

# Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 542.06+541.12.012

Научная специальность ВАК – 1.4.1. Неорганическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12805>

## Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ . Сравнительный анализ систем $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{R}_2(\text{SO}_4)_3$ ( $\text{R} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Yb}$ )

В. Ю. Пройдакова<sup>1</sup>, В. В. Воронов<sup>1</sup>, С. В. Кузнецов<sup>1✉</sup>, И. Н. Некрылов<sup>2</sup>,  
А. Ю. Завражнов<sup>2</sup>, П. П. Федоров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук», ул. Вавилова, 38, Москва 119991, Российская Федерация

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

### Аннотация

**Цель статьи:** Впервые изучена фазовая диаграмма системы сульфата натрия с сульфатом индия.

**Экспериментальная часть:** Использованы методики термического и рентгенофазового анализа (РФА), включая высокотемпературный.

**Выводы:** В системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  образуются соединения  $\text{NaInSO}_4$ , которое инконгруэнтно плавится при 800 °C,  $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$ , имеющее полиморфные превращения при 210 и 580 °C и разлагающееся в твердом состоянии при 680 °C, а также соединение с содержанием  $7 \pm 1$  мол. %  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  (φ-фаза), переходящее в твердый раствор  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (в дальнейшем – α-фаза) при 540 °C. Координаты эвтектики – 710 °C, 18 мол. %  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ . Область твердого раствора на основе α- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  составляет  $11 \pm 1$  мол. %  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ . На кривых плавления твердого раствора имеется максимум при 895 °C и 3 мол. %  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ . По данным РФА соединение  $\text{NaInSO}_4$  кристаллизуется в структурном типе явапита –  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$  (монохлинная сингония, пр. группа  $C2/m$ , параметры решетки  $a = 8.024 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.069 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.211 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.6^\circ$ ), и изоструктурно соединениям аналогичного состава с сульфатами алюминия, галлия, железа, хрома, ванадия и родия. Низкотемпературная модификация  $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$  кристаллизуется в тригональной сингонии, пр. группа  $R-3$ , параметры решетки  $a = 13.970 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.871 \text{ \AA}$ , и изоструктурно аналогичным соединениям с сульфатами алюминия, галлия, железа (III), ванадия, родия, скандия. Рентгенограмма среднетемпературной модификации  $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$  проиндексирована в монохлинной сингонии, пр. группа  $P21/c$ , параметры решетки  $a = 16.187(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.584(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.639(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.6^\circ$ . Рентгенограмма φ фазы проиндексирована в монохлинной сингонии, пр. группа  $P21/c$ , с параметрами решетки  $a = 7.836 \text{ \AA}$ ,  $b = 14.845 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.57 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.14^\circ$ .

**Ключевые слова:** сульфат натрия, сульфат индия, сульфат алюминия, сульфат галлия, сульфат железа, сульфат скандия, сульфат иттербия, фазовые диаграммы, твердые растворы, изоморфизмы

**Для цитирования:** Пройдакова В. Ю., Воронов В. В., Кузнецов С. В., Некрылов И. Н., Завражнов А. Ю., Федоров П. П. Фазовая диаграмма системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ . Сравнительный анализ систем  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{R}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\text{R} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Yb}$ ). Конденсированные среды и межфазные границы. 2025;27(2): 267–277. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12805>

**For citation:** Proydakova V. Yu., Voronov V. V., Kuznetsov S. V., Nekrylov I. N., Zavrazhnov A. Yu., Fedorov P. P. Phase diagram of the  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  system. Comparative analysis of the  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{R}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\text{R} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Yb}$ ). Condensed Matter and Interphases. 2025;27(2): 267–277. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12805>

✉ Кузнецов Сергей Викторович, e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

© Пройдакова В. Ю., Воронов В. В., Кузнецов С. В., Некрылов И. Н., Завражнов А. Ю., Федоров П. П., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Актуальной задачей химического материаловедения является разработка материалов с высокой ионной проводимостью, которые могли бы служить заменой дефицитного лития в электрохимических источниках энергии [1–3]. Перспективными являются натриевые ионные проводники, в том числе твердые растворы на основе высокотемпературной модификации сульфата натрия [4–6]. В сульфатах реализуется оригинальный механизм повышения ионной проводимости за счет вращательной динамики сульфат-ионов [7–8].

Исследованные фазовые диаграммы систем с участием сульфата натрия свидетельствуют об образовании гетеровалентных твердых растворов с внедрением двух-, трех- и четырехвалентных катионов в решетку  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , причем формируются катионные вакансии, облегчающие ионный транспорт [6, 9–15].

Ранее исследованы фазовые диаграммы систем сульфата натрия с сульфатами ряда трехвалентных металлов, а именно алюминия [11], железа [12], неодима, тербия и иттербия [13], висмута [16]. Предварительные результаты нашего исследования фазовой диаграммы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$  опубликованы в [15]. Во всех системах, кроме  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ , выявлено образование твердых растворов на основе высокотемпературной модификации сульфата натрия.

Фазовая диаграмма системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  ранее не изучалась. Имеется сообщение о существовании соединения  $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$  [17]. Целью данной работы является изучение фазовых равновесий в системе сульфата индия с сульфатом натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  и проведение сравнительного анализа фазообразования в системах сульфата натрия с сульфатами трехвалентных металлов.

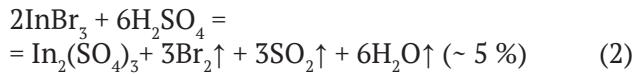
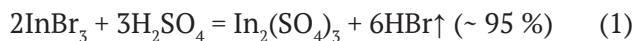
Сульфат индия характеризуется полиморфизмом [18]. Высокотемпературная модификация  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  кристаллизуется в тригональной сингонии, пр. гр.  $R\bar{3}$ , а низкотемпературная – моноклинная, пр. гр.  $P2_1/n$ .

## 2. Методика эксперимента

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  марки «х. ч.» прокаливали при 180 °C в течение четырех часов для удаления кристаллизационной воды и помещали в эксикатор.

В работе использовали сульфат индия фирмы ЛАНХИТ (чистота 99.9 % по металлическим примесям). Кроме того, сульфат индия (III) синтезировали из бромида индия путем нагревания с серной кислотой, обезвоженной при помощи

хлористого тионила (вода, содержащаяся в серной кислоте, связывалась в летучие  $\text{SO}_2$  и  $\text{HCl}$ , которые покидали жидкую fazу):

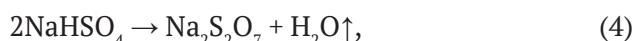


В свою очередь бромид индия был получен прямым взаимодействием металлического индия и обезвоженного брома при нагревании.

