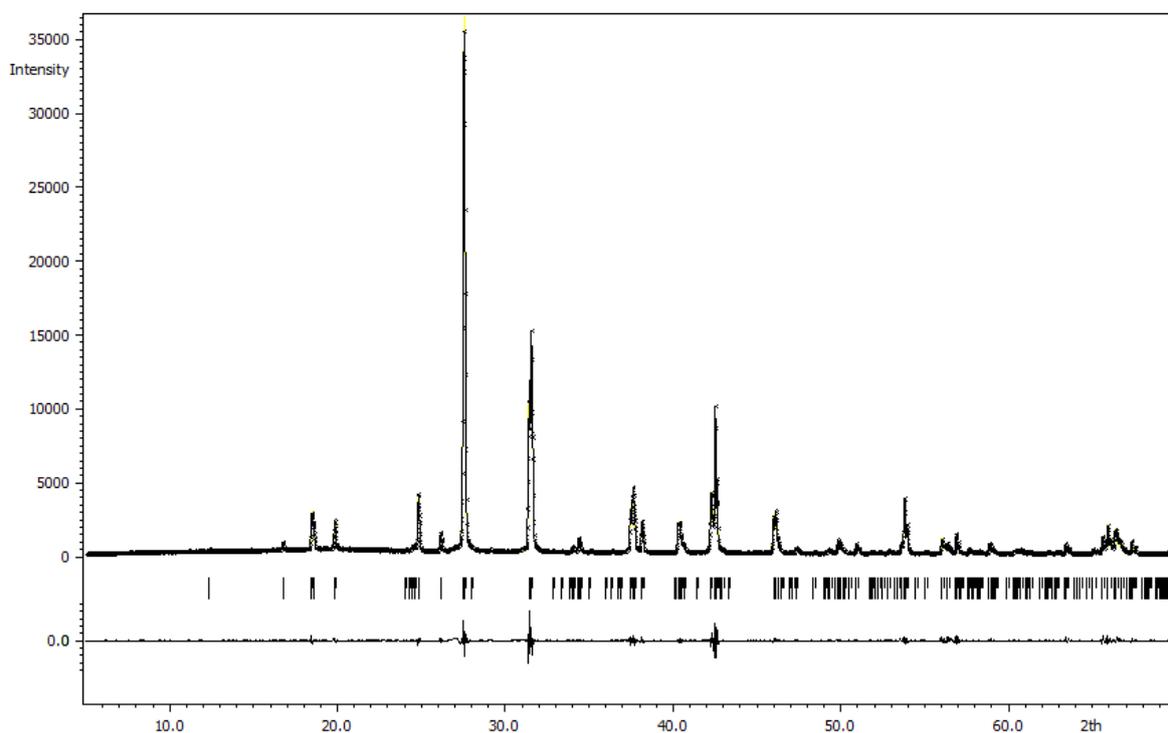
В таблице 4.2 приведено уточнение элементного состава образцов на основе структуры  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . В данном случае, выбранные методы анализа имеют более точную сходимость результатов.

**Таблица 4.2.** Результаты уточнения фазового состава кристаллов на основе структуры  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ .

	K/Rb = 6/4	K/Rb = 7/3	K/Rb = 8/2	K/Rb = 9/1
Результаты по ICP	-	$(\text{K}_{0.69}\text{Rb}_{0.31})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	$(\text{K}_{0.81}\text{Rb}_{0.19})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	$(\text{K}_{0.90}\text{Rb}_{0.10})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

Расчёт соотношения катионов калия и рубидия по данным порошковой рентгеновской дифракции для твёрдых растворов  $(\text{K,Rb})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  проводился с использованием программного комплекса Jana2006 [119]. Для кристаллов с большим содержанием рубидия в качестве основы брали структуру  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  (ICSD #249556): точки 1 – 4 сечения с 35.3 мол. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; и структуру  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  (ICSD #174401) – для кристаллов с большим содержанием калия: точки 6 – 9 сечения с 45.7 мол. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

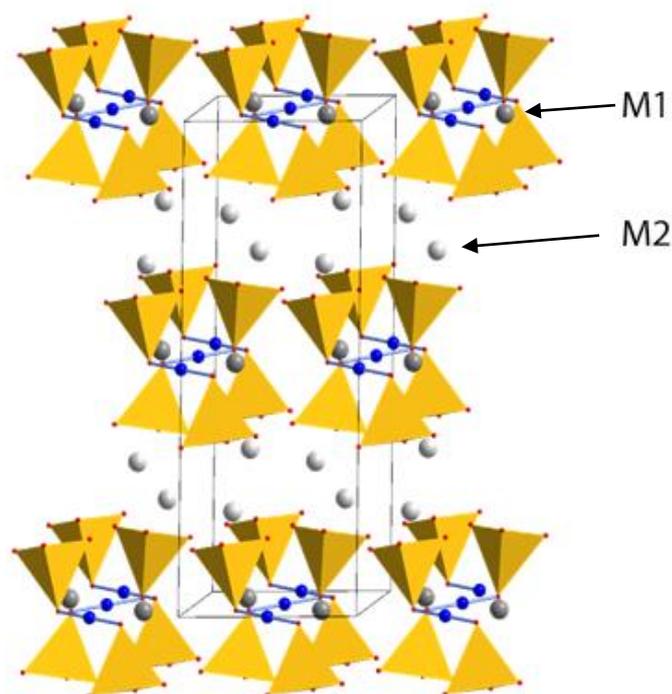
При использовании модели структуры  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , в позиции рубидия вводились катионы калия, и методом Ритвельда уточнялась структура и заселенности позиций (пример дан на рис. 4.2). Аналогичным образом проводилось уточнение для образцов на основе структуры  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , при котором происходила замена катионов калия на катионы рубидия. Кристаллографические характеристики твёрдых растворов  $(\text{K,Rb})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , уточнённые по данным РФА, приведены в таблице А7 (приложение).



**Рисунок 4.2.** Разностная дифрактограмма для точки  $(\text{K}_{0.91}\text{Rb}_{0.09})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  сечения с содержанием 47.6 мол. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

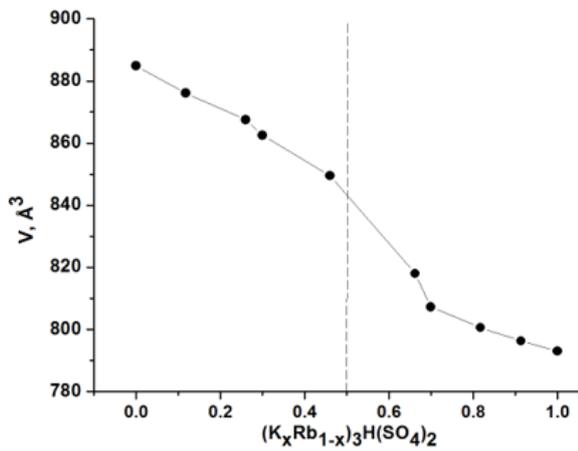
Кристаллическая структура низкотемпературной моноклинной фазы кристаллов  $M_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}$ ) (пр. гр.  $C2/c$ ) представлена на рисунке 4.3. В независимой области элементарной ячейки содержатся два неэквивалентных атома  $M$  один из которых расположен в частной  $M1$  ( $4e$ ), а другой в общей  $M2$  ( $8f$ ) позициях, и один тетраэдр  $\text{SO}_4$ . Структура характеризуется системой упорядоченных водородных связей, попарно соединяющих тетраэдры  $\text{SO}_4$ . Структура суперпротонной фазы аналогична

низкотемпературной, за исключением образования двумерной сетки водородных связей и отсутствием угла моноклинности. Для части твердых растворов  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$  были определены ( $x > 0.5$ ), а для части ( $x < 0.5$ ) уточнены параметры кристаллической решетки, а также рассчитаны заселенности кристаллографических позиций структуры катионами калия и рубидия. Данные сведены в таблицу А7.

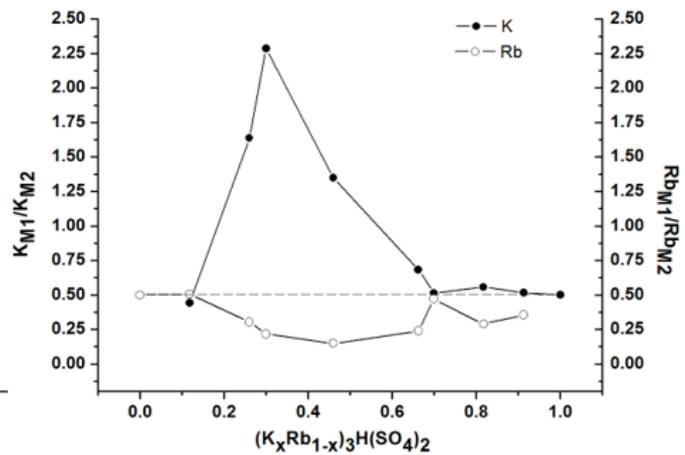


**Рисунок 4.3.** Обобщенная структура низкотемпературной моноклинной фазы (пр. гр.  $C2/c$ ) группы кристаллов  $M_3H(AO_4)_2$  ( $M = Na, K, NH_4, Rb, Cs; A = S, Se$ ).

Для понимания взаимосвязи структуры, состава и свойств твердых растворов построен рисунок 4.4. Зависимость объема элементарной ячейки от состава твердого раствора  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$  (рисунок 4.4 а) практически линейна и симметрична для крайних составов, но резко ассиметрична для составов в диапазоне  $x \approx 0.45 - 0.7$ .



(a)



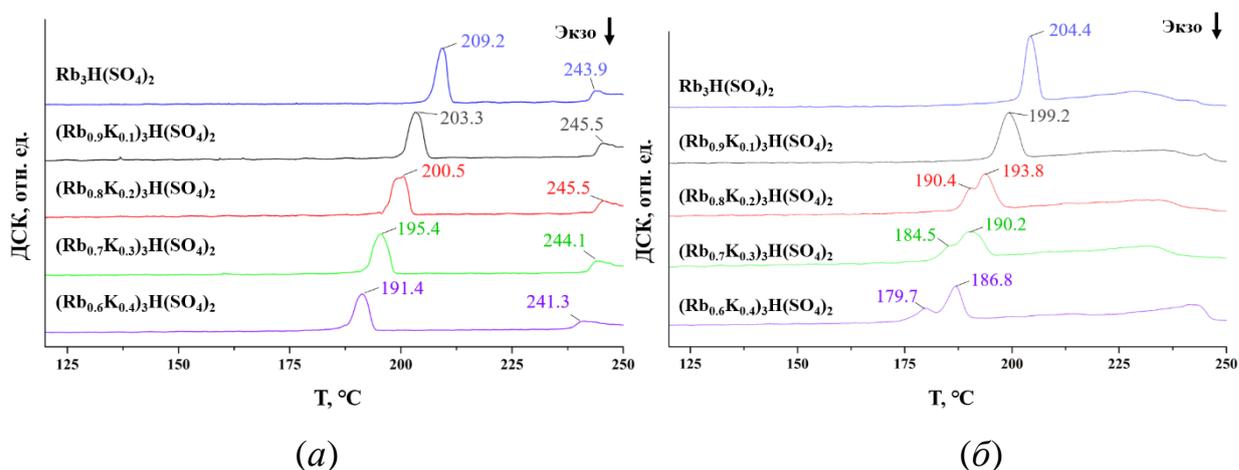
(б)

**Рисунок 4.4.** Зависимость объема  $V$  элементарной ячейки (а) и соотношения заселенностей калием и рубидием позиций структуры M1 и M2 (б) от состава для твердых растворов  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ .

Для выяснения особенностей распределения катионов по позициям построен график, отражающий неравномерность этого распределения. Позиция M1 частная, а M2 общая, если катионы распределяются по позициям пропорционально, то отношение количества атомов одного сорта в позиции M1 к их количеству в позиции M2 должно быть близко к отношению кратностей позиций, то есть к 0.5. Хорошо видно, что для составов  $x \approx 0.2 - 0.65$  наблюдается неравномерное заселение позиций катионами калия, которые преимущественно замещают рубидий в позиции M1 в слое тетраэдров  $SO_4$ . Для всех составов также наблюдается преимущественное вхождение катионов рубидия в позицию M2, за исключением  $x = 0.7$ . Такие особенности катионного распределения должны находить свое отражение в физико-химических свойствах кристаллов. Также можно видеть уменьшение объема элементарной ячейки при замещении  $K \rightarrow Rb$ , что должно, соответственно, приводить к уменьшению длины водородной связи, поэтому можно ожидать реализации фазовых переходов в твердых растворах с большим количеством рубидия.

#### 4.1.1. Исследование тепловых свойств

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа выполнены измерения тепловых свойств ряда моно- и поликристаллических образцов  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$  ( $x = 0 - 1$ ). Поликристаллические образцы были получены при размоле соответствующих монокристаллов. Эксперименты проведены в интервале температур 275 – 525 К при скорости нагрева 1 К/мин в токе сухого аргона.

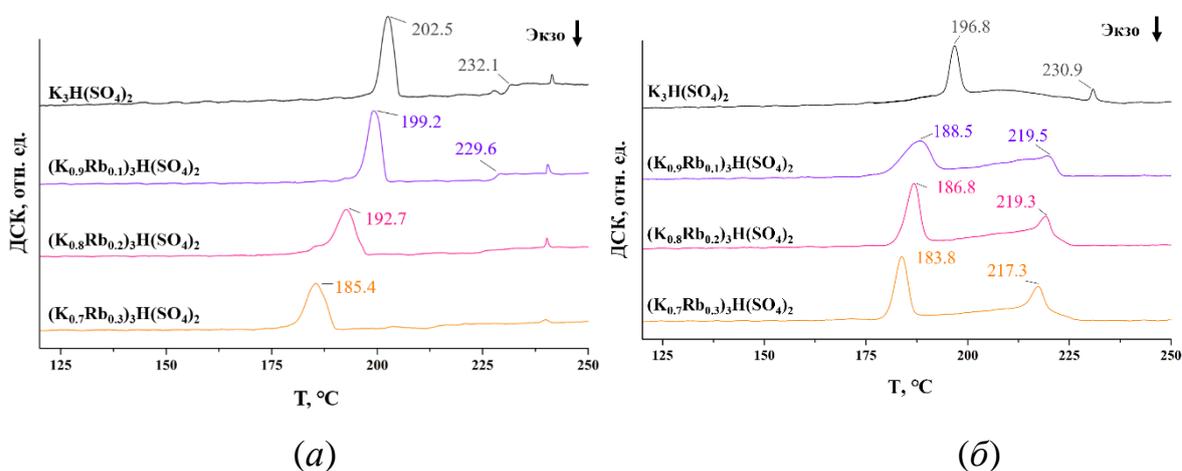


**Рисунок 4.5.** Температурные зависимости сигнала ДСК и ТГ монокристаллических (а) и поликристаллических образцов (б) соединений  $Rb_3H(SO_4)_2$  и  $(Rb,K)_3H(SO_4)_2$  при скорости нагрева 1 К/мин в токе сухого аргона.

На рисунке 4.5 приведены полученные температурные зависимости сигнала ДСК для монокристаллических (а) и поликристаллических (б) образцов  $Rb_3H(SO_4)_2$  и твёрдых растворов  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$  ( $x = 0.1 - 0.4$ ). Для всех образцов наблюдается эндотермический эффект при температурах 186.8-209.2 в зависимости от состава. Этот пик отвечает процессу твердофазного распада соединения [77]. Также хорошо прослеживается влияние морфологии образцов, проявляющееся в смещении вниз по

температуре процесса распада для поликристаллических образцов. Для образцов с  $x = 0.2-0.4$  появляется новый эндотермический пик по температуре расположенный ниже температуры распада.

