

УДК 548.538.9

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ СЛОЖНЫХ ГИДРОСУЛЬФАТОВ РЯДА $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O - Rb_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$

© 2025 г. И. С. Тимаков^а, В. А. Коморников^а, Е. В. Селезнева^а, В. Л. Маноменова^а,
Е. Б. Руднева^а, О. Н. Ильина^а, С. С. Баскакова^а, В. В. Гребенев^{а, *}

^аИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии
и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 119333 Россия

*e-mail: vadim_grebenev@mail.ru

Поступила в редакцию 17.09.2024 г.

После доработки 20.10.2024 г.

Принята к публикации 20.10.2024 г.

Исследованы кристаллы ряда твердых растворов $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$, причем крайний член ряда $Rb_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$, по-видимому, не существует при нормальных условиях. Твердые растворы ограничены составом $x = 0.19$, что соответствует 81% содержанию рубидия в катионном составе. Определены параметры решетки твердых растворов, исследованы тепловые свойства и процессы дегидратации кристаллизационной воды для монокристаллических и поликристаллических образцов, исследована проводимость образцов с максимальным содержанием рубидия. Показано, что механизм возникновения состояния с высокой проводимостью в твердых растворах аналогичен механизму в $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ и связан с процессом дегидратации и стабилизации дегидратированной структуры.

Ключевые слова: протонная проводимость, монокристалл, твердые растворы, дегидратация, суперпротоны, беспорядок.

DOI: 10.31857/S1028096025010013, EDN: ABXZAV

ВВЕДЕНИЕ

Исследования твердых растворов связаны с суперпротонными фазовыми переходами в семействе соединений с общей формулой $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = NH_4, K, Rb, Cs; A = P, As, S, Se$) [1, 2]. Высокая протонная проводимость этих кристаллов обусловлена в первую очередь особенностями структуры и ее изменениями при повышении температуры [3, 4]. Фазовые переходы в этих соединениях, как правило, сопровождаются повышением симметрии структуры и разупорядочением протонной подрешетки. Именно трансформация протонной подсистемы является ключевым фактором, определяющим наблюдаемые физические свойства, в частности, высокую протонную проводимость [1, 3]. Благодаря таким свойствам данные материалы перспективны для создания различных элект-

рохимических устройств, их активно изучают на протяжении последних десятилетий [5–7].

Исследования водно-солевых систем, в которых наблюдается существование как кислых солей, так и их твердых растворов, обусловлены поиском новых фаз с высокой протонной проводимостью. К настоящему моменту исследованы фазовые диаграммы: $Rb_2SO_4 - Cs_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ [8], $(NH_4)_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ [9], $(NH_4)_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ [10], $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ [11, 12]. При исследовании образования твердых растворов в таких системах удалось установить, что оно подчиняется правилу Юма–Розери и имеет свои особенности. Если образующие твердый раствор соединения изоструктурны, то формируется непрерывный ряд твердых растворов [11, 12]. В случае разных структур крайних членов ряда образуются ограниченные ряды твердых растворов, а при больших

концентрациях замещающего катиона кристаллизуется новый структурный тип, содержащий оба катиона [9]. Выявлен также и новый случай, являющийся предметом обсуждения настоящей работы, когда одно из соединений, крайний член непрерывного ряда твердых растворов, может и не существовать. Несуществующие соединения, которые не удалось получить ни кристаллизацией из водных растворов, ни твердофазным синтезом, — это, например, $\text{Rb}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [11, 12], $\text{Rb}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [13–15], $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, однако твердые растворы с катионами калия и цезия на основе этих соединений успешно получены в виде монокристаллов (работы по таким твердым растворам готовятся к публикации). Можно предполагать, что такие твердые растворы, с составами, близкими к несуществующему соединению, будут проявлять различные виды разупорядочения, что является структурной причиной высокой протонной проводимости [16]. Для исследования были выбраны кристаллы ограниченного ряда твердых растворов, крайний член ряда $\text{Rb}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не существует.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При использовании полученных ранее результатов исследования фазовых диаграмм водно-солевой системы $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—Rb}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ [11, 12] были выращены образцы монокристаллов, относящихся к непрерывному ряду твердых растворов. Реактивы и методики были описаны в предыдущих частях этой серии работ [11, 12]. Для исследований были получены поликристаллические и монокристаллические образцы твердых растворов $(\text{K}_x\text{Rb}_{1-x})_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $x = 0.19\text{—}1$.

