

УДК[546.664+546.97+546.21]:541.123

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СУБСОЛИДУСНОЙ ОБЛАСТИ СИСТЕМЫ $Dy_2O_3-Rh_2O_3$

© 2005 г. В. Н. Скробот, В. Л. Уголков, Р. Г. Гребенщиков, В. В. Гусаров

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова**Российской академии наук, Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 20.12.2004 г.

Методом отжига и закалки с использованием рентгенофазового, термического и химического анализов изучена система $Dy_2O_3-Rh_2O_3$ и построена схематическая субсолидусная диаграмма фазовых соотношений. Установлено существование только одного двойного оксида состава $DyRhO_3$. Определены некоторые физико-химические свойства $DyRhO_3$.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа продолжает исследования [1–6] фазовых соотношений в системах $Ln_2O_3-Rh_2O_3$, где Ln – редкоземельные элементы. Эти исследования обусловлены тремя обстоятельствами. Во-первых, реализующиеся в системах указанного типа соединения с общей формулой $LnRhO_3$ имеют важные области применения – катализ и электрохимия. В частности, оксид $LaRhO_3$ является катализатором гидрогенизации монооксида углерода до метана, ацетальдегида и этанола [7]. Известно также, что электролитическая ячейка, в которой в качестве катода использовалась керамика из $LuRhO_3$, развивает достаточную мощность и фотопотенциал для фотоэлектролиза воды солнечным светом без приложения внешнего потенциала [8]. Во-вторых, как и оксиды $LnRhO_3$, фазы типа $LnM_{1-x}Rh_xO_3$ (M – $3d$ -элементы) имеют перовскитоподобные кристаллические структуры и обладают большим разнообразием электрических и магнитных свойств. Например, оксид состава $LaNi_{1/2}Rh_{1/2}O_3$ в интервале температур 40–300 К является полупроводником, обнаруживая парамагнетизм Паули, а при температурах меньше 10 К имеет свойства спинового стекла [9], тогда как оксид $LaMn_{1/2}Rh_{1/2}O_3$ сочетает свойства полупроводника и ферромагнетика [10]. Оксид состава $LaMn_{0.976}Rh_{0.024}O_{3.15}$ – высокоактивный катализатор одновременно трех реакций в смеси $NO + CO + C_3H_6$, при этом происходит восстановление оксида азота, тогда как два других компонента смеси окисляются [11]. В третьих, для некоторых сложных оксидов, образующихся в системах типа $Ln-M-Rh-O$ (Me – щелочноземельные элементы), установлены специфические кристаллохимические, электрические и магнитные свойства (см., например, [12–14]), которые указывают на перспективность поиска сверхпроводимости в таких системах.

В первую очередь следует изучить фазовые соотношения в системах $Ln-Rh-O$ как наименее изученных. При этом особенно важным представляется знание фазовых диаграмм в субсолидусной области.

Первое сообщение о том, что в системе $Dy-Rh-O$ образуется смешанный оксид $DyRhO_3$, появилось в 1970 году [15]. Позднее синтез, кристаллохимические и некоторые физико-химические свойства этого соединения неоднократно изучались [15–21], однако фазовые соотношения в системе $Dy-Rh-O$ не исследованы.

Цель настоящей работы – детальное изучение субсолидусных фазовых соотношений в системе $Dy_2O_3-Rh_2O_3$ на воздухе при температурах до $1600^\circ C$ и построение соответствующей фазовой диаграммы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Исходными реактивами служили полуторный оксид диспрозия Dy_2O_3 с содержанием основного вещества не менее 99.9% и кристаллогидрат трихлорида родия $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ квалификации “ч”. Последнее соединение при длительном окислении кислородом воздуха в интервале температур 650–700°C образует метастабильную полиморфную модификацию $\alpha-Rh_2O_3$ с классической гексагональной структурой типа корунда [22]. Стабильную высокотемпературную полиморфную форму $\beta-Rh_2O_3$, которая имеет орторомбическую корундоподобную структуру [23], получали двумя способами. Первый заключался в термообработке на воздухе метастабильной формы $\alpha-Rh_2O_3$ при 800–950°C. Второй способ представлял собой окисление мелкодисперсного металлического родия при 950–1000°C на воздухе или в токе кислорода продолжительностью не менее 20 ч. Мелкодисперсный родий (чернь металлического родия)

получали, восстанавливая металлическим цинком солянокислый раствор трихлорида родия.

