

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»

Автореферат
диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук».

Научный руководитель: **Гребенев Вадим Вячеславович**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории процессов кристаллизации Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН.

Официальные оппоненты: **Багрянцева Ирина Николаевна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории ионики твёрдого тела ФГБУН Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН.

Петрова Ольга Борисовна, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ.

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Защита состоится «__» _____ 2023 г. в __ ч __ мин. на заседании диссертационного совета 24.1.245.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу: 119333, г. Москва, Ленинский пр., д. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН <https://kif.ras.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.245.01
кандидат физико-математических наук

К.В. Фролов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Современное развитие альтернативной энергетики тесно связано в том числе и 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 [1]. Температурный диапазон высокой протонной проводимости 100 – 250 °С – диапазон максимальной эффективности электрохимических устройств исходя из термодинамики взаимодействия водорода и кислорода. 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 [2]. 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.

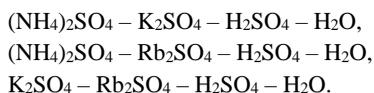
Для проведения катионного замещения выбрана модельная система твердых растворов $(K,Rb)_3H(SO_4)_2$, в которой крайние члены ряда: $Rb_3H(SO_4)_2$ не имеет

фазового перехода [3], а в $K_3H(SO_4)_2$ фазовый переход характеризуется аномально медленной кинетикой [4]. 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:

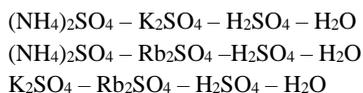


– провести исследования проводимости и тепловых свойств, а также исследования полученных кристаллов оптическими методами в широком интервале температур.

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

Научная новизна работы

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



при 40°C методом параллельных кристаллизаций.

– Определены условия воспроизводимого синтеза, характер и значения растворимости всех идентифицированных соединений и твердых 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 твердых растворов $K_3H(SO_4)_2$ – $Rb_3H(SO_4)_2$. Предсказаны и экспериментально реализованы фазовые переходы при катионном замещении $K \rightarrow Rb$, определен температурный диапазон существования высокотемпературной фазы.

– Впервые показано существование ограниченного ряда твердых растворов $(K,Rb)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ и исследованы свойства кристалла $(K_{0.5}Rb_{0.7})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$

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 суперпротоновиков 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 положения:

1. Диаграммы фазовых равновесий в четырёхкомпонентных водно-солевых системах при 40°C:
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$,
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$,
концентрационные координаты линий фазовых равновесий и инвариантных 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 Институте Екатеринбургской

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), LIII(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 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 5 статьях российских и международных журналов и тезисах к 26 докладам на российских и международных научных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и основных выводов, списка литературы и приложений. Общий объём работы 121 страниц. Диссертационная работа содержит 43 рисунка и 25 таблиц. Список цитируемой литературы включает 122 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи, описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту, а также представлены сведения о личном вкладе автора, апробации и структуре диссертационной работы.

В **Первой главе** приводятся общие сведения об ионной проводимости и ее частного случая – протонной и суперпротонной проводимости, водородной связи, типах протонного беспорядка. Рассматриваются основные структурные механизмы переноса протонов и механизмы проводимости в кристаллах с упорядоченными и разупорядоченными водородными связями. Кроме того, описываются физико-химические свойства, структура и особенности фазовых переходов в группах кислых солей семейства.

Показано, что поиск новых составов суперпротоноиков 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 Р-Т 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 [5]. Связи размера катиона с температурой перехода не обнаружено, однако длина водородной связи обратно пропорциональна температуре суперпротонного фазового перехода для разных катионов и анионов $M_3N(AO_4)_2$, а пограничное значение длины водородной связи составляет порядка 2.49 Å [6]. При меньшей длине связи происходит распад/плавление исходной фазы.

Использование концепции длины водородной связи и зависимости энергии связи от ее длины позволило по-новому интерпретировать литературные данные.

Для кристаллов $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, например, фазовый переход реализуется при нагревании под давлением [3, 7 оставить ссылку только на докторскую]. 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. Введение аммония в количестве ~ 40 ат. % в $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ приводит к кристаллизации суперпротонной фазы уже при комнатной температуре [9], а введение ~ 5 ат. % принципиально меняет кинетику фазового перехода [9].

Для реализации управления длиной водородной связи была выбрана система твердых растворов $(\text{K,Rb})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, в которой крайние члены ряда: $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ не имеет фазового перехода [3], а в $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ фазовый переход характеризуется аномально медленной кинетикой [4]. 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.

Во второй главе описывается методология исследования сложных четырёхкомпонентных водно-солевых систем, а также основные экспериментальные методы исследования, которые использовались в работе, а именно:

- рентгенофазовый анализ (РФА) для определения фазового состава полученных образцов, а также метод Ле Бейля для получения данных о параметрах решетки, а также метод рентгеноструктурного анализа для получения данных о длине водородной связи.
- энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDXS) для анализа элементного состава полученных фаз и выращенных монокристаллов;
- синхронный термический анализ, совмещённые в одном эксперименте методы термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), для регистрации физико-химических превращений, происходящие в веществе при изменении температуры;
- импедансная спектроскопия, позволяющая определять проводимость образцов и ее изменения в результате различных физико-химических процессов при изменении температуры;
- поляризационная микроскопия, позволяющая исследовать эволюцию доменной структуры, зародышеобразование и рост новых фаз, плавление и кристаллизацию при изменении температуры.

Третья глава разбита на три части и посвящена исследованию сложных четырёхкомпонентных водно-солевых систем $\text{K}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

В разделе 3.1 третьей главы приведено описание обработки методики исследования сложных водно-солевых систем на примере $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ и основные результаты: данные по растворимости при $t \sim 40^\circ C$ и расположения фазовых полей.

На рисунке 1 представлено графическое расположение фазовых полей рассматриваемой системы, приведенное в массовых процентах.

