

УДК 548, 538.9

## ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ГИДРОСУЛЬФАТОВ РЯДА $K_3H(SO_4)_2-Rb_3H(SO_4)_2$ . ЧАСТЬ II. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$

© 2022 г. И. С. Тимаков<sup>1,\*</sup>, В. В. Гребенев<sup>1</sup>, В. А. Коморников<sup>1</sup>, О. Б. Зайнуллин<sup>1</sup>,  
И. П. Макарова<sup>1</sup>, Е. В. Селезнёва<sup>1</sup>, И. И. Кузьмин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

\*E-mail: i.s.timakov@gmail.com

Поступила в редакцию 03.09.2021 г.

После доработки 10.11.2021 г.

Принята к публикации 17.11.2021 г.

Исследованы фазовые равновесия системы  $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$  в изотермических условиях (при 25°C). Определены концентрационные границы кристаллизации твердых растворов с общими формулами  $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$ ,  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ ,  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ ,  $K_xRb_{1-x}HSO_4$  и фазы  $K_{0,55}Rb_{0,45}HSO_4$ . Выявлены зависимости равновесий насыщенных растворов от исходных условий приготовления. Определены условия получения крупных монокристаллов сложных кислых сульфатов калия–рубидия. Построена диаграмма фазовых равновесий системы.

DOI: 10.31857/S0023476122030225

### ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением исследований фазовых равновесий в сечении  $K_3H(SO_4)_2-Rb_3H(SO_4)_2-H_2O$  четырехкомпонентной системы  $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$  [1]. Ранее была получена часть ряда твердых растворов  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$  на основе структуры  $Rb_3H(SO_4)_2$ . Эти кристаллы относятся к семейству соединений с общей формулой  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  ( $M = NH_4, K, Rb, Cs; A = P, As, S, Se$ ).

Первыми кристаллами этого семейства, привлечшими пристальное внимание исследователей, были  $CsHSO_4$  и  $CsHSeO_4$  [2]. Их отличительной особенностью являются структурные фазовые переходы (ФП) при повышенных температурах, приводящие к высокой протонной проводимости.

При ФП значения проводимости  $\sigma$  в кристаллах-суперпротониках возрастают скачкообразно и достигают величин, сопоставимых с проводимостью в расплаве. При этом само соединение по агрегатному состоянию остается твердым. Высокая протонная проводимость этих кристаллов обусловлена в первую очередь особенностями структуры и ее изменениями при повышении температуры [3, 4]. ФП в соединениях  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ , как правило, сопровождается повышением симметрии структуры и разупорядочением протонной подрешетки. Именно трансформация протонной подсистемы в кристаллах при изменении темпе-

ратуры является ключевым структурным фактором, определяющим наблюдаемые физические свойства.

Сочетание свойств высокой протонной проводимости ( $\sigma \approx 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ) в твердом агрегатном состоянии при умеренных (140–230°C) температурах привлекает внимание к указанному семейству кристаллов с точки зрения возможности использования их в качестве материалов для протонно-обменных мембран топливных элементов [5, 6].

Отметим, что систематических исследований фазообразования и поиска новых соединений протонных проводников семейства  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  практически не проводится. Поэтому цель данной работы заключается в изучении фазовых равновесий в четырехкомпонентной системе  $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ , исследовании фазообразования и определении условий получения не описанных в литературе сложных гидросульфатов рубидия–калия в виде крупных монокристаллов, пригодных для дальнейшего исследования их физико-химических свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали  $Rb_2SO_4$  (марки Ч, ТУ 6-09-04-198-83),  $H_2SO_4$  (ОСЧ, ГОСТ 14262-78) и  $K_2SO_4$  (ХЧ, ТУ 6-09-04-201-82). Все реактивы применяли без дополнительной очистки.

Метод исследования фазовых равновесий аналогичен методу, примененному в [1].

Изучение фазовых равновесий в системе  $K_2SO_4$ – $Rb_2SO_4$ – $H_2SO_4$ – $H_2O$  проводили методом одновременных параллельных кристаллизаций. Данное исследование проводили в специальном лабораторном термостате-шейкере WSB-18 (Witeg Labortechnik, Германия) с подвижным кассетным держателем (для обеспечения перемешивания в термостатируемых сосудах) и программируемым ПИД-регулятором температуры.

Готовили серию маточных растворов в одинаковых герметичных сосудах (кристаллизаторах) с переменным соотношением исходных сухих компонентов и минимальным количеством дистиллированной воды (~5 мл). Затем при температуре, незначительно превышающей комнатную ( $50^\circ C$ ), проводили определение растворимости навесок компонентов посредством повторяющегося добавления воды малыми порциями (1–5 мл) до получения насыщенных растворов с минимальным содержанием осадка (не более 3–5 кристалликов соли) на дне сосуда.

Дополнительно контроль количества растворенной в насыщенном растворе соли осуществляли по содержанию сульфат-ионов весовым методом, описанным в [7].

После определения растворимости маточные растворы дополнительно выдерживали в течение двух суток при установленной температуре. Такая выдержка необходима для установления в кристаллизаторе динамического межфазного равновесия между насыщенным раствором и осадком. После указанной выдержки температуру кристаллизаторов снижали несколько суток по одинаковой программе до требуемого значения. Образовавшиеся при таком подходе кристаллы имели размеры 2–5 мм и легко отделялись от маточного раствора. Отбор кристаллов для рентгенофазового анализа проводили непосредственно из кристаллизатора с помощью пинцета с тефлоновыми наконечниками.

Элементный анализ кристаллов осуществляли с использованием рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра Orbis Micro-XRF (EDAX Inc., США) на свежих сколах монокристаллов в вакууме и на воздухе.