Для приготовления образцов с содержанием сульфата индия (III) 25 мол. % (соединение  $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$ ) смешивали пиросульфат натрия с оксидом индия в стехиометрических соотношениях согласно уравнению:



В свою очередь, пиросульфат натрия получали при нагревании гидросульфата натрия до 250 °C (4 ч):



а оксид индия синтезировали разложением нитрата индия при 250 °C:



Нитрат индия (III) готовили растворением металлического индия (In-00) в избытке концентрированной азотной кислоты.

Твердофазный синтез проводили при 500 °C путем спекания перетертых смесей сульфатов натрия и индия в фарфоровой ступке. Кроме того, составы с небольшим содержанием сульфата индия (< 25 мол. %) получали, добавляя к продукту реакции (3) дополнительные количества сульфата натрия.

Параллельные исследования дали сходящиеся результаты. Препараты сульфата индия гигроскопичны.

Сульфат галлия получен по методике, описанной в [19]. Кроме того, образцы в системах  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  синтезировали через аммонийные квасцы, которые осаждали из концентрированных растворов сульфатов путем добавления стехиометрического количества сульфата аммония. Тщательно перетертые смеси с сульфатом натрия прокаливали при 450 °C на протяжении 5 ч.

Сульфат скандия был получен из оксида взаимодействием с концентрированной серной кислотой при 80 °C.

Термический анализ (ДТА + ДТГ) проводили на дериватографе Q-1500 D. Использовали

термопару платина-родий, открытые платиновые тигли. Скорости нагрева и охлаждения на воздухе составляли 10 град/мин. Масса навесок была 350–400 мг.

Кроме того, использовалась вторая методика ДТА: образцы массой около 1 г запаивались в сосуды Степанова, которые имели в верхней части небольшие отверстия для стравливания избыточного давления в атмосферу. Термографические исследования проводились в режиме нагревания со скоростью 4К/мин.

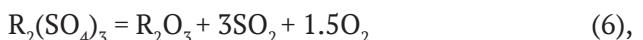
Расшифровка термограмм проводилась по методике [20, 21]. Температуры нонвариантных превращений фиксировались по началу эффектов на кривых нагревания. Температуры ликвидуса фиксировались по началу эффектов на кристаллизации, а также по максимумам на кривых охлаждения, а также по максимумам на кристаллизации при введении соответствующей инструментальной поправки (около 10 °C). Запись термограмм прекращалась при наблюдении заметной потери массы (в результате разложения сульфатов и выделения  $\text{SO}_2$ ).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на дифрактометре Bruker D8 Discover A25, DaVinci Design, излучение  $\text{CuK}\alpha$ . Рентгенограммы обрабатывали программой EVA версия 2.1. Индицирование и определение параметров элементарной ячейки проводили с помощью программы TOPAS version 4.2. При проведении высокотемпературного РФА использована высокотемпературная камера HTK 1200N производства Anton Paar. Выдержка образцов при каждой темпера-

туре перед записью рентгенограмм составляла около 20 мин.

### 3. Результаты и обсуждение

Температуры плавления и полиморфных переходов сульфата натрия составляют по нашим данным 887 и 240 °C. Сульфаты трехвалентных элементов при нагревании разлагается по реакциям:

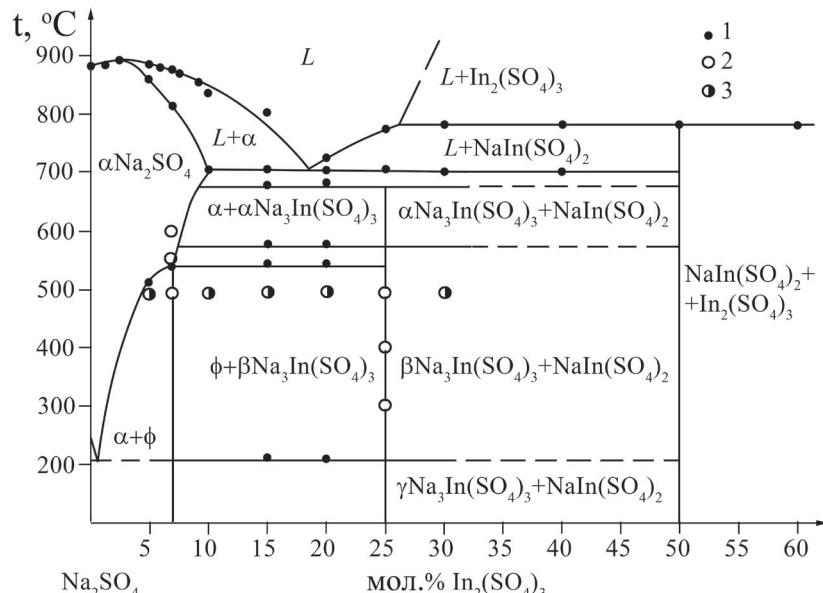


что накладывает существенные ограничения на исследование фазовых равновесий с их участием. В режиме дериватографии (нагрев со скоростью 10 град/мин) разложение  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$  начинается при 680 °C [19].