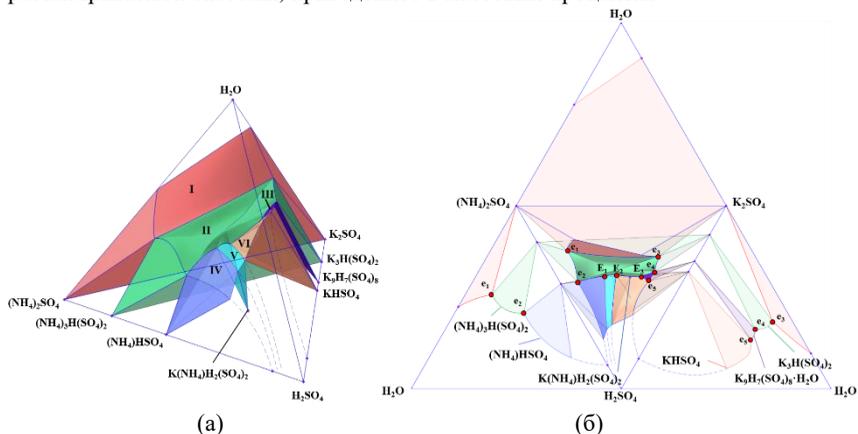


Рисунок 1. Диаграмм фазовых равновесий системы $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ (при $t \sim 40^\circ C$, представленная в массовых долях): (а) – изометрический вид с указанием промежуточных соединений и поверхностей ликвидуса: I – $(K_x(NH_4)_{1-x})_2SO_4$, II* – $(K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2$, 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 образующих тройных систем для тетраэдра четырёхкомпонентной системы $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ с отображением точек невариантного равновесия. (здесь и далее символом * отмечены области кристаллизации, определённые впервые)

Более подробно элементы диаграммы с представлением концентрационных координат и соответствующих фазовых равновесий перечислены в приложении (таблица А1).

В разделе 3.2 второй части приведены аналогичные исследования фазовых равновесий в четырёхкомпонентной водно-солевой системе $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$. При этом ранее полученные данные по расположению фазовых полей в тройной образующей системе $K_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$, позволили сократить количество необходимых кристаллизаций.

На рисунке 2 представлено графическое расположение фазовых полей рассматриваемой системы, приведенное в массовых процентах.

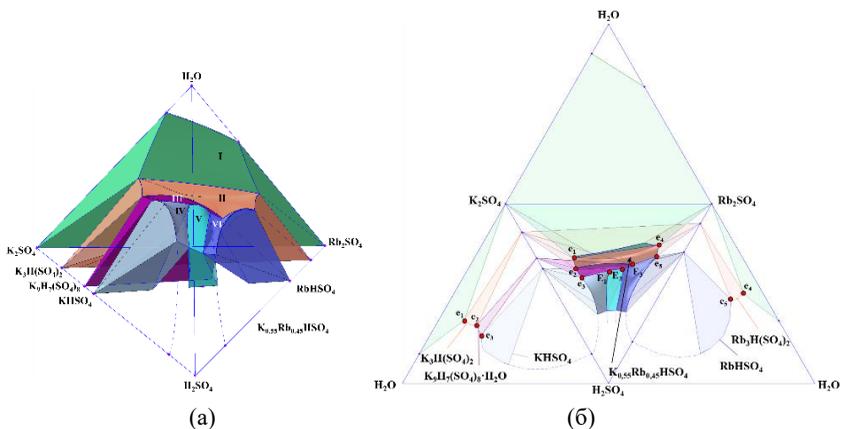


Рисунок 2. Диаграмма фазовых равновесий системы $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ (при $t \sim 40^\circ C$) в массовых процентах: (а) – изометрический вид (общий вид) с указанием промежуточных соединений и поверхностей ликвидуса: I – $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$, II* – $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$, III* – $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$, 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 образующих тройных систем для 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 приложении (таблица А2).

Было выявлено, что в сечении $K_3H(SO_4)_2 - Rb_3H(SO_4)_2 - H_2O$ (рисунок 2) область кристаллизации $K_3H(SO_4)_2$ (и твёрдых растворов на его основе) смещена в область с большим содержанием серной кислоты относительно $Rb_3H(SO_4)_2$. Следовательно, для получения непрерывного ряда твёрдых растворов $(K,Rb)_3H(SO_4)_2$ необходимо использовать исходные растворы с переменным содержанием H_2SO_4 . Две части данного ряда твёрдых растворов были получены в сечениях с содержанием 35.3 и 47.5 мол. % серной кислоты. При этом, в обоих сечениях исходные растворы с соотношением K:Rb, равным 1:1 и 6:4, находятся вблизи линии монвариантного равновесия, что затруднило получение монокристаллов состава $(K_{0.5}Rb_{0.5})_3H(SO_4)_2$ и $(K_{0.6}Rb_{0.4})_3H(SO_4)_2$ размера и качества, пригодного для исследований их свойств.

В разделе 3.3 представлено описание исследования четырёхкомпонентной системы $Rb_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$. Было показано, что на основе имеющихся экспериментальных данных по образующим трехкомпонентным системам возможно спрогнозировать расположение фазовых полей внутри тетраэдра четырёхкомпонентной системы. Это позволило сократить количество кристаллизаций и времени при исследовании данной системы.

На рисунке 3 представлено графическое расположение фазовых полей системы, приведенное в массовых процентах.

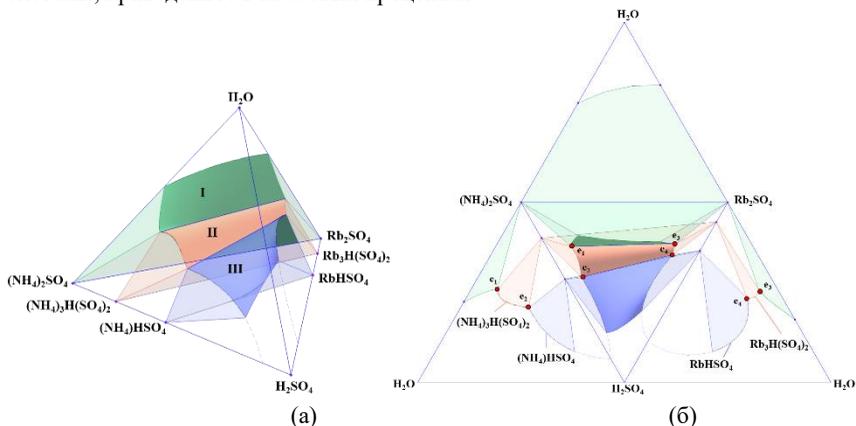


Рисунок 3. Диаграммы фазовых равновесий системы $Rb_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ (при $t \sim 40^\circ C$) в массовых процентах: (а) – изометрический вид (общий вид) с указанием промежуточных соединений и поверхностей ликвидуса: I – $(Rb_x(NH_4)_{1-x})_2SO_4$, II* – $(Rb_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2$, III – $Rb_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$; (б) – развёртка образующих тройных систем для тетраэдра четырёхкомпонентной системы $Rb_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ с отображением точек невариантного равновесия.