Химический состав выращенных монокристаллов исследовали методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии с использованием растрового электронного микроскопа FEI Quanta 200 3D FIB с ионной пушкой (FEI, США), оборудованного рентгеновским Si—Li-детектором EDAX (EDAX Inc., Mahwah, NJ, США), при ускоряющем напряжении 15 кВ в режиме высокого вакуума. Спектры снимали со свежих плоских сколов монокристаллов. При расчете элементного состава учитывали поправки на атомный номер, поглощение и флуоресценцию.

Рентгенофазовый анализ (РФА) размолотых в порошок монокристаллических образцов выполнен при комнатной температуре на настольном рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония) (CuK_α -излучение, непрерывный режим съемки в интервале углов 2θ $5^\circ\text{—}75^\circ$ со скоростью 1.0–3.0 град/мин, шаг 0.01° , неподвижный

образец, атмосфера окружающей среды). Расчет параметров решетки проводили в результате уточнения профиля отражений методом Ле-Бейла (Le Bail), исходя из пространственной группы симметрии $P2_1/c$ кристалла $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и его параметров решетки с использованием программного комплекса Jana2006 [17].

Тепловые свойства монокристаллических и поликристаллических образцов исследованы методом синхронного термического анализа (термогравиметрия (ТГ)—дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)) в диапазоне температур 300–523 К на приборе Netzsch STA 449 F1. Исследования проводили в платиновых тиглях с проколотой крышечкой в токе сухого аргона при скорости нагревания 2 К/мин.

Электрическую проводимость монокристаллических образцов изучали в температурном интервале 300–480 К на воздухе методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот $(1\text{—}3) \times 10^7$ Гц. Съемку частотных зависимостей импеданса проводили при ступенчатом нагреве в условиях стабилизации температуры; средняя скорость изменения температуры составила 0.07 К/мин. Статическую объемную проводимость рассчитывали методом эквивалентных схем из спектров импеданса. Так как образцы представляют собой игольчатые кристаллы, для измерения выбирали наиболее развитую поверхность, а измерения проводили вдоль нормали к направлению [001]. В качестве электродов использована серебряная паста.

Оптические свойства монокристаллов исследованы в интервале температур 25–150°C. Исследуемые образцы вырезали в виде плоскопараллельных оптически прозрачных пластин так, что поверхность кристалла наблюдали вдоль нормали к направлению [001]. Образцы помещали на оптический нагревательный столик Linkam 420, который в свою очередь находился на градуированном вращающемся предметном столике микроскопа ПОЛАМ С-111, позволяющем измерять углы оптической активности. Наблюдения проводили в обычном и поляризованном свете в скрещенных николях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На данный момент соединение $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является единственным представителем подгруппы $M_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{NH}_4$) семейства [18]. Кристаллы $(\text{K}_x\text{Rb}_{1-x})_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растут в виде иголок, как и кристаллы $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Фазовый состав выращенных монокристаллов контролировали методом РФА (рис. 1).