Для количественного определения соотношения калия к рубидию в исследуемых кристаллах применяли метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Анализ проводили на АЭС-ИСП-спектрометре IRIS Intrepid II XDL Duo (Thermo Electron Corp., США) с CID-детектором. В качестве стандартных растворов при определении K и Rb использовали многоэлементный калибровочный стандарт ICP-MS 68B solution A (“High-Purity Standards”, США) с исходной концентрацией

элементов 100 мг/л. Аналитические линии определяемых элементов выбирали на основании библиотеки программного обеспечения прибора. Использовали следующие аналитические линии: 766.491 нм (порядок спектра 44) при определении калия и 780.023 нм (порядок спектра 43) при определении рубидия. Пробоподготовка образцов для АЭС-ИСП-анализа включала в себя кислотное разложение при комнатной температуре: навески кристаллов массой 10 мг разводили до 50 мл 0.01%-ным раствором дважды перегнанной азотной кислоты, затем аликвоты разбавляли в 10 раз 0.01%-ной азотной кислотой.

Рентгенофазовый анализ (РФА) размолотых в порошок монокристаллических образцов выполняли при комнатной температуре на настольном рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония) ( $CuK_\alpha$ -излучение, непрерывный режим съемки со скоростью 1.0–3.0 град/мин, величина шага  $0.01^\circ$ , в интервале углов  $2\theta$   $5^\circ$ – $75^\circ$ , неподвижный образец, атмосфера окружающей среды).

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты, изложенные ранее [1], однозначно указывали на необходимость определения фазовых равновесий в растворах с большим содержанием серной кислоты. Учитывая это, логичным было проведение полноценного исследования фазовых равновесий в широком интервале содержания серной кислоты с целью построения полноценной фазовой диаграммы системы  $K_2SO_4$ – $Rb_2SO_4$ – $H_2SO_4$ – $H_2O$ . Для этого в дополнение к сечению при 35.3 мол. % серной кислоты, описанному в [1], были построены сечения при 47.6, 56, 62 и 75 мол. %  $H_2SO_4$  (без учета воды) по девять точек в каждом (с переменным соотношением K:Rb в растворе от 1:9 до 9:1 с шагом в 10%). Помимо этого, для упрощения построения фазовых полей в четырехкомпонентной системе  $K_2SO_4$ – $Rb_2SO_4$ – $H_2SO_4$ – $H_2O$  дополнительно исследовали образующие тройные системы  $K_2SO_4$ – $H_2SO_4$ – $H_2O$  (в интервале 20–90 мол. %  $H_2SO_4$ , без учета воды) и  $Rb_2SO_4$ – $H_2SO_4$ – $H_2O$  (в интервале 30–95 мол. %  $H_2SO_4$ , без учета воды).

Определение растворимости проводили при температуре  $50^\circ$ , кристаллизации осуществляли посредством программируемого снижения температуры до  $25^\circ$ .

Более наглядно концентрационные координаты указанных точек на плоскости составов  $K_2SO_4$ – $Rb_2SO_4$ – $H_2SO_4$  (без учета воды) показаны на рис. 1.

После проведения кристаллизаций в результате РФА равновесных кристаллов определены области кристаллизаций следующих фаз: непре-