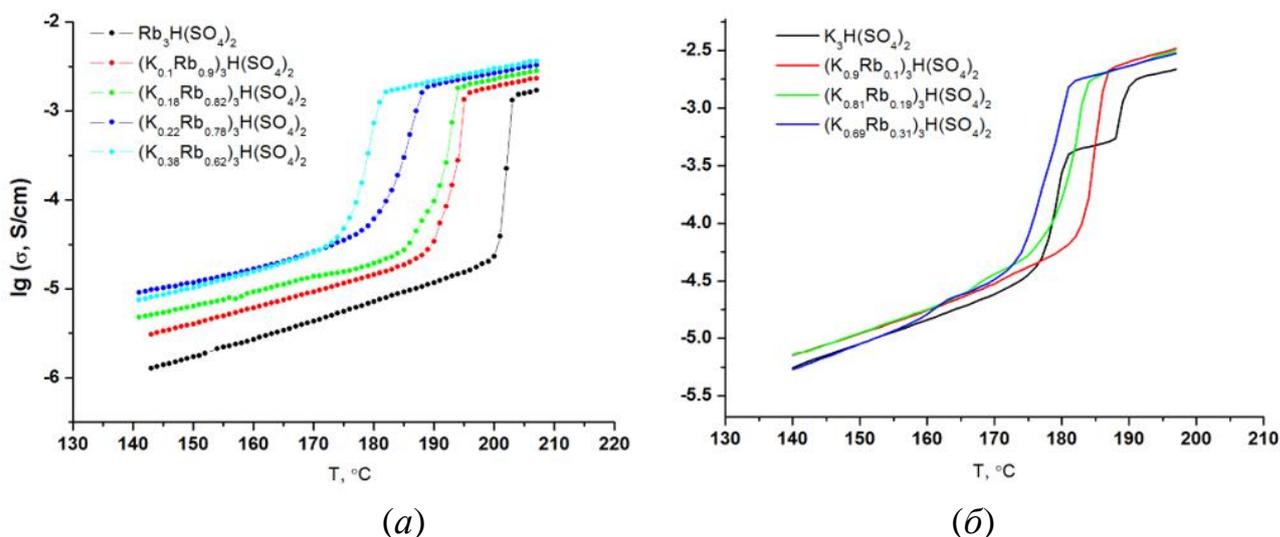
Результаты исследования моно- (а) и поликристаллических (б) образцов  $K_3H(SO_4)_2$  и твердых растворов  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$  ( $x = 0.1 - 0.3$ ) приведены на рисунке 4.6. Для всех образцов в области  $200\text{ }^\circ\text{C}$  также наблюдается твердофазный распад соединений. Кристаллы  $K_3H(SO_4)_2$  обладают аномально медленной кинетикой суперпротонного фазового перехода [121], из-за чего регистрация фазового перехода динамическими методами анализа крайне затруднена. Чтобы обнаружить переход и правильно определить его температуру, измерения необходимо было проводить в режиме ступенчатого нагрева с длительными временными выдержками при постоянной температуре [38, 122]. Как видно из результатов ДСК (рис. 4.6), дополнительных пиков для составов твердых растворов не появляется.



**Рисунок 4.6.** Температурные зависимости сигнала ДСК и ТГ монокристаллических (а) и поликристаллических образцов (б) соединений  $K_3H(SO_4)_2$  и  $(K,Rb)_3H(SO_4)_2$ .

#### 4.1.2. Проводимость

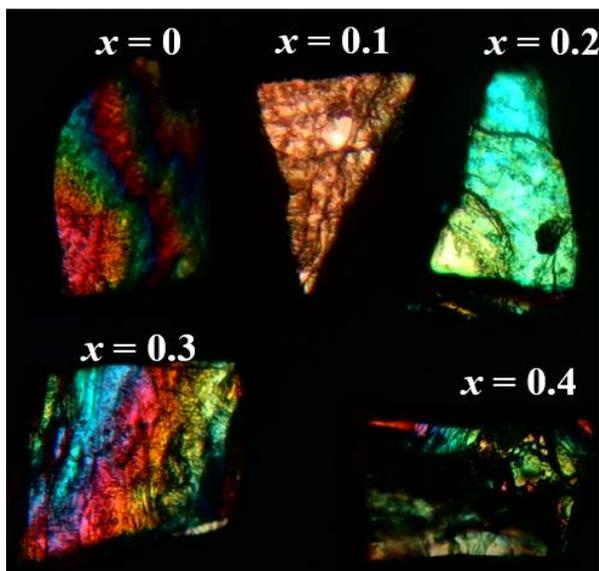
Методом импедансной спектроскопии были выполнены исследования поликристаллических образцов  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$  ( $x = 0 - 1$ ). При исследовании проводимости монокристаллических образцов с медленной кинетикой ФП требуются изотермические выдержки около 5-6 часов в температурной области перехода. Такие условия существенно затрудняют экспериментальное обнаружение ФП поэтому предпочтительнее исследовать поликристаллические образцы. На рисунке 4.7 представлены результаты исследования поликристаллических образцов  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$  (где  $x = 0 - 1$ ). Средняя скорость ступенчатого нагрева составила 0.075 К/мин, что на порядок величины ниже скорости нагрева, использовавшейся в экспериментах синхронного термического анализа. Для образца чистого  $K_3H(SO_4)_2$  наблюдается ФП при 180 °С, а скачок проводимости при 188 °С отвечает процессу твердофазного распада (рис. 4.7 б). Интервал существования суперпротонной фазы узкий и составляет всего 8 °С. При переходе к твердым растворам плато проводимости, отвечающее суперпротонной фазе исчезает, а величина скачка проводимости значительно больше. Подобное поведение связано, предположительно, с потерей стабильности суперпротонной фазы по отношению к реакции твердофазного распада. Аналогичная картина наблюдается и при исследовании проводимости составов  $x = 0 - 0.46$  (рис. 4.7 а). Как можно видеть из рисунка, плато проводимости суперпротонной фазы также отсутствует, а основной резкий скачок проводимости может относиться как к фазовому переходу, так и к твердофазному распаду. Также можно видеть два слабых излома в области скачка проводимости для образцов  $x = 0.1$  и  $0.2$ . Причиной такого поведения могут быть процессы на поверхности образцов.



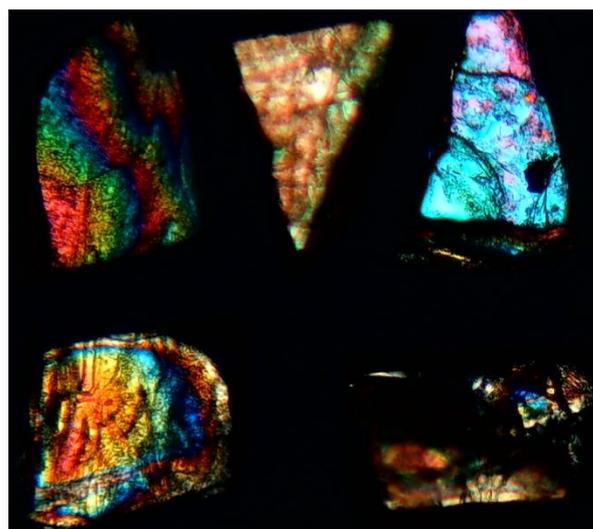
**Рисунок 4.7.** Температурная зависимость проводимости  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$   $x = 0 - 0.38$  (a) и  $x = 0.69 - 1$  (б).

#### 4.1.3. Исследование монокристаллов в поляризованном свете

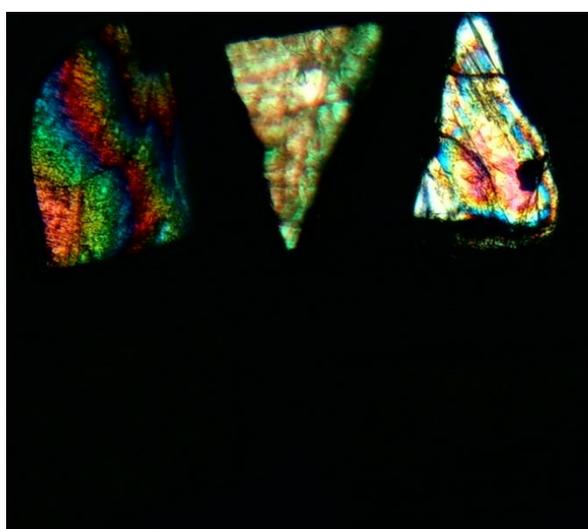
Исследования в поляризованном свете позволяют непосредственно наблюдать как процессы твердофазного распада, так и движение границ фазового фронта при ФП. На рис. 4.8 приведены микрофотографии образцов монокристаллов  $x = 0 - 0.46$ . Из рисунка видно наличие фазового фронта во всех образцах, кроме  $x = 0$  и  $0.1$ . Фазовый фронт движется от краев образца в центр, и его форма сначала повторяет исходную форму образца, становясь более размытой по мере продвижения. Кроме того, исходная моноклинная фаза в процессе перехода разбивается на домены, что указывает на наличие механических напряжений в кристалле, возникающих при ФП. После прохождения фазового фронта образцы становятся оптически изотропными в направлении (001). Кроме того, практически одновременно с фазовым фронтом хорошо видно реакцию твердофазного распада. На рис. 4.8 показан как фазовый фронт (рис. 4.8 б), так и граница распада (рис. 4.8 в).



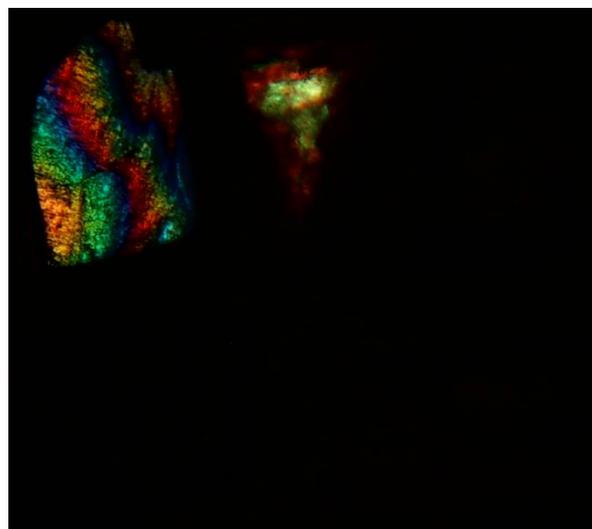
(a)



(б)

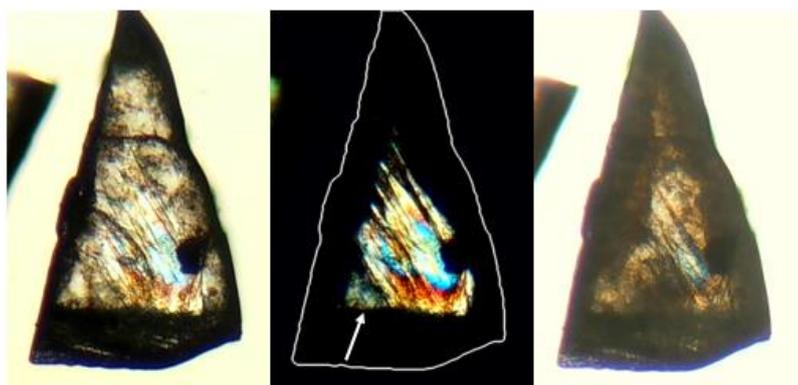


(в)



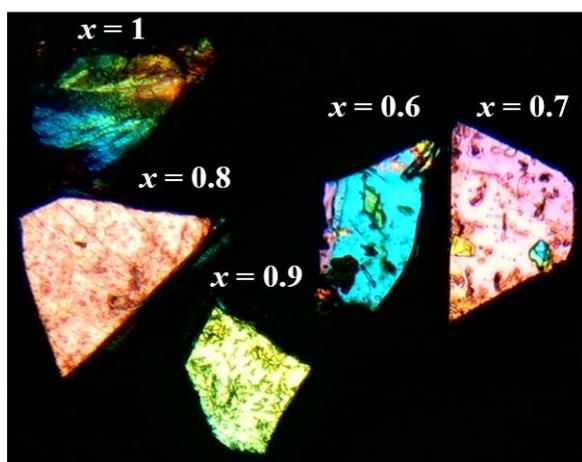
(г)

**Рисунок 4.8.** Микрофотографии монокристаллов  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  (1) и  $(\text{Rb}_x\text{K}_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  где  $x = 0.9$  (2); 0.8 (3); 0.7 (4); 0.6 (5) в поляризованном свете при температурах 25°C (a), 190°C (б), 200°C (в), 211°C (г).

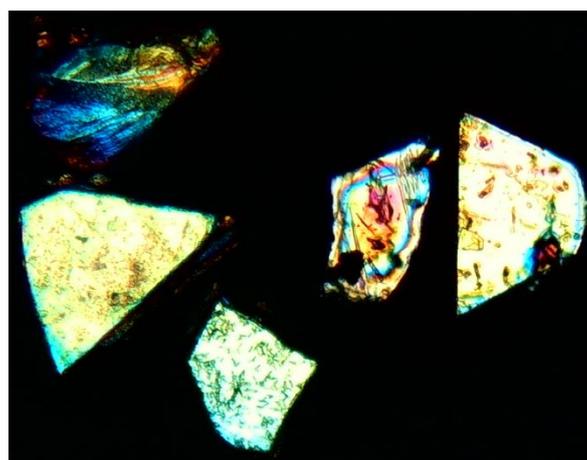


**Рисунок 4.9.** Микрофотографии монокристаллов  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$  где  $x = 0.2$  в частично поляризованном (а и с) и поляризованном свете (б) при температурах  $190^\circ\text{C}$  (а),  $190^\circ\text{C}$  (б),  $192^\circ\text{C}$ . Стрелкой показано направление движения фазового фронта.

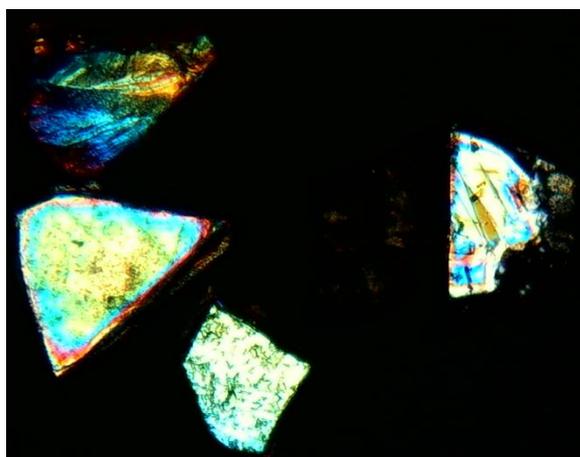
Аналогичная ситуация наблюдается и в кристаллах  $x = 0.7 - 1$ . На фотографии (рис. 4.10) в поляризованном свете видно прохождение фазового фронта, а на фото в частично поляризованном (не приведено) свете также видно деградацию образцов. Таким образом, наличие ФП подтверждено для всех кристаллов кроме  $x = 0$  и  $0.1$ .