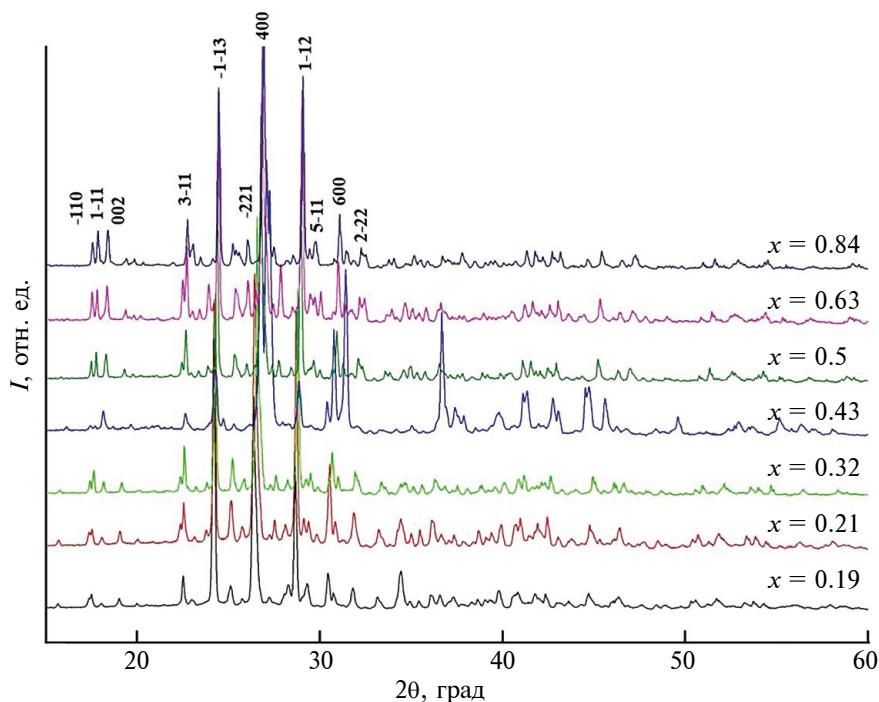


Рис. 1. Сопоставление дифрактограмм поликристаллических образцов твердых растворов $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$, где $x = 0.19–0.84$.

В табл. 1 представлены исходные составы кристаллизационных растворов и определенные методом энергодисперсионной спектроскопии катионные составы монокристаллов, а также рассчитанные по рентгеновским данным параметры решетки. Видно, что при введении рубидия параметры решетки закономерно увеличиваются при сохранении угла моноклинности, а предельный состав ($x = 0.19$) фактически соответствует границе устойчивости структуры этого типа по отношению к размеру вводимого катиона. При увеличении содержания рубидия, помимо твердого раствора предельного состава, кристаллизуется вторая фаза.

Результаты исследования методом синхронного термического анализа (ТГ–ДСК) монокристаллических и поликристаллических образцов твердых растворов $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ ($x = 0.19–1$) в интервале температур 275–455 К приведены на рис. 2.

Как известно из литературных данных [19, 20], переход в состояние с высокой проводимостью и разупорядочение сетки водородных связей в известном кристалле $K_9H_7(SO_4)_2 \cdot H_2O$ возникает в результате процесса дегидратации. При этом структура стабилизируется вплоть до температур жидкого азота. Рис. 2 демонстрирует влияние морфологии образцов на процесс дегидратации в твердых растворах $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$. Пер-

вый по температуре пик в случае монокристаллических образцов отвечает процессу дегидратации. Хорошо видно, что для монокристаллических образцов этот процесс затруднен, и по данным ТГ кристаллическая вода не покидает монокристалл, выделяясь в объеме образца. Кривые поликристаллических образцов вместо пика, отвечающего дегидратации, имеют размытые по температуре широкие пики, слабо заметные на рисунке и сопровождающиеся потерей массы в области от 60–110°C. Второй пик на кривых монокристаллических образцов в области температур 150–180°C отвечает разложению соединения, и температура процесса практически совпадает с температурой в случае поликристаллических образцов. Таким образом, процесс дегидратации определяется и морфологией образцов, тогда как процессы разложения отвечают потере устойчивости безводной структуры по отношению к реакции разложения.

Наибольший интерес для детального исследования свойств представляет собой состав с максимальным содержанием рубидия на границе устойчивости твердых растворов, т.е. $(K_{0.19}Rb_{0.81})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$. Для этого состава в сравнении с чистым монокристаллом $K_9H_7(SO_4)_2 \cdot H_2O$ были проведены исследования поведения в поляризованном свете при нагревании в интервале температур 295–420 К. Образцы

Таблица 1. Составы растворов и соответствующих им монокристаллов твердых растворов $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ с параметрами элементарной ячейки

x	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3
ЭДС	—	0.84	0.63	0.5	0.43	0.32	0.21	0.19
a, Å	7.059(1)	7.085(5)	7.105(3)	7.120(7)	7.141(7)	7.192(3)	7.213(8)	7.233(2)
b, Å	19.773(1)	19.815(1)	19.896(2)	19.942(7)	19.971(7)	20.101(1)	20.181(8)	20.252(8)
c, Å	23.449(1)	23.507(1)	23.565(5)	23.594(1)	23.647(1)	23.707(3)	23.741(6)	23.786(7)
β, град	95.33(1)	95.497(1)	95.54(9)	95.60(1)	95.72(1)	95.88(9)	95.93(1)	95.93(1)

Примечание. ЭДС — энергодисперсионная спектроскопия.