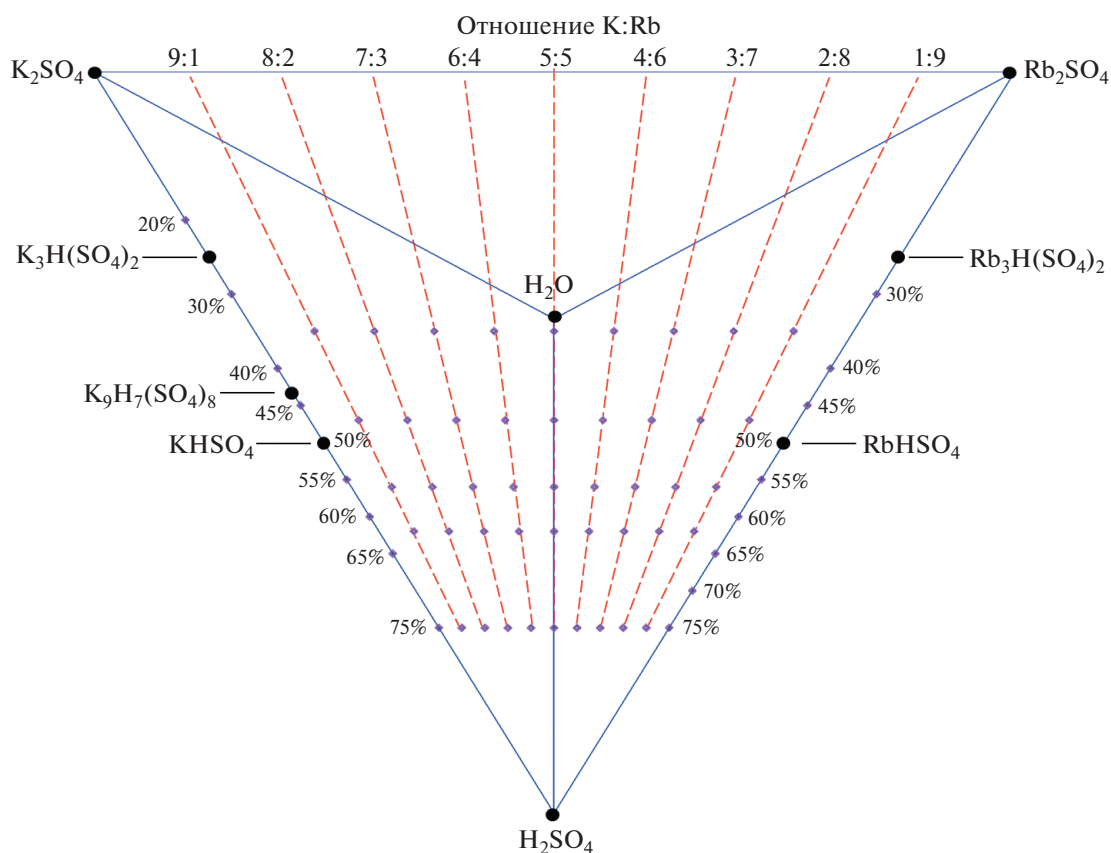


Рис. 1. Концентрационные координаты составов исходных маточных растворов на плоскости составов  $K_2SO_4$ – $Rb_2SO_4$ – $H_2SO_4$  (в мол. %, без учета воды).

рывные ряды твердых растворов  $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$  и  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ ; ограниченные ряды твердых растворов  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ ,  $K_xRb_{1-x}HSO_4$  со структурой  $KHSO_4$ ,  $Rb_xK_{1-x}HSO_4$  со структурой  $RbHSO_4$  и ограниченный ряд твердых растворов на основе структуры  $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$ . Представленные фазы перечислены в порядке увеличения содержания серной кислоты в равновесных маточных растворах, из которых они кристаллизуются. На рис. 2 приведены порошковые дифрактограммы полученных кристаллов индивидуальных фаз и твердых растворов. Результаты, относящиеся к кристаллам фаз  $MHSO_4$ , согласуются с известными структурными данными: кристалл  $KHSO_4$  является ромбическим (пр. гр.  $Pbca$ ,  $a = 8.415$ ,  $b = 9.796$ ,  $c = 18.967$  Å,  $Z = 16$ ) [9];  $RbHSO_4$  – моноклинным (пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $a = 14.350$ ,  $b = 4.619$ ,  $c = 14.393$  Å,  $\beta = 118.03^\circ$ ,  $Z = 8$ ) [10]. Кристалл  $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$  также является моноклинным (пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 7.07$ ,  $b = 14.10$ ,  $c = 8.17$  Å,  $\beta = 103.9^\circ$ ,  $Z = 8$ ) [11], при этом в упомянутой работе он выделен в отдельный, отличный от  $KHSO_4$  и  $RbHSO_4$ , структурный тип. Анализ соотношений щелочных катионов в составе кристаллов, полу-

ченных при данном количестве серной кислоты, также указывает на два интервала изменений соотношения K:Rb, разделенных промежуточным значением, по-видимому, относящемуся к фазе  $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$ , табл. 3. Кристаллы твердых растворов  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$  и  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  получены впервые.

Фаза  $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$  является конгруэнтно растворимой при любых значениях параметра  $x$ . Для фазы  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$  при изменении параметра  $x$  тип растворимости изменяется: при увеличении значения от 0 до 1 тип растворимости меняется с конгруэнтного (в случае  $Rb_3H(SO_4)_2$ ) на инконгруэнтный (в случае  $K_3H(SO_4)_2$ ). Фаза  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  инконгруэнтно растворима при всех рассмотренных значениях параметра  $x$ . Ограниченный ряд твердых растворов  $K_xRb_{1-x}HSO_4$  со структурой  $KHSO_4$  и ограниченный ряд твердых растворов на основе структуры  $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$  инконгруэнтно растворимы, а ограниченный ряд твердых растворов  $Rb_xK_{1-x}HSO_4$  со структурой  $RbHSO_4$  – конгруэнтно. Дифрактограммы полученных фаз представлены на рис. 2.