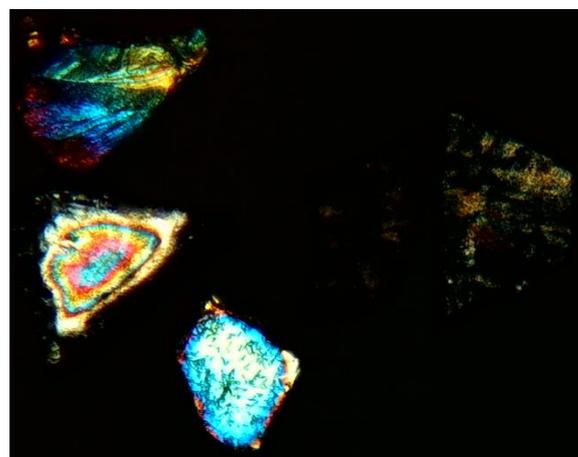
(а)



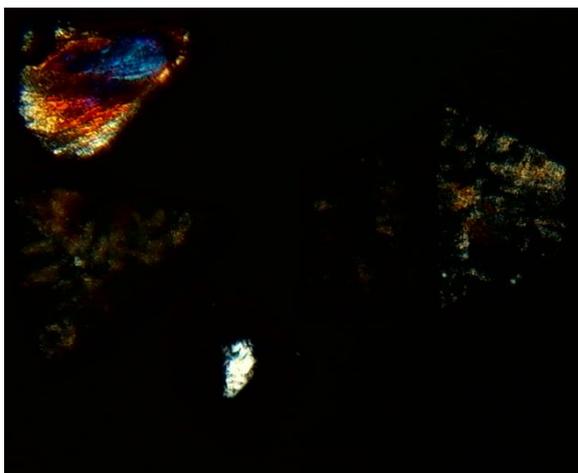
(б)



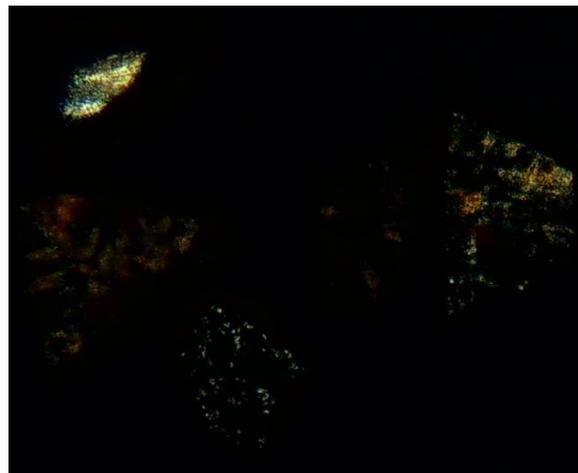
(в)



(г)



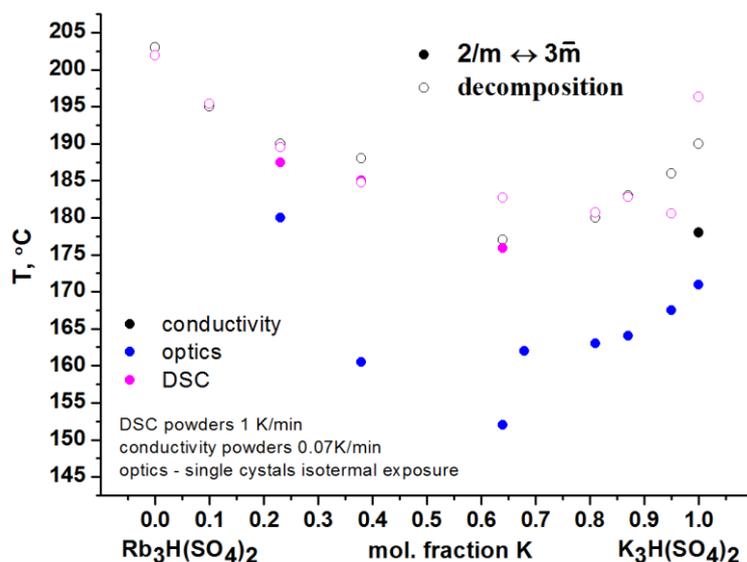
(d)



(e)

**Рисунок 4.10.** Микрофотографии монокристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  (1) и  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$  где  $x = 0.9$  (2); 0.8 (3); 0.7 (4); 0.6 (5) в поляризованном свете при температурах 25°C (a), 180°C (б), 182°C (в), 188°C (г), 193°C (d) и 196°C (e).

Используя температуры полученных аномалий ДСК, проводимости, и оптических наблюдений построена зависимость температур ФП от состава (рис. 4.11). Хорошо видно, что выделяются два линейных участка, качественно эта зависимость повторяет неравномерное распределение катионов в позициях структуры (рис. 4.4), а пограничным составом является  $x \approx 0.6$ . Следует отметить, что температуры предполагаемых фазовых переходов для композиций  $x = 0$  и 0.1 выше температур разложения. Однако такие переходы будут наблюдаться при подавлении реакции разложения внешним давлением. Температурный интервал существования высокотемпературной тригональной фазы оказался очень мал и составил около 1 °С.



**Рисунок 4.11.** Зависимость температуры фазового перехода в твердых растворах  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$  в зависимости от состава. Открытыми символами обозначен процесс разложения соединений, для которых фазовый переход не был обнаружен [Аб].

Проведенное исследование свойств твердых растворов  $(K,Rb)_3H(SO_4)_2$ , само по себе, осложняется следующими факторами: медленной кинетикой перехода, узким диапазоном существования суперпротонной фазы, наличием процесса твердофазного распада, обладающего собственной кинетикой. То есть в зависимости от условий нагрева, влажности, изотермических выдержек и морфологии образцов наблюдаемое поведение образцов может кардинально различаться.

На основании наблюдений в поляризованном свете удалось однозначно установить наличие ФП в твердых растворах. Кинетика ФП в твердых растворах с большим содержанием калия осталась аномально медленной.

#### 4.1.4. Исследование кристаллической структуры

В настоящей работе на основе данных рентгеноструктурного анализа монокристаллов определена структура одного из образцов (для исходных

соотношений Rb:K = 6:4), идентифицированы позиции заселения и определена длина водородной связи. Полные экспериментальные данные и атомные координаты приведены в табл. А7 и А8 соответственно. Параметры ячеек хорошо согласуются с данными порошковой рентгенографии

Интерпретация полученных данных с точки зрения структуры может быть предложена следующая. Мы рассмотрели полученные данные с точки зрения водородных связей. В работе [81] была показана возможная корреляция между длиной водородной связи и температурой суперпротонного фазового перехода в группе кристаллов  $M_3H(AO_4)_2$  ( $M = Na, K, NH_4, Rb$ ;  $A = S, Se$ ). Основываясь на этой идее, мы предлагаем использовать длину водородной связи в качестве критерия возникновения фазовых переходов. Фазовые переходы и протонная проводимость группы  $M_3H(AO_4)_2$  до настоящего времени хорошо изучены, а сама группа является моделью для подобных исследований. Известные данные по длинам водородных связей для структур вблизи комнатной температуры, суперпротонных структур и фазовых переходов приведены в табл. 4.3. Аналогичные соединения лития отсутствуют. Нам также не удалось найти структурных данных для  $Cs_3H(SO_4)_2$  и  $Na_3H(SeO_4)_2$ . Попытки кристаллизации этих составов не увенчались успехом, поэтому мы считаем их существование сомнительным.

**Таблица 4.3.** Представлены данные по длинам водородных связей в твердых кислотах  $M_3H(AO_4)_2$  для низкотемпературных и высокотемпературных фаз, включая температуры рентгеновского эксперимента и температуры фазовых переходов [А6].

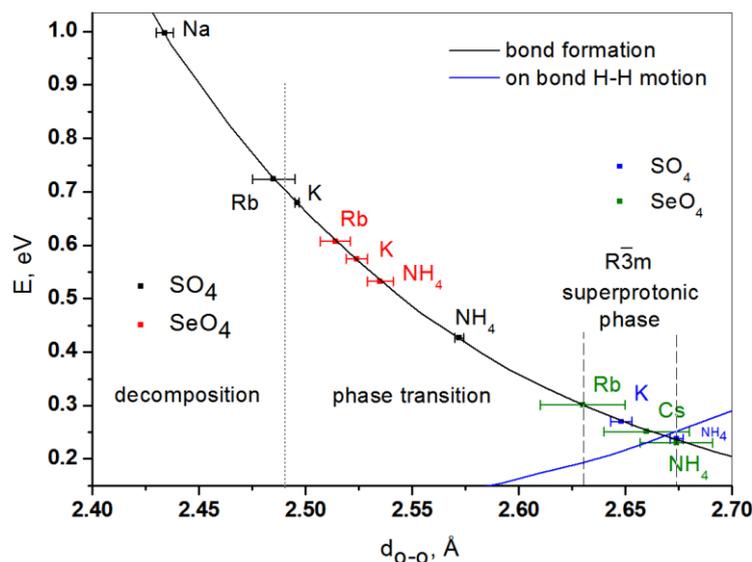
Composition	Sp.gr.	T, °C	d o-o, Å	T <sub>sp</sub> , K	Sp.gr.	T, °C	d o-o, Å
(Na) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	P2 <sub>1</sub> /c	RT	2.434(4) [15]	240	hexagonal [8]	-	-
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	C2/c	20	2.572(2) [9]	140	R $\bar{3}$ m	147	2.674(3) [9]
K <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	C2/c	20	2.496(1) [4]	182	R $\bar{3}$ m	185	2.648(5) [4]
Rb <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	C2/c	19	2.485(9) [16]		Decomposition <sup>1</sup> [6]		
Cs <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>				Doubtful			
(Na) <sub>3</sub> H(SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>				Doubtful			
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	C $\bar{1}$	23	2.535(6) [17]	59	R $\bar{3}$ m	82	2.674(17) [18]
					R $\bar{3}$	37	2.696(16) [18]

$K_3H(SeO_4)_2$	C2/c	26	2.524(5) [19]	115	$R\bar{3}m$	120	2.601(10) [20]
$Rb_3H(SeO_4)_2$	C2/c	RT	2.514(7) [21]	178	$R\bar{3}m$	182	2.63(2) [5]
$Cs_3H(SeO_4)_2$	C2/c	127	2.57(2) [22]	183	$R\bar{3}m$	210	2.66(2) [23]
	C2/m	27	2.506(7) [22]				

**Таблица 4.4.** Температуры тепловых эффектов для поликристаллических образцов твердых растворов  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$  при скорости нагрева 1 К/мин, где  $T_d$  - температура разложения,  $T_{onset\ tr}$  - экстраполированная температура начала фазового перехода,  $\Delta S_{tr}$  - изменение конфигурационной энтропии при фазовом переходе [Аб].

$(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2, x$	$T_{onset\ tr}, ^\circ C$	$\Delta S_{tr}, J/(mol \cdot K)$	$T_d, ^\circ C$
0			201.9
0.1			195.4
0.23	187.5	7.8	189.5
0.38	185.0	8.9	184.8
0.64	175.9	9.8	182.7
0.81			180.7
0.87			182.8
0.95			180.6
1			196.3

Используя данные из таблицы 4.4, кристаллографический анализ [81] и данные по энергии образования водородных связей, мы построили диаграмму (рис. 4.12), показывающую зависимость энергии водородной связи от группы  $M_3H(AO_4)_2$  для низкотемпературных и сверхпротонных фаз. На диаграмме хорошо видно разделение всех низкотемпературных фаз на две области относительно фазового перехода, где происходит фазовый переход и где происходит разложение соединения (Na, Rb) (пунктирная линия, рис. 4.12) [81]. Таким образом, значение длины связи  $d_{O-O} \approx 2,49 \text{ \AA}$  при комнатной температуре служит порогом для осуществления фазового перехода в суперпротонную фазу. Мы предполагаем, что длина связи в суперпротонном состоянии может рассматриваться как критерий достижения фазового перехода, при котором начинается вращательный беспорядок в оксоанионах.



**Рис. 4.12.** Длины и соответствующие энергии образования водородных связей для группы  $M_3H(AO_4)_2$  ( $M = Na, K, NH_4, Rb$ ;  $A = S, Se$ ). Пунктирная линия представляет собой границу длин водородных связей вблизи комнатной температуры (черные метки для сульфатов и красные - для селенатов), которая разделяет составы относительно фазового перехода или разложения. Две пунктирные линии представляют собой длины связей для суперпротонных фаз (синие метки для сульфатов и зеленые для селенатов).

Соответственно, длины связей для этих суперпротонных фаз  $R\bar{3}m$  представлены на рис. 4.12. Из рис. 4.12 и табл. 4.4 видно, что для тригональных фаз диапазон длин связей очень узкий, а максимальная разница в температурах перехода составляет около 120 °C. Это означает, что фазовый переход происходит при достижении пороговой длины связи, а температура перехода в данном случае является зависимым параметром. Для группы  $M_3H(AO_4)_2$  ( $M = Na, K, NH_4, Rb, Cs$ ;  $A = S, Se$ ) мы оценили диапазон длин водородных связей как  $d_{O-O} \approx 2,645-2,673$  Å (штриховые линии на рис. 4.12), который включает минимум энергии системы водородных связей при 2,669 Å (0,24 эВ) (пересечение энергии образования водородной связи и энергии прыжка протона по связи) (рис. 4.12). Длина водородной связи для тригональной фазы  $K_3H(SeO_4)_2$ , представленная только в одной работе [20],

хотя и включена в табл. 4.4, отсутствует на рис. 4.12 и считается имеющей систематическую ошибку.

Рассмотрим критерий длины водородной связи для фазового перехода в  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ : переход не реализуется при нормальном давлении, но реализуется под давлением. Так, при нагревании  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  начинается процесс удлинения водородной связи, но пороговая длина связи не достигается, и происходит процесс разложения. Применение внешнего давления позволяет подавить реакцию дегидратации (в соответствии с принципом Ле Шателье), пороговая длина связи будет достигнута, и произойдет фазовый переход. Следует отметить, что при приложении давления изменяется пороговая длина водородной связи. Термодинамический потенциал имеет вид:

$$G = U - TS + pV, (42)$$

где  $G$  - свободная энергия Гиббса,  $U$  - внутренняя энергия,  $T$ ,  $S$ ,  $P$  и  $V$  - температура, энтропия, давление и объем соответственно. Вклад члена  $pV$  в термодинамический потенциал мал при давлениях, близких к атмосферному. Однако с ростом давления этот вклад становится значительным, и его необходимо учитывать. Очевидно, что зависимость объема, связанного с длиной водородной связи, от давления различна для моноклинной и тригональной фаз. Таким образом, условия выравнивания потенциалов моноклинной и тригональной фаз (условия фазового перехода) при приложении давления будут меняться и соответствовать разной пороговой длине водородной связи. Поэтому наши предположения о роли длины водородной связи в фазовых переходах справедливы только для давления окружающей среды.

Катионное/анионное замещение в данной работе осуществлялось для контроля длины водородных связей при комнатных температурах. Исходя из значений длин водородных связей для конечных составов серии твердых растворов и сохранения их структурного типа, можно предположить, что при

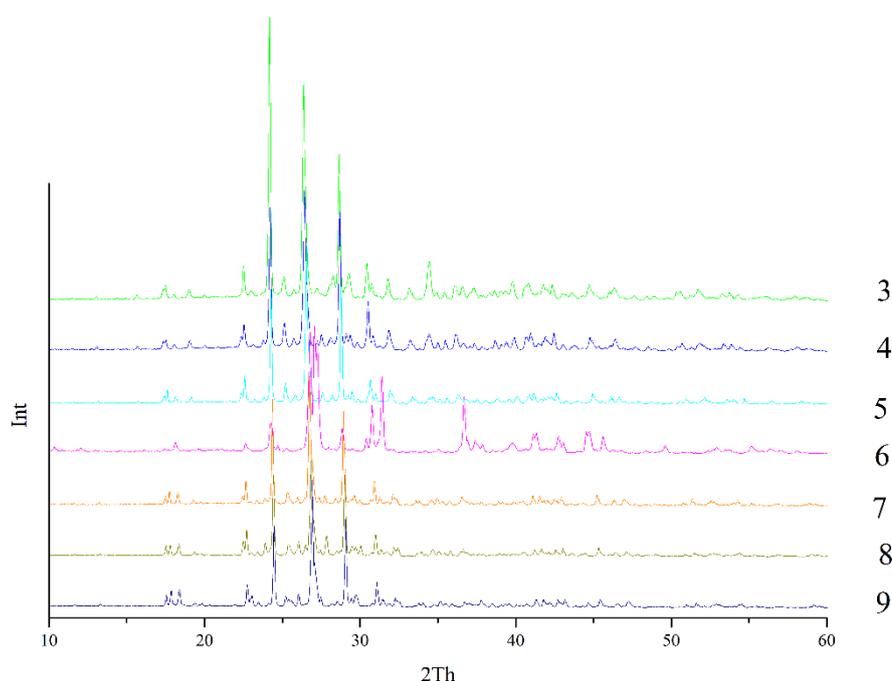
комнатной температуре длины водородных связей находятся в интервале между  $d_{O-O} = 2,485(9) \text{ \AA}$  ( $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ) и  $d_{O-O} = 2,496(1) \text{ \AA}$  ( $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ). Это подтверждается структурными исследованиями кристалла  $(\text{K}_{0,64}\text{Rb}_{0,36})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , где длина водородной связи была определена  $d_{O-O} = 2,4957(11)$ . Замещение калия приводит к увеличению длины водородной связи, что приводит к фазовому переходу при нагревании. С этой точки зрения можно интерпретировать фазовые переходы и в других твердых растворах. Введение около 5% ат. аммония в  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  приводит к удлинению водородных связей ( $d_{O-O} = 2,496(1) \text{ \AA} \rightarrow 2,549(8) \text{ \AA}$ ) и аномально медленная кинетика фазового перехода становится характерной для суперпротонных переходов. Введение 57% ат. приводит к возникновению неупорядоченной сети водородных связей уже при комнатной температуре ( $d_{O-O} = 3,2 \text{ \AA}$  RT).