были помещены на предметное стекло нагревательной ячейки таким образом, чтобы для них одновременно выполнялись условия оптического погасания (рис. 3). Видно, что в обоих кристаллах наблюдается прохождение фронта дегидратации образца, сопровождаемое образованием трещин. Область безводной фазы представляет собой поликристалл. Фронт в образце связан именно с дегидратацией, что было показано в аналогичных экспериментах для помещенных в масло образцов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ [20]. Прохождение фронта дегидратации в замещенном образце наблюдается при температурах на 30°C ниже, чем в калиевом образце, а сам процесс носит аналогичный характер.

Таким образом, с учетом данных ТГ–ДСК образец $(K_{0.19}Rb_{0.81})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ с максимальным содержанием рубидия наименее устойчив по отношению к реакции дегидратации. Дегидратация в чистом кристалле $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ приводит к стабилизации разупорядоченной безводной структуры $K_9H_7(SO_4)_8$, характеризующейся высокой проводимостью [20]. Соответственно, была исследована проводимость состава с максимальным содержанием рубидия.

На рис. 4 приведена температурная зависимость рассчитанной из спектров импеданса статической объемной проводимости монокристаллов $M_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ ($M = K, K_{0.19}Rb_{0.81}$). Скачок проводимости для калиевого состава отвечает процессу дегидратации и разупорядочению сетки водородных связей безводной фазы [20]. Также видно, что это новое состояние легко переохлаждается вплоть до комнатной температуры. Проводимость твердого раствора $(K_{0.19}Rb_{0.81})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ в области комнатной температуры выше проводимости чистого состава на 2.5 порядка величины,

а энергия активации проводимости практически в два раза ниже, что указывает на разупорядочение структуры уже при комнатной температуре. Процесс дегидратации $(K_{0.19}Rb_{0.81})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ особенно нагляден. Выделяющаяся кристаллизационная вода приводит сначала к резкому возрастанию проводимости, и лишь по мере выхода воды проводимость снова начинает подчиняться закону Аррениуса, а безводная фаза демонстрирует классическую термоактивированную проводимость. Определенные значения энергии активации проводимости безводных фаз всех составов близки и лежат в диапазоне $E_a = 0.7–0.73$ эВ, что указывает на сохранение путей миграции носителей заряда. Таким образом, процесс возникновения высокой проводимости аналогичен чистому $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$. Причем если рассматривать неполученную фазу $Rb_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$, то удалось исследовать состав, максимально близкий к стехиометрической фазе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа позволяет оценить свойства несуществующего соединения $Rb_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$. Структура твердых растворов $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ устойчива до содержания рубидия 81% относительно катионного состава. Тем не менее исходя из свойств, демонстрируемых кристаллом с максимальным содержанием рубидия $(K_{0.19}Rb_{0.81})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ (низкая температура дегидратации, высокая проводимость при комнатной температуре и резкий рост проводимости уже при 80°C), можно предполагать значительное разупорядочение структуры. Для подтверждения этого предположения будет исследована кристаллическая структура полученных твердых растворов, что позволит определить структурную обусловлен-