#### 3.1. Система $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$

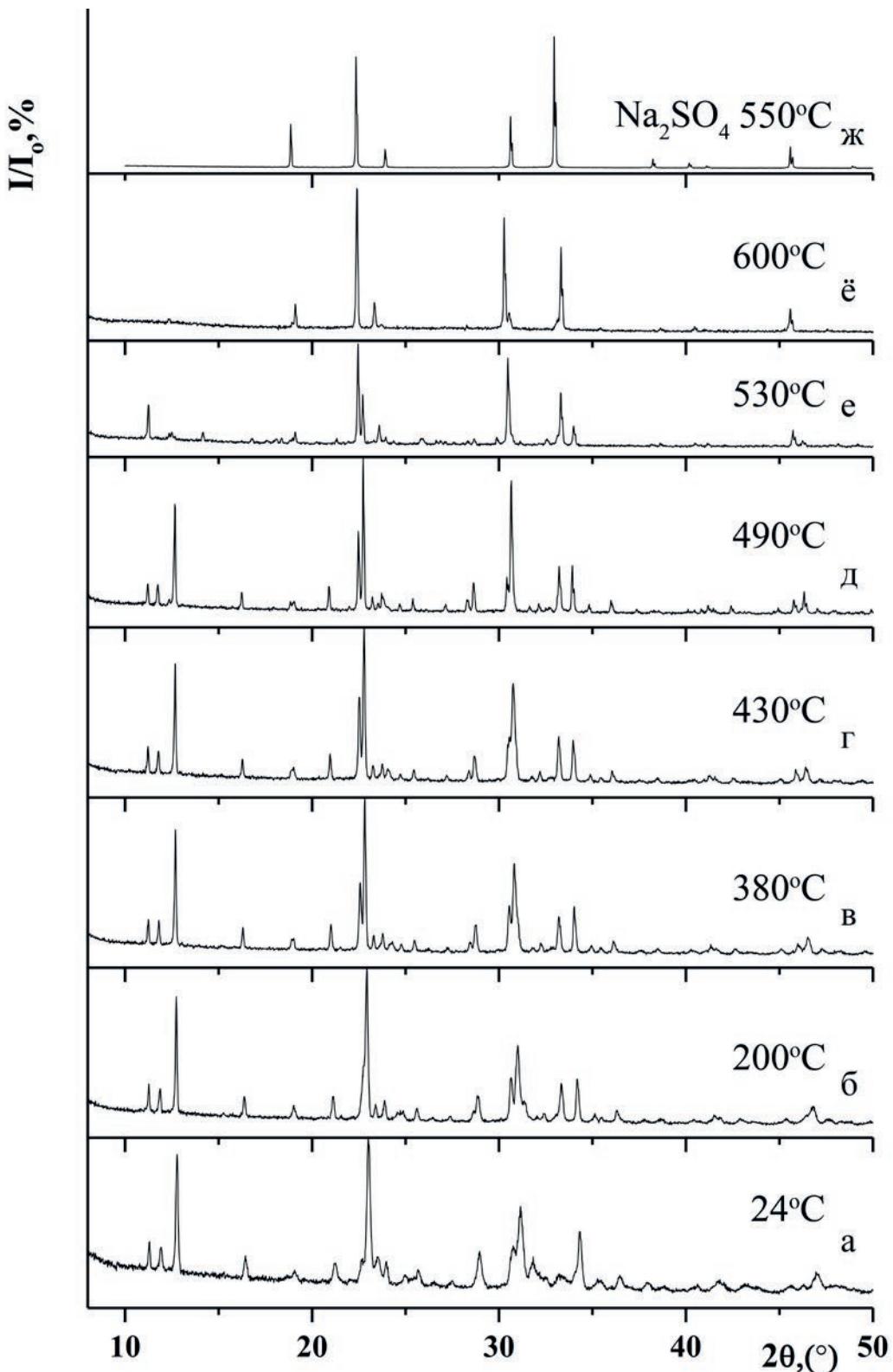
В этой системе (рис. 1) образуются соединения  $\text{NaInSO}_4$ , которое инконгруэнтно плавится при 800 °C,  $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$ , имеющее полиморфные превращения при 210 и 580 °C и разлагающееся в твердом состоянии при 680 °C, а также соединение с содержанием 7±1 мол. %  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\phi$ -фаза), переходящее при нагревании в твердый раствор на основе  $\alpha\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\alpha$ -фаза). Координаты эвтектики – 710 °C, 18 мол. %  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ . Область гомогенности  $\alpha$ -фазы простирается до 11±1 мол. %  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ . При этом на кривых плавления твердого раствора имеется максимум при 895 °C и 3 мол. %  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Соединение  $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$  было известно [17], соединение  $\text{NaInSO}_4$  и  $\phi$ -фаза, по-видимому,



**Рис. 1.** Фазовая диаграмма системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ . 1 – данные ДТА; 2 – однофазные образцы; 3 – двухфазные образцы по данным РФА

описаны впервые. Рентгенограммы соединений и данные высокотемпературных РФА исследо- ваний представлены на рис. 2, 3 и в табл. S1–S3 электронного приложения.



**Рис. 2.** Высокотемпературный рентгенофазовый анализ образца 93 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 7\% \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ : а – 24 °C; б – 200 °C; в – 380 °C; г – 430 °C; д – 490 °C; е – 530 °C; ё – 600 °C; ж – 550 °C высокотемпературная модификация  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