Влияние замещения K на Rb также своеобразно. Слабую зависимость температуры фазового перехода для этих составов, рис. 4.12, следует рассматривать с точки зрения конкретных кристаллографических участков, рис. 4.3, а не общего содержания введенного рубидия. Для твердых растворов  $(\text{K}_x\text{Rb}_{1-x})_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  было показано, что при замещении рубидия он преимущественно занимает участки M2 между слоями селенатных тетраэдров. Поэтому такое замещение практически не влияет на длину водородной связи и, как следствие, слабо сказывается на температуре фазового перехода. Мы предполагаем аналогичное неравномерное заполнение кристаллографических позиций в твердых растворах  $(\text{K}_x\text{Rb}_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . Кроме того, замещение также влияет на проводимость твердых растворов в моноклинной фазе в зависимости от их состава. При замене калия на рубидий проводимость увеличивается, что приводит к уменьшению водородной связи. В то время как в случае замещения Rb проводимость остается практически неизменной, что свидетельствует о занятии рубидием позиции M2 в структуре.

## 4.2. Твёрдые растворы $(\text{K,Rb})_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$

На данный момент соединение  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  является единственным представителем подгруппы  $M_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  рассматриваемого семейства. Ранее на его основе был получен твёрдый раствор  $(\text{K,NH}_4)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Кристаллы  $(\text{K,Rb})_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  растут в виде иголок, как и кристаллы  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Фазовый состав выращенных монокристаллов контролировался методом РФА (рисунок 4.13).



**Рисунок 4.13.** Сопоставление рентгенограмм твёрдых остатков при кристаллизации ряда  $(\text{K}_x\text{Rb}_{9-x})_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (где  $x = 0.3 - 0.9$ ).

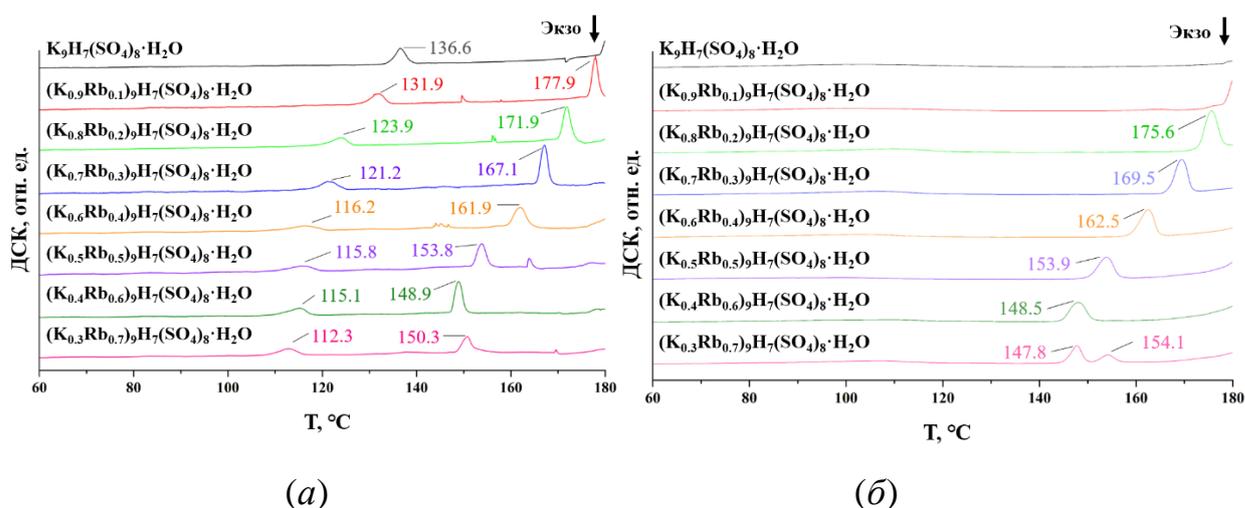
В таблице 4.5 представлены кристаллографические параметры образцов, рассчитанные по данным РФА. Согласно этим данным при введении рубидия параметры решетки закономерно увеличиваются, а предельный состав ( $\text{K/Rb} = 3/7$ ), фактически, соответствует границе устойчивости этого типа структуры по отношению к размеру вводимого катиона (соединение  $\text{Rb}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  не получено к настоящему времени).

**Таблица 4.5.** Параметры элементарной ячейки твёрдых растворов  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ .

<i>K/Rb</i>	3/7	4/6	5/5	6/4	7/3	8/2	9/1
<i>a</i> , Å	7.233(2)	7.213(8)	7.192(3)	-	7.120(7)	7.105(3)	7.085(5)
<i>b</i> , Å	20.252(8)	20.181(8)	20.101(1)	-	19.942(7)	19.896(2)	19.815(1)
<i>c</i> , Å	23.786(7)	23.741(6)	23.707(3)	-	23.594(1)	23.565(5)	23.507(1)
<i>β</i> , град	95.93(1)	95.93(1)	95.88(9)	-	95.60(1)	95.54(9)	95.497(1)

#### 4.2.1. Исследование тепловых свойств

Методом ДСК были проведены измерения тепловых свойств ряда монокристаллических образцов  $(K,Rb)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ , выращенных из растворов с различными соотношениями калия к рубидию, и для сравнения монокристалла  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ . Эксперименты проведены в интервале температур 275 – 455 К в токе сухого азота. Скорость изменения температуры составляла 2 К/мин. Результаты исследований представлены на рисунке 4.14.



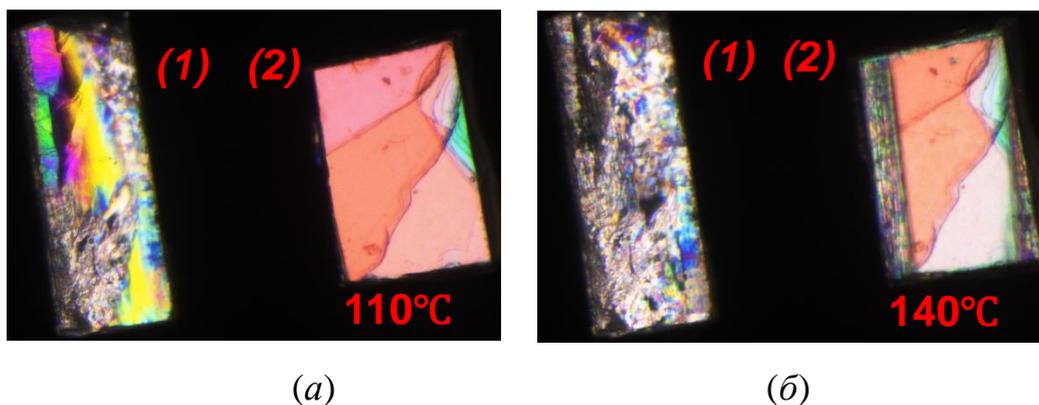
**Рисунок 4.14.** Температурные зависимости сигнала ДСК и ТГ монокристаллических (а) и поликристаллических образцов (б) соединений  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  и  $(K,Rb)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ .

Как известно из литературных данных [37, 14] переход в состояние с высокой проводимостью и разупорядочение сетки водородных связей возникает в результате процесса дегидратации. При этом структура стабилизируется вплоть до температур жидкого азота. Рисунок 4.13 демонстрирует влияние морфологии образцов на процесс дегидратации в твердых растворах  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ . Хорошо видно, что для монокристаллических образцов процесс дегидратации затруднен, тогда как поликристаллические образцы имеют эндотермический пик в области  $115^\circ C$  отвечающий процессу дегидратации.

#### 4.2.2. Исследование монокристаллов в поляризованном свете

Исследования оптических свойств монокристаллических образцов  $(K,Rb)_9H_7(SO_4)_2 \cdot H_2O$  были выполнены в интервале температур  $295 - 420$  К. Для наблюдения был отобран образец из раствора с наибольшим содержанием рубидия  $(K_{0.3}Rb_{0.7})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  и монокристалл чистой фазы  $K_9H_7(SO_4)_2 \cdot H_2O$ . Образцы были помещены на предметное стекло нагревательной ячейки таким образом, чтобы для них одновременно выполнялись условия оптического погасания.

В замещённом кристалле прохождение фазового фронта наблюдается при значениях температуры на  $30^\circ C$  ниже, нежели в незамещённом (рисунок 4.15).



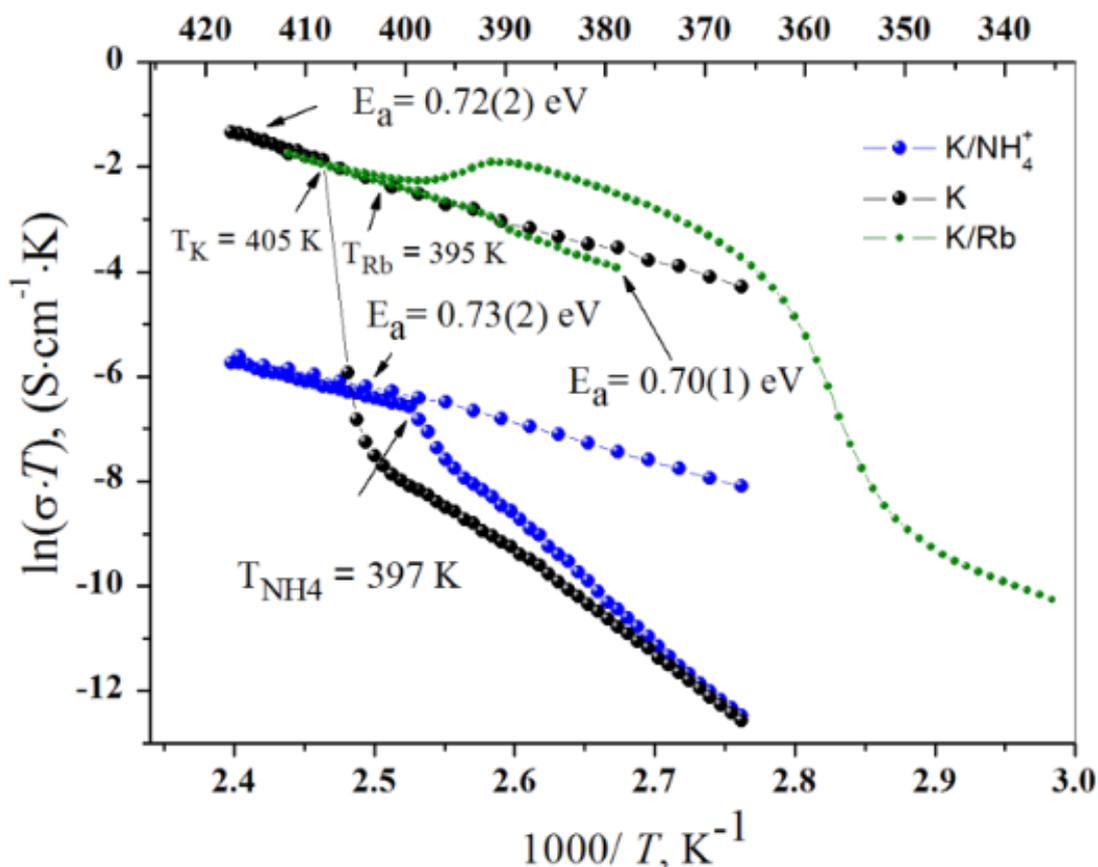
**Рисунок 4.15.** Микрофотографии монокристаллов  $(K_{0.3}Rb_{0.7})_9H_7(SO_4)_2 \cdot H_2O$  (1) и  $K_9H_7(SO_4)_2 \cdot H_2O$  (2) в поляризационном свете при температурах 110°C (а) и 140°C (б).

Таким образом при увеличении содержания рубидия в составе кристаллов  $(K,Rb)_9H_7(SO_4)_2 \cdot H_2O$  происходит понижение температуры фазового перехода, что хорошо согласуется с результатами ДСК.

#### 4.2.3. Проводимость

На рис. 4.16 приведена температурная зависимость рассчитанной из спектров импеданса статической объемной проводимости монокристаллов  $M_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  ( $M = NH_4, K, K_{0.3}Rb_{0.7}$ ). Скачок проводимости для всех составов отвечает процессу дегидратации и разупорядочению сетки водородных связей. Также видно, что это новое состояние легко переохлаждается вплоть до комнатной температуры. Процесс дегидратации  $(K_{0.3}Rb_{0.7})_9H_7(SO_4)_2 \cdot H_2O$  особенно нагляден, выделяющаяся кристаллизационная вода приводит сначала к резкому возрастанию проводимости и лишь по мере выхода воды проводимость снова начинает подчиняться закону Аррениуса. Определенные энергии активации проводимости всех составов близки и лежат в диапазоне  $E_a = 0.7 - 0.73$  эВ, что указывает на сохранение путей миграции носителей заряда. Таким образом, процесс возникновения высокой проводимости аналогичен чистому

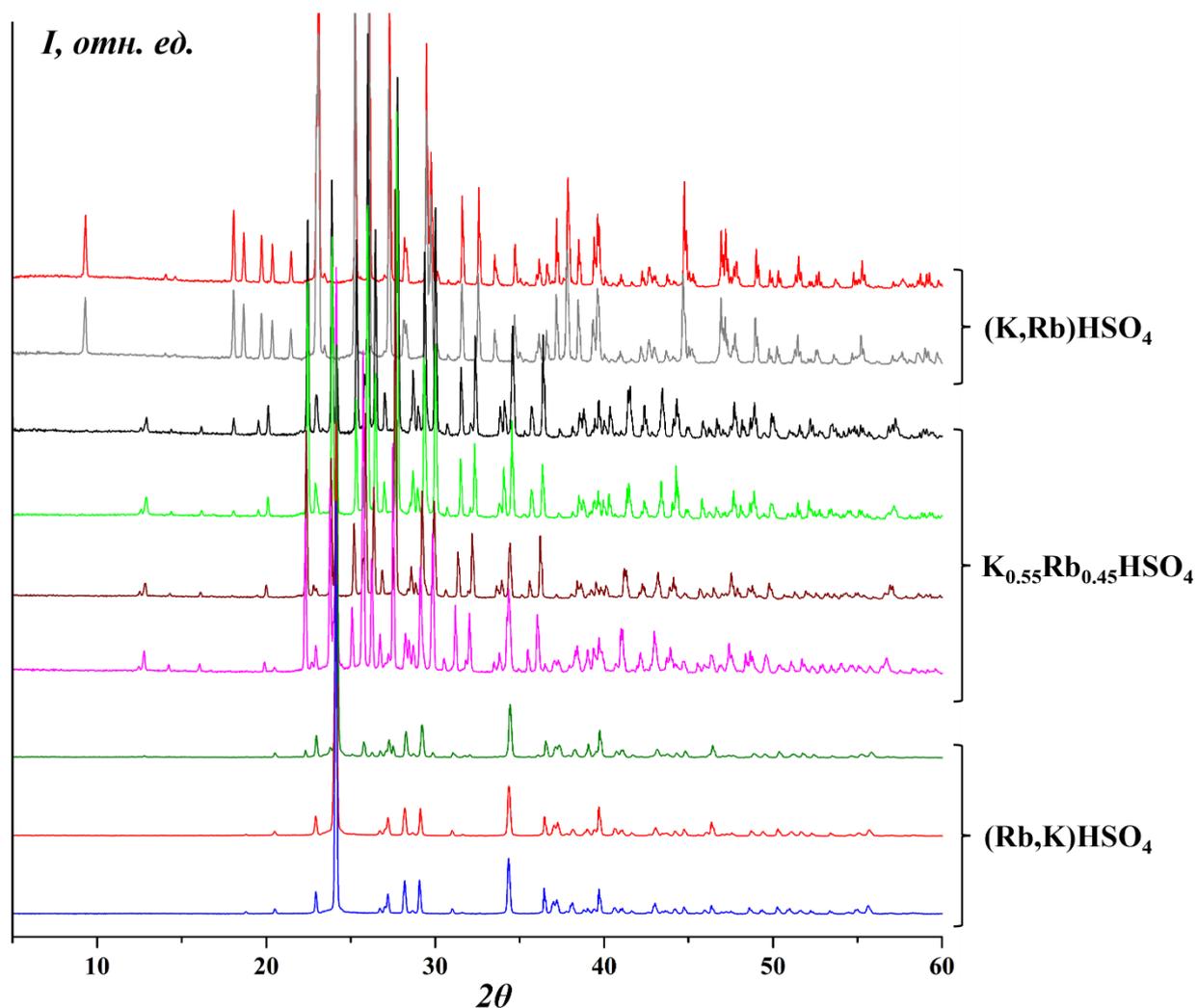
$K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ . С точки зрения неполученной фазы  $Rb_9H_7(SO_4)_2 \cdot H_2O$  удалось исследовать состав максимально близкий к стехиометрической фазе.