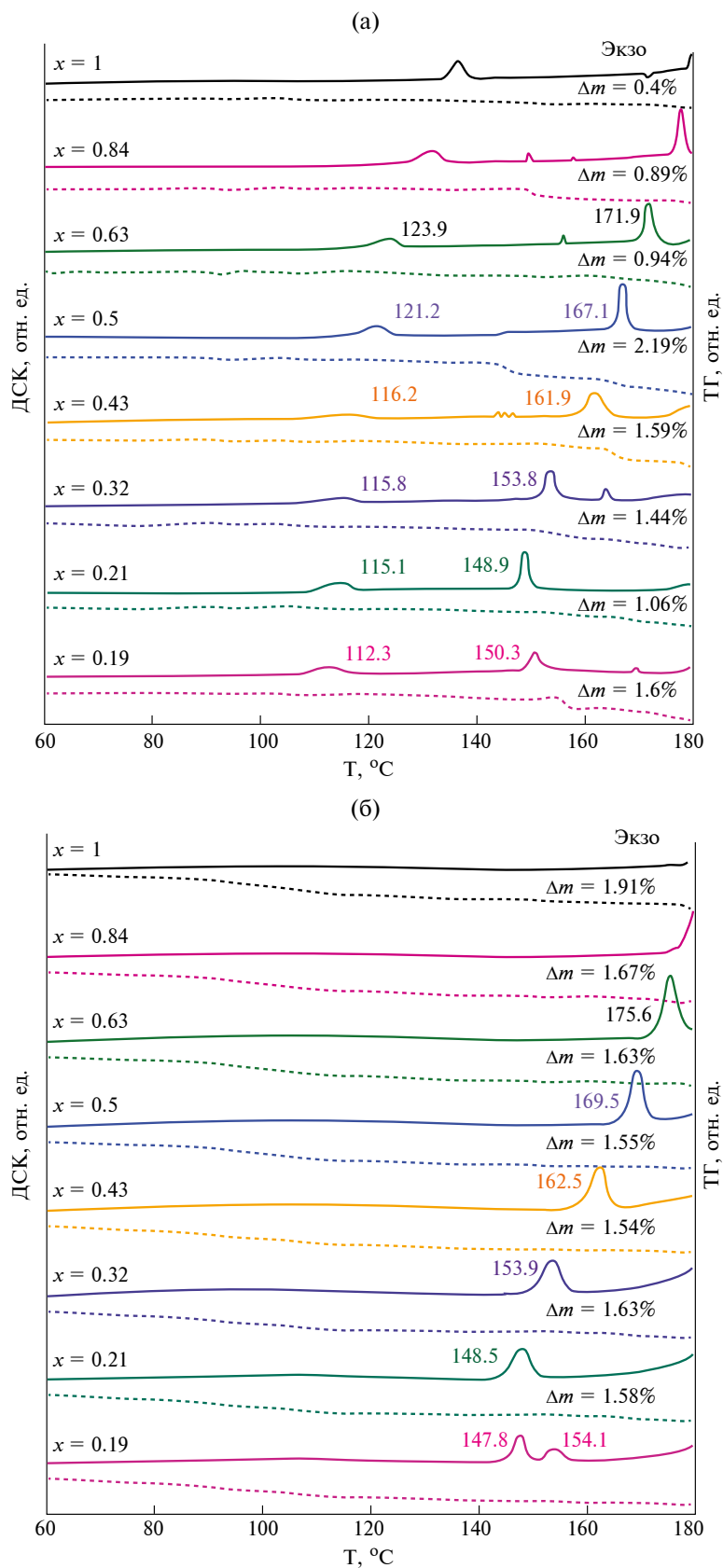


Рис. 2. Температурные зависимости сигнала ДСК и ТГ монокристаллических (а) и поликристаллических образцов (б) соединений $K_9H_7(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Сплошная линия соответствует тепловому потоку, пунктирная — потере массы образцом.