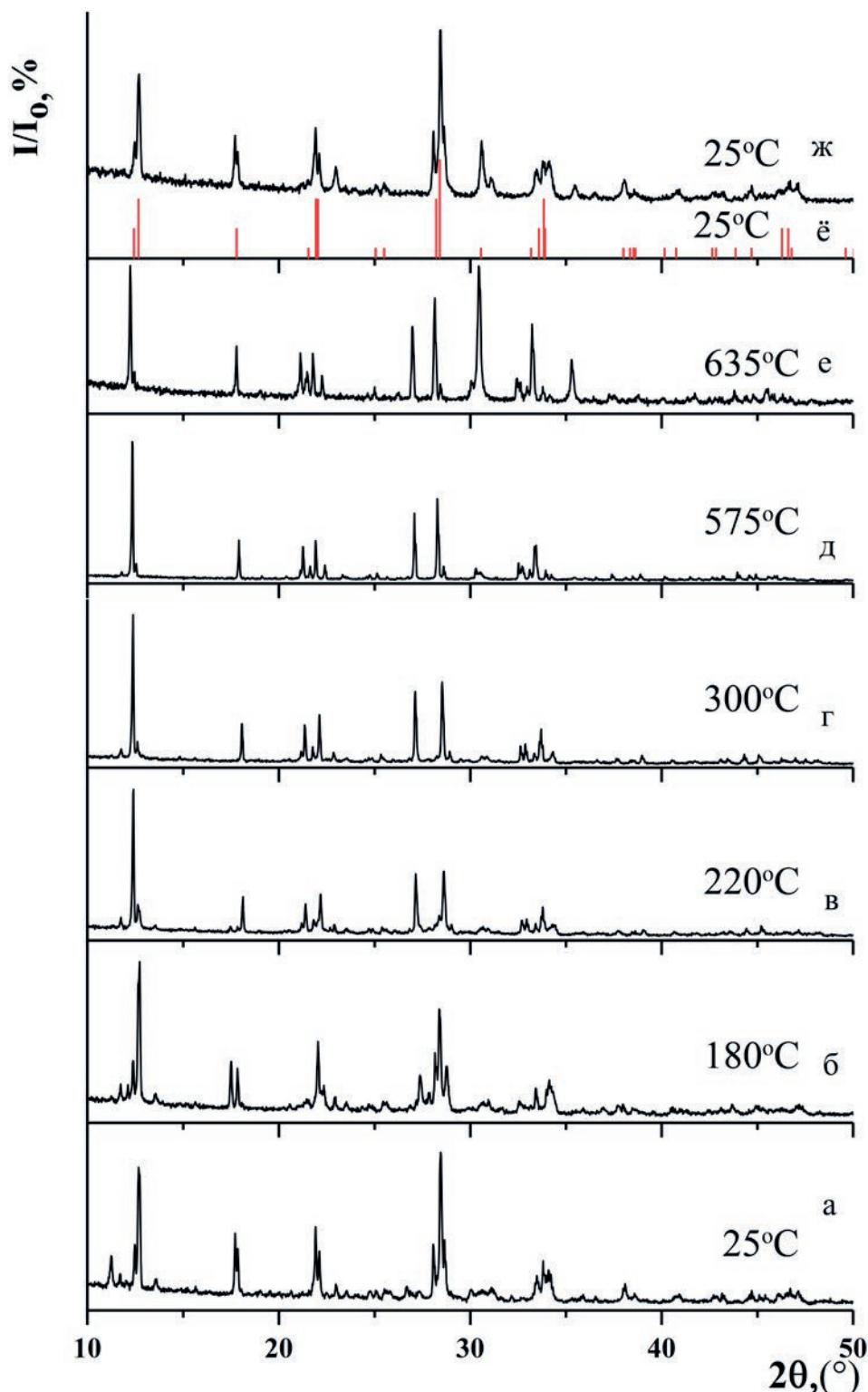


Рис. 3. Высокотемпературный рентгенофазовый анализ образца 75 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 25\% \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ : а – 25 °C; б – 180 °C; в – 220 °C; г – 300 °C; д – 575 °C; е – 635 °C; ё – JCPDS 00-027-1414 ( $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$ ) 25 °C; ж – 25 °C

По данным РФА  $\text{NaInSO}_4$  изоструктурно соединения  $\text{NaR}\text{SO}_4$ , R = Al, Ga, V, Fe, Rh, Cr, так называемым «безводным квасцам» [22–24] (структурный типа явапаита –  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$  [25]), см.

табл. 1. Согласно высокотемпературному РФА, полиморфных переходов у  $\text{NaInSO}_4$  не зафиксировано до 300 °C. При нагревании на воздухе разлагается начиная с 600 °C с выделением  $\text{SO}_2$

**Таблица 1.** Параметры решетки соединений  $\text{NaR}(\text{SO}_4)_2$ , моноклинная сингония, пр. гр  $C2/m$ ,  $Z = 2$  («безводные квасцы»)

$R$	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta$	Ссылка
Al	7.9007	5.003	7.1202	92.87	Наши данные
Al	7.89	5.10	7.10	92.15	[22]
Ga	7.912	5.095	7.143	92.70	Наши данные
Ga	7.92	5.10	7.13	92.53	[22]
In	8.024	5.069	7.211	90.60	Наши данные
Fe	8.02	5.14	7.18	92.20	[22]
Cr	7.956	5.112	7.109	92.20	[22]
V	8.020	5.160	7.135	91.870	[24]
V	8.01	5.16	7.14	91.88	[22]
Rh	7.921	5.127	7.134	92.83	[23]

Низкотемпературная  $\gamma$ -модификация  $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$  изоструктурна соединениям  $\text{Na}_3\text{R}(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{R} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{V}, \text{Fe}, \text{Rh}$ , см. табл. 2. Высокотемпературным РФА подтвержден полиморфизм  $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$  (рис. 3). Рентгенограмма среднетемпературной  $\beta$ -модификации  $\text{Na}_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$  проиндцирована в моноклинной сингонии, пр. гр.  $P21/c$ , с параметрами решетки  $a = 16.187(4) \text{\AA}$ ,  $b = 13.584(3) \text{\AA}$ ,  $c = 9.639(2) \text{\AA}$ ,  $\beta = 91.6^\circ$  (табл. S2). Аналогов не обнаружено.

Рентгенограмма фазы проиндцирована в моноклинной сингонии, пр. гр.  $P21/c$ , с параметрами решетки  $a = 7.836 \text{\AA}$ ,  $b = 14.845 \text{\AA}$ ,  $c = 4.57 \text{\AA}$ ,  $\beta = 91.14^\circ$  (табл. S3). Аналогов также не обнаружено. Фаза ф при нагревании переходит в твердый раствор на основе высокотемпературной модификации сульфата натрия при  $540^\circ\text{C}$ . Переход фиксируется как по данным термографии, так и высокотемпературным РФА (рис. 2).

### 3.2. Системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{R}_2(\text{SO}_4)_3$ : сравнительный анализ

Соединения  $\text{Na}_3\text{R}(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{NaRSO}_4$  образуют протяженные изоморфные ряды. Нами синтезированы аналогичные соединения со сканди-