**Рисунок 4.16.** Температурная зависимость проводимости монокристаллических образцов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ ,  $(K_{0.19}Rb_{0.81})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  и  $(K_{0.96}NH_{0.04})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ .

### 4.3. Твёрдые растворы $K_xRb_{1-x}HSO_4$

В ряду  $RbHSO_4 - KHSO_4$  можно выделить три области кристаллизации твёрдых растворов  $K_xRb_{1-x}HSO_4$ : на основе структуры  $RbHSO_4$  ( $x = 0.1 - 0.3$ ),  $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$  ( $x = 0.4 - 0.7$ ) и  $KHSO_4$  ( $x = 0.8 - 0.9$ ). Полученные результаты хорошо согласуются с данными, приведёнными в работе [58]. На рисунке 4.17 представлены рентгенограммы образцов, полученных в сечении с содержанием 75 мол. %  $H_2SO_4$ .



**Рисунок 4.17.** Сопоставление рентгенограмм твёрдых остатков сечения с содержанием 75 мол. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Определение элементного состава в полученных образцах рассматриваемого сечения проводилось с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра ORBIS MICRO-XRF (EDAX, США). Результаты анализа в сопоставлении с соотношением K и Rb в исходных растворах приведены в таблице 4.6, а в таблице 4.7 приведены параметры решетки твердых растворов  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{HSO}_4$ .

**Таблица 4.6.** Мольное соотношение K и Rb в исходных растворах и уточнённый состав полученных монокристаллов  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{HSO}_4$  методом EDAX.

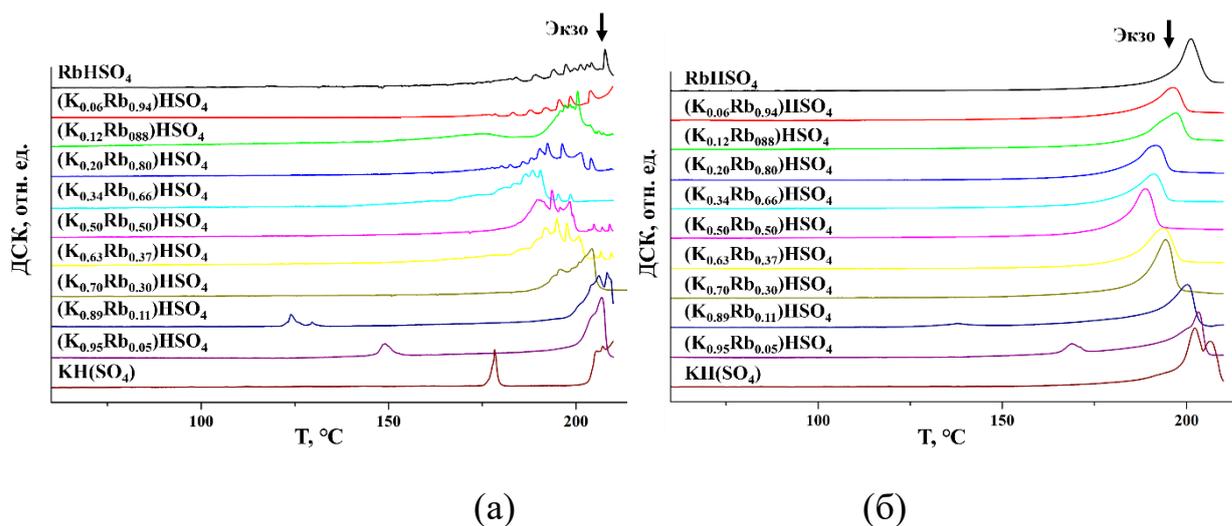
Соотношение K:Rb в исходном растворе	Результаты EDAX
1:9	$K_{0.06}Rb_{0.94}HSO_4$
2:8	$K_{0.12}Rb_{0.88}HSO_4$
3:7	$K_{0.20}Rb_{0.80}HSO_4$
4:6	$K_{0.34}Rb_{0.66}HSO_4$
5:5	$K_{0.50}Rb_{0.50}HSO_4$
6:4	$K_{0.63}Rb_{0.37}HSO_4$
7:3	$K_{0.70}Rb_{0.30}HSO_4$
8:2	$K_{0.89}Rb_{0.11}HSO_4$
9:1	$K_{0.95}Rb_{0.05}HSO_4$

**Таблица 4.7.** Параметры элементарной ячейки твёрдых растворов  $(K,Rb)HSO_4$

		$Rb_xK_{1-x}HSO_4$			На основе $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$				$K_xRb_{1-x}HSO_4$		
<i>K/Rb</i>	$RbHSO_4$	1/9	2/8	3/7	4/6	5/5	6/4	7/3	8/2	9/1	$KHSO_4$
$a, \text{Å}$	14.3503(14)	14.3349	14.2762	14.2562	7.0801	7.0888	7.0711	7.0579	8.4204	8.4153	8.4150(7)
$b, \text{Å}$	4.6187(4)	4.6178	4.6075	4.6112	14.2148	14.1157	14.0793	14.0397	9.8186	9.8060	9.7960(8)
$c, \text{Å}$	14.3933(14)	14.3710	14.3021	14.3001	8.2374	8.1803	8.1690	8.1593	19.0309	18.9838	18.9668(15)
$\beta$ <i>град</i>	118.03(1)	117.951	117.860	117.835	103.757	104.002	104.111	104.182	-	-	-

#### 4.3.1. Исследование тепловых свойств

На рисунке 4.18 представлены результаты ДСК и ТГА для моно- и поликристаллических образцов ряда твёрдых растворов  $(K,Rb)HSO_4$ . Поликристаллические образцы были получены при размолке соответствующих монокристаллов. Эксперименты проведены в интервале температур 275 – 485 К при скорости нагрева 2 К/мин.



**Рисунок 4.18.** (а) - Сигнал ДСК для монокристаллических образцов твердых растворов  $K_xRb_{1-x}HSO_4$ ; (б) - Сигнал ДСК для поликристаллических образцов твердых растворов  $K_xRb_{1-x}HSO_4$ .

Для монокристаллических образцов под номерами 8 и 9 наблюдаются эндотермические эффект при температурах 123.9 и 149.1°C соответственно, и при дальнейшем увеличении температуры, наблюдается плавная потеря массы. Для остальных же образцов наблюдаются только эндотермический эффект, сопровождающиеся потерей массы, отвечающие процессу разложения. Оно протекает согласно следующему уравнению:

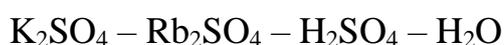


(где  $M = Rb, K$ ), при температурах, превышающих  $\sim 170^\circ C$ .

## Основные результаты и выводы

1. Был отработан метод параллельных кристаллизаций, который позволяет проводить исследование многокомпонентных водно-солевых систем в сжатые сроки.

2. Впервые исследованы фазовые равновесия в ряде водно-солевых систем:



и определены условия воспроизводимого синтеза, характер и значения растворимости всех идентифицированных соединений и твёрдых растворов на их основе в указанных системах.

3. Получены ряды твердых растворов:  $(\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $(\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSO}_4$ ,  $(\text{K}_x\text{Rb}_{1-x})_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{HSO}_4$ ,  $(\text{K}_x\text{Rb}_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $(\text{K}_x\text{Rb}_{1-x})_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSO}_4$ .

4. Показано существование диапазона критических отношений между радиусами катионов, вне диапазона растворы не реализуются. Для подгруппы  $\text{Me}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  этот диапазон определен как 0.88-1.13.

5. Непрерывный ряд твердых растворов  $(\text{K}_x\text{Rb}_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  получен впервые. На основе кристаллохимического анализа, механизма фазового перехода в суперпротонную фазу и анализа Р-Т фазовых диаграмм семейства  $\text{M}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  предсказана реализация фазового перехода в твердых растворах  $(\text{K}_x\text{Rb}_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  при катионном замещении  $\text{K} \rightarrow \text{Rb}$ . Фазовые переходы экспериментально обнаружены, однако температурный интервал существования высокотемпературной фазы очень узкий.

6. Ограниченный ряд твёрдых растворов  $(\text{K}_x\text{Rb}_{1-x})_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  получен впервые. Показано, что механизм возникновения состояния с высокой проводимостью в твердых растворах  $(\text{K},\text{Rb})_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$

аналогичен такому в  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и связан с процессом дегидратации и стабилизации дегидратированной структуры.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- [A1] Коморников, В.А. Получение сложных гидросульфатов ряда  $K_3H(SO_4)_2$  –  $Rb_3H(SO_4)_2$  (Часть I) [Текст] / В.А. Коморников, В.В. Гребенев, И.С. Тимаков, Д.А. Ксенофонтов, П.В. Андреев, И.П. Макарова, Е.В. Селезнева // Кристаллография. – 2019. – Т. 64(3). – С. 447-452. (DOI:10.1134/S0023476119030159);
- [A2] Гребенев, В.В. Суперпротоники - новые материалы для энергоэффективных технологий [Текст] / В.В. Гребенев, И.П. Макарова, Е.В. Селезнёва, В.А. Коморников, И.С. Тимаков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования — 2020. — №7. — С. 14-17. (DOI: 10.31857/S1028096020070092);
- [A3] Komornikov, V. A. The Study of Phase Equilibria and Superprotonic Crystals in the  $(NH_4)_2SO_4$  -  $K_2SO_4$  -  $H_2SO_4$  -  $H_2O$  system / V. A. Komornikov, I. S. Timakov, I. P. Makarova, E. V. Selezneva, V. V. Grebenev, O. B. Zainullin // Journal of Physics: Conference Series. — 2020. — Vol. 1686. — P. 012048. (DOI:10.1088/1742-6596/1686/1/012048);
- [A4] Тимаков, И. С. Получение сложных гидросульфатов ряда  $K_3H(SO_4)_2$ – $Rb_3H(SO_4)_2$ . Часть II. Фазовые равновесия в системе  $K_2SO_4$ – $Rb_2SO_4$ – $H_2SO_4$ – $H_2O$  [Текст] / И. С. Тимаков, В. В. Гребенев, В. А. Коморников, О. Б. Зайнуллин, И. П. Макарова, Е. В. Селезнёва, И. И. Кузьмин // Кристаллография – 2022. – Т. 67(3) – С. 488-496. (DOI: 10.31857/S0023476122030225);
- [A5] Timakov, I. S. Phase equilibria in the  $(NH_4)_2SO_4$  –  $Rb_2SO_4$  –  $H_2SO_4$  –  $H_2O$  system [Текст] / I. S. Timakov, V. A. Komornikov, V. V. Grebenev // Chemical Physics – 2022. – V. – 563. – P. 111680. (DOI: 10.1016/j.chemphys.2022.111680);
- [A6] Timkov, I. S. Implementation of Phase Transitions in  $Rb_3H(SO_4)_2$  under K Substitution [Текст] / I. S. Timakov, V. A. Komornikov, E. V. Selezneva, V. V.

Grebenev // Crystals – 2023. – V. – 13 (9). – P. 1401. (DOI: 10.3390/cryst13091401);

[A7] Коморников, В.А. Исследование фазовых равновесий в системе  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  [Текст] / В.А. Коморников, И.С. Тимаков, О.Б. Зайнуллин, В.В. Гребенев, И.П. Макарова, Е.В. Селезнева // Кристаллография. – 2018. – Т. 63(6). – С. 967-971. (DOI: 10.1134/S0023476118060188);

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Möbius, H.-H. On the history of solid electrolyte fuel cells. *J. Solid State Electrochem.* **1**, 2–16 (1997).
2. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. *Письма в ЖЭТФ* **36**, 381 (1982).
3. Varga, Á., Brunelli, N. A., Louie, M. W., Giapis, K. P. & Haile, S. M. Composite nanostructured solid-acid fuel-cell electrodes via electrospray deposition. *J. Mater. Chem.* **20**, 6309–6315 (2010).
4. Yoshida, Y., Matsuo, Y. & Ikehata, S. NMR Study on Phase Transitions in  $\text{KHSO}_4$ . *Ferroelectrics* **302**, 85–90 (2004).
5. Sonneveld, E. J. & Visser, J. W. A new modification of sodium hydrogensulphate. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **34**, 643–645 (1978).
6. Ponomareva, V. . & Lavrova, G. . The investigation of disordered phases in nanocomposite proton electrolytes based on  $\text{MeHSO}_4$  (Me=Rb, Cs, K). *Solid State Ionics* **145**, 197–204 (2001).
7. Baranov, a I., Shuvalov, L. a & Shchagina, N. M. Superior conductivity and phase transitions in  $\text{CsHSO}_4$  and  $\text{CsHSeO}_4$  crystals. *JETP lett* vol. 36 459–462 (1982).
8. Синицын, В. В. Суперионная проводимость и фазовая Р-Т-диаграмма  $\text{RbHSO}_4$ . *Физика твёрдого тела* **30**, 2838–2841 (1988).
9. Catti, M., Ferraris, G. & Ivaldi, G. A very short, and asymmetrical, hydrogen bond in the structure of  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  and S–OH vs O–H...O correlation. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **35**, 525–529 (1979).
10. Noda, Y., Uchiyama, S., Kafuku, K., Kasatani, H. & Terauchi, H. Structure Analysis and Hydrogen Bond Character of  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . *J. Phys. Soc. Japan* **59**, 2804–2810 (1990).
11. Kowalski, C. P., Chaijaroen, P. & Kaewniyom, F. Thermal behavior of solid acids in the  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ - $\text{RbHSO}_4$  system under ambient atmosphere. *J. Met. Mater. Miner.* **31**, 57–63 (2021).
12. Suzuki, S. & Makita, Y. The crystal structure of triammonium hydrogen disulphate,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **34**, 732–735 (1978).
13. Suzuki, K. I. & Hayashi, S. H1 NMR study of proton dynamics in  $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **74**, (2006).
14. Makarova, I., Grebenev, V., Dmitricheva, E., Dolbinina, V. & Chernyshov, D.  $\text{MmHn}(\text{XO}_4)_{(m+n)/2}$  crystals: structure, phase transitions, hydrogen bonds, conductivity. I.  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  crystals – a new representative of the family of solid acid conductors. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **70**, 218–226 (2014).
15. Марцинкевич В.В. :Изучение влияния катионного и протонного замещения на электротранспортные и структурные свойства дигидрофосфата цезия. (2014).