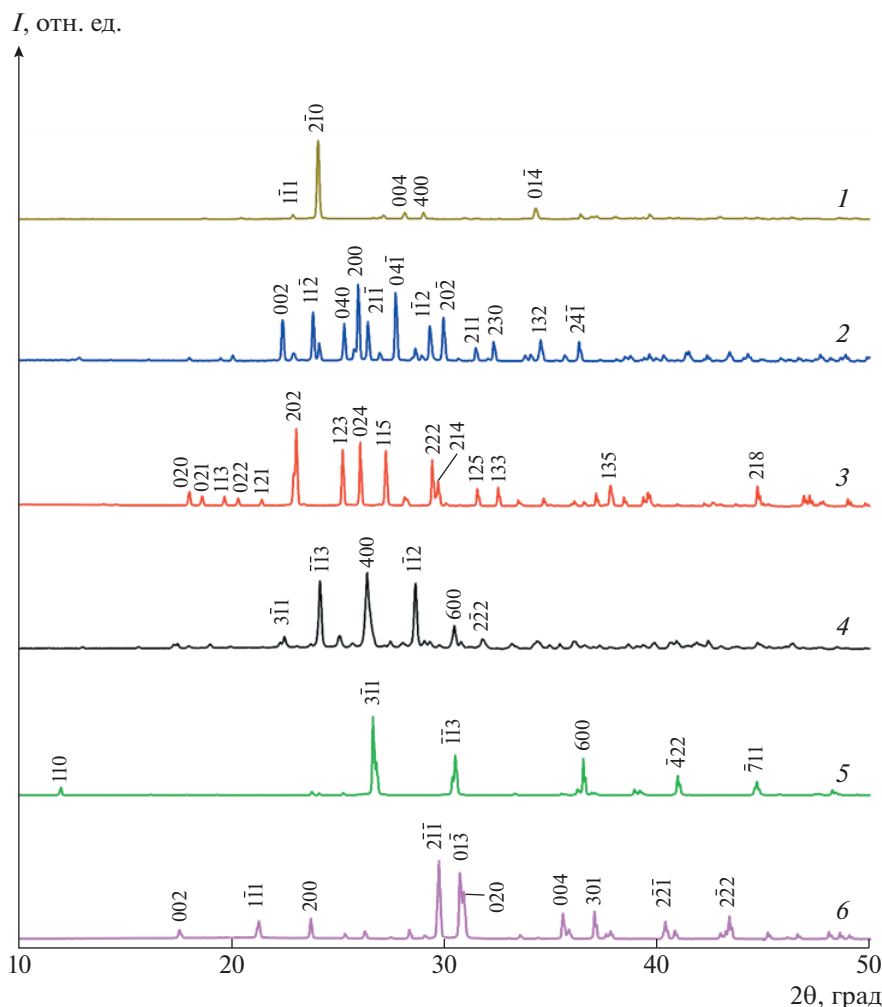


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ соединений, образующихся в системе  $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ : 1 –  $RbHSO_4$ , 2 –  $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$ , 3 –  $KHSO_4$ , 4 –  $(K,Rb)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ , 5 –  $(K,Rb)_3H(SO_4)_2$ , 6 –  $(K,Rb)_2SO_4$ .

Результаты установления фазовых равновесий, а также концентрационные координаты всех проведенных кристаллизаций в системе  $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$  изложены в табл. 1.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам РФА равновесных твердых фаз в зависимости от составов исходных растворов можно построить диаграмму фазовых равновесий для рассматриваемой системы  $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ , рис. 3.

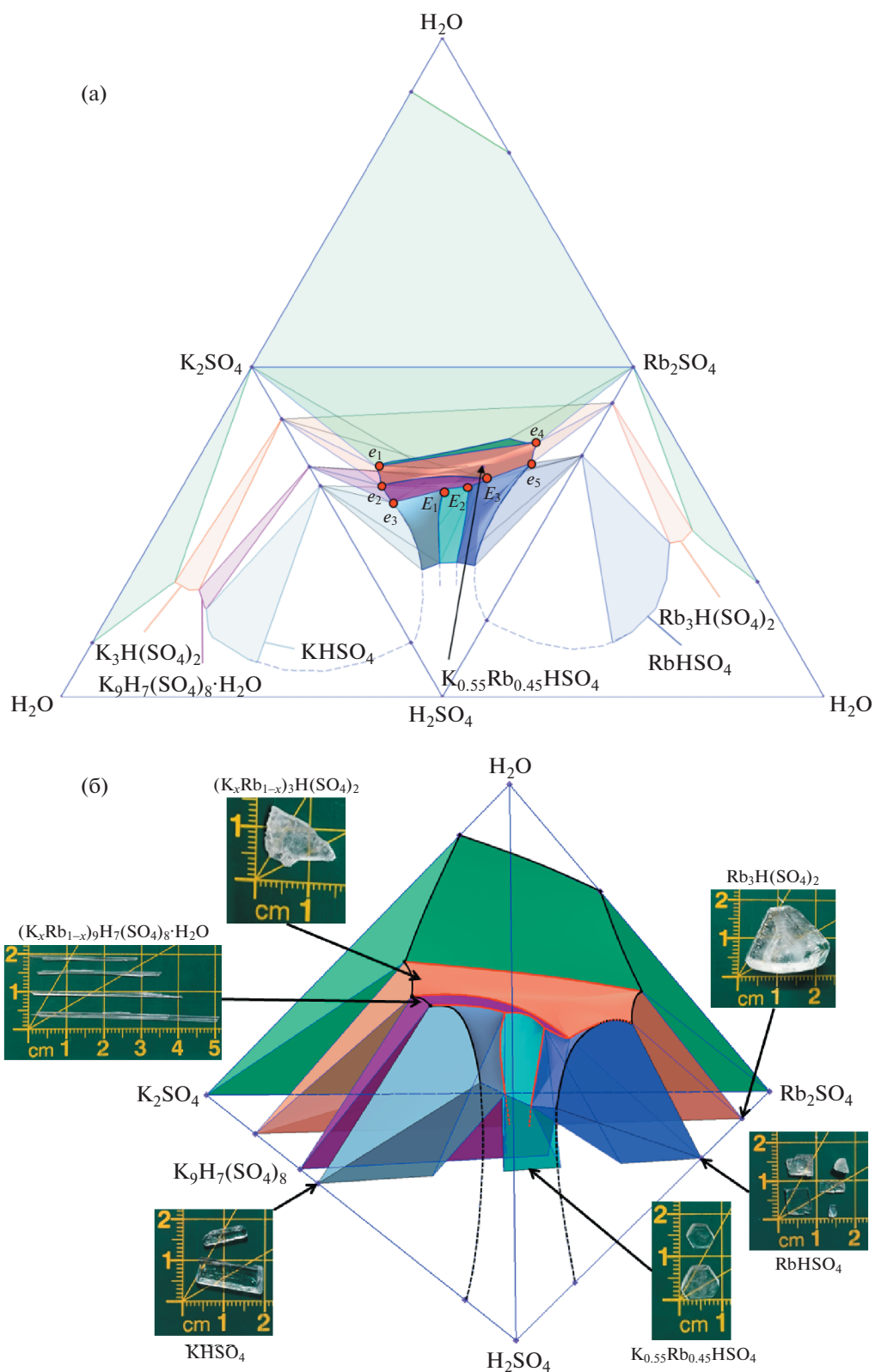
Данная диаграмма содержит восемь точек неинвариантного равновесия: три точки неинвариантных равновесий, обозначенные как  $e_{K1}$ ,  $e_{K2}$  и  $e_{K3}$ , принадлежат образующей системе  $K_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ ; другие две точки, обозначенные как  $e_{Rb1}$  и  $e_{Rb2}$ , — образующей системе  $Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ ; и, наконец, оставшиеся три точки неинвариантных равновесий, обозначенные как  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$ , принадлежат самой четырехкомпонентной си-