Элементы диаграммы с представлением концентрационных координат и соответствующих фазовых равновесий перечислены в приложении (таблица А3).

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, не вошедших в материалы настоящей диссертации:

- $(NH_4)_2SO_4 - Cs_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$
- $K_2SO_4 - Cs_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$
- $Rb_2SO_4 - Cs_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$.

Установлено, что фазообразование в системах $(NH_4)_2SO_4 - Cs_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ и $K_2SO_4 - Cs_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ характеризуется единственным рядом твердых растворов $MHSO_4$. В системе $Rb_2SO_4 - Cs_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ образуются твердые растворы $M_3H(SO_4)_2$ и $M_5H_3(SO_4)_4$.

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 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. P 63/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 ~ 30 ат. %, образуя твердые растворы [8]. Данные по твердым растворам $M_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ сведены в таблицу 1 (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 1 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 $M_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ для катионов с размерами больше калия нехарактерна, но такие катионы способны участвовать в изовалентном замещении. Цезий и натрий, при большой разнице размеров $r(\text{Na}^+)/r(\text{K}^+) = 0.74$, $r(\text{K}^+)/r(\text{Cs}^+) = 0.83$, твердые растворы уже не образуют. Соответственно, структура $M_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ устойчива для меньшего диапазона соотношений размеров катионов - 0.91 – 1.03.

Структура $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ еще менее устойчива и образует твердые растворы только с рубидием $(\text{Rb}, \text{Cs})_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$.

Таблица 1. Соотношения радиусов катионов (по Шеннону [9]) r_{M1}/r_{M2} . Красным цветом выделены соотношения, для которых фазы твердых растворов группы $M_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ не обнаружены.

$r_{M1}, \text{Å}$	$r_{M2}, \text{Å}$	$\text{Na}^+ (1.02)$	$\text{K}^+ (1.38)$	$\text{NH}_4^+ (1.46)$	$\text{Rb}^+ (1.52)$	$\text{Cs}^+ (1.67)$
$\text{Na}^+ (1.02)$			0.74	0.70	0.67	0.61
$\text{K}^+ (1.38)$		1.35		0.95	0.91	0.83
$\text{NH}_4^+ (1.46)$		1.43	1.06		0.96	0.87
$\text{Rb}^+ (1.52)$		1.49	1.10	1.04		0.91
$\text{Cs}^+ (1.67)$		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 ($\text{P } \bar{1}$ для NaHSO_4 ; Pbc_2 для KHSO_4 ; для NH_4 , Rb и Cs моноклинные фазы $\text{P}2_1/\text{c}$). Для изоструктурных фаз образуются непрерывные ряды твёрдых растворов: $(\text{Cs}, \text{Rb})\text{HSO}_4$ и $(\text{Cs}, \text{NH}_4)\text{HSO}_4$. Для неизоструктурных фаз $\text{K} - \text{NH}_4$, $\text{K} - \text{Rb}$ и $\text{K} - \text{Cs}$ различие в симметрии стехиометрических фаз приводит к образованию ограниченных твердых растворов в области стехиометрического соединения и новых промежуточных фаз типа: $\text{KNH}_4\text{H}_2(\text{SO}_4)_2$ и $\text{K}_{0.55}\text{Rb}_{0.45}\text{HSO}_4$ 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 – 1.19.

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.

Четвёртая глава посвящена исследованию физико-химических свойств полученных кристаллов твёрдых растворов.

В разделе 4.1 представлены данные по исследованию свойств твердых растворов $(\text{K}_x\text{Rb}_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ($x = 0 - 1$). Обобщенная структура низкотемпературной моноклинной фазы (пр. гр. $\text{C}2/\text{c}$) кристаллов $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$; $A = \text{S}, \text{Se}$) показана на рисунке 4. В независимой области элементарной ячейки содержатся два неэквивалентных атома щелочного металла M , один из которых расположен в частной $M1$ ($4e$), а другой в общей $M2$ ($8f$) позициях, и один тетраэдр SO_4 . Структура характеризуется системой упорядоченных водородных связей, попарно соединяющих тетраэдры SO_4 . Для суперпротонной фазы (пр. гр. $\text{R } \bar{3}m$) структура аналогична низкотемпературной, а водородные связи разупорядочены и образуют непрерывную сетку в слое тетраэдров [10].

Элементный состав полученных фаз твердых растворов $(\text{K}_x\text{Rb}_{1-x})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ [11, 12] определялся по данным EDXS. Используя эти данные и метод Ритвельда полнопрофильного анализа рентгенограмм для моноклинной структуры твердых растворов при комнатной температуре получены данные о параметрах решётки твердых растворов и заселенности катионных позиций. (рис. 5). Соединения

$K_3H(SO_4)_2$ и $Rb_3H(SO_4)_2$ являются изотипными, поэтому для уточнения заселенностей в кристаллах с большим содержанием рубидия в качестве исходных моделей брали структуру $Rb_3H(SO_4)_2$ (ICSD #249556) (таблица 2, K/Rb = 1/9 – 4/6); и структуру $K_3H(SO_4)_2$ (ICSD #174401) (таблица 2, K/Rb = 6/4 – 9/1).

Таблица 2. Результаты уточнения элементного состава кристаллов твердых растворов $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$.

	K/Rb = 1/9	K/Rb = 2/8	K/Rb = 3/7	K/Rb = 4/6
Результаты EDXS	$(K_{0.1}Rb_{0.9})_3H(SO_4)_2$	$(K_{0.18}Rb_{0.82})_3H(SO_4)_2$	$(K_{0.22}Rb_{0.78})_3H(SO_4)_2$	$(K_{0.38}Rb_{0.62})_3H(SO_4)_2$
Формула, уточненная по рентгенограмме	$(K_{0.11}Rb_{0.89})_3H(SO_4)_2$	$(K_{0.26}Rb_{0.74})_3H(SO_4)_2$	$(K_{0.3}Rb_{0.7})_3H(SO_4)_2$	$(K_{0.46}Rb_{0.54})_3H(SO_4)_2$
	K/Rb = 6/4	K/Rb = 7/3	K/Rb = 8/2	K/Rb = 9/1
Результаты по ICP		$(K_{0.69}Rb_{0.31})_3H(SO_4)_2$	$(K_{0.81}Rb_{0.19})_3H(SO_4)_2$	$(K_{0.90}Rb_{0.10})_3H(SO_4)_2$
Формула, уточненная по рентгенограмме	$(K_{0.66}Rb_{0.34})_3H(SO_4)_2$	$(K_{0.70}Rb_{0.30})_3H(SO_4)_2$	$(K_{0.82}Rb_{0.18})_3H(SO_4)_2$	$(K_{0.91}Rb_{0.09})_3H(SO_4)_2$

Из рисунка 5 видно, что длина водородной связи (пропорциональна объему ячейки) увеличивается при увеличении доли калия. Поэтому мы предполагаем существование суперпротонных фазовых переходов в ряду твердых растворов. Также было обнаружено, что заселение структурных позиций калием неравномерное и калий заселяет преимущественно позицию M1, в отличие от катионов аммония, предпочтительно заселяющего позицию M2 [10].