16. yomosa1970.pdf.
17. Lippincott, E. R. & Scheoeder, R. One-dimensional model of the hydrogen bond. *J. Chem. Phys.* **23**, 1099–1106 (1955).
18. Baranov, A. I. Crystals with disordered hydrogen-bond networks and superprotonic conductivity. Review. *Crystallogr. Reports* **48**, 1012–1037 (2003).
19. Latimer, W. M. & Rodebush, W. H. Polarity and ionization from the standpoint of the lewis theory of valence. *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 1419–1433 (1920).
20. Гребенев & Макарова. Суперпротонники - кристаллы с изменяющимися связями. *Природа* **11**, 10–18 (2013).
21. Kreuer, K. D. Fast proton conductivity: A phenomenon between the solid and the liquid state? *Solid State Ionics* **94**, 55–62 (1997).
22. Colomban, P. & Novak, A. Proton transfer and superionic conductivity in solids and gels. *J. Mol. Struct.* **177**, 277–308 (1988).
23. Баранов А.И., Понятовский Е.Г., Сеницын В.В., Федосюк Р.М., Ш. Л. А. КРИСТАЛЛЫ С РАЗУПОРЯДОЧЕННЫМИ СЕТКАМИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ И СУПЕРПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ (ОБЗОР). *КРИСТАЛЛОГРАФИЯ* **48**, 1065 (2003).
24. Udovic, T. J. *et al.* Exceptional superionic conductivity in disordered sodium decahydro-closo-decaborate. *Adv. Mater.* **26**, 7622–7626 (2014).
25. Jansen, M. Volume Effect or Paddle-Wheel Mechanism—Fast Alkali-Metal Ionic Conduction in Solids with Rotationally Disordered Complex Anions. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **30**, 1547–1558 (1991).
26. Zhang, Z. *et al.* Targeting Superionic Conductivity by Turning on Anion Rotation at Room Temperature in Fast Ion Conductors. *Matter* **2**, 1667–1684 (2020).
27. He, X., Zhu, Y. & Mo, Y. Origin of fast ion diffusion in super-ionic conductors. *Nat. Commun.* **8**, 1–7 (2017).
28. Wilmer, D. *et al.* Anion reorientation in an ion conducting plastic crystal - coherent quasielastic neutron scattering from sodium ortho-phosphate. *Phys. B Condens. Matter* **266**, 60–68 (1999).
29. Valen, L. Van. A pure ferroelastic. **21**, 1154–1157 (1973).
30. SUGIYAMA, K. & TOKONAMI, M. The crystal structure refinements of the strontium and barium orthophosphates. *Mineralogical Journal* vol. 15 141–146 (1990).
31. Boysen, D. a. Superprotonic solid acids: structure, properties, and applications. **2004**, 172 (2004).
32. Baranov, A. I., Grebenev, V. V., Khodan, A. N., Dolbinina, V. V. & Efremova, E. P. Optimization of superprotonic acid salts for fuel cell applications. *Solid State Ionics* **176**, 2871–2874 (2005).
33. yokota1982.pdf.
34. Salje, E. & Devarajan, V. Potts model and phase transition in lead phosphate Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. *J. Phys. C Solid State Phys.* **14**, (1981).

35. Communications, S. S., Reddy, A. D., Sathyanarayan, S. G. & Sastry, G. S. (Received 16 February. **43**, 937–940 (1982).
36. Hilczer, B. & Pawlowski, A. Specific Heat At The Superionic Phase Transition Of  $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ . *Ferroelectrics* **104**, 383–388 (1990).
37. Baranov, A. I., Sinitsyn, V. V., Vinnichenko, V. Y., Jones, D. J. & Bonnet, B. Stabilisation of disordered superprotonic phases in crystals of the  $\text{M}_5\text{H}_3(\text{AO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  family. *Solid State Ionics* **97**, 153–160 (1997).
38. Baranov, A. I., Grebenev, V. V., BismaYer, U. & Ludwig, J. Structural Phase Transitions and Solid State Chemical Reactions in Complex Potassium Hydrogen Sulfate Salts Driven by Fast Proton Diffusion. *Ferroelectrics* **369**, 108–116 (2008).
39. Niznansky, D. *et al.* Preparation and characterization of the nanocomposites  $\text{SiO}_2/\text{H}$ -bond hydrogensulphate (hydrogenselenate). *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **26**, 447–451 (2003).
40. Gargouri, M. *et al.* Investigation of the proton mobility in  $\text{CsH}(\text{SO}_4)_{0.76}(\text{SeO}_4)_{0.24}$  crystal by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. *J. Mol. Struct.* **440**, 187–192 (1998).
41. Gargouri, M., Mhiri, T., Daoud, A. & Réau, J. M. Disorder and protonic conductivity in  $\text{RbH}(\text{SO}_4)_{0.81}(\text{SeO}_4)_{0.19}$  mixed crystals. *Solid State Ionics* **125**, 193–202 (1999).
42. Feki, H., Khemakhem, H. & Abid, Y.  $\text{H}^+$ -ion conductivity and ferroelectric properties of rubidium ammonium hydrogen sulphate. *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 8509–8518 (2001).
43. Colombar, P., Pham-Thi, M. & Novak, A. Influence of thermal and mechanical treatment and of water on structural phase transitions in  $\text{CsHSO}_4$ . *Solid State Ionics* **24**, 193–203 (1987).
44. Badot, J. RF-microwave dielectric relaxations and phase transitions in superionic protonic acid sulphates (selenates). *Solid State Ionics* **35**, 143–149 (1989).
45. Herausgegeben von P. Colombar. Proton Conductors. Solids, Membranes and Gels - Materials and Devices. 581 (1992).
46. Almennigen, A. *et al.* A Reinvestigation of the Structure of Monomer and Dimer Formic Acid by Gas Electron Diffraction Technique. *Acta Chem. Scand.* **23**, 2848–2864 (1969).
47. Jönsson, P. G. Hydrogen bond studies. XLIV. Neutron diffraction study of acetic acid. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **27**, 893–898 (1971).
48. Colombar, P., Pham-Thi, M. & Novak, A. Vibrational study of structure and phase transitions in caesium hydrogen selenate ( $\text{CsHSeO}_4$ ). *J. Mol. Struct.* **161**, 1–14 (1987).
49. Ashmore, J. P. & Petch, H. E. The Structure of  $\text{RbHSO}_4$  in its Paraelectric Phase. *Can. J. Phys.* **53**, 2694–2702 (1975).
50. Nelmes, R. J. An X-ray diffraction determination of the crystal structure of ammonium hydrogen sulphate above the ferroelectric transition. *Acta*

- Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **27**, 272–281 (1971).
51. Itoh, K., Ukeda, T., Ozaki, T. & Nakamura, E. Redetermination of the structure of caesium hydrogensulfate. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **46**, 358–361 (1990).
  52. Lipkowski, J., Baranowski, B. & Lunden, A. Structure of cesium hydrogen sulfate in two monoclinic phases. *Pol. J. Chem.* **67**, 1867–1876 (1993).
  53. Swain, D. & Row, T. N. G. In Situ Crystallography of KHSO<sub>4</sub>: Probing the Kinetic Pathway for the Evolution of a Pyrolysis Reaction in the Crystalline State. *Inorg. Chem.* **47**, 8613–8615 (2008).
  54. Redaktion, D. Zum Druck der Kurzfassungen der 13. Vortragsstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **632**, 1917–1917 (2006).
  55. Sonneveld, E. J. & Visser, J. W. Structure and hydrogen bonding of  $\alpha$ -NaHSO<sub>4</sub>. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **35**, 1975–1977 (1979).
  56. Баранов А.И., Понятовский Е.Г., Сеницын В.В., Федосюк Р.М., Ш. Л. А. Суперинионная проводимость в кристалле NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>, индуцированная высоким давлением. *Кристаллография* **30**, 1121–1123 (1985).
  57. Haile, S. M., Boysen, D. A., Chisholm, C. R. I. & Merle, R. B. Solid acids as fuel cell electrolytes. *Nature* **410**, 910–913 (2001).
  58. Mumme, W. G. Alkali metal ordering and hydrogen bonding in the system KHSO<sub>4</sub>–RbHSO<sub>4</sub>: the crystal structures of K<sub>x</sub>Rb<sub>1-x</sub>HSO<sub>4</sub> (0.3 < x < 0.55) and RbHSO<sub>4</sub>. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **29**, 1076–1083 (1973).
  59. Itoh, K., Ohno, H. & Kuragaki, S. Disordered Structure of Ferroelectric Rubidium Hydrogen Sulfate in the Paraelectric Phase. *J. Phys. Soc. Japan* **64**, 479–484 (1995).
  60. Nalini, G. & Guru Row, T. N. Phase transitions in rubidium hydrogen sulfate: crystal structures at 293 and 200 K. *Phase Transitions* **76**, 923–934 (2003).
  61. Makarova, I. СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ-СУПЕРПРОТОНИКАХ. (2018).
  62. Sinitsyn, V. V. Pressure effect on phase transitions in MeHAO<sub>4</sub> superprotonic conductors (A = S, Se and Me = NH<sub>4</sub>, Rb, Cs). *J. Mater. Chem.* **20**, 6226 (2010).
  63. Plakida, N. M. & Salejda, W. The Improper Ferroelastic Phase Transition in Superionic Rb<sub>3</sub>H(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Crystals. *Phys. status solidi* **148**, 473–481 (1988).
  64. Matsuo, Y., Hatori, J., Nakashima, Y. & Ikehata, S. Superprotonic and ferroelastic phase transition in K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. *Solid State Commun.* **130**, 269–274 (2004).
  65. Kamimura, H. *et al.* On the mechanism of superionic conduction in the zero-dimensional hydrogen-bonded crystals M<sub>3</sub>H(XO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> with M= K, Rb, Cs and X= S, Se. *Phys. status solidi* **241**, 61–68 (2004).
  66. Matsuo, Y., Saito, K., Kawashima, H. & Ikehata, S. Novel solid acid fuel cell

- based on a superprotonic conductor  $\text{Tl}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . *Solid State Commun.* **130**, 411–414 (2004).
67. Matsuo, Y., Takahashi, K., Hatori, J. & Ikehata, S. Proton dynamics in superionic phase of  $\text{Tl}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . *J. Solid State Chem.* **177**, 4282–4285 (2004).
  68. Sonntag, R., Melzer, R., Wessels, T. & Radaelli, P. G.  $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  at 300K by High-Resolution Neutron Powder Diffraction. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **53**, 1529–1531 (1997).
  69. Merinov, B.V.; Bolotina, N.B.; Baranov, A.I.; Shuvalov, L. A. Crystal structure of  $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  ( $T=295$  K) and its changes in phase transformations. 1387–1392 (1988).
  70. Makarova, I. P. *et al.* Investigation of the structural conditionality for changes in physical properties of  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  crystals. *Crystallogr. Reports* **55**, 393–403 (2010).
  71. Chen, R. H., Chang, R. Y., Shern, C. S. & Fukami, T. Structural phase transition, ionic conductivity, and dielectric investigations in  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  single crystals. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 553–563 (2003).
  72. Ostrowski, A. & Bednarski, W. High temperature phase transition and multiphase state formation in  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  superprotonic conductor. *Solid State Ionics* **301**, 152–155 (2017).
  73. Fukami, T., Horiuchi, K., Nakasone, K. & Furukawa, K. Crystal structure of  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  in phase I. *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **35**, 2253–2254 (1996).
  74. Ichikawa, M., Sato, S., Komukae, M. & Osaka, T. Structure of ferroelastic  $\text{K}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ . *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **48**, 1569–1571 (1992).
  75. Swain, D. & Guru Row, T. N. Analysis of Phase Transition Pathways in  $\text{X}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  ( $X = \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{K}, \text{Na}$ ): Variable Temperature Single-Crystal X-ray Diffraction Studies #. *Inorg. Chem.* **46**, 4411–4421 (2007).
  76. Panithipongwut, C. & Haile, S. M. High-temperature phase behavior in the  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ – $\text{RbHSO}_4$  pseudo-binary system and the new compound  $\text{Rb}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ . *Solid State Ionics* **213**, 53–57 (2012).
  77. COWAN, L., MORCOS, R., HATADA, N., NAVROTSKY, A. & HAILE, S. High temperature properties of  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  at ambient pressure: Absence of a polymorphic, superprotonic transition. *Solid State Ionics* **179**, 305–313 (2008).
  78. Lim, A. R., Kim, S. H. & Jeong, S.-Y.  $^2\text{H}$  and  $^{133}\text{Cs}$  nuclear magnetic resonance study of  $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$  single crystals in laboratory and rotating frames. *J. Mol. Struct.* **1031**, 234–238 (2013).
  79. Lim, A. R. A nuclear magnetic resonance study of the phase transitions and electric quadrupole Raman processes of  $\text{M}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb},$  and  $\text{Cs}$ ) single crystals. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **36**, 52–59 (2009).
  80. Lim, A. R. Phase transitions in proton-conducting  $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  single crystals studied by observation of  $^1\text{H}$  and  $^{133}\text{Cs}$  spin-lattice relaxations.

- Phys. Rev. B* **72**, 064103 (2005).
81. Sanghvi, S. & Haile, S. M. Crystal structure, conductivity, and phase stability of  $\text{Cs}_3(\text{H}_{1.5}\text{PO}_4)_2$  under controlled humidity. *Solid State Ionics* **349**, 115291 (2020).
  82. Chen, R. H., Wang, R.-J., Fukami, T. & Shern, C. . Studies of ionic conductivity and structural phase transitions of  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  crystal. *Solid State Ionics* **110**, 277–281 (1998).
  83. Sohn, Y. J., Sparta, K. M., Meven, M., Roth, G. & Heger, G. Superprotonic conductivity of  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  in the high-temperature phase. *Solid State Ionics* **252**, 116–120 (2013).
  84. Łukaszewicz, K., Pietraszko, A. & Augustyniak, M. A. Structure of  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  in high-temperature phases I and II. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **49**, 430–433 (1993).
  85. Shikanai, F. *et al.* Neutron Powder Diffraction Study of Protonic Conductor  $\text{K}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ . *Ferroelectrics* **347**, 74–78 (2007).
  86. Pina, C. M., Fernández-Díaz, L., Molins, E., Rojas, R. M. & Rojo, J. M. Growth and characterization of the new double sulphate,  $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **213**, 635–638 (1998).
  87. Merinov, B. Crystal structure of the “intermediate” phase of the protonic conductor  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ . *Solid State Ionics* **146**, 355–365 (2002).
  88. Gesi, K. Pressure-Induced Ferroelectricity in  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . *J. Phys. Soc. Japan* **41**, 1437–1438 (1976).
  89. Suzuki, S. Dilatometric Study on the Successive Phase Transitions in  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . *J. Phys. Soc. Japan* **47**, 1205–1209 (1979).
  90. Ichikawa, M. The O–H vs O.O distance correlation, the geometric isotope effect in OHO bonds, and its application to symmetric bonds. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **34**, 2074–2080 (1978).
  91. Fourati, N., Kamoun, M. & Daoud, A. Vibrational study of trirubidium hydrogen disulfate  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . *Phase Transitions* **18**, 87–92 (1989).
  92. Baranov, A. I. *et al.* Influence of  $\text{NH}_4$ -Rb substitution on the phase transitions with different kinds of proton disorder in mixed  $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  crystals. *Ferroelectrics* **217**, 285–295 (1998).
  93. Sinitsyn, V. Pressure effect on superprotonic phase transition in mixed  $[(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  crystals. *Solid State Ionics* **136–137**, 167–171 (2000).
  94. Navrotsky, A. Progress and new directions in high temperature calorimetry revisited. *Phys. Chem. Miner.* **24**, 222–241 (1997).
  95. Połomska, M., Kirpichnikova, L. F., Pawłowski, T. & Hilczer, B. Ferroelasticity of  $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$  Crystals: FT NIR Raman, Ferroelastic Domain and Pretransitional Effects Studies. *Ferroelectrics* **290**, 51–59 (2003).
  96. KIRPICHNIKOVA, L., SHAKHMATOV, V., POŁOMSKA, M., HILCZER, B. & PIETRASZKO, A. Ferroelastic Domain Structure and XRD Studies of  $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  Crystals; Phenomenological Description.