стеме  $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ . Не менее важными для описания системы точками являются  $\omega_{K_2SO_4}$  и  $\omega_{Rb_2SO_4}$ , представляющие величины растворимости в воде исходных компонентов, а также точки  $\omega_{KHSO_4}$  и  $\omega_{RbHSO_4}$ , описывающие растворимости соединений  $KHSO_4$  и  $RbHSO_4$  в 100%-ной серной кислоте.

Перечисленные точки соединены шестнадцатью линиями моновариантных равновесий — восемь из них относятся к тройным образующим системам и являются ветвями кристаллизаций фаз  $K_2SO_4$ ,  $K_3H(SO_4)_2$ ,  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ ,  $KHSO_4$ ,  $Rb_2SO_4$ ,  $Rb_3H(SO_4)_2$ ,  $RbHSO_4$ , а также непрерывного ряда твердых растворов  $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$ . Еще восемь линий принадлежат четырехкомпонентной системе  $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$  и являются линиями совместных кристаллизаций соседствующих фаз. Данные линии разграничивают области (поверхности) кристаллизации

Таблица 1. Концентрационные координаты исследованных точек и фазовые равновесия в системе  $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ 

| Кристаллизация | Мольные % |            |             |             |             | Массовые %  |             |             |                                                                                                                                                |        | Равновесная твердая фаза |
|----------------|-----------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------------------------|
|                | $K_2SO_4$ | $Rb_2SO_4$ | $H_2SO_4$   | $H_2O$      | $K_2SO_4$   | $Rb_2SO_4$  | $H_2SO_4$   | $H_2O$      | $H_2SO_4$                                                                                                                                      | $H_2O$ |                          |
| 1-3            | 0.80-2.33 | 7.24-5.47  | 4.38-4.26   | 87.58-87.94 | 3.41-10.49  | 47.41-37.79 | 10.53-10.79 | 38.65-40.93 | (Rb, K) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                                                                          |        |                          |
| 4              | 2.85      | 4.31       | 3.91        | 88.92       | 13.69       | 31.69       | 10.56       | 44.05       | (Rb, K) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + (Rb, K) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                   |        |                          |
| 5-9            | 3.03-4.95 | 3.05-0.55  | 3.32-3.02   | 90.59-91.48 | 16.01-29.22 | 24.71-5.01  | 9.88-10.02  | 49.40-55.75 | (Rb, K) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                                                                           |        |                          |
| 10-15          | 0.46-4.02 | 4.13-2.68  | 4.07-5.95   | 91.33-87.34 | 2.48-19.63  | 34.21-20.05 | 12.38-16.32 | 50.93-43.99 | (Rb, K) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + (Rb, K) <sub>9</sub> H <sub>7</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> · H <sub>2</sub> O |        |                          |
| 16-18          | 5.71-8.72 | 2.45-0.97  | 7.24-8.59   | 84.60-81.72 | 25.65-37.14 | 16.85-6.32  | 18.29-20.59 | 39.22-35.94 | (Rb, K) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                                                                          |        |                          |
| 19-20          | 0.94-1.92 | 8.55-7.75  | 12.07-12.31 | 78.43-78.01 | 3.26-6.69   | 45.28-41.27 | 23.47-24.06 | 27.99       | Rb <sub>x</sub> K <sub>1-x</sub> HSO <sub>4</sub>                                                                                              |        |                          |
| 21-27          | 2.34-5.76 | 5.50-0.64  | 9.98-8.18   | 82.18-85.41 | 9.41-28.54  | 33.88-4.89  | 22.58-22.83 | 34.13-43.73 | (Rb, K) <sub>9</sub> H <sub>7</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> · H <sub>2</sub> O                                                         |        |                          |
| 28-30          | 0.43-1.50 | 3.90-3.52  | 7.08-8.22   | 88.59-86.75 | 2.20-7.32   | 30.59-26.36 | 20.38-22.59 | 46.83-43.73 | Rb <sub>x</sub> K <sub>1-x</sub> HSO <sub>4</sub>                                                                                              |        |                          |