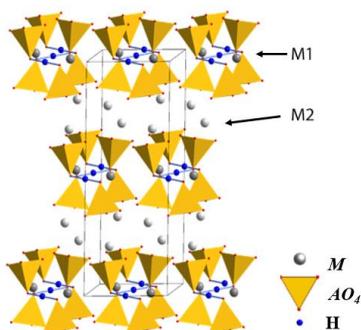


Рисунок 4. Обобщенная структура низкотемпературной моноклинной фазы (пр. гр. C2/c) группы кристаллов $M_3H(AO_4)_2$ ($M = Na, K, NH_4, Rb, Cs; A = S, Se$).

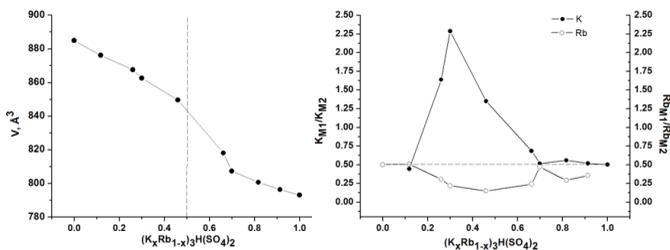


Рисунок 5. (а) Зависимость параметра c элементарной ячейки твердых растворов $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ в зависимости от состава. (б) Зависимость соотношения заселенностей калием и рубидием позиций структуры M1 и M2 твердых растворов $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ от состава, пунктир соответствует равномерному заселению позиций с учетом их кратности.

Методом импедансной спектроскопии (рис. 6) были выполнены исследования проводимости моно- и поликристаллических образцов $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ ($x = 0 - 1$). Для всех образцов наблюдается скачок проводимости до значений $\sim 10^{-2}$ См/см. Переход в суперпротонную фазу в чистом $K_3H(SO_4)_2$ показан на рис. 6 (б) и имеет плато проводимости в районе 180°C . Скачок проводимости при 190°C связан с реакцией твердофазного распада [4]. Подобного поведения для остальных составов твердых растворов не наблюдается.

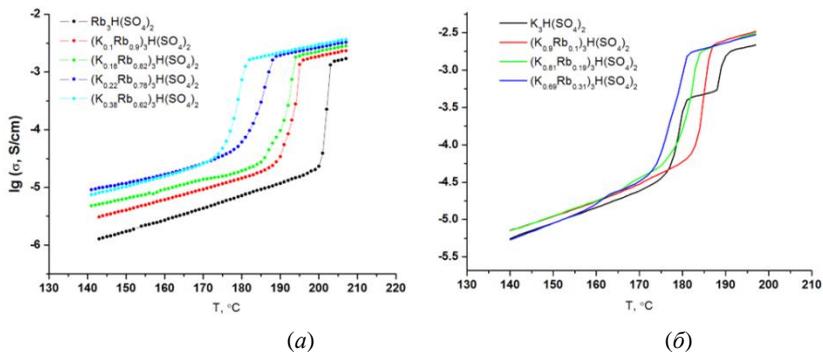


Рисунок 6. Температурная зависимость проводимости монокристаллических образцов $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ $x = 0 - 0.38$ (а) и $x = 0.69 - 1$ (б).

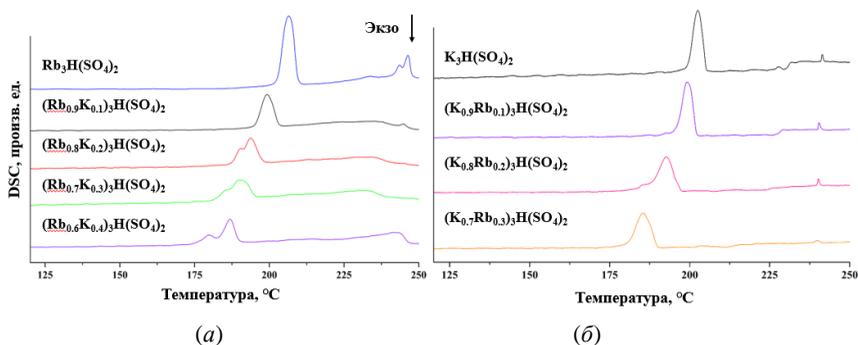
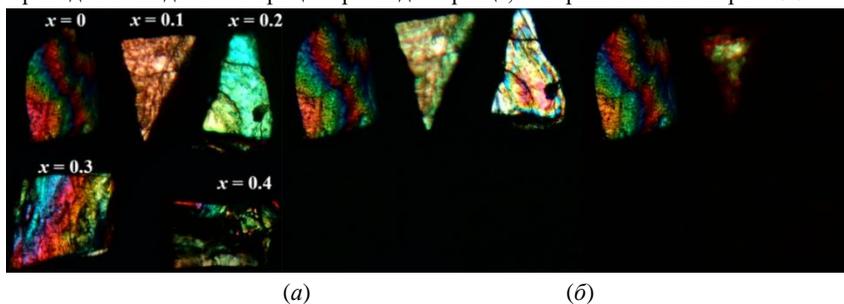


Рисунок 7. Зависимость сигнала ДСК от температуры поликристаллических образцов $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ $x = 0 - 0.38$ (а) и $x = 0.69 - 1$ (б).

Аналогичное поведение образцы твердых растворов демонстрируют и при исследовании тепловых свойств - эндотермические пики в области 200°C отвечают твердофазному распаду образцов (рис. 7 б). Однако для составов $x = 0.11 - 0.46$ появляется дополнительный эндотермический пик по температуре близкий к процессу распаду (рис. 7 а). Для выяснения природы скачков проводимости и дополнительных тепловых эффектов проведены исследования монокристаллов в поляризованном свете.