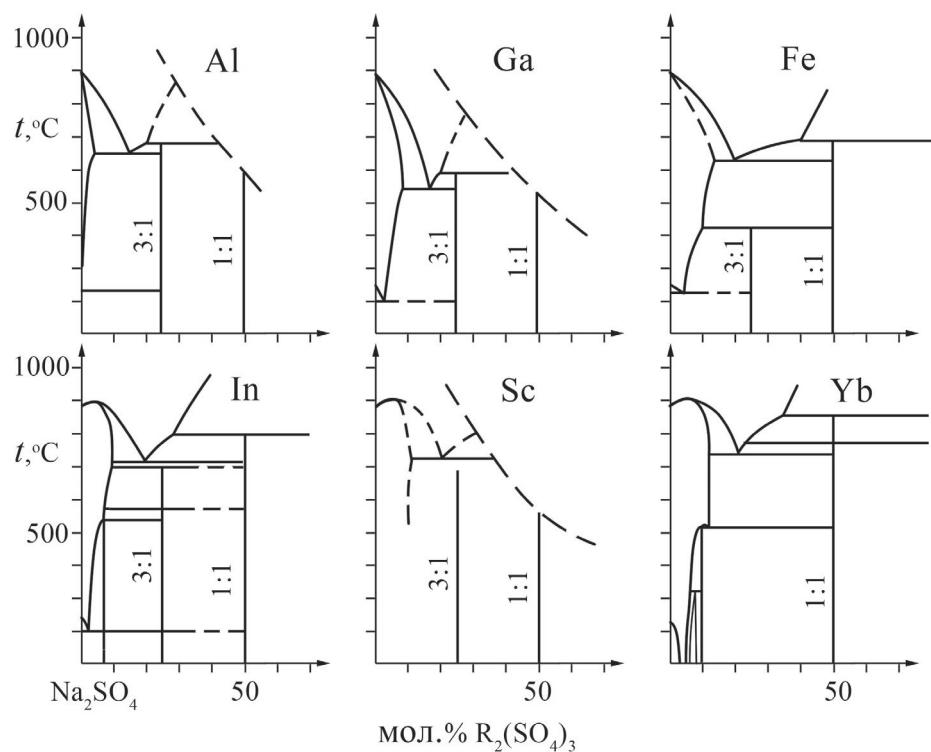
ем. Кристаллографические данные суммированы в табл. 1 и 2. Заметим, что структурные типы сохраняются несмотря на изменение ионных радиусов трехвалентных катионов в широких пределах. Рентгенограммы синтезированных нами соединений в системах  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{R}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{R} = \text{Al}, \text{Ga}$  представлены на рис. 5-7 и в табл. S4-S7. Предыдущее индицирование рентгенограмм  $\text{Na}_3\text{R}(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{R} = \text{Al}, \text{Ga}$ , в тетрагональной сингонии было ошибочным [15].

Имеется большое сходство фазовых диаграмм  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{R}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{R} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}$  и, по-видимому, для систем с ванадием, хромом, родием. Фазовые диаграммы систем с сульфатами РЗЭ выглядят по-другому. Нет соединений 3:1, другая структура соединений 1:1. Индий и, по-видимому, скандий - промежуточные случаи.

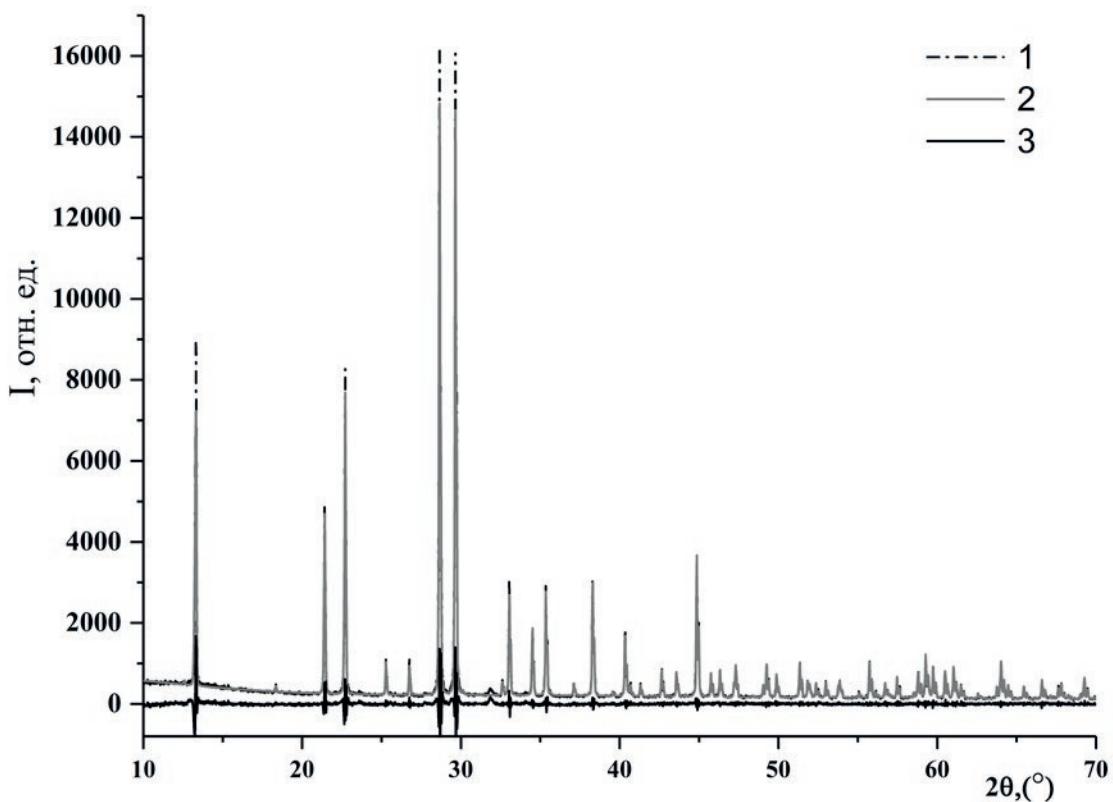
Твердые растворы на основе высокотемпературной  $\alpha$ -модификации сульфата натрия, выявленные в данной работе – типичный пример гетеровалентного изоморфизма с переменным числом атомов в элементарной ячейке [10, 28]. Образование таких твердых растворов включает в себя гетеровалентные катионные замещения с образованием вакансий в катионной подре-

**Таблица 2.** Параметры решетки соединений  $\text{Na}_3\text{R}(\text{SO}_4)_3$ , тригональная сингония, пр. гр.  $R-3$ ,  $Z = 6$ , и ионные радиусы катионов  $\text{R}^{3+}$  по Shannon [27], к. ч. 6.