| 31             | 2.04      | 3.08       | 8.39        | 86.48       | 10.00       | 23.14       | 23.13       | 43.73       | Rb <sub>x</sub> K <sub>1-x</sub> HSO <sub>4</sub> + K <sub>0.55</sub> Rb <sub>0.45</sub> HSO <sub>4</sub>                                      |        |                          |
| 32-33          | 2.68-2.87 | 2.70-1.93  | 8.83-7.86   | 85.79-87.35 | 12.99-14.89 | 20.05-15.32 | 24.05-22.96 | 42.90-46.83 | K <sub>0.55</sub> Rb <sub>0.45</sub> HSO <sub>4</sub>                                                                                          |        |                          |
| 34-35          | 3.25-3.95 | 1.40-0.99  | 7.65-8.12   | 87.69-86.93 | 17.34-20.77 | 11.47-8.01  | 22.93-24.02 | 48.26-47.20 | (Rb, K) <sub>9</sub> H <sub>7</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> · H <sub>2</sub> O + K <sub>0.55</sub> Rb <sub>0.45</sub> HSO <sub>4</sub> |        |                          |
| 36             | 4.13      | 0.46       | 7.56        | 87.85       | 22.76       | 3.90        | 23.40       | 49.94       | (Rb, K) <sub>9</sub> H <sub>7</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> · H <sub>2</sub> O + K <sub>x</sub> Rb <sub>1-x</sub> HSO <sub>4</sub>     |        |                          |
| 37-38          | 0.27-0.55 | 2.41-2.22  | 8.02-8.32   | 89.30-88.90 | 1.50-3.10   | 20.88-19.12 | 25.51-26.28 | 52.11-51.51 | Rb <sub>x</sub> K <sub>1-x</sub> HSO <sub>4</sub>                                                                                              |        |                          |
| 39-40          | 0.88-1.22 | 2.07-1.84  | 8.84-9.18   | 88.22-87.76 | 4.85-6.67   | 17.46-15.44 | 27.43-28.29 | 50.26-49.61 | Rb <sub>x</sub> K <sub>1-x</sub> HSO <sub>4</sub> + K <sub>0.55</sub> Rb <sub>0.45</sub> HSO <sub>4</sub>                                      |        |                          |
| 41-42          | 1.55-1.98 | 1.56-1.33  | 9.33-9.94   | 87.56-86.75 | 8.49-10.65  | 13.10-10.96 | 28.80-30.13 | 49.61-48.26 | K <sub>0.55</sub> Rb <sub>0.45</sub> HSO <sub>4</sub>                                                                                          |        |                          |
| 43-44          | 2.19-2.54 | 0.94-0.64  | 9.42-9.58   | 87.44-87.23 | 12.18-14.19 | 8.05-5.47   | 29.51-30.08 | 50.26       | K <sub>0.55</sub> Rb <sub>0.45</sub> HSO <sub>4</sub> + K <sub>x</sub> Rb <sub>1-x</sub> HSO <sub>4</sub>                                      |        |                          |
| 45             | 2.73      | 0.31       | 9.14        | 87.83       | 15.67       | 2.69        | 29.54       | 52.11       | K <sub>x</sub> Rb <sub>1-x</sub> HSO <sub>4</sub>                                                                                              |        |                          |
| 46-47          | 3.75-4.34 | 0.00       | 0.94-1.86   | 95.31-93.81 | 26.57-28.78 | 0.00        | 3.74-6.94   | 64.70-64.29 | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                                                                                 |        |                          |
| 48-51          | 6.98-5.91 | 0.00       | 4.66-7.22   | 88.36-86.87 | 37.29-31.18 | 0.00        | 13.99-21.45 | 48.72-47.37 | K <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>                                                                                                |        |                          |
| 52             | 5.14      | 0.00       | 7.71        | 87.16       | 27.81       | 0.00        | 23.47       | 48.72       | K <sub>9</sub> H <sub>7</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> · H <sub>2</sub> O                                                               |        |                          |
| 53-54          | 4.61-3.19 | 0.00       | 8.57-9.58   | 86.81-87.23 | 25.08-18.15 | 0.00        | 26.21-30.63 | 48.72-51.22 | KHSO <sub>4</sub>                                                                                                                              |        |                          |
| 55-57          | 0.00      | 5.21-7.12  | 2.23-5.83   | 92.55-87.05 | 0.00        | 42.49-47.08 | 6.69-14.14  | 50.82-38.78 | Rb <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                                                                               |        |                          |
| 58-63          | 0.00      | 7.41-2.84  | 7.41-8.53   | 85.18-88.63 | 0.00        | 46.69-23.79 | 17.14-26.21 | 36.17-50.00 | RbHSO <sub>4</sub>                                                                                                                             |        |                          |