- Ferroelectrics* **302**, 105–112 (2004).
97. PAWŁOWSKI, T., HILCZER, B., POMŁOMSKA, M. & PIETRASZKO, A. Structural Relaxation in  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  Single Crystals. *Ferroelectrics* **302**, 77–79 (2004).
  98. Suzuki, K. & Hayashi, S.  $^1\text{H}$  NMR study of proton dynamics in the inorganic solid acid  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . *Phys. Rev. B* **73**, 024305 (2006).
  99. Ortiz, E., Mendoza-Estrada, V. & Romero, J. On the isostructural and superprotonic  $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  transformations: physical or chemical nature? *Ionics (Kiel)*. **24**, 2673–2680 (2018).
  100. N. Bourguiba, T. J. Crystallographic data and morphology of  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{KHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and ternary system  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  at  $25^\circ\text{C}$ . *Comptes Rendus Acad. des Sci. Ser. II* **309**, 1643–1648 (1989).
  101. Makarova, I. P. *et al.* Investigation of the structure and properties of  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  single crystals. *Crystallogr. Reports* **56**, 994–1003 (2011).
  102. Makarova, I. P. *et al.* Temperature-induced changes in the single-crystal structure of  $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Crystallogr. Reports* **58**, 393–400 (2013).
  103. Chisholm, C. R. I. Superprotonic Phase Transitions in Solid Acids: Parameters affecting the presence and stability of superprotonic transitions in the MH. *PhD Thesis* **2003**, 1–263 (2003).
  104. Tphoon, K. K., Abosehly, A. M., Abdel-Kader, M. M., El-Sharkawy, A. A. & El-Mansi, F. M. Thermal Study of the Phase Transitions in Potassium Hydrogen Sulphate  $\text{KHSO}_4$ . *Acta Phys. Pol. A* **86**, 349–355 (1994).
  105. Guseinov, R. M., Gadzhiev, S. M. & Prisyazhnyi, V. D. Guseinov, R. M., Gadzhiev, S. M. & Prisyazhnyi, V. D. (1994). Russian Journal of Electrochemistry, 30, 1150-1152. *Russ. J. Electrochem.* **30**, 1150–1152 (1994).
  106. Vasil'ev, V. G., Markov, V. S., Utkina, O. N. & Shulyatnikov, B. V. Vasil'ev, V. G., Markov, V. S., Utkina, O. N. & Shulyatnikov, B. V. (1975). *Zh. Neorg. Khim.*, 20, 2875-2881.pdf. 2875–2881 (1975).
  107. Merinov, B. Mixed alkali metal sulfate proton conductors: The structure of  $\text{Cs}_{0.9}\text{Rb}_{0.1}\text{HSO}_4$  at room temperature. *Solid State Ionics* **91**, 323–330 (1996).
  108. Mhiri, T., Daoud, A. & Gravereau, P. Crystal structure and vibrational study of mixed rubidium-caesium hydrogen sulphate  $\text{Cs}_{0.1}\text{Rb}_{0.9}\text{HSO}_4$ . *J. Alloys Compd.* **205**, 21–25 (1994).
  109. Mhiri, T. Defect-induced smoothing of the superionic phase transition in  $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{HSO}_4$  protonic conductors: I. potassium substitution. *Solid State Ionics* **44**, 215–225 (1991).
  110. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751–767 (1976).
  111. Pawłowski, A. Electric conductivity in crystal group  $\text{Me}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  (Me:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ). *Solid State Ionics* **44**, 17–19 (1990).

112. Al-Kassab, A. W., Liesegang, J. & James, B. D. Vibrational spectroscopic, conductivity, and calorimetric studies on tripotassium hydrogen diselenate. *Struct. Chem.* **4**, 19–22 (1993).
113. Colomban, P. & Badot, J. C. Radiowave and microwave frequency dielectric relaxations at the superionic, incommensurate and ferroelectric phase transitions in  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  and  $\text{ND}_4\text{DSeO}_4$ . *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 5625–5638 (1992).
114. Raimbault, G., Romain, F. & Lautié, A. Raman and infrared study of structural phase transitions in  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  and  $(\text{ND}_4)_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ . *J. Raman Spectrosc.* **23**, 147–154 (1992).
115. Tritt-Goc, J., Piślewski, N., Hoffmann, S. K. & Augustyniak, M. Rotational Motion of the Ammonium Ions in  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  Studied by NMR. *Phys. status solidi* **176**, K13–K16 (1993).
116. Yi, D., Sanghvi, S., Kowalski, C. P. & Haile, S. M. Phase Behavior and Superionic Transport Characteristics of  $(\text{MxRb}_{1-x})_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  (M = K or Cs) Solid Solutions. *Chem. Mater.* **31**, 9807–9818 (2019).
117. Дмитричева, Е. В., Макарова, И. П., Гребенев, В. В., Долбина, В. В. & Верин, И. А. Получение и исследование новых кристаллов в системе  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ – $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ – $\text{H}_2\text{O}$ . *Кристаллография* **59**, 387–395 (2014).
118. Dmitricheva, E. V., Makarova, I. P., Grebenev, V. V., Dolbinina, V. V. & Verin, I. A. Growth, structure and properties of  $(\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  crystals. *Solid State Ionics* **268**, 68–75 (2014).
119. Petříček, V., Dušek, M. & Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **229**, 345–352 (2014).
120. Коморников, В. А. *et al.* Получение сложных гидросульфатов ряда  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ – $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . (Часть I). *Кристаллография* **64**, 447–452 (2019).
121. Макарова, И. П. *et al.* Исследование Структурной Обусловленности Изменений Физических Свойств В Кристаллах  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . *Кристаллография* **55**, 429–439 (2010).
122. Макарова, И. П. *et al.* Структурные Изменения С Температурой В Кристаллах К. *‘Физика Твердого Тела’* **51**, 1353 (2009).

## Приложение.

Таблица А1. Составы исходных растворов системы  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .

		№ р-ра в ряду	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9
		ASH:KSH, моль		1:7	2:6	3:5	1:1	5:3	6:2	7:1	
Ряд растворов по содержанию $\text{H}_2\text{SO}_4$ , мольных % (без учета воды)	15	ASH, г	0.82	2.53	4.34	6.24	8.26	10.40	12.68	15.10	17.68
		KSH, г	17.35	15.59	13.73	11.77	9.69	7.49	5.15	2.66	0.00
		$\text{H}_2\text{SO}_4$ , г	1.83	1.88	1.93	1.99	2.04	2.11	2.17	2.24	2.32
		$\text{H}_2\text{O}$ , г	53.0	52.0	47.0	41.5	34.0	28.5	23.5	18.5	13.0
	20	ASH, г	0.00	1.71	3.51	5.41	7.43	9.57	11.85	14.28	16.87
		KSH, г	17.54	15.76	13.89	11.91	9.81	7.58	5.21	2.69	0.00
		$\text{H}_2\text{SO}_4$ , г	2.46	2.53	2.60	2.68	2.76	2.84	2.93	3.03	3.13
		$\text{H}_2\text{O}$ , г	46.0	45.0	44.0	37.0	32.0	26.0	20.50	15.50	12.0
	30	ASH, г	0.00	1.56	3.21	4.94	6.77	8.69	10.73	12.89	15.17
		KSH, г	16.12	14.45	12.71	10.87	8.93	6.88	4.72	2.43	0.00
		$\text{H}_2\text{SO}_4$ , г	3.88	3.98	4.08	4.19	4.30	4.42	4.55	4.68	4.83
		$\text{H}_2\text{O}$ , г	36.0	36.0	30.5	28.5	26.5	22.0	15.5	12.5	12.0
40	ASH, г	0.00	1.41	2.88	4.43	6.04	7.74	9.53	11.40	13.38	
	KSH, г	14.55	13.02	11.41	9.74	7.98	6.13	4.19	2.15	0.00	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , г	5.45	5.58	5.70	5.84	5.98	6.13	6.28	6.45	6.62	
	$\text{H}_2\text{O}$ , г	19.0	19.0	18.0	18.0	17.0	15.5	17.0	16.0	12.0	
45	ASH, г	0.00	1.32	2.71	4.15	5.66	7.24	8.89	10.62	12.44	
	KSH, г	13.70	12.24	10.72	9.13	7.47	5.73	3.91	2.00	0.00	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , г	6.30	6.44	6.57	6.72	6.87	7.03	7.20	7.37	7.56	
	$\text{H}_2\text{O}$ , г	22.0	22.0	21.0	19.5	16.5	13.0	11.0	10.0	8.5	
50	ASH, г	0.00	1.24	2.52	3.86	5.26	6.71	8.23	9.82	11.48	
	KSH, г	12.80	11.42	9.99	8.50	6.94	5.32	3.62	1.85	0.00	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , г	7.20	7.34	7.49	7.64	7.80	7.97	8.15	8.33	8.52	
	$\text{H}_2\text{O}$ , г	20.0	20.0	20.0	15.0	15.0	10.	10.0	10.0	10.0	
55	ASH, г	0.00	1.14	2.33	3.56	4.84	6.17	7.55	8.99	10.49	
	KSH, г	11.85	10.56	9.22	7.83	6.39	4.88	3.32	1.69	0.00	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , г	8.15	8.30	8.45	8.61	8.78	8.95	9.13	9.32	9.51	
	$\text{H}_2\text{O}$ , г	18.0	18.0	15.0	13.5	11.0	10.0	8.5	6.0	5.0	
60	ASH, г	0.00	1.04	2.12	3.24	4.40	5.60	6.84	8.13	9.46	
	KSH, г	10.85	9.65	8.41	7.13	5.81	4.43	3.01	1.53	0.00	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , г	9.15	9.30	9.46	9.63	9.79	9.97	10.15	10.34	10.54	
	$\text{H}_2\text{O}$ , г	19.0	17.0	17.0	14.5	15.0	12.5	11.0	8.0	5.0	
65	ASH, г	0.00	0.94	1.91	2.91	3.94	5.00	6.10	7.24	8.41	
	KSH, г	9.78	8.69	7.56	6.40	5.20	3.96	2.68	1.36	0.00	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , г	10.22	10.37	10.53	10.69	10.86	11.03	11.21	11.40	11.59	
	$\text{H}_2\text{O}$ , г	19.0	17.5	17.0	16.0	14.5	13.0	11.0	9.0	6.0	
75	ASH, г	0.00	0.71	1.44	2.19	2.95	3.74	4.54	5.36	6.20	
	KSH, г	7.44	6.59	5.71	4.82	3.90	2.96	2.00	1.01	0.00	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , г	12.56	12.70	12.85	13.00	13.15	13.31	13.47	13.63	13.80	
	$\text{H}_2\text{O}$ , г	21.0	20.5	19.5	19.0	16.0	13.5	11.0	9.5	5.75	

Таблица А2. Растворимости исходных растворов и составы равновесных твердые фаз для системы  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре  $\sim 40^\circ\text{C}$ .

		№ р-ра в ряду	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9
		ASH:KSH, моль		1:7	2:6	3:5	1:1	5:3	6:2	7:1	
Ряд растворов по содержанию $\text{H}_2\text{SO}_4$ , мольных % (без учета воды)	15	Раств., масс %	27.4	27.78	29.85	32.52	37.04	41.24	45.98	51.95	60.61
		Раств., мол. %	4.06	4.24	4.80	5.54	6.87	8.31	10.18	12.94	17.93
		Тв. фаза	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$(\text{K},\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$							$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
	20	Раств., масс %	30.30	30.77	31.25	35.09	38.46	43.48	49.38	56.34	62.50
		Раств., мол. %	4.70	4.92	5.16	6.24	7.34	9.14	11.63	15.23	19.35
		Тв. фаза	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$(\text{K},\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$							$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
	30	Раств., масс %	35.71	35.71	39.60	41.24	43.01	47.62	56.34	61.54	62.50
		Раств., мол. %	6.20	6.35	7.59	8.27	9.06	10.98	15.25	18.68	19.78
		Тв. фаза	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$(\text{K},\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$					+	$(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
	40	Раств., масс %	51.28	51.28	52.63	52.63	54.05	56.34	54.05	55.56	62.50
		Раств., мол. %	11.66	11.89	12.72	12.98	13.92	15.38	14.53	15.63	20.23
		Тв. фаза	$\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	$(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$						$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	
	45	Раств., масс %	47.62	47.62	48.78	50.63	54.79	60.61	64.52	66.67	70.18
		Раств., мол. %	10.48	10.68	11.35	12.35	14.55	18.11	21.10	23.16	26.65
		Тв. фаза	$\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	$(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$						$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	
	50	Раств., масс %	50.00	50.00	50.00	57.14	57.14	66.67	66.67	66.67	66.67
		Раств., мол. %	11.69	11.90	12.11	15.79	16.06	22.67	23.06	23.45	23.86
		Тв. фаза	$\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	$(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$						$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	
55	Раств., масс %	52.63	52.63	57.14	59.70	64.52	66.67	70.18	76.92	80.00	
	Раств., мол. %	13.15	13.35	15.85	17.58	21.06	23.04	26.43	34.18	38.89	
	Тв. фаза	$\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$		$\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8\text{H}_2\text{O} + \text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	$\text{KHSO}_4$		$\text{KHSO}_4 + \text{KNH}_4\text{H}_2(\text{SO}_4)_2$	$\text{KNH}_4\text{H}_2(\text{SO}_4)_2$	$\text{KNH}_4\text{H}_2(\text{SO}_4)_2 + \text{NH}_4\text{HSO}_4$	$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	
60	Раств., масс %	51.28	54.05	54.05	57.97	57.14	61.54	64.52	71.43	80.0	
	Раств., мол. %	12.86	14.37	14.58	16.91	16.68	19.65	22.05	28.38	39.25	
	Тв. фаза	$\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8\text{H}_2\text{O} + (\text{K},\text{NH}_4)_3$	$\text{KHSO}_4$			$\text{KHSO}_4 + \text{KNH}_4\text{H}_2(\text{SO}_4)_2$	$\text{KNH}_4\text{H}_2(\text{SO}_4)_2$	$\text{KNH}_4\text{H}_2(\text{SO}_4)_2 +$	$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	

				H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>						NH <sub>4</sub> H SO <sub>4</sub>	
65	Раств., масс %	51.28	53.33	54.05	55.56	57.97	60.61	64.52	68.97	76.92	
	Раств., мол. %	13.21	14.36	14.91	15.90	17.49	19.37	22.39	26.38	35.34	
	Тв. фаза	KHSO <sub>4</sub>					KHSO <sub>4</sub> + KNH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ( SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	KNH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ( SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	KNH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> NH <sub>4</sub> H SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> HS O <sub>4</sub>	
75	Раств., масс %	48.78	49.38	50.63	51.28	55.56	59.70	64.52	67.80	77.67	
	Раств., мол. %	12.79	13.19	13.91	14.37	16.77	19.47	23.09	26.03	37.05	
	Тв. фаза	KHSO <sub>4</sub>					KHSO <sub>4</sub> + KNH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ( SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	KNH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ( SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	KNH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> NH <sub>4</sub> H SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> HS O <sub>4</sub>	

Таблица А3. Составы исходных растворов системы K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

		№ р-ра в ряду	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	
		KSH:RSH, моль	1:9	2:7	3:6	4:5	1:1	5:4	6:3	7:2	9:1	
Ряд по содержанию H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мольных % (без учета воды)	35.3	KSH, г	1.75	3.5	5.25	7.00	8.75	10.5	12.25	14.0	15.75	
		RSH, г	24.3	21.60	18.9	16.2	13.5	10.8	8.1	5.4	2.7	
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
		H <sub>2</sub> O, г	20.0	20.0	22.0	25.0	31.0	33.0	37.0	39.0	40.0	
	47.6	KSH, г	1.75	3.5	5.25	7.00	8.75	10.5	12.25	14.0	15.75	
		RSH, г	24.3	21.60	18.9	16.2	13.5	10.8	8.1	5.4	2.7	
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	
		H <sub>2</sub> O, г	37.0	37.0	37.0	37.0	23.0	28.0	23.0	23.0	20.0	
	56	KSH, г	1.75	3.5	5.25	7.00	8.75	10.5	12.25	14.0	15.75	
		RSH, г	24.3	21.60	18.9	16.2	13.5	10.8	8.1	5.4	2.7	
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	
		H <sub>2</sub> O, г	15.0	15.0	20.0	25.0	30.0	27.0	25.0	30.0	30.0	
	62	KSH, г	1.75	3.5	5.25	7.00	8.75	10.5	12.25	14.0	15.75	
		RSH, г	24.3	21.60	18.9	16.2	13.5	10.8	8.1	5.4	2.7	
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г	16.2	16.2	16.2	16.2	16.2	16.2	16.2	16.2	16.2	
		H <sub>2</sub> O, г	34.0	31.0	30.0	30.0	29.0	34.0	36.0	34.5	38.5	
	75	KSH, г	1.75	3.5	5.25	7.00	8.75	10.5	12.25	14.0	15.75	
		RSH, г	24.3	21.60	18.9	16.2	13.5	10.8	8.1	5.4	2.7	
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г	29.7	29.7	29.7	29.7	29.7	29.7	29.7	29.7	29.7	
		H <sub>2</sub> O, г	42.0	41.0	39.0	38.0	38.0	36.0	39.0	39.0	42.0	
	85	KSH, г	0.54	1.08	1.64	2.22	2.81	3.41	4.02	4.66	5.30	
		RSH, г	7.38	6.64	5.88	5.1	4.3	3.48	2.64	1.78	0.9	
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г	17.08	17.28	17.48	17.68	17.9	18.11	18.33	18.56	18.79	
		H <sub>2</sub> O, г	0.5	0.5	0.5	0	23.0	24.0	0	27.0	30.5	

Таблица А4. Растворимости исходных растворов и составы равновесных твердые фаз для системы  $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2SO_4$  при температуре  $\sim 40^\circ C$ .