На рис. 8 приведены микрофотографии образцов монокристаллов $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ $x = 0 - 0.46$. Из рисунка видно наличие фазового фронта во всех образцах, кроме $x = 0$ и 0.1 . Фазовый фронт (рис. 8 з) движется от краев образца в центр, и его форма повторяет форму образца. Новая фаза оптически изотропна в направлении $[001]$, а исходная моноклинная фаза в процессе перехода разбивается на домены (рис. 8 з), что указывает на наличие механических напряжений в кристалле [13], возникающих в процессе движения фазового фронта. Также при переходе наблюдается и процесс распада образца, который показан на рис. 8 д.



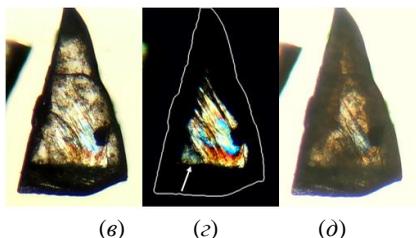


Рисунок 8. Микрофотографии монокристаллов $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ где $x = 0 - 0.4$ в поляризованном свете при температурах 25°C (а), 190°C (б), 200°C (в), 211°C (г) и процесс распада образца (д). Стрелкой показано направление движения фазового фронта.

Аналогичная ситуация наблюдается и в кристаллах $x = 0.6 - 1$. На фото в поляризованном свете видно прохождение фазового фронта (рис. 9), а в частично поляризованном свете наблюдается деградация образцов как и в предыдущем случае. Таким образом, наличие ФП подтверждено для всех кристаллов кроме $x = 0$ и 0.1. Из оптических экспериментов определена точечная группа и изменение симметрии при фазовом переходе как $2/m \leftrightarrow \bar{3}m$. По аналогии с другими соединениями группы $M_3H(AO_4)_2$ мы предполагаем тригональную сингонию и группу $R\bar{3}m$ для высокотемпературной фазы.

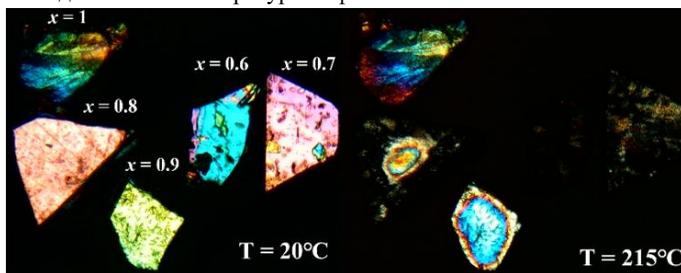


Рисунок 9. Микрофотографии монокристаллов $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ где $x = 0.6 - 1$ в поляризованном свете при температурах 20°C и 215°C.

Используя температуры полученных аномалий ДСК, проводимости, и оптических наблюдений построена зависимость температур ФП от состава (рис. 10). Хорошо видно, что частично ее можно аппроксимировать двумя линейными зависимостями. Качественно, эта зависимость указывает на разделение структур $K_3H(SO_4)_2$ и $Rb_3H(SO_4)_2$ (рис. 5а), а пограничным составом является $x = 0.7$. Таким образом, для твердых растворов $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ показана реализация фазового перехода, за исключением составов $x = 0$ и 0.11, температурный интервал существования высокотемпературной тригональной фазы оказался очень мал и составил около 1 °С.

Проведенное исследование свойств твердых растворов осложняется следующими факторами: медленной кинетикой фазового перехода, узким диапазоном существования суперпротонной фазы и наличием процесса твердофазного распада. 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, и такой результат достигнут лишь с использованием монокристаллических образцов.

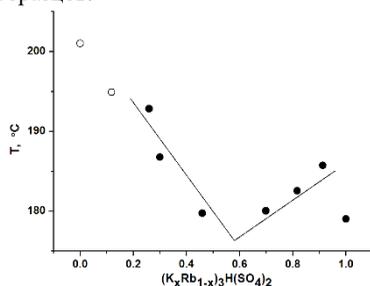


Рисунок 10. Зависимость температуры фазового перехода в твердых растворах $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ в зависимости от состава. Открытая точка соответствует процессу твердофазного распада в кристалле $Rb_3H(SO_4)_2$.

В разделе 4.2 представлены данные по исследованию свойств твердых растворов $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$. По результатам исследования водно-солевой системы $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ установлено, что ряд твердых растворов ограничен в рамках составов $x = 0.3 - 1$. Параметры решетки (таблица 3) увеличиваются при замещении $K \rightarrow Rb$. Исходная структура $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ приведена на рис. 10 и содержит 9 независимых позиций атомов калия.

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки твёрдых растворов $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$

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

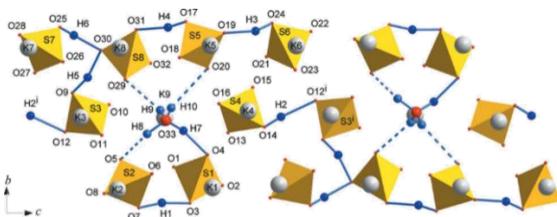


Рисунок 11. Кристаллическая структура $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$.

Как известно из литературных данных [14, 15] 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 12 демонстрирует влияние морфологии образцов на процесс дегидратации в твердых растворах $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$. Для монокристаллических образцов процесс дегидратации затруднен, тогда как поликристаллические образцы имеют эндотермический пик в области $115^\circ C$, отвечающий процессу дегидратации.

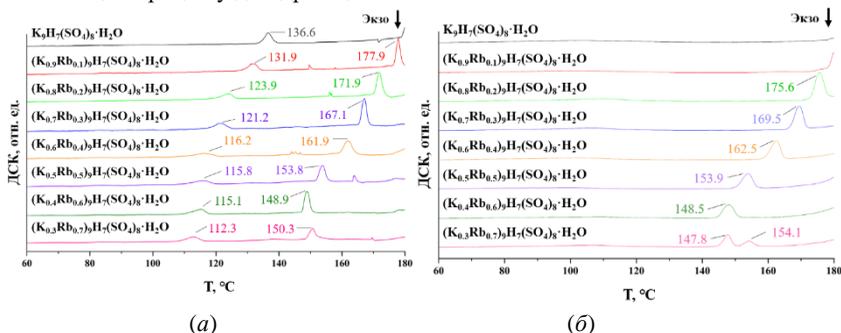


Рисунок 12. Результаты ДСК для порошков (а) и монокристаллических (б) образцов.