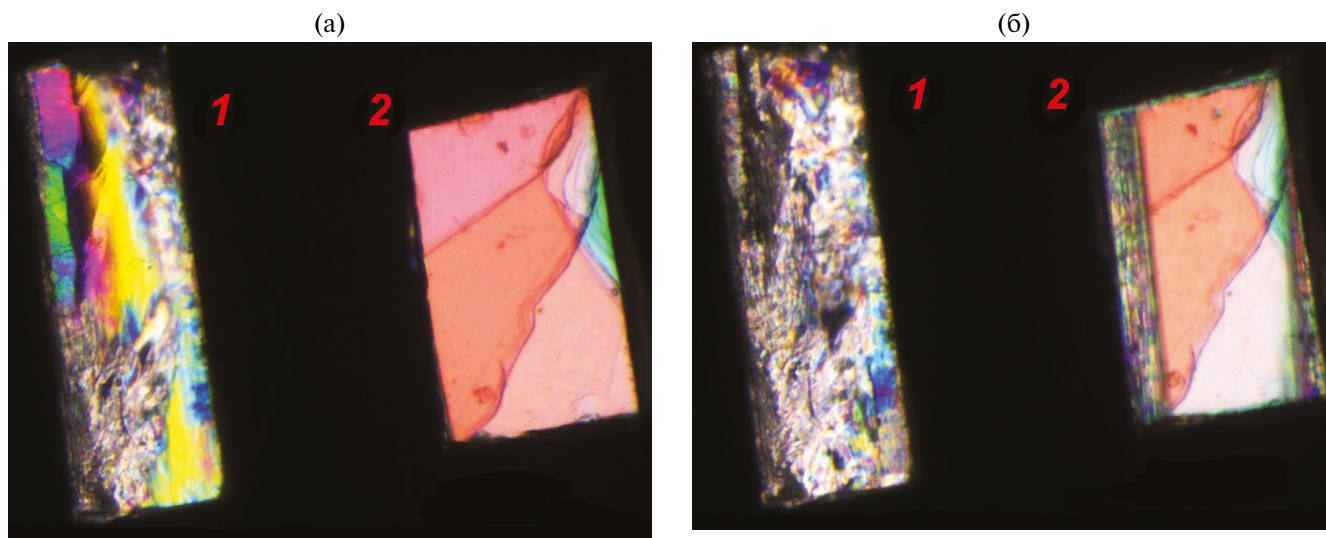


Рис. 3. Фотографии монокристаллов $(K_{0.19}Rb_{0.81})_9H_7(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (1) и $K_9H_7(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (2), полученные в поляризационном микроскопе в поляризованном свете (скрещенные николи) при температурах 110 (а) и 140°C (б).

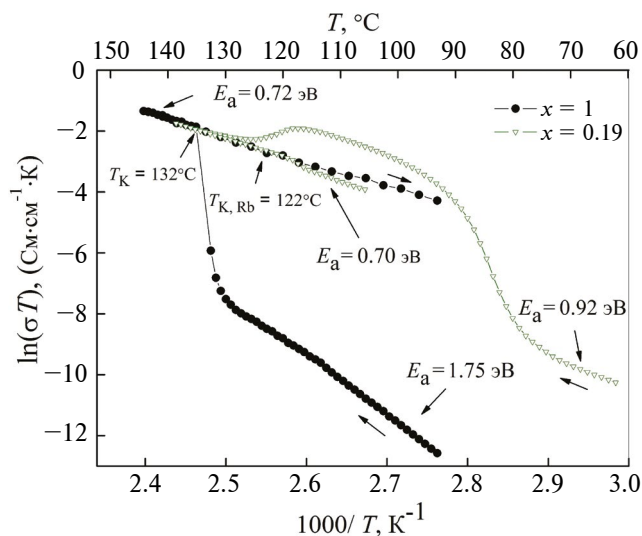


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости монокристаллических образцов $K_9H_7(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и $(K_{0.19}Rb_{0.81})_9H_7(SO_4)_2 \cdot H_2O$ в координатах Аррениуса. Направление хода температуры показано стрелками.

ность демонстрируемых свойств. Увеличение всех параметров решетки с увеличением содержания рубидия в структуре тем не менее позволяет предполагать отсутствие преимущественного заселения каких-либо структурных позиций. Слабое различие значений энергии активации проводимости в безводной разупорядоченной фазе и наличие, аналогично чистому составу, процесса дегидратации предполагает одинаковые механизмы возникновения высокой проводимости и одинаковые пути миграции носителей заряда в структуре.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика

материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baranov A.I. // Crystallogr. Rep. 2023. V. 48. № 6. P. 1012.
<https://doi.org/10.1134/1.1627443>
2. Kreuer K.D. // Solid State Ionics. 1997. V. 94. P. 55.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00608-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00608-X)