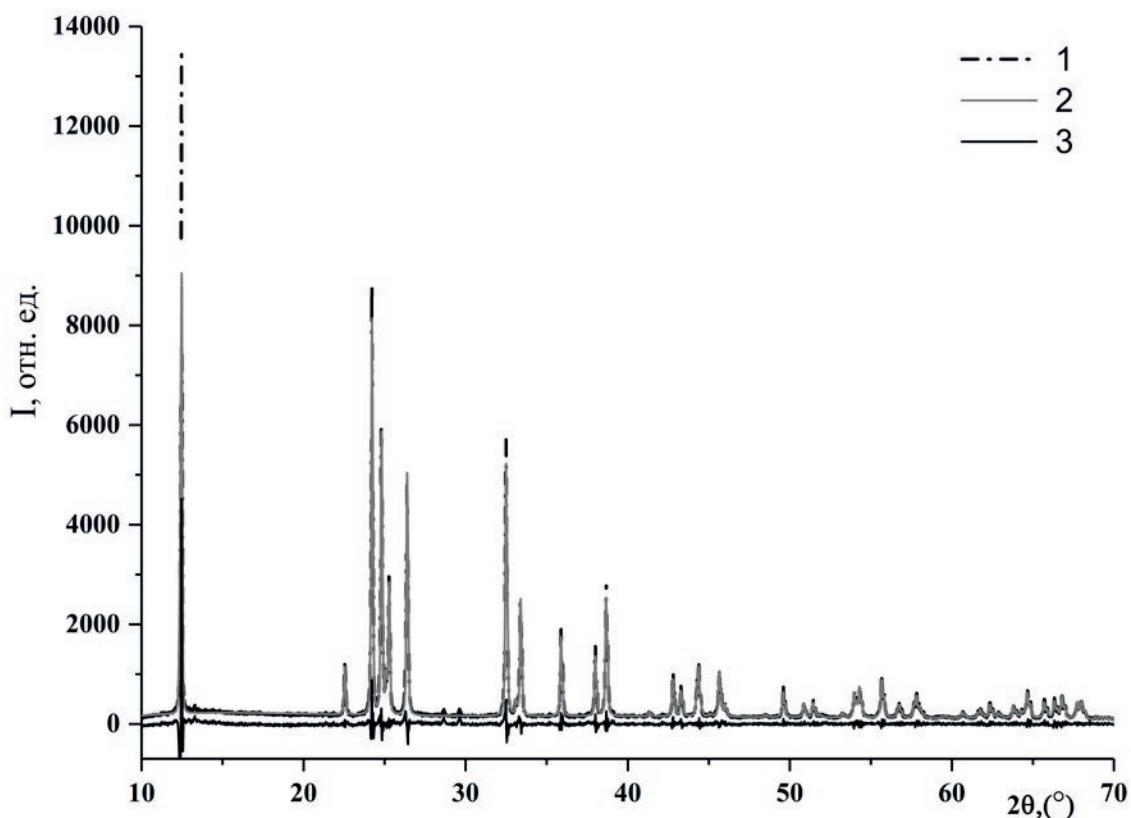
$R$	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$r, \text{\AA}$	Ссылка
Al	13.3516	8.9080	0.535	Наши данные
Ga	13.413	8.980	0.620	Наши данные
In ( $\gamma$ )	13.970	8.771	0.800	[17]
In ( $\gamma$ )	13.970	8.871	0.800	Наши данные
Sc	13.881	8.975	0.870	Наши данные
Fe	13.415	9.0250	0.69-0.785	JCPDS 39-0243
V	13.43	9.091	0.640	[26]
Rh	13.306	8.604	0.665	[23]



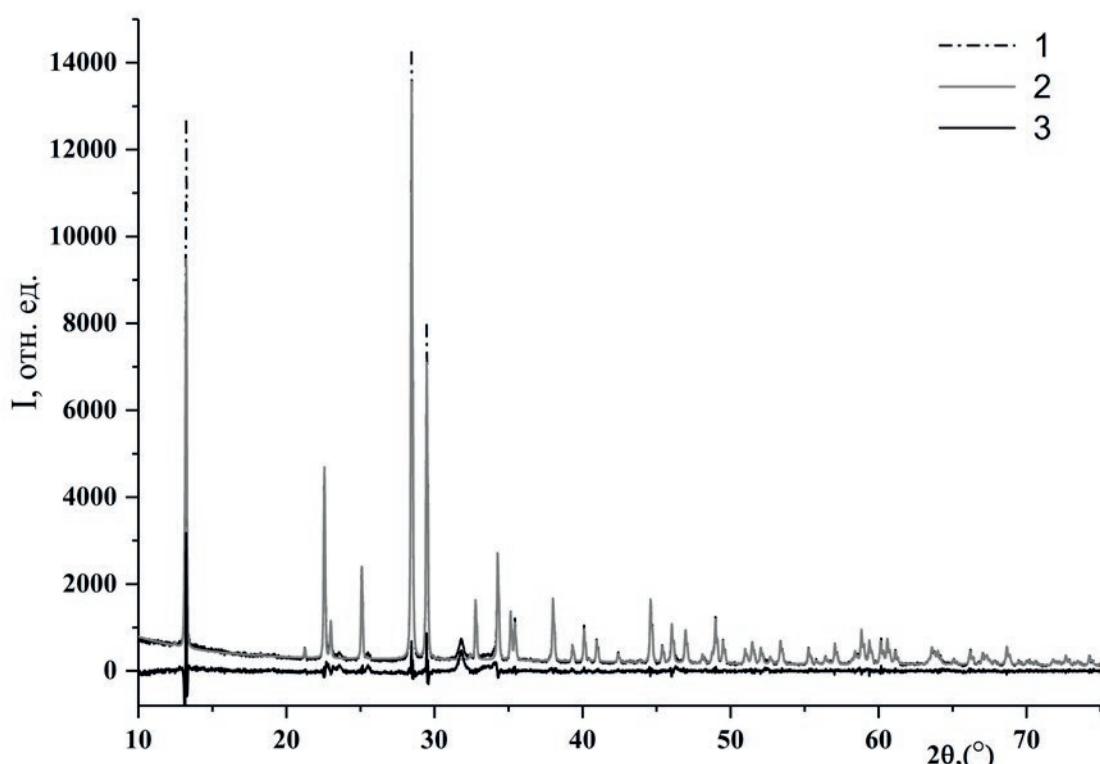
**Рис. 4.** Схема фазовых равновесий в системах  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{R}_2(\text{SO}_4)_3$



**Рис. 5.** Рентгенограмма  $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ . 1 – экспериментальная рентгенограмма; 2 – расчетная рентгенограмма; 3 – разностная кривая



**Рис. 6.** Рентгенограмма  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$ . 1 – экспериментальная рентгенограмма; 2 – расчетная рентгенограмма; 3 – разностная кривая



**Рис. 7.** Рентгенограмма  $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_5$ . 1 – экспериментальная рентгенограмма; 2 – расчетная рентгенограмма; 3 – разностная кривая

шетке [6]. Образование твердых растворов такого типа коррелирует с максимумами на кривых плавления [29] и высокой ионной проводимостью соответствующих материалов [10]. В системах  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{R}_2(\text{SO}_4)_3$  помимо системы с сульфатом индия, изученной в данной работе, максимумы на кривых плавления твердых растворов  $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3$  в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  образуются в системах с  $\text{R} = \text{Nd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Yb}$  [13] и прогнозируются в системе с сульфатом скандия, а также по всему ряду лантанидов.