Особенности этого процесса можно наблюдать в поляризованном свете (рис. 13). Процесс дегидратации сопровождается образованием трещин, а вода на начальном этапе выделяется в объеме монокристалла. На рис. 14 представлено влияние замещения на проводимость в кристаллах со структурой $M_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ ($M = NH_4, K, Rb$). Хорошо виден процесс дегидратации кристалла твердого раствора с рубидием, которая приводит к уменьшению проводимости при нагревании. Определенные энергии активации проводимости всех составов близки, что указывает на сохранение путей миграции носителей заряда. Таким образом, процесс возникновения высокой проводимости аналогичен чистому $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$. Также удалось исследовать состав максимально близкий к стехиометрической фазе $Rb_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ не полученной к настоящему времени.

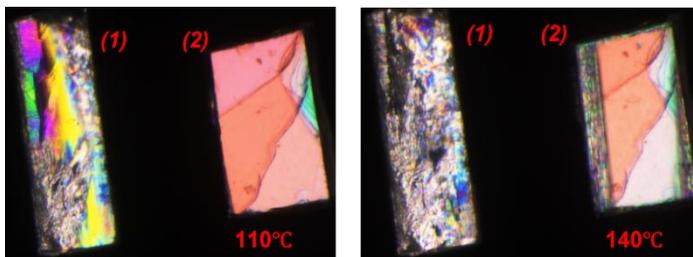


Рисунок 13. Микрофотографии монокристаллов $(K_{0.3}Rb_{0.7})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ (1) и $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ (2) в поляризованном свете.

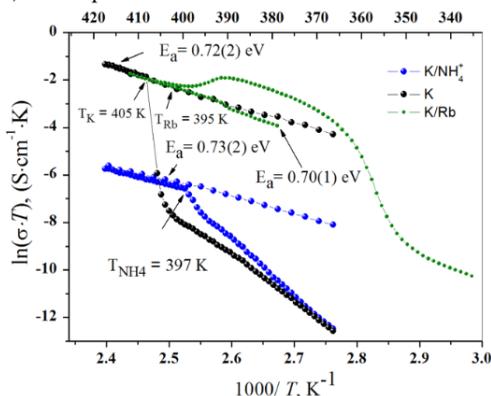


Рисунок 14. Температурная зависимость проводимости монокристаллических образцов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$, $(K_{0.19}Rb_{0.81})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ и $(K_{0.96}NH_{0.04})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$.

По результатам работы можно сделать выводы и о методологии исследования фазовых переходов в кислых солях, которая тесно связана с наличием монокристаллических образцов хорошего качества. Исследование монокристаллов в поляризованном свете позволяет установить наличие ФП и его температуру, а использование этих данных является отправной точкой для рентгеновских исследований атомной структуры методом монокристаллической дифракции и остальных физико-химических свойств.

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:
 $(NH_4)_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$
 $(NH_4)_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$
 $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$

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

3. Получены ряды твердых растворов: $(K_x(NH_4)_{1-x})_2SO_4$, $(K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2$, $(K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$, $K_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$, $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$, $K_xRb_{1-x}HSO_4$, $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$, $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ и $Rb_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$.

4. Показано существование диапазона критических отношений между радиусами катионов, вне диапазона растворы не реализуются. Для подгруппы $Me_3H(SO_4)_2$ этот диапазон определен как 0.88-1.14.

5. Непрерывный ряд твердых растворов $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ получен впервые. На основе кристаллохимического анализа, механизма фазового перехода в суперпротонную фазу и анализа P-T фазовых диаграмм семейства $M_3H(SO_4)_2$ предсказана реализация фазового перехода в твердых растворах $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ при катионном замещении $K \rightarrow Rb$. Фазовые переходы экспериментально обнаружены, однако температурный интервал существования высокотемпературной фазы очень узкий.

6. Ограниченный ряд твердых растворов $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ получен впервые. Показано, что механизм возникновения состояния с высокой проводимостью в твердых растворах $(K,Rb)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ аналогичен такому в $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ и связан с процессом дегидратации и стабилизации дегидратированной структуры.

Цитируемые источники:

1. Баранов А.И. Кристаллы с разупорядоченными сетками водородных связей и суперпротонная проводимость (ОБЗОР). *Кристаллография* **48**, 1065 (2003);

2. Ortiz, E. On the high-temperature phase transitions of CsH_2PO_4 : A polymorphic transition? A transition to a superprotonic conducting phase? / E. Ortiz, R. A. Vargas, B.-E. Mellander // *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*. – 1999. – V.110. – P. 4847;

3. Cowan et. al. High temperature properties of $Rb_3H(SO_4)_2$ at ambient pressure: Absence of a polymorphic, superprotonic transition. *Solid State Ionics* **179**, 305–313 (2008);

4. Макарова, И. П. Исследование Структурной Обусловленности Изменений Физических Свойств В Кристаллах $K_3H(SO_4)_2$. *Кристаллография* **55**, 429–439 (2010);

5. Baranov, A.I. Structural Phase Transitions and Solid State Chemical Reactions in Complex Potassium Hydrogen Sulfate Salts Driven by Fast Proton Diffusion / A.I. Baranov, V.V. Grebenev, U. Bismaer and J. Ludwig // *Ferroelectrics*. - 2008. - V.369. P.108 - 116.

6. Sanghvi, S. Crystal structure, conductivity, and phase stability of $\text{Cs}_3(\text{H}_{1.5}\text{PO}_4)_2$ under controlled humidity / S. Sanghvi, S. M. Haile // *Solid State Ionics*. – 2020. – V. 349(6). – P. 115291;

7. Синицын, В. В. Динамический и статический беспорядок в твердых телах при высоком давлении // диссертация на соискание ученой степени доктора ф.-м. наук. – 2014.

8. 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;

9. Shannon, R. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallographica Section A*. – 1976. – V. 32 (5). – P. 751.

10. Selezneva, E. New superprotonic crystals with dynamically disordered hydrogen bonds: the cation replacements as the alternative to temperature increase / E. Selezneva, I. Makarova, I. Malyshkina, N. Gavrilova, V. Grebenev, V. Novik, V. Komornikov // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. – 2017. – V. 73. – P. 1105-1113;

11. Коморников, В.А. Получение сложных гидросульфатов ряда $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - \text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (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;

12. Тимаков, И. С. Получение сложных гидросульфатов ряда $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - \text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Часть II. Фазовые равновесия в системе $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [Текст] / И. С. Тимаков, В. В. Гребенев, В. А. Коморников, О. Б. Зайнуллин, И. П. Макарова, Е. В. Селезнева, И. И. Кузьмин // *Кристаллография* – 2022. – Т. 67(3) – С. 488-496;

13. Matsuo, Y. Superprotonic and ferroelastic phase transition in $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ / Y. Matsuo, J. Hatori, Y. Nakashima, S. Ikehata // *Solid State Communications*. – 2004. – V. 130. – P. 269 – 274;

14. Baranov, A.I. Stabilisation of disordered superprotonic phases in crystals of the $\text{M}_3\text{H}_3(\text{AO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ family / A.I. Baranov, V.V. Sinit syn, V.Yu. Vinnichenko et. al. // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 97. – P. 153-160;

15. Makarova, I., Grebenev, V., Dmitricheva, E., Dolbinina, V. & Chernyshov, D. $\text{M}_m\text{H}_n(\text{XO}_4)_{(m+n)/2}$ 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).