3. Haile S.M., Chisholm C.R.I., Sasaki K., Boysen D.A., Uda T. // *Faraday Discussions*. 2007. V. 134. P. 17.
<https://doi.org/10.1039/b604311a>
4. Макарова И.П. // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57. № 3. С. 432. <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/41498>
5. Haile S.M., Boysen D.A., Chisholm, C.R.I., Merle R.B. // *Nature*. 2001. V. 410. P. 910.
<https://doi.org/10.1038/35073536>
6. Dang D., Zhao B., Chen D., Yoo S., Lai S.Y., Doyle B., Dai S., Chen Y., Qu C., Zhang L., Liao S., Liu M. // *J. Power Sources*. 2017. V. 359. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.05.023>
7. Bagryantseva I.N., Ponomareva V.G., Lazareva N.P. // *Solid State Ionics*. 2019. V. 329. P. 61.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.11.010>
8. Коморников В.А., Тимаков И.С., Зайнуллин О.Б., Гребенев В.В., Макарова И.П., Селезнева Е.В. // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 6. С. 967.
<https://doi.org/10.1134/S0023476118060188>
9. Komornikov V.A., Timakov I.S., Makarova I.P., Selezneva E.V., Grebenev V.V., Zainullin O.B. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. V. 1686. P. 012048.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1686/1/012048>
10. Timakov I.S., Komornikov V.A., Grebenev V.V. // *Chem. Phys.* 2022. V. 563. P. 111680.
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2022.111680>
11. Коморников В.А., Гребенев В.В., Тимаков И.С., Ксенофонов Д.А., Андреев П.В., Макарова И.П., Селезнева Е.В. // *Кристаллография*. 2019. Т. 64. № 3. С. 447.
<https://doi.org/10.1134/S0023476119060109>
12. Тимаков И.С., Гребенев В.В., Коморников В.А., Зайнуллин О.Б., Макарова И.П., Селезнева Е.В., Кузьмин И.И. // *Кристаллография*. 2022. Т. 67. № 3. С. 488.
<https://doi.org/10.31857/S0023476122030225>
13. Cowan L.A., Morcos R.M., Hatada N., Navrotsky A., Haile S.M. // *Solid State Ionics*. 2008. V. 179. № 9–10. P. 305.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.02.016>
14. Panithipongwut C., Haile S.M. // *Solid State Ionics*. 2012. V. 213. P. 53.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.10.016>
15. Kowalski C.P., Chaijaroen P., Kaewniyom F. // *J. Met. Mater. Miner.* 2021. V. 31. P. 57.
<https://doi.org/10.55713/jmmm.v31i1.1008>
16. Selezneva E.V., Makarova I.P., Malysheva I.A., Gavrilova N.D., Grebenev V.V., Novik V.K., and Komornikov V.A. // *Acta Crystallogr. B*. 2017. V. 73. № 6. P. 1105.
<https://doi.org/10.1107/S2052520617012847>
17. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. // *Z. Krist.* 2014. V. 229. P. 345.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
18. Makarova I.P., Chernaya T.S., Grebenev V.V., Dolbinina V.V., Verin I.A., Simonov A.A. // *Crystallogr. Rep.* 2011. V. 56. № 6. P. 994.
<https://doi.org/10.1134/S1063774511060174>
19. Baranov A.I., Sinitsyn V.V., Vinnichenko V.Y., Jones D.J., Bonnet B. // *Solid State Ionics*. 1997. V. 97. P. 153.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00061-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00061-1)
20. Makarova I., Grebenev V., Dmitricheva E., Dolbinina V., Chernyshov D. // *Acta Crystallogr. B*. 2014. V. 70. P. 218.
<https://doi.org/10.1107/S2052520613029892>

Solid Solutions of Complex Hydrosulfates $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O - Rb_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$

I. S. Timakov¹, V. A. Komornikov¹, E. V. Selezneva¹, V. L. Manomenova¹, E. B. Rudneva¹,
O. N. Iliina¹, S. S. Baskakova¹, V. V. Grebenev^{1,*}

¹*Shubnikov Institute of Crystallography, Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics,
National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 119333 Russia*

*e-mail: vadim_grebenev@mail.ru

Crystals of a series of solid solutions $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ have been studied, and the extreme member of the series $Rb_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ apparently does not exist under normal conditions. Solid solutions are limited by the composition $x = 0.19$, which corresponds to 81% rubidium content in the cationic composition. The lattice parameters of solid solutions have been determined, thermal properties and dehydration processes of crystallization water for both single-crystal and polycrystalline samples have been studied. The conductivity of samples with the maximum rubidium content has been investigated. It has been shown that the mechanism of occurrence of the state with high conductivity in solid solutions is similar to that in $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ and is related to the dehydration process and stabilization of the dehydrated structure.

Keywords: proton conductivity, single crystal, solid solutions, dehydration, superprotonics, disorder.