**Рис. 3.** Вид фазовой диаграммы системы  $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ : а – развертка с указанием ключевых точек и линий (стрелками показаны направления изменения составов растворов при сокристаллизации на линиях моновариантного равновесия); б – изометрическая проекция фазовой диаграммы (показаны характерные габитусы кристаллов и размерность образцов).

Таблица 2. Основные элементы системы  $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ 

| Точка                                               | $K_2SO_4$ , мол. %<br>(мас. %)                                                       | $Rb_2SO_4$ , мол. %<br>(мас. %) | $H_2SO_4$ , мол. %<br>(мас. %) | $H_2O$ , мол. %<br>(мас. %) | Равновесие                                                                                              |
|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\omega_{K_2SO_4}$                                  | 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)*                       |                             | $RbHSO_4 \leftrightarrow L$                                                                             |
| $e_{K1}$                                            | 6.41 (36.77)                                                                         |                                 | 2.94 (9.49)                    | 90.66 (53.74)               | $K_2SO_4 + K_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$                                                              |
| $e_{K2}$                                            | 6.15 (32.46)                                                                         |                                 | 6.722 (20.0)                   | 87.133 (47.54)              | $K_3H(SO_4)_2 + K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O \leftrightarrow L$                                            |
| $e_{K3}$                                            | 4.92 (26.60)                                                                         |                                 | 8.16 (24.84)                   | 86.93 (48.56)               | $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + KHSO_4 \leftrightarrow L$                                                  |
| $e_{Rb1}$                                           |                                                                                      | 7.52 (50.52)                    | 3.77 (9.3)                     | 88.72 (40.18)               | $Rb_2SO_4 + Rb_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$                                                            |
| $e_{Rb2}$                                           |                                                                                      | 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)<br>(со)кристаллизации                 | Наблюдаемое равновесие                                                               |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| $\omega_{K_2SO_4}-e_{K1}$                           | $K_2SO_4 \leftrightarrow L$                                                          |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| $e_{K1}-e_{K2}$                                     | $K_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$                                                     |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| $e_{K2}-e_{K3}$                                     | $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O \leftrightarrow L$                                        |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| $e_{K3}-\omega_{KHSO_4}$                            | $KHSO_4 \leftrightarrow L$                                                           |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| $\omega_{Rb_2SO_4}-e_{Rb1}$                         | $Rb_2SO_4 \leftrightarrow L$                                                         |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| $e_{Rb1}-e_{Rb2}$                                   | $Rb_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$                                                    |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| $e_{Rb2}-\omega_{RbHSO_4}$                          | $RbHSO_4 \leftrightarrow L$                                                          |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| $\omega_{K_2SO_4}-\omega_{Rb_2SO_4}$                | $(K_xRb_{1-x})_2SO_4 \leftrightarrow L$                                              |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| $e_{K1}-e_{Rb1}$                                    | $(K_xRb_{1-x})_2SO_4 + (K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2 \leftrightarrow L$                   |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| $e_{K2}-E_3$                                        | $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2 + (K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O \leftrightarrow L$ |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| $E_3-e_{Rb2}$                                       | $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2 + Rb_xK_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$                      |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| $e_{K3}-E_1$                                        | $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + K_xRb_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$         |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| $E_1-E_2$                                           | $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4 \leftrightarrow L$   |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| $E_2-E_3$                                           | $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O + Rb_xK_{1-x}HSO_4 \leftrightarrow L$         |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| $E_1-^{**}$                                         | $K_xRb_{1-x}HSO_4 + K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4 \leftrightarrow L$                        |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| $E_2-^{**}$                                         | $Rb_xK_{1-x}HSO_4 + K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4 \leftrightarrow L$                        |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| Область (поверхность) кристаллизации                | Фаза                                                                                 |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| $\omega_{K_2SO_4}-e_{K1}-\omega_{Rb_2SO_4}-e_{Rb1}$ | $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$                                                                |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| $e_{K1}-e_{K2}-E_3-e_{Rb2}-e_{Rb1}$                 | $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$                                                           |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| $e_{K2}-e_{K3}-E_1-E_2-E_3$                         | $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$                                              |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| $e_{K3}-\omega_{KHSO_4}-E_1$                        | $K_xRb_{1-x}HSO_4$                                                                   |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| $E_2-E_3-e_{Rb2}-\omega_{RbHSO_4}$                  | $Rb_xK_{1-x}HSO_4$                                                                   |                                 |                                |                             |                                                                                                         |
| $^{**}-E_1-E_2-^{**}$                               | $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$                                                             |                                 |                                |                             |                                                                                                         |

\* Значения установлены с меньшей точностью.

\*\* Координаты точек не определялись.

Таблица 3. Соотношение K : Rb в кристаллах твердых растворов по результатам элементного анализа

| Кристаллизация | Содержание K, ат. % | Содержание Rb, ат. % | Формула                                       |
|----------------|---------------------|----------------------|-----------------------------------------------|
| 1              | 2.75                | 24.62                | $(K_{0.9}Rb_{0.1})_3H(SO_4)_2$                |
| 2              | 3.58                | 16.22                | $(K_{0.18}Rb_{0.82})_3H(SO_4)_2$              |
| 3              | 7.75                | 20.38                | $(K_{0.28}Rb_{0.72})_3H(SO_4)_2$              |
| 4              | 10.59               | 17.64                | $(K_{0.38}Rb_{0.62})_3H(SO_4)_2$              |
| 15             | 35.51               | 19.79                | $(K_{0.64}Rb_{0.36})_3H(SO_4)_2$              |
| 16             | 41.75               | 6.55                 | $(K_{0.86}Rb_{0.14})_3H(SO_4)_2$              |
| 17             | 43.23               | 4.87                 | $(K_{0.90}Rb_{0.10})_3H(SO_4)_2$              |
| 18             | 47.05               | 2.27                 | $(K_{0.95}Rb_{0.05})_3H(SO_4)_2$              |
| 21             | 9.38                | 40.82                | $(K_{0.19}Rb_{0.81})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ |
| 22             | 11.29               | 41.96                | $(K_{0.21}Rb_{0.79})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ |
| 23             | 15.57               | 33.1                 | $(K_{0.32}Rb_{0.68})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ |
| 24             | 21.04               | 25.43                | $(K_{0.45}Rb_{0.55})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ |
| 25             | 23.11               | 22.87                | $(K_{0.5}Rb_{0.5})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$   |
| 26             | 27.61               | 16.54                | $(K_{0.63}Rb_{0.37})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ |
| 27             | 35.92               | 6.72                 | $(K_{0.84}Rb_{0.16})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ |
| 37             | 2.16                | 35.14                | $K_{0.06}Rb_{0.94}HSO_4$                      |
| 38             | 4.66                | 34.27                | $K_{0.12}Rb_{0.88}HSO_4$                      |
| 39             | 8.53                | 32.3                 | $K_{0.21}Rb_{0.79}HSO_4$                      |
| 40             | 13.44               | 25.89                | $K_{0.34}Rb_{0.66}HSO_4$                      |
| 41             | 18.02               | 20.25                | $K_{0.47}Rb_{0.53}HSO_4$                      |
| 42             | 24.11               | 14.86                | $K_{0.62}Rb_{0.38}HSO_4$                      |
| 43             | 26.93               | 11.76                | $K_{0.70}Rb_{0.30}HSO_4$                      |
| 44             | 36.13               | 4.54                 | $K_{0.89}Rb_{0.11}HSO_4$                      |
| 45             | 39.53               | 1.96                 | $K_{0.95}Rb_{0.05}HSO_4$                      |

следующих фаз: твердых растворов  $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$ ,  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ ,  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ ; твердых растворов  $K_xRb_{1-x}HSO_4$  со структурой  $KHSO_4$  и  $Rb_xK_{1-x}HSO_4$  со структурой  $RbHSO_4$ , разделенных областью кристаллизации твердых растворов на основе двойного кислого сульфата состава  $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$ . Более подробно перечисленные элементы диаграммы, их концентрационные координаты и соответствующие фазовые равновесия приведены в табл. 2.