На рис. 8 представлена зависимость предельной концентрации твердых растворов  $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3$  в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  от ионного радиуса трехвалентного иона для к. ч. 6 [27]. Для этих систем совпадение ионных радиусов натрия и изоморфных катионов не является оптимальным условием образования твердых растворов. Это типично для гетерovalентных твердых растворов с переменным числом частиц в элементарной ячейке [10]. В системе с сульфатом висмута, где практически совпадают ионные радиусы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , образование соответствующего твердого раствора вообще не отмечено (первая исследованная точка отвечает содержанию 5 мол. %  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  [16]). Очевидно для систем  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{R}_2(\text{SO}_4)_3$  наличие двугорбой зависимости, аналогичной таковой для твердых растворов сульфатов двухвалентных металлов в сульфате лития [30]. По-видимому, такой характер растворимости связан с наличием двух кри-

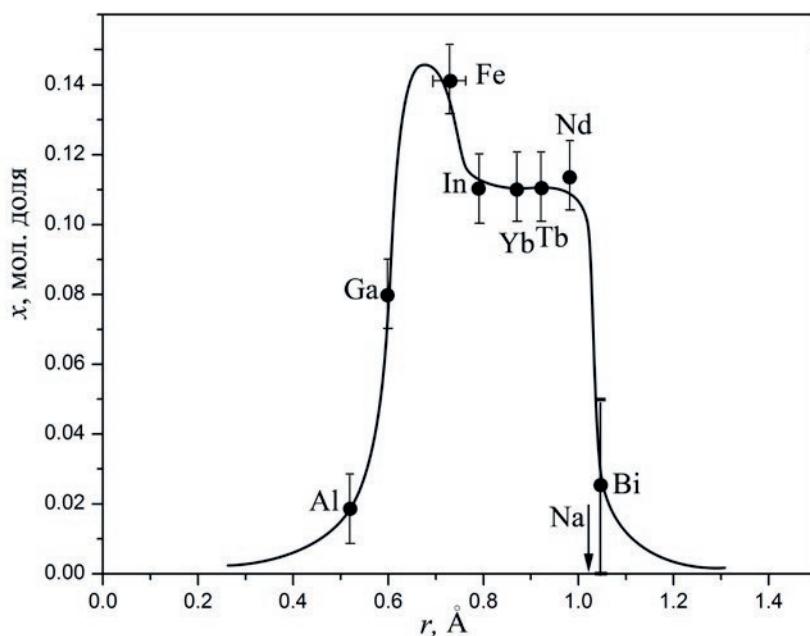
сталлографических позиций в структуре высокотемпературной модификации  $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{I}$  [31].

Твердые растворы на основе высокотемпературной модификации сульфата натрия образуются во всех системах этой группы. Термический эффект полиморфного перехода сульфата натрия исчезает при добавлении сульфата галлия, т. е. наблюдается стабилизация структуры гексагональной высокотемпературной модификации сульфата натрия до комнатной температуры, что подтверждено данными РФА. Фазовая диаграмма системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  [13] аналогична системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ , однако область твердого раствора на основе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  гораздо меньше (~ 2 мол. % при температуре эвтектики), и введение  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  не приводит к стабилизации до комнатной температуры структуры  $\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4$ . В случае индия соответствующий твердый раствор выклинивается вследствие образования фазы  $\phi$ .

#### 4. Заключение

Стабилизация до комнатной температуры в случае РЭ позволила вырастить монокристаллы стабилизованных твердых растворов, легированных неодимом [7] и иттербием [32]. На очереди твердый раствор с галлием.

Соединения индия могут рассматриваться как модельные соединения соответствую-



**Рис. 8.** Зависимость предельной концентрации твердых растворов  $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3$  в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  от ионного радиуса трехвалентного иона. Данные для  $\text{Al}$  по [11],  $\text{Ga}$  – по [15],  $\text{Fe}$  – по [12],  $\text{In}$  – данное исследование,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Nd}$  по [13],  $\text{Bi}$  – [16]. Ионные радиусы по [27] для к. ч. 6.

щих соединений элементов с переменной валентностью (хром, железо, ванадий) в степени окисления +3, которые могут использоваться как катодные материалы в электрохимических устройствах.

### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Дополнительные материалы к статье публикуются в электронной версии на сайте <https://journals.vsu.ru/kcmf>