Список статей, опубликованных по теме диссертации:

1. Коморников, В.А. Получение сложных гидросульфатов ряда $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - \text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (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);

2. 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

3. Komornikov, V. A. The Study of Phase Equilibria and Superprotonic Crystals in the $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 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. — номер статьи. 012048. DOI:10.1088/1742-6596/1686/1/012048

4. Тимаков, И. С. Получение сложных гидросульфатов ряда $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - \text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Часть II. Фазовые равновесия в системе $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [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)

5. Timakov, I. S. Phase equilibria in the $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 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)

6. Timkov, I. S. Implementation of Phase Transitions in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 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)

Публикации по теме диссертации:

1. Коморников, В.А. Получение сложных гидросульфатов ряда $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - \text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (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);

2. 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);

3. Komornikov, V. A. The Study of Phase Equilibria and Superprotonic Crystals in the $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 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);

4. Тимаков, И. С. Получение сложных гидросульфатов ряда $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - \text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Часть II. Фазовые равновесия в системе $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [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);

5. Timakov, I. S. Phase equilibria in the $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 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);

6. Timkov, I. S. Implementation of Phase Transitions in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 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);

7. 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);

Приложение.

Таблица А1. Основные элементы системы $\text{K}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Точка	K_2SO_4 , мол. % (% масс.)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, мол. % (% масс.)	H_2SO_4 , мол. % (% масс.)	H_2O , мол. % (% масс.)	Равновесие
$\omega_{\text{K}_2\text{SO}_4}$	-	9.97(44.81)	-	90.03(55.19)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{L}$
$\omega_{\text{K}_2\text{SO}_4}$	1.99(16.4)	-	-	98.1(83.6)	$\text{Rb}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{L}$
$\omega_{(\text{NH}_4)\text{HSO}_4}$	-	10(16)	90(84)	-	$\text{NH}_4\text{HSO}_4 \leftrightarrow \text{L}$
ω_{KHSO_4}	10(16)	-	90(84)	-	$\text{KHSO}_4 \leftrightarrow \text{L}$
$e_{(\text{NH}_4)_1}$	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_{K_1}	6.41(36.77)	-	2.94(9.49)	90.66(53.74)	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \leftrightarrow \text{L}$
e_{K_2}	6.15(32.46)	-	6.722(20.0)	87.133(47.54)	$\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 +$ $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{L}$
e_{K_3}	4.92(26.60)	-	8.16(24.84)	86.93(48.56)	$\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O} +$ $\text{KHSO}_4 \leftrightarrow \text{L}$
E_1	8.64(27.41)	2.88(12.07)	11.51(27.18)	76.97(33.33)	$(\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 +$ $(\text{NH}_4)_1\text{K}_{1-x}\text{HSO}_4 +$ $\text{K}(\text{NH}_4)\text{H}_2(\text{SO}_4)_2 \leftrightarrow \text{L}$
E_2	7.08(22.35)	4.25(17.72)	11.32(26.60)	77.36(33.33)	$(\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 +$ $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSO}_4 +$ $\text{K}(\text{NH}_4)\text{H}_2(\text{SO}_4)_2 \leftrightarrow \text{L}$
E_3	1.78(6.64)	5.34(26.34)	8.70(24.16)	84.17(42.86)	$(\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 +$ $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{HSO}_4 +$ $(\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{L}$
$\omega_{\text{K}_2\text{SO}_4} - e_{\text{K}_1}$	$\text{K}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{L}$				
$e_{\text{K}_1} - e_{\text{K}_2}$	$\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \leftrightarrow \text{L}$				
$e_{\text{K}_2} - e_{\text{K}_3}$	$\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{L}$				
$e_{\text{K}_3} - \omega_{\text{KHSO}_4}$	$\text{KHSO}_4 \leftrightarrow \text{L}$				

$\omega_{(NH_4)_2SO_4} - e_{(NH_4)_1}$	$(NH_4)_2SO_4 \leftrightarrow L$
$e_{(NH_4)_1} - e_{(NH_4)_2}$	$(NH_4)_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$
$e_{(NH_4)_3} - \omega_{(NH_4)HSO_4}$	$(NH_4)HSO_4 \leftrightarrow L$
$\omega_{K_2SO_4} - \omega_{(NH_4)_2SO_4}$	$(K_x(NH_4)_{1-x})_2SO_4 \leftrightarrow L$
$e_{(NH_4)_1} - e_{K_1}$	$(K_x(NH_4)_{1-x})_2SO_4 + (K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$
$e_{(NH_4)_2} - E_1$	$(K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2 + (NH_4)_{1-x}K_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$
$E_1 - E_2$	$(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2 + K(NH_4)H_2(SO_4)_2 \leftrightarrow L$
$E_2 - E_3$	$(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2 + K_x(NH_4)_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$
$E_3 - e_{K_2}$	$(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2 + (K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O \leftrightarrow L$
$E_3 - e_{K_3}$	$K_x(NH_4)_{1-x}HSO_4 + (K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O \leftrightarrow L$
$E_1 - n.y.$	$(NH_4)_xK_{1-x}HSO_4 + K(NH_4)H_2(SO_4)_2 \leftrightarrow L$
$E_2 - n.y.$	$Rb_xK_{1-x}HSO_4 + K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4 \leftrightarrow L$
	$K(NH_4)H_2(SO_4)_2 + K_x(NH_4)_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$
Область (поверхность) кристаллизации	
	Фаза
$\omega_{K_2SO_4} - e_{K_1} - e_{(NH_4)_1} - \omega_{(NH_4)_2SO_4}$	$(K_x(NH_4)_{1-x})_2SO_4$
$e_{(NH_4)_1} - e_{(NH_4)_2} - E_1 - E_2 - E_3 - e_{K_2} - e_{K_1}$	$(K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2$
$E_3 - e_{K_2} - e_{K_3}$	$(K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$
$\omega_{(NH_4)HSO_4} - e_{(NH_4)_2} - E_1 - n.y.**$	$(NH_4)_xK_{1-x}HSO_4$
$\omega_{KHSO_4} - e_{K_3} - E_3 - E_2 - n.y.**$	$K_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$
$n.y.** - E_1 - E_2 - n.y.**$	$K(NH_4)H_2(SO_4)_2$

n.y.**-координаты точек не определялись

Таблица A2. 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)	$Rb_2SO_4 \leftrightarrow L$
ω_{KHSO_4}	10(16)	-	90(84)	-	$KHSO_4 \leftrightarrow L$
ω_{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 (ветвь)	Наблюдаемое равновесие				