Отдельного пояснения заслуживают некоторые элементы табл. 2. Значения концентрационных координат для точек  $\omega_{KHSO_4}$  и  $\omega_{RbHSO_4}$  установлены с меньшей точностью, нежели для остальных точек системы. Это связано с тем, что увеличение содержания серной кислоты в растворах приводит к образованию расплывающихся на воздухе осадков, что не позволило провести РФА. Поэтому значения  $\omega_{KHSO_4}$  и  $\omega_{RbHSO_4}$  определяли следующим образом: проводили синтез серии растворов  $K_2SO_4$  и  $Rb_2SO_4$  в серной кислоте при содержании последней 80, 85, 90 и 95 мол. %. На-

веска  $K_2SO_4$  полностью растворилась при содержании  $H_2SO_4$  в 90 мол. %, а  $Rb_2SO_4$  — при 95 мол. %. Эти значения использовали при построении диаграммы.

Определение ветви кристаллизации твердых растворов на основе  $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$  (образующая система  $K_2SO_4$ — $Rb_2SO_4$ — $H_2SO_4$ ) также осложнено расплыванием осадков на воздухе. Поэтому координаты эвтонических точек для этой ветви кристаллизации не определяли, что отмечено в табл. 2.

Помимо определения областей существования твердых растворов  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ , являвшихся первоначальной целью исследования, результаты исследования фазовых равновесий в системе  $K_2SO_4$ — $Rb_2SO_4$ — $H_2SO_4$ — $H_2O$  выявили еще одну интересную с точки зрения протонной проводимости систему твердых растворов —  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ . Их область кристаллизации оказалась довольно обширна по соотношению  $K_2SO_4$  :  $Rb_2SO_4$ , табл. 3. Ранее [8, 12, 13] были исследованы и соединение  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ , и его



твердый раствор с аммонием  $(K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ . Однако область кристаллизации и, соответственно, степень замещения катионов калия катионами аммония была значительно меньше, нежели в случае замещения калия рубидием. Сравнительный анализ структурных параметров и свойств рассматриваемых твердых растворов на основе кристалла  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  должны являться объектом отдельного исследования.

Твердые растворы на основе простых кислых сульфатов и фаза  $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$  также заслуживают отдельного разъяснения.

Из насыщенных растворов, содержащих более 12 мол. % (23 мас. %) серной кислоты (табл. 1), кристаллизуются твердые растворы со структурным типом простых кислых сульфатов –  $MHSO_4$ .

При этом кристаллизуется не непрерывный ряд твердых растворов, как в случае  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ , а три различные фазы. Это упомянутые твердые растворы  $K_xRb_{1-x}HSO_4$  со структурой  $KHSO_4$  и  $Rb_xK_{1-x}HSO_4$  со структурой  $RbHSO_4$ , разделенные областью кристаллизации твердого раствора со структурой двойного кислого сульфата  $K_{0.55}Rb_{0.45}HSO_4$ .

Таким образом, более широкое исследование фазообразования и фазовых равновесий в системе  $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$  позволило достичь цели, заявленной в [1], а именно: определить концентрационные и температурные условия получения непрерывного ряда твердых растворов  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

## ВЫВОДЫ

По результатам работы построена диаграмма фазовых равновесий для исследуемой четырехкомпонентной водно-солевой системы  $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$  в широком интервале содержания серной кислоты (рис. 3).

Определены концентрационные координаты ключевых точек и линий сокристаллизации со-

единений в системе  $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ , а также определены области кристаллизации отдельных фаз системы и их характер растворимости.

В результате проведенных исследований впервые получены монокристаллы твердых растворов  $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$  и  $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ .

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Исследования с использованием АЭС-ИСП проводили в рамках госзадания № 0137-2019-0018.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коморников В.А., Гребенев В.В., Тимаков И.С. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 3. С. 447. <https://doi.org/10.1134/S0023476119060109>
2. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. № 11. С. 381.
3. Баранов А.И. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. 1081.
4. Иванов-Шиц А.К., Муринов И.В. Ионика твердого тела. В 2 т. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. Т. 2.
5. Norby T. // Nature. 2001. V. 410. P. 877.
6. Fitzgerald R. // Physics Today. 2001. V. 54. P. 21.
7. Научный совет по аналитическим методам (НСАМ). Химико-аналитические методы. Инструкция № 3-Х. Сера. М. 1965.
8. Дмитричева Е.В., Макарова И.П., Гребенев В.В. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 966.
9. Swain D., Row T.N.G. // Inorgan. Chem. V. 47. № 19. P. 8613.
10. Nalini G., Row T.N.G. // Phase Trans. 2003. V. 76. № 11. P. 923. <https://doi.org/10.1080/0141159031000155482>
11. Mumme W.G. // Acta Cryst. B. 1973. 29. № 5. P. 1076. <https://doi.org/10.1107/S0567740873003894>
12. Makarova I.P., Grebenev V.V., Selezneva E.V. // Acta Cryst. B. 2014. V. 70. № 2. P. 218.
13. Selezneva E.V., Makarova I.P., Grebenev V.V. // Solid State Ionics. 2014. V. 268. P. 68.