

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СУБСОЛИДУСНОЙ ОБЛАСТИ СИСТЕМЫ Gd_2O_3 – Rh_2O_3

© 2006 г. В. Н. Скробот, В. Л. Уголков, С. К. Кучаева, Д. П. Романов, Р. Г. Гребенчиков,
В. В. Гусаров

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 20.06.2005 г.

Методом отжига и закалки с использованием рентгенофазового, термического и химического анализов изучена система Gd_2O_3 – Rh_2O_3 и построена схема субсолидусной диаграммы фазовых соотношений. Установлено существование только одного двойного оксида состава $GdRhO_3$ и определены его физико-химические свойства.

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости для соединения $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ [1] повлекло за собой многочисленные работы по синтезу и изучению электрических и магнитных свойств сложных оксидов, содержащих *f*- (редкоземельные металлы) и/или *s*-элементы (щелочноземельные и/или щелочные металлы), а также медь и/или другие *d*-элементы. Особый интерес вызывают смешанные оксиды платиновых металлов, так как они разнообразны по химическому составу, кристаллической структуре и часто обладают уникальными физико-химическими свойствами, например перовскитоподобные смешанные оксиды рутения Sr_2RuO_4 [2] и $RuSr_2GdCu_2O_8$ [3]. Изучение этих и многих других рутенатов и рутенокупратов продолжается и в настоящее время [4]. Исследованы оксиды платиновых металлов, кристаллизующиеся в квазиодномерной структуре типа K_4CdCl_6 и проявляющие разнообразные магнитные свойства, в том числе особый вид спин-цепочечного парамагнетизма, впервые наблюдавшийся для оксида $Sr_3CuPt_{0.5}Ir_{0.5}O_6$ [5]. В [6] установлено, что оксид $La_4Ru_6O_{19}$, содержащий рутений в двух различных степенях окисления, имеет уникальные электрические и магнитные свойства, являясь нефермижидкостным металлом. Обнаружена [7–9] сверхпроводимость в оксидах осмия с общей формулой MOs_2O_6 (*M* = K, Rb, Cs) и кристаллическими структурами производными от структуры типа пирохлора. Синтез и изучение таких оксидов могут привести к созданию новых материалов с практически важными магнитными и электрическими свойствами, включая сверхпроводимость. С целью обнаружения сверхпроводимости исследованы сложные оксиды платиновых металлов, в том числе перовскитоподобные сложные оксиды родия, содержащие редкоземельные и щелочноземельные элементы: Sr_2RhO_4 [2], $Sr_2Ru_{1-x}Rh_xO_4$ и $BaRu_{1-x}Rh_xO_3$ [10], $La_{1-x}M_xRhO_3$ (*M*' = Ca, Sr, Ba)

[11, 12], $Sr_{2-x}La_xRhO_4$ [13]. Однако желаемые результаты пока не получены. Несмотря на это, синтез и изучение сложных оксидных фаз, реализующихся в системах типа Ln – M' – Rh – O , Ln – M – Rh – O и Ln – M – M – Rh – O , представляется весьма перспективным. Поиск новых оксидов в указанных системах должен опираться на физико-химический анализ более простых оксидных систем: Ln – M' – O , Ln – M – O , M' – Rh – O , M – Rh – O и Ln – Rh – O . Однако, если фазовые диаграммы систем Ln – M' – O [14], Ln – M – O [14], M' – Rh – O [15–20] изучены достаточно полно, то фазовые соотношения в системах M – Rh – O и Ln – Rh – O еще не исследованы. Между тем именно диаграммы состояния являются надежной базой для создания новых материалов.

Настоящая работа продолжает исследования систем Ln – Rh – O [21–26], с целью изучения фазовых соотношений в субсолидусной области системы Gd_2O_3 – Rh_2O_3 на воздухе при температурах до 1600°C.

В [27] сообщалось о том, что в системе Gd – Rh – O образуется смешанный оксид состава $GdRhO_3$ со структурой орторомбически искаженного перовскита, синтез, кристаллохимические и некоторые физико-химические свойства которого неоднократно изучались [28–34], однако фазовые соотношения в системе Gd – Rh – O не исследованы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными реагентами служили оксид гадолиния Gd_2O_3 с содержанием основного вещества не менее 99.9% и кристаллогидрат трихлорида родия $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ марки “ч”, который при окислении кислородом воздуха в интервале температур 650–700°C образует метастабильную полиморфную модификацию α - Rh_2O_3 с гексагональной структурой типа корунда [35]. Высокотемпературную стабильную орторомбическую корундоподобную

полиморфную форму β - Rh_2O_3 [36] получали двумя способами: термообработкой при 800–950°C метастабильной модификации α - Rh_2O_3 на воздухе и окислением мелкодисперсного металлического родия при 950–1000°C в токе кислорода или на воздухе в течение не менее 20 ч. Мелкодисперсный родий (чернь металлического родия) получали при восстановлении солянокислого раствора трихлорида родия металлическим цинком.