(со)кристаллизации	
$\omega_{K_2SO_4} - e_{K_1}$	$K_2SO_4 \leftrightarrow L$
$e_{K_1} - e_{K_2}$	$K_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$
$e_{K_2} - e_{K_3}$	$K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O \leftrightarrow L$
$e_{K_3} - \omega_{KHSO_4}$	$KHSO_4 \leftrightarrow L$
$\omega_{Rb_2SO_4} - e_{Rb_1}$	$Rb_2SO_4 \leftrightarrow L$
$e_{Rb_1} - e_{Rb_2}$	$Rb_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$
$e_{Rb_2} - \omega_{RbHSO_4}$	$RbHSO_4 \leftrightarrow L$
$\omega_{K_2SO_4} - \omega_{Rb_2SO_4}$	$(K,Rb)_{1-2}SO_4 \leftrightarrow L$
$e_{K_1} - e_{Rb_1}$	$(K,Rb)_{1-2}SO_4 + (K,Rb)_{1-3}H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$
$e_{K_2} - E_3$	$(K,Rb)_{1-3}H(SO_4)_2 + (K,Rb)_{1-9}H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O \leftrightarrow L$
$E_3 - e_{Rb_2}$	$(K,Rb)_{1-3}H(SO_4)_2 + Rb,K_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$
$e_{K_3} - E_1$	$(K,Rb)_{1-9}H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + K,Rb_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$
$E_1 - E_2$	$(K,Rb)_{1-9}H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4 \leftrightarrow L$
$E_2 - E_3$	$(K,Rb)_{1-9}H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + Rb,K_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$
$E_1 - n.y.$	$K,Rb_{1-x}HSO_4 + K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4 \leftrightarrow L$
$E_2 - n.y.$	$Rb,K_{1-x}HSO_4 + K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4 \leftrightarrow L$
Область (поверхность) кристаллизации	Фаза
$\omega_{K_2SO_4} - \omega_{Rb_2SO_4} - e_{Rb_1} - e_{K_1}$	$(K,Rb)_{1-2}SO_4$
$e_{K_1} - e_{K_2} - E_3 - e_{Rb_2} - e_{Rb_1}$	$(K,Rb)_{1-3}H(SO_4)_2$
$e_{K_2} - e_{K_3} - E_1 - E_2 - E_3$	$(K,Rb)_{1-9}H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$
$e_{K_3} - \omega_{KHSO_4} - n.y. - ** - E_1$	$K,RbSO_4$
$n.y. - ** - E_2 - E_3 - e_{Rb_2} - \omega_{RbHSO_4}$	$Rb,K_{1-x}HSO_4$
$n.y. - ** - E_1 - E_2 - n.y. - **$	$K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$

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

Таблица А3. Основные элементы системы $(NH_4)_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$.

Точка	$(NH_4)_2SO_4$, мол. % (% масс.)	Rb_2SO_4 , мол. % (% масс.)	H_2SO_4 , мол. % (% масс.)	H_2O , мол. % (% масс.)	Равновесие
$\omega_{(NH_4)_2SO_4}$	9.97(44.81)	-	-	90.03(55.19)	$(NH_4)_2SO_4 \leftrightarrow L$
$\omega_{Rb_2SO_4}$	-	3.49(34.9)	-	96.51(65.1)	$Rb_2SO_4 \leftrightarrow L$
$\omega_{(NH_4)HSO_4}$	10(16)	-	90(84)	-	$NH_4HSO_4 \leftrightarrow L$
ω_{RbHSO_4}	-	15(32)	85(68)	-	$RbHSO_4 \leftrightarrow L$
$e_{(NH_4)_1}$	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_{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)	$Rb_3H(SO_4)_2 + RbHSO_4 \leftrightarrow L$
Линия (ветвь) (со)кристаллизации	Наблюдаемое равновесие				
$\omega_{(NH_4)_2SO_4} - e_{(NH_4)_1}$	$(NH_4)_2SO_4 \leftrightarrow L$				
$e_{(NH_4)_1} - e_{(NH_4)_2}$	$(NH_4)_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$				
$e_{(NH_4)_2} - \omega_{(NH_4)HSO_4}$	$(NH_4)HSO_4 \leftrightarrow L$				
$\omega_{Rb_2SO_4} - e_{Rb_1}$	$Rb_2SO_4 \leftrightarrow L$				
$e_{Rb_1} - e_{Rb_2}$	$Rb_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$				

$e_{Rb_2} - \omega_{RbHSO_4}$	$RbHSO_4 \leftrightarrow L$
$\omega_{(NH_4)_2SO_4} - \omega_{Rb_2SO_4}$	$((NH_4)_xRb_{1-x})_2SO_4 \leftrightarrow L$
$e_{(NH_4)_1} - e_{Rb_1}$	$((NH_4)_xRb_{1-x})_2SO_4 + ((NH_4)_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$
$e_{(NH_4)_2} - e_{Rb_2}$	$((NH_4)_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2 + (NH_4)_xRb_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$
$\omega_{(NH_4)HSO_4} - \omega_{RbHSO_4}$	$(NH_4)_xRb_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$
Область (поверхность) кристаллизации	Фаза
$\omega_{(NH_4)_2SO_4} - e_{(NH_4)_1} - e_{Rb_1} - \omega_{Rb_2SO_4}$	$((NH_4)_xRb_{1-x})_2SO_4$
$e_{(NH_4)_1} - e_{(NH_4)_2} - e_{Rb_2} - e_{Rb_1}$	$((NH_4)_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$
$e_{(NH_4)_2} - e_{Rb_2} - \omega_{(NH_4)HSO_4} - \omega_{RbHSO_4}$	$(NH_4)_xRb_{1-x}HSO_4$