		№ р-ра в ряду	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	
		KSH:RSH, моль	1:9	2:8	3:7	4:6	5:5	6:4	7:3	8:2	9:1	
Ряд растворов по содержанию $H_2SO_4$ , молярных % (без $H_2O$ )	35.3	Раств., масс %	61.13	60.40	57.32	53.36	47.14	44.72	41.04	38.87	37.35	
		Раств., мол. %	12.32	12.31	11.32	10.09	8.30	7.83	7.04	6.70	6.54	
	Тв. фаза		$(K,Rb)_3H(SO_4)_2$				$(Rb,K)_2SO_4$					
	47.6	Раств., масс %	48.65	47.96	47.26	46.53	57.60	51.97	56.06	55.25	57.85	
		Раств., мол. %	8.58	8.57	8.57	8.57	13.09	11.01	13.09	13.08	14.75	
	Тв. фаза		?смесь всех?				$(K,Rb)_3H(SO_4)_2$ $+(K,Rb)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$		$(K,Rb)_3H(SO_4)_2$			
	56	Раств., масс %	72.04	71.54	64.76	58.88	53.74	55.67	56.86	51.61	50.86	
		Раств., мол. %	21.59	21.59	17.11	14.17	12.09	13.25	14.16	12.08	12.08	
	Тв. фаза		$(Rb,K)HSO_4$		$(K,Rb)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$							
	62	Раств., масс %	51.28	51.28	52.63	52.63	54.05	56.34	54.05	55.56	62.50	
		Раств., мол. %	11.66	11.89	12.72	12.98	13.92	15.38	14.53	15.63	20.23	
	Тв. фаза		$(Rb,K)HSO_4$			$(Rb,K)HSO_4$ $+ K_{0.55}Rb_{0.45}H$ $SO_4$		$K_{0.55}Rb_{0.45}$ $HSO_4$	$K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$ $+(K,Rb)_9H_7(SO_4)_8$ $\cdot H_2O$		$KHSO_4$ $+(K,Rb)_9H_7(SO_4)_8$ $\cdot H_2O$	
	75	Раств., масс %	57.03	57.20	58.00	58.20	57.75	58.62	56.20	55.73	53.41	
		Раств., мол. %	14.75	15.06	15.71	16.05	16.05	16.79	15.70	15.70	14.74	
	Тв. фаза		$(Rb,K)HSO_4 + K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$				$K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$		$(K,Rb)HSO_4 + K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$			
	85	Раств., масс %	98.04	98.04	98.04	100	52.08	51.02	100	48.08	45.05	
		Раств., мол. %	88.06	88.18	88.30	100	14.38	14.01	100	12.92	11.74	
	Тв. фаза		$(Rb,K)HSO_4$			$(Rb,K)HSO_4$ $+ K_{0.55}Rb_{0.45}H$ $SO_4$		$K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$		$(K,Rb)H$ $SO_4 +$ $K_{0.55}Rb_{0.45}$ $HSO_4$		$(K,Rb)HSO_4$

Таблица А5. Составы исходных растворов системы  $Rb_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2SO_4$ .

		№ р-ра в ряду	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9
		KSH:RSH, моль	1:9	2:7	3:6	4:5	1:1	5:4	6:3	7:2	9:1
Ряд по содержанию $H_2SO_4$ , молярных % (без учета воды)	35.3	KSH, г	1.75	3.5	5.25	7.00	8.75	10.5	12.25	14.0	15.75
		RSH, г	24.3	21.60	18.9	16.2	13.5	10.8	8.1	5.4	2.7
		$H_2SO_4$ , г	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
		$H_2O$ , г	20.0	20.0	22.0	25.0	31.0	33.0	37.0	39.0	40.0
	47.6	KSH, г	1.75	3.5	5.25	7.00	8.75	10.5	12.25	14.0	15.75
		RSH, г	24.3	21.60	18.9	16.2	13.5	10.8	8.1	5.4	2.7
		$H_2SO_4$ , г	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
		$H_2O$ , г	37.0	37.0	37.0	37.0	23.0	28.0	23.0	23.0	20.0
	56	KSH, г	1.75	3.5	5.25	7.00	8.75	10.5	12.25	14.0	15.75
		RSH, г	24.3	21.60	18.9	16.2	13.5	10.8	8.1	5.4	2.7
		$H_2SO_4$ , г	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6
		$H_2O$ , г	15.0	15.0	20.0	25.0	30.0	27.0	25.0	30.0	30.0
62	KSH, г	1.75	3.5	5.25	7.00	8.75	10.5	12.25	14.0	15.75	
	RSH, г	24.3	21.60	18.9	16.2	13.5	10.8	8.1	5.4	2.7	

	75	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г	16.2	16.2	16.2	16.2	16.2	16.2	16.2	16.2	16.2
		H <sub>2</sub> O, г	34.0	31.0	30.0	30.0	29.0	34.0	36.0	34.5	38.5
		KSH, г	1.75	3.5	5.25	7.00	8.75	10.5	12.25	14.0	15.75
		RSH, г	24.3	21.60	18.9	16.2	13.5	10.8	8.1	5.4	2.7
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г	29.7	29.7	29.7	29.7	29.7	29.7	29.7	29.7	29.7
	H <sub>2</sub> O, г	42.0	41.0	39.0	38.0	38.0	36.0	39.0	39.0	42.0	
	85	KSH, г	0.54	1.08	1.64	2.22	2.81	3.41	4.02	4.66	5.30
		RSH, г	7.38	6.64	5.88	5.1	4.3	3.48	2.64	1.78	0.9
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г	17.08	17.28	17.48	17.68	17.9	18.11	18.33	18.56	18.79
		H <sub>2</sub> O, г	0.5	0.5	0.5	0	23.0	24.0	0	27.0	30.5

Таблица А6. Растворимости исходных растворов и составы равновесных твердые фаз для системы Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре ~ 40°C.

		№ р-ра в ряду	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9
		RSH:ASH, моль	1:0	1:7	2:6	3:5	1:1	5:3	6:2	7:1	0:1
Ряд растворов по содержанию H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мольных % (без учета воды)	50	Раств., масс %	27.4	64.10	64.10	64.94	67.11	68.49	72.46	75.76	60.61
		Раств., мол. %	4.06	15.59	16.25	17.50	19.81	21.81	26.43	31.31	17.93
		Тв. фаза	RbHSO <sub>4</sub>	(Rb,NH <sub>4</sub> )HSO <sub>4</sub>					(Rb,NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + (Rb,NH <sub>4</sub> )HSO <sub>4</sub>		(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
	60	Раств., масс %	30.30	59.52	60.24	59.52	65.79	62.11	68.03	76.34	62.50
		Раств., мол. %	4.70	14.28	15.20	15.41	19.98	18.29	23.44	32.91	19.35
		Тв. фаза	RbHSO <sub>4</sub>	(Rb,NH <sub>4</sub> )HSO <sub>4</sub>							NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>
	70	Раств., масс %	35.71	58.82	57.47	57.47	60.98	60.98	66.67	71.43	75.76
		Раств., мол. %	6.20	15.18	14.93	15.41	17.96	18.56	23.33	28.43	34.20
		Тв. фаза	RbHSO <sub>4</sub>	(Rb,NH <sub>4</sub> )HSO <sub>4</sub>							NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>
	80	Раств., масс %	51.28	95.24	97.56	95.24	94.12	94.12	94.12	100	100
		Раств., мол. %	11.66	73.71	85.20	74.74	70.88	71.48	72.08	100	100
		Тв. фаза	RbHSO <sub>4</sub>	(Rb,NH <sub>4</sub> )HSO <sub>4</sub>							NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>

\*Красным отмечены точки, которые были получены ранее при исследовании других систем.

Таблица А7. Основные кристаллические данные, характеристики рентгенодифракционных экспериментов и параметры уточнения структуры  $(\text{K}_{0.64}\text{Rb}_{0.36})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ .

<b>Chemical Formula</b>	$(\text{K}_{0.64}\text{Rb}_{0.36})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
<b><i>T</i>, K</b>	293
<b><i>M<sub>r</sub></i></b>	387.5
<b>Space group, <i>Z</i></b>	<i>C</i> 2/ <i>c</i> , 4
<b><i>a</i>, Å</b>	14.957(1)
<b><i>b</i>, Å</b>	5.816(1)
<b><i>c</i>, Å</b>	9.993(2)
<b><math>\beta</math>, deg</b>	102.83(1)
<b><i>V</i>, Å<sup>3</sup></b>	847.59(3)
<b><i>D<sub>x</sub></i>, g/cm<sup>3</sup></b>	3.0369
<b>Crystal size, mm</b>	0.184 × 0.1 × 0.056
<b>Radiation; <math>\lambda</math>, Å</b>	MoK $\alpha$ ; $\lambda = 0.71073$
<b><math>\mu</math>, cm<sup>-1</sup></b>	10.784
<b>Diffractionmeter</b>	XtaLAB Synergy-DW
<b>Scan mode</b>	$\omega$
<b>Absorption correction; <i>T<sub>min</sub></i>, <i>T<sub>max</sub></i></b>	Numerical over a multifaceted crystal model, Empirical using spherical harmonics;
	0.891/1
<b><math>\theta_{\text{max}}</math>, deg</b>	44.62
	-27/29
<b>Limiting <i>h</i>, <i>k</i>, <i>l</i> indices</b>	-11/11
	-18/19
<b>No. of measured/ independent/ observed [<i>I</i> &gt; 3<math>\sigma</math>(<i>I</i>)] reflections</b>	38006/3016/1875
<b><i>R<sub>int</sub></i></b>	0.0291
<b>Refinement method</b>	Least-squares on F <sup>2</sup>
<b>Weighting scheme</b>	1/( $\sigma^2$ ( <i>I</i> ) + 0.0004 <i>I</i> <sup>2</sup> )
<b>Number of parameters</b>	67

<b>Extinction correction, coefficient</b>	0.1890 (130)
<b>(isotropic type 2)</b>	
<b>R1/wR2</b>	0.0179/0.0383
<b>S</b>	1.10
<b><math>\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}</math>, e/Å<sup>3</sup></b>	-0.49/0.46
<b>Software</b>	CrysAlisPro, Jana 2006

Таблица А8. Координаты ( $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$ ), положение, занятость сайта ( $q$ ) и эквивалентные изотропные параметры тепловых колебаний ( $U_{\text{eq}}$ , Å<sup>2</sup>) основных атомов в структуре при 293 К.

Atoms	Position	$q$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}$
Rb1	4b	0.2094(12)	0.5	0.24504(3)	0.75	0.02307(7)
K1	4b	0.7906(12)	0.5	0.24504(3)	0.75	0.02307(7)
Rb2	8f	0.7268(13)	0.306546(7)	0.23137(2)	0.34832(1)	0.02331(4)
K2	8f	0.2732(13)	0.306546(7)	0.23137(2)	0.34832(1)	0.02331(4)
S1	8f	1	0.61371(2)	0.72578(3)	0.96157(2)	0.01767(6)
O1	8f	1	0.51029(4)	0.6832(1)	0.94017(7)	0.0302(2)
O2	8f	1	0.65152(4)	0.5293(1)	0.90123(6)	0.0253(2)
O3	8f	1	0.65013(5)	0.73765(9)	1.10991(7)	0.0250(2)
O4	8f	1	0.62557(4)	0.9406(1)	0.89317(6)	0.0279(2)
H1	8f	0.5	0.4931(17)	0.441(4)	1.021(2)	0.028(6)

	$K_3H(SO_4)_2$	$(K_{0.9}Rb_{0.1})_3$	$(K_{0.8}Rb_{0.2})_3$	$(K_{0.7}Rb_{0.3})_3$	$(K_{0.6}Rb_{0.4})_3$	$(K_{0.4}Rb_{0.6})_3$	$(K_{0.3}Rb_{0.7})_3$	$(K_{0.2}Rb_{0.8})_3$	$(K_{0.1}Rb_{0.9})_3$	$Rb_3H(SO_4)_2$
Ритвельд	ICSD #174401	$(K_{0.913}Rb_{0.087})_3$	$(K_{0.817}Rb_{0.183})_3$	$(K_{0.699}Rb_{0.301})_3$	$(K_{0.662}Rb_{0.338})_3$	$(K_{0.46}Rb_{0.54})_3$	$(K_{0.3}Rb_{0.7})_3$	$(K_{0.26}Rb_{0.74})_3$	$(K_{0.11}Rb_{0.89})_3$	ICSD #249556
Сингония	Monoclinic									
Пр. гр.; Z	C 1 2/c 1 (15), 4					C 1 2/c 1 (15), 4				
<i>a</i> , Å	14.685(3)	14.695(9)	14.718(4)	14.75(20)	14.809(1)	14.967(7)	15.033(6)	15.062(19)	15.106(9)	15.1460(5)
<i>b</i> , Å	5.676(1)	5.684(8)	5.696(4)	5.714(5)	5.741(5)	5.820(3)	5.850(2)	5.858(8)	5.875(3)	5.8914(19)
<i>c</i> , Å	9.772(1)	9.783(3)	9.799(8)	9.827(3)	9.872(8)	10.001(5)	10.056(3)	10.079(13)	10.116(6)	10.1590(3)
$\beta$ , град	103.2(1)	103.00(9)	103.00(6)	102.98(7)	102.96(7)	102.82(5)	102.75(2)	102.69(4)	102.62(17)	102.540(6)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	793.00	796.3	800.6	807.2	818.0	849.52(8)	862.53(6)	867.55(20)	876.06(9)	884.87
2 $\theta$ интервал, град.	-	5-75				10-110				-
Число брэгговских рефлексов	-	206	206	206	209	343	344	350	350	-
Число уточняемых параметров	-	60				44				-
$R_p$	-	3.98	3.39	3.72	3.17	7.26	11.08	7.47	8.30	-
$R_{wp}$	-	5.50	4.48	4.99	4.17	9.84	14.92	10.12	11.15	-
GoF	-	1.70	1.44	1.67	1.46	2.0	2.14	1.69	1.81	-