При изучении фазовых соотношений исходные составы представляли собой смеси низкотемпературных модификаций оксида родия (α - Rh_2O_3) и оксида гадолиния ($\text{C-Gd}_2\text{O}_3$, кубическая, флюоритоподобная структура типа Ti_2O_3 [37]). Перед взятием навески Gd_2O_3 прокачивали при 900°C в течение 3 ч для удаления адсорбированных из воздуха паров воды и углекислого газа. Молярные соотношения оксидов Gd_2O_3 : Rh_2O_3 составляли 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 Gd_2O_3 и мелкодисперсного родия, которую измельчали и гомогенизировали в яшмовой ступке с этиловым спиртом, высушивали на воздухе, отжигали в корундовых тиглях при 600–1600°C и закачивали через каждые 100°C, а в отдельных случаях, например, для эквимольного состава – через 10–20°C. Длительность отжигов при температурах до 1000°C достигала 150 ч, а при температурах >1000°C – до 75 ч. После промежуточных отжигов в течение >20 ч образцы растирали в яшмовой ступке для лучшей гомогенизации. Отжиги до 1000°C выполняли в электропечи СНОЛ-И4. При более высоких температурах применяли закалочную электропечь с нагревателем из платинородиевой Pt/Rh (30%) проволоки. Изотермические отжиги и закалку выполняли на воздухе. Температуру во время отжигов измеряли с помощью стандартных термпар ТПП-0555 или ТПР-0679-01, изготовленных из проволоки Pt-Pt/Rh(10%) или Pt/Rh(6%)-Pt/Rh(30%), и поддерживали ее постоянной с точностью $\pm 10^\circ\text{C}$.

Фазовый состав исходных реагентов и смесей, а также образцов после отжигов и закалки контролировали с помощью рентгеновских дифрактометров ДРОН-3 (CuK_α -излучение, $2\theta = 10^\circ$ – 100° или Siemens D 500 HS (CuK_α -излучение, $2\theta = 10^\circ$ – 90°). Рентгенофазовый анализ и расчет параметров элементарной ячейки индивидуальных соединений выполнен с помощью программных комплексов PDOS и PDWin. Рентгенограммы, необходимые для расчета параметров, получали в интервале углов Брегга (2θ) от 15° до 115° , используя в качестве внутреннего стандарта германий “ос. ч.” и вращение образца во время съемки.

Термический анализ при температурах до 1400°C выполняли на дериватографе ОД-103 (“МОН”, Венгрия). Нагревание и охлаждение осуществляли в статической атмосфере воздуха

со скоростью 7.5 или 10 град/мин. Масса образцов составляла от 400 до 800 мг. В качестве эталона использовали порошок оксида алюминия. Исследования при температурах до 1600°C выполняли на термоанализаторе В-70 (“Setaram”, Франция). Масса образцов составляла 50–150 мг. В обоих случаях одновременно фиксировали изменение температуры, а также записывали кривые ДТА и ДТГ. Кроме этого, прецизионный термоанализ до 1500°C выполняли на установке STA 449 немецкой фирмы “NETZSCH”. При этом одновременно записывали кривые дифференциальной сканирующей калориметрии и их первые производные, а также кривые ТГ и ДТГ. Порошкообразные образцы массой (30.00 ± 0.05) мг помещали в корундовые тигли и нагревали до 1500°C на воздухе 10 град/мин, а затем охлаждали с такой же скоростью до 100°C. В качестве эталона использовали точно такой же по массе 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 (дисперсность, насыпная плотность) и неодинакового изменения его свойств в ходе термоанализа. Вид нулевых кривых также показывает положительный эффект использования воздуха в качестве эталона при малых навесках. Эффективность использования такой методики описана в [38]. Прецизионный термоанализ до 1600°C выполняли по аналогичной методике на установке STA 429 (“NETZSCH”, Германия), при этом всегда использовали порошкообразные образцы одинаковой, но существенно большей массы (90.00 ± 0.05) мг. Образец и эталонный порошок оксида алюминия помещали в одинаковые корундовые тигли массой ~1200 мг.

Химический анализ GdRhO_3 выполняли гравиметрическим методом. Вначале взвешивали исходную навеску GdRhO_3 , а затем определяли массу твердофазных продуктов его термолитиза: Gd_2O_3 и Rh. Для этого смесь Gd_2O_3 и Rh обрабатывали концентрированной азотной кислотой. Оксид гадолиния полностью растворялся, а металлический родий оставался нерастворимым, что позволяло определять его массу, а затем вычислять массу Gd_2O_3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Схема диаграммы фазовых соотношений для субслюдусной области системы Gd_2O_3 – Rh_2O_3 представлена на рисунке сочетанием двух псевдобинарных систем Gd_2O_3 –Rh и Gd_2O_3 – Rh_2O_3 . Особенность этого способа изображения фазовых равновесий заключается в том, что обратимую диссоциацию твердых оксидных фаз условно рассматривают как фазовый переход, при котором газовая фаза (кислород) не принимается во вни-