### Список литературы

1. Иванов-Щиц А. К., Мурин И. В. *Ионика твердого тела*. СПб: Изд. СПБУ. Т. 1. 2000. Т. 2. 2010.
2. Ярославцев А. Б. Основные направления разработки и исследования твердых электролитов. *Успехи химии*. 2016;85(11): 1255–1276. EDN: WYPPZN. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=27263214>
3. Скундин А. М., Кулова Т. Л., Ярославцев А. Б. Натрий-ионные аккумуляторы. *Электрохимия*. 2018;54(2): 131–174. <https://doi.org/10.7868/S0424857018020019>
4. Heed B., Lunden A., Schroeder K. Sulphate-based solid electrolytes: properties and applications. *Electrochimica Acta*. 1977;22: 705–707. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(77\)80022-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(77)80022-4)
5. Lunden A. Enhancement of cation mobility in some sulphate phases due to a paddle wheel mechanism. *Solid State Ionics*. 1998;28-30: 163–167. [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(88\)80026-2](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(88)80026-2)
6. Eysel W., Hofer H. H., Keester K. L., Hahn Th. Crystal chemistry and structure of  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{I})$  and its solid solutions. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. 1985;41: 5–11. <https://doi.org/10.1107/s0108768185001501>
7. Федоров П. П., Полховская Т. М., Соболев Б. П., Иванов-Щиц А. К., Сорокин Н. И. Выращивание монокристаллов  $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Nd}^{3+}$  и исследование его электропроводности. *Кристаллография*. 1983;28(3): 598–599.
8. Сорокин Н. И., Пройдакова В. Ю., Воронов В. В., Кузнецов С. В., Федоров П. П. Электропроводность фаз на основе сульфата натрия. *Неорганические материалы*. 2022;58(8): 836–843. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22080115>
9. Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н., Беруль С. И., Верещетина И. П. *Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей*. М.-Л.: Изд. АН СССР; 1961. 846 с.
10. Fedorov P. P. Heterovalent isomorphism and solid solutions with a variable number of ions in the unit cell. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2000;45(Suppl. 3): S268–S291. EDN: LGJRLF. Available at: <https://elibrary.ru/igjrlf>
11. Федоров П. И., Чжан Чи-юинь. Система  $\text{Na}^+, \text{Al}^{3+} // \text{SO}_4^{2-}$ . *Журнал неорганической химии*. 1966;11(3): 669–671.
12. Большаков К. А., Федоров П. И., Ильина Н. И. Двойные системы сульфата натрия сульфатами меди (II) и железа (III). *Журнал неорганической химии*. 1963;8(11): 2577–2579.
13. Покровский А. Н. *Синтез, структура и свойства безводных двойных сульфатов лантанидов и элементов Ia группы: дис ... докт. хим. наук*. М.: МГУ. 1981. 327 с.
14. Федоров П. И., Федоров П. П. Система сульфат натрия – сульфат тория. *Журнал неорганической химии*. 2001;46(9): 1571–1572.
15. Федоров П. П., Пройдакова В. Ю., Кузнецов С. В., Воронов В. В. Фазовые равновесия в системах сульфата галлия с сульфатами лития и натрия. *Журнал неорганической химии*. 2017;62(11): 1513–1518. <https://doi.org/10.1134/S0036023617110067>
16. Кочубей Л. А., Маргулис Е. В., Вершинина Ф. И., Воробьева Л. В. Система  $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ . *Журнал неорганической химии*. 1981;26: 2881–2883.
17. Perret R., Tudo J., Jolibois B., Couchot P. Preparation et characterisation cristallographique de quelques sulfates doubles d'indium (III) et de thallium(III),  $\text{M}^{\text{I}}_3\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$  et  $\text{Cs}$ ). *Journal of the Less Common Metals*. 1974;37(1): 9–12. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(74\)90003-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(74)90003-4)
18. Krause M., Gruehn R. Contributions on the thermal behavior of sulphates XVII. Single crystal structure refinements of  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ . *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 1995;210: 427–431. <https://doi.org/10.1524/zkri.1995.210.6.427>
19. Пройдакова В. Ю., Кузнецов С. В., Воронов В. В., Федоров П. П. Синтез сульфата галлия. *Тонкие химические технологии*. 2017;12(3): 52–57. EDN: ZBMOYN. Режим доступа: <https://elibrary.ru/zbmoyn>
20. Федоров П. И., Федоров П. П., Дробот Д. В. *Физико-химический анализ безводных солевых систем*. М.: МИХМ; 1987. 90 с.
21. Федоров П. П., Медведева Л. В. О термографическом определении температур ликвидуса. *Журнал неорганической химии*. 1989;34(10): 2674–2677.
22. Perret R., Couchot P. Preparation et caractérisation de quelques “alums anhydres” de sodium. *Comptes Rendus de Académie des Sciences. Paris*. 1972;C274: 363–369.
23. Perret R., Devaux M. Identification cristallochimique de quelques composés anhydres du sulfate de rhodium. *Journal of the Less Common Metals*. 1975;42: 43–50. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(75\)90018-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(75)90018-1)
24. Ferhmann R., Boghosian S., Papatheodorou G. N., Nielsen K., Berg R.W., Bjerrum N. J. The crystal structure of  $\text{NaV}(\text{SO}_4)_2$ . *Acta Chemica Scandinavica*. 1991;45: 861–964. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.45-0961>
25. Graeber E. J., Rozenzweig A. The crystal structure of yavapaiite,  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ , and goldichite,  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *American Mineralogist*, 1971;56: 1917–1933.
26. Boghosian S., Ferhmann R., Nielsen K., ... Francis G. W. Synthesis and crystal structure of  $\text{Na}_3\text{V}(\text{SO}_4)_3$ .

Spectroscopic Characterization of  $\text{Na}_3\text{V}(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{NaV}(\text{SO}_4)_2$ . *Acta Chemica Scandinavica*. 1994;48: 724–731. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.48-0724>

27. Shannon R. D. Revised effective ionic radii in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*. 1976;A32: 751–767. <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>

28. Федоров П. П., Соболев Б. П., Федоров П. И. О влиянии ионных радиусов на образование гетеровалентных твердых растворов с изменением числа атомов в элементарной ячейке. *Кристаллография*. 1981;26(3): 512–520.

29. Федоров П. П., Соболев Б. П. Об условиях образования максимумов на кривых плавления твердых растворов в солевых системах. *Журнал неорганической химии*. 1979;24(4): 1038–1040.

30. Fedorov P. P. Concerning the incorporation of divalent cations into the high-temperature modification of  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . *Solid State Ionics* 1996;84: 113–115. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)83013-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)83013-X)

31. Пройдакова В. Ю., Воронов В. В., Пыненков А. А., ... Федоров П. П. О полиморфизме сульфата натрия. *Журнал неорганической химии*. 2022;67(7): 916–924. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22070200>

32. Цветков В. Б., Пройдакова В. Ю., Кузнецов С. В., ... Федоров П. П. Выращивание монокристаллов  $\text{Yb}:\text{Na}_2\text{SO}_4$  и исследование их спектрально-люминесцентных характеристик. *Квантовая электроника*. 2019;49(11): 1008–1011. <http://dx.doi.org/10.1070/QEL17107>

## Информация об авторах

Пройдакова Вера Юрьевна, н. с. Института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8017-9175>  
vera.proydakova@gmail.com

Воронов Валерий Вениаминович, к. ф.-м. н., в. н. с. Института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>  
voronov@lst.gpi.ru

Кузнецов Сергей Викторович, к. х. н., и. о. заведующего лабораторией Института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7669-1106>  
kouznetsovsv@gmail.com

Некрылов Иван Николаевич, ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4491-4739>  
Icq492164858@gmail.com

Завражнов Александр Юрьевич, д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0241-834X>  
alzavr08@rambler.ru

Федоров Павел Павлович, д. х. н., профессор, гл. н. с. Института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>  
ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.03.2025; одобрена после рецензирования 25.03.2025; принята к публикации 15.04.2025; опубликована онлайн 25.06.2025.