При изучении фазовых соотношений использовали смеси Dy_2O_3 и $\alpha-Rh_2O_3$ с мольными отношениями 9 : 1, 4 : 1, 3 : 1, 2 : 1, 3 : 2, 1 : 1, 3 : 5, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 9. При исследовании эквимольного состава использовали также смесь Dy_2O_3 и мелкодисперсного родия. Смеси измельчали и гомогенизировали в яшмовой ступке с этиловым спиртом, высушивали на воздухе и затем отжигали в корундовых тиглях при температурах от 600 до 1600°C через каждые 100°C. В отдельных случаях, например для эквимольного состава, отжиги и закалку выполняли через 10–20°C. Длительность отжигов при температурах до 1000°C достигала 150 ч, а выше 1000°C – до 75 ч. Каждый раз после промежуточных отжигов длительностью более 20 ч образцы измельчали и гомогенизировали. Отжиги до 1000°C выполняли в электропечи СНОЛ-И4. Для экспериментов при более высоких температурах применяли закалочную электропечь с нагревателем из Pt/Rh (30%)-проволоки. Отжиги и закалку выполняли на воздухе. Температуру во время отжигов измеряли с помощью стандартных термопар ТПП-0555 или ТПР-0679-01, изготовленных из спаянных проволок Pt–Pt/Rh(10%) или Pt/Rh(6%)–Pt/Rh(30%). Во время изотермических отжигов температуру поддерживали постоянной с точностью не менее $\pm 5^\circ C$, используя терморегулятор ВРТ-3.

Фазовый состав исходных реактивов и смесей, а также образцов после отжигов и закалки кон-

тролировали с помощью дифрактометра ДРОН-3 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр) или Siemens D 500 HS (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор). Сканирование выполняли в интервале углов $2\theta = 10^\circ$ – 95° , шаг сканирования 0.02° , экспозиция 1 с.

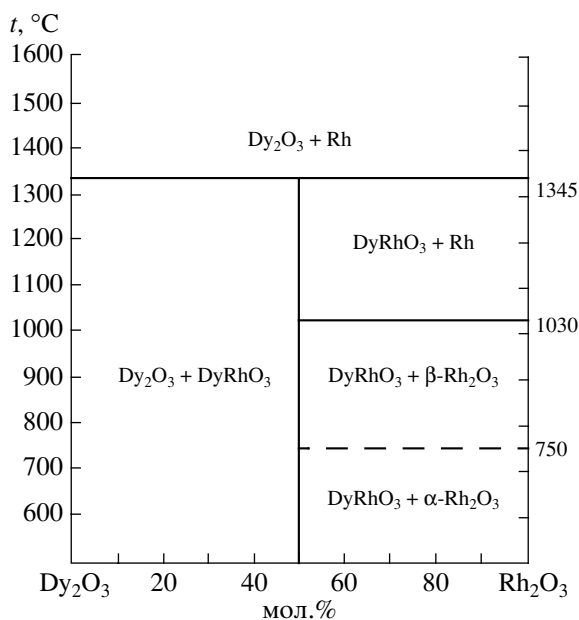
Термический анализ при температурах до 1200°C выполняли, используя прибор Derivatograph-C (МОМ, Венгрия); при температурах до 1600°C – на термоанализаторе В-70 (Setaram, Франция). Нагрев и охлаждение осуществляли на воздухе со скоростью 7.5 или 10°C/мин. В качестве эталона использовали порошок оксида алюминия. Масса образцов составляла от 50 до 150 мг. Кроме этого, термический анализ до 1400°C выполняли на установке STA 449 немецкой фирмы Netzsch. При этом одновременно записывались кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и их первые производные. Порошкообразные образцы, которые имели одинаковую массу 30.00 ± 0.05 мг, помещали в тигель из плавленного корунда и нагревали в интервале от 20 до 1400°C на воздухе со скоростью 10°C/мин, а затем охлаждали с такой же скоростью до 100°C. В качестве эталона использовали аналогичный пустой корундовый тигель. Замена эталонного вещества на воздух правомочна, поскольку масса образца составляла менее 1/6 массы тигля. Кроме того, такой прием позволяет избежать влияния на результаты анализа особенностей порошка эталона (дисперсности, насыпной плотности) и неодинакового изменения его свойств в ходе термоанализа. Вид нулевых кривых также показывает положительный эффект использования воздуха в качестве эталона при малых навесках. Правомочность использования такой методики описана в литературе [24].

Химический анализ $DyRhO_3$ выполняли гравиметрическим методом. Вначале взвешивали исходную навеску $DyRhO_3$, а затем определяли массу твердофазных продуктов его термолиты: Dy_2O_3 и Rh. Для этого смесь Dy_2O_3 и Rh обрабатывали концентрированной азотной кислотой. Оксид Dy_2O_3 полностью растворялся, а металлический родий оставался нерастворимым, что позволяло определить его массу, а затем вычислить массу Dy_2O_3 .

Некоторые другие детали экспериментов описаны ранее [3, 5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

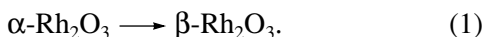
Схематическая диаграмма фазовых соотношений для субсолидусной области системы Dy_2O_3 – Rh_2O_3 представлена на рисунке сочетанием двух псевдобинарных систем Dy_2O_3 –Rh и Dy_2O_3 – Rh_2O_3 в тройной системе Dy–Rh–O. Особенность этого способа изображения фазовых равновесий заключается в том, что обратимую диссоциацию твердых оксидных фаз условно рассматривают



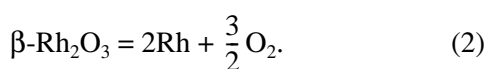
Схематическая диаграмма фазовых соотношений для субсолидусной области системы Dy_2O_3 – Rh_2O_3 (штриховой линией показан необратимый полиморфный переход в Rh_2O_3).

как фазовый переход, при котором газовая фаза (кислород) не принимается во внимание. Тогда фазовые равновесия в тройной системе можно изобразить комбинацией двойных систем, что позволяет получить наглядную схематическую диаграмму фазовых соотношений на плоскости. Подобный способ изображения фазовых соотношений впервые использовал Муан [25] при исследовании систем с участием оксидов железа. К системам, содержащим оксиды платиновых металлов, подобный метод впервые применил Шнайдер [26].

Согласно предлагаемой фазовой диаграмме (см. рисунок) в субсолидусной области системы $Dy_2O_3-Rh_2O_3$ существуют четыре стабильные твердые фазы: Dy_2O_3 (C-форма), $\beta-Rh_2O_3$, Rh, $DyRhO_3$, а также одна метастабильная фаза: $\alpha-Rh_2O_3$. Когда в тройной системе Dy–Rh–O сосуществуют в равновесии три твердые и одна газовая фаза (кислород), система является моновариантной. В этом случае при фиксированном значении парциального давления кислорода три конденсированные фазы сосуществуют при единственном значении температуры. Поэтому трехфазные равновесия представлены на фазовой диаграмме горизонтальными сплошными линиями. Штриховой линией на рисунке показан монотропный полиморфный переход



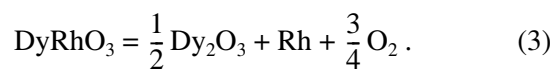
В процессе этого превращения метастабильная полиморфная модификация $\alpha-Rh_2O_3$ с гексагональной структурой типа корунда [22] необратимо превращается в стабильную полиморфную форму $\beta-Rh_2O_3$, ромбическая структура которой также является производной от структуры типа корунда [23]. Основные особенности этого монотропного полиморфного превращения изучены ранее [21, 27–31]. Температурный интервал и скорость превращения (1) зависят от химического состава, структуры и дисперсности исходного $\alpha-Rh_2O_3$. Все эти характеристики определяются способом и условиями синтеза метастабильной формы $\alpha-Rh_2O_3$. Для оксида родия, синтезированного в настоящей работе, полиморфное превращение (1) с образованием $\beta-Rh_2O_3$ удается однозначно зафиксировать рентгенографически после отжига исходного $\alpha-Rh_2O_3$ при температурах более 750°C. Выше 1030°C наблюдается обратимая термическая диссоциация по уравнению



Равновесие (2) и некоторые его термодинамические особенности достаточно хорошо изучены [27–33]. Используя данные [28, 32], можно рассчитать температуру диссоциации $\beta-Rh_2O_3$ на воздухе при нормальном атмосферном давлении, т.е. при парциальном давлении кислорода 0.21×10^5 Па.

Полученные значения 1034 и 1033°C удовлетворительно согласуются со значением 1042°C, приведенным в [33]. Согласно данным [29–31], которые получены с помощью дифференциального термического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и высокотемпературного рентгенофазового анализа, равновесие (2) устанавливается на воздухе при $1030 \pm 5^\circ C$.

Для двойного оксида $DyRhO_3$ в интервале температур до 1600°C также установлено только одно химическое превращение – обратимая термическая диссоциация по уравнению



Термическая диссоциация родита диспрозия фиксируется на кривых термического анализа в виде глубокого эндотермического эффекта и сопровождается скачкообразной потерей массы, составляющей 7.58%. Это значение хорошо согласуется с теоретическим 7.66%, рассчитанным по уравнению (3), причем уменьшение массы фиксируется на кривой ТГ, начиная от температуры 1345°C, а на кривой ДТГ – уже от 1320°C. Эндотермический эффект на кривых ДСК и их первых производных фиксируется от температуры 1345°C. После отжига однофазных образцов $DyRhO_3$ при температурах выше 1350°C на рентгенограммах появляются четкие и узкие дифракционные пики крупнозернистого порошкообразного хорошо кристаллизованного металлического родия и низкотемпературной полиморфной формы оксида диспрозия (III), так называемой C-формы Dy_2O_3 , которая кристаллизуется в кубической сингонии [34]. Эти вещества химически не взаимодействуют между собой и кислородом, находящимся в воздухе при 1345–1600°C. Но именно такое взаимодействие с образованием двойного оксида $DyRhO_3$ зафиксировано рентгенофазовым анализом после длительных отжигов (более 100 ч) смеси Dy_2O_3 и мелкодисперсного родия при температуре 1320°C на воздухе. Таким образом, эксперименты по методу отжига и закалки в совокупности с данными рентгенофазового и термического анализов однозначно подтверждают правильность уравнения (3) и определяют температуру установления этого равновесия на воздухе – $1345 \pm 10^\circ C$.

Отметим однотипность термического разложения $DyRhO_3$ по уравнению (3) и $\beta-Rh_2O_3$ по уравнению (2). Для этих оксидов характерна обратимая диссоциация с образованием металлического родия и кислорода, причем температура разложения двойного оксида $DyRhO_3$ значительно выше температуры разложения Rh_2O_3 .

Важны также следующие экспериментальные факты. После нагрева оксида родия (III) выше 1030°C рентгенофазовый анализ указывал на образование хорошо кристаллизованного крупно-

зернистого родия, рефлексов, которого были четкими и узкими, что существенно отличало их от размытых и уширенных дифракционных пиков характерных для мелкодисперсного родия. При этом мелкодисперсный родий можно сравнительно легко окислить до однофазного β - Rh_2O_3 , а крупнозернистый хорошо кристаллизованный порошкообразный родий невозможно полностью окислить до Rh_2O_3 даже при очень длительном (500 ч) отжиге на воздухе или в токе кислорода при температурах до 1000°C . Аналогичные факты наблюдаются применительно к равновесию (3). Эти эксперименты указывают на то, что длительность установления равновесий (2) и (3) существенно зависит от степени дисперсности металлического родия.

Таким образом, в системе Dy_2O_3 – Rh_2O_3 установлено образование только одного двойного оксида – DyRhO_3 . Результаты химического анализа DyRhO_3 хорошо согласуются с расчетными значениями (различия не превышают 0.2%). Наше исследование методом рентгеновской дифракции на порошке подтверждает данные [15–21] о кристаллизации DyRhO_3 в структуре орторомбически искаженного перовскита типа GdFeO_3 . Однофазные образцы DyRhO_3 представляют собой гомогенные поликристаллические порошки темно-коричневого цвета, которые не растворимы в воде, минеральных кислотах (соляной, азотной, серной, фосфорной) и едких щелочах (NaOH , KOH) подобно другим соединениям LnRhO_3 [3–6]. Следует заметить, что для простого оксида трехвалентного родия такие характерна исключительно высокая химическая устойчивость по отношению к кислотам и щелочам.

Предлагаемая субсолидусная диаграмма фазовых соотношений для системы Dy_2O_3 – Rh_2O_3 топологически эквивалентна соответствующим фазовым диаграммам для изученных ранее систем Ln_2O_3 – Rh_2O_3 , где Ln – La , Ho , Er , Yb , Lu [1–6]. Фазовые диаграммы этих систем различаются только температурами диссоциации соединений LnRhO_3 , которые уменьшаются от 1450 до 1275°C при переходе от LaRhO_3 к LuRhO_3 [1–6]. Предложенная диаграмма показывает фазовые соотношения на воздухе при нормальном атмосферном давлении, т.е. при парциальном давлении кислорода 0.21×10^5 Па. Однако при изменении парциального давления кислорода будут изменяться температуры диссоциации β - Rh_2O_3 и DyRhO_3 . По данным [28] увеличение парциального давления кислорода от 1000 до 0.96×10^5 Па приводит к повышению равновесной температуры диссоциации оксида трехвалентного родия от 900 до 1126°C . Для DyRhO_3 такие экспериментальные исследования не проводились, но установлено [2], что температура диссоциации аналогичного перовскитоподобного оксида LaRhO_3 увеличивается от 1455 до 1570°C при повышении парциального давления кислоро-

да от 0.21×10^5 до 10^5 Па. Поэтому, как неоднократно отмечалось ранее [1–6, 27–33, 35–37], температуры диссоциации оксидов родия в подобных системах существенно зависят от парциального давления кислорода, и при его изменении соответствующим образом будет изменяться положение температурно-концентрационных границ фазовых полей на диаграммах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы подтверждают глубокую физико-химическую аналогию между системами платиновый металл–кислород и неблагородный металл–платиновый металл–кислород, а также некоторые установленные ранее [1–6, 18, 21, 26, 29–31, 35–38] особенности, которые характерны для оксидов в таких системах.

Субсолидусные фазовые соотношения в бинарных оксидных системах с участием оксидов металлов группы платины определяются, главным образом, физико-химической природой соответствующего исходного простого оксида благородного металла и в гораздо меньшей степени зависят от второго компонента (оксида неблагородного металла).

При нагревании большинство простых и двойных оксидов платиновых металлов претерпевают полиморфизм и/или обратимую термическую диссоциацию. Как для простых, так и в большей степени для двойных оксидов платиновых металлов плавление не характерно и наблюдается в сравнительно редких случаях.

Простые оксиды платиновых металлов обратимо разлагаются на соответствующий платиновый металл и кислород. (В этом отношении из 15 твердых простых оксидов платиновых металлов исключение составляют RuO_4 , OsO_4 и OsO_2 .) Для двойных оксидов платиновых металлов, как правило, характерна диссоциация на платиновый металл, кислород и оксид неблагородного металла. При этом в большинстве случаев двойные оксиды диссоциируют при более высоких температурах, чем соответствующие простые оксиды платиновых металлов. Наибольшая термическая устойчивость наблюдается для оксидов рутения, родия и иридия.

Подавляющее большинство двойных оксидов, образующихся в системах неблагородный металл–платиновый металл–кислород, наследуют физико-химические свойства от простых оксидов, образующихся в системах платиновый металл–кислород. В частности, наблюдается взаимно однозначное соответствие химической и термической устойчивости простых и смешанных оксидов соответствующих платиновых металлов.

Авторы благодарят В.Ф. Попову, А.Е. Лапшина и Д.П. Романова за помощь, оказанную при

выполнении экспериментальной части работы, а также М.И. Морозова за содействие в получении репринтов некоторых статей, потребовавшихся для настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шевяков А.М., Скробот В.Н., Федоров Н.Ф.* Фазовые равновесия в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Rh}_2\text{O}_3$ // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. № 2. С. 423–425.
2. *Jacob K.T., Waseda Y.* Phase Relations in the System La-Rh-O and Thermodynamic Properties of LaRhO_3 // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. № 2. P. 440–444.
3. *Скробот В.Н., Гребенищikov П.Г.* Фазовые соотношения в системе $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Rh}_2\text{O}_3$ // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 8. С. 1247–1250.
4. *Скробот В.Н., Гребенищikov П.Г.* Фазовые соотношения в системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Rh}_2\text{O}_3$ // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 11. С. 1767–1769.
5. *Скробот В.Н.* Субсолидусные фазовые соотношения в системе $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-Rh}_2\text{O}_3$ // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 12. С. 2041–2045.
6. *Скробот В.Н., Кучаева С.К., Романов Д.П., Гребенищikov П.Г.* Субсолидусные фазовые соотношения в системе $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Rh}_2\text{O}_3$ // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 7. С. 1063–1066.
7. *Watson P.R., Somorjai G.A.* The Formation of Oxygen-containing Organic Molecules by the Hydrogenation of Carbon Monoxide Using a Lanthanum Rhodate Catalyst // J. Catal. 1982. V. 74. № 2. P. 282–295.
8. *Jarret H.S., Slight A.W., Kung H.H., Gillson J.L.* Photoelectrochemical and Solid-state Properties of LuRhO_3 // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. № 7. P. 3916–3925.
9. *Schinzler C.* Spin-glass behaviour of disordered perovskite $\text{LaNi}_{1/2}\text{Rh}_{1/2}\text{O}_3$ // J. Alloys and Compounds. 1999. V. 288. № 1–2. P. 65–75.
10. *Schinzler C.* A New Ferromagnetic Perovskite: $\text{LaMn}_{1/2}\text{Rh}_{1/2}\text{O}_3$ // J. Phys. Chem. Solids. 2000. V. 61. № 10. P. 1543–1551.
11. *Guilhaume N., Primet M.* Three-way Catalytic Activity and Oxygen Storage Capacity of Perovskite $\text{LaMn}_{0.976}\text{Rh}_{0.024}\text{O}_{3+\delta}$ // J. Catal. 1997. V. 165. № 2. P. 197–204.
12. *Mary T.A., Varadaraju U.V.* Orthorhombic-Tetragonal and Semiconductor-metal Transition in the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RhO}_3$ // J. Solid State Chem. 1994. V. 110. № 1. P. 176–179.
13. *Shimura T., Itoh M., Inaguma Y., Nakamura T.* Preparation and Electronic Properties of $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{RhO}_4$ // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 8. P. 5591–5598.
14. *Layland R.C., Kirkland S.L., zur Loye H.C.* Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of New Rh (III) Compounds with the K_4CdCl_6 Structure-type Sr_3MRhO_6 (M = Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, and Yb) // J. Solid State Chem. 1998. V. 139. № 1. P. 79–84.
15. *Shannon R.D.* Cell Dimensions of Rare Earth Orthorhombites // Acta Crystallogr., Sect. B. 1970. V. 26. № 4. P. 447–449.
16. *Шаплыгин И.С., Лазарев В.Б.* Электрические свойства смешанных окислов платиновых металлов // Докл. АН СССР. 1974. Т. 218. № 3. С. 624–626.
17. *Шаплыгин И.С., Лазарев В.Б.* Физико-химические свойства ромбических перовскитов MRhO_3 // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по химии твердого тела. (3–5 июня 1975 г.). Свердловск-Первоуральск, 1975. Ч. 2. С. 68.
18. *Лазарев В.Б., Шаплыгин И.С.* Электрические свойства смешанных окислов, содержащих платиновый и неблагородный металл // Журн. неорганической химии. 1978. Т. 23. № 2. С. 291–303.
19. *Лазарев В.Б., Шаплыгин И.С.* Электропроводность двойных окислов, содержащих платиновый и неблагородный металлы // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 11. С. 1942–1949.
20. *Lazarev V.B., Shaplygin I.S.* Electrical Conductivity of Platinum Metal-nonplatinum Metal Double Oxides // Mater. Res. Bull. 1978. V. 13. № 3. P. 229–235.
21. *Шаплыгин И.С., Просычев И.И., Лазарев В.Б.* Химия и свойства сложных оксидов родия // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 11. С. 2870–2875.
22. *Coe J.M.D.* The crystal structure of Rh_2O_3 // Acta Crystallogr., Sect. B. 1970. V. 26. № 11. P. 1876–1877.
23. *Biesterbos J.W.M., Hornstra J.* The Crystal Structure of the High-temperature, Low-pressure Form of Rh_2O_3 // J. Less-Common Met. 1973. V. 30. № 1. P. 121–125.
24. *Speyer R.F.* Thermal Analysis of Materials. N. Y.: Marcel Dekker Inc. 1994. 285 p.
25. *Muan A., Gee C.L.* Phase Equilibrium Studies in the System Iron Oxide – Al_2O_3 in Air and at 1 atm. O_2 Pressure // J. Am. Ceram. Soc. 1956. V. 39. № 6. P. 207–214.
26. *Schneider S.J., Waring J.L., Tressler R.E.* Phase Relations Between Iridium and the Sesquioxides in Air // J. Res. Nat. Bur. Stand., Sect. A. 1965. V. 69. № 3. P. 245–254.
27. *Muller O., Roy R.* Formation and Stability of the Platinum and Rhodium Oxides at High Oxygen Pressures and Structures of Pt_3O_4 , $\beta\text{-PtO}_2$ and RhO_2 // J. Less-Common Met. 1968. V. 16. № 2. P. 129–146.
28. *Bayer G., Wiedemann H.G.* Bildung und thermische Stabilität von Rhodium-Oxiden // Thermochim. Acta. 1976. V. 15. № 2. P. 213–226.
29. *Скробот В.Н., Гребенищikov П.Г.* Фазовые соотношения в системе $\text{CaO-Rh}_2\text{O}_3$ // Журн. неорганической химии. 1989. Т. 34. № 8. С. 2127–2130.
30. *Скробот В.Н., Романов Д.П., Кучаева С.К., Гребенищikov Р.Г.* X-ray Powder Diffraction Study of the System Rh-O // Collect. Abstr. Intern. Conf. “Powder Diffraction and Crystal Chemistry” (20–23 June 1994). St. Petersburg, 1994. P. 81.
31. *Скробот В.Н., Гребенищikov П.Г.* Фазовые соотношения в системе $\text{MgO-Rh}_2\text{O}_3\text{-Rh}$ // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42. № 11. С. 1908–1911.
32. *Schmahl N.G., Minzl E.* Die Thermische Zersetzung des Rhodium (III)-oxids und deren Beeinflussung Durch Legierungsbildung Mit Platin und Palladium // Z. Phys. Chem. 1964. B. 41. № 1–2. S. 78–96.
33. *Jacob K.T., Sriram M.V.* Phase Relations and Gibbs Energies in the System Mn-Rh-O // Metall. Mater. Trans. A. 1994. V. 25. № 7. P. 1347–1357.
34. *Глушкова В.Б.* Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1967. 133 с.

35. *Скробот В.Н., Гребеничиков Р.Г.* Фазообразование в оксидных платиноидсодержащих системах // Тез. докл. Межд. конф. по химии твердого тела. (16–20 октября 1990 г.). Одесса, 1990. Ч. 2. С. 86.
36. *Скробот В.Н., Гребеничиков Р.Г.* Фазовые соотношения в оксидных системах, содержащих оксиды платиновых металлов // Тез. докл. 7 Межд. конф. по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. (18–21 марта 1998 года.). Санкт-Петербург, 1998. С. 101.
37. *Скробот В.Н., Кучаева С.К., Романов Д.П., Гребеничиков Р.Г.* Термическая устойчивость оксидов платиновых металлов // Тез. докл. Всерос. Совещ. по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. (19–21 ноября 2002 г.). Санкт-Петербург, 2002. С. 115.
38. *Шевяков А.М., Скробот В.Н., Федоров Н.Ф.* О синтезе сложных окисных соединений в системах на основе окислов платиновых и редкоземельных элементов // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. № 2. С. 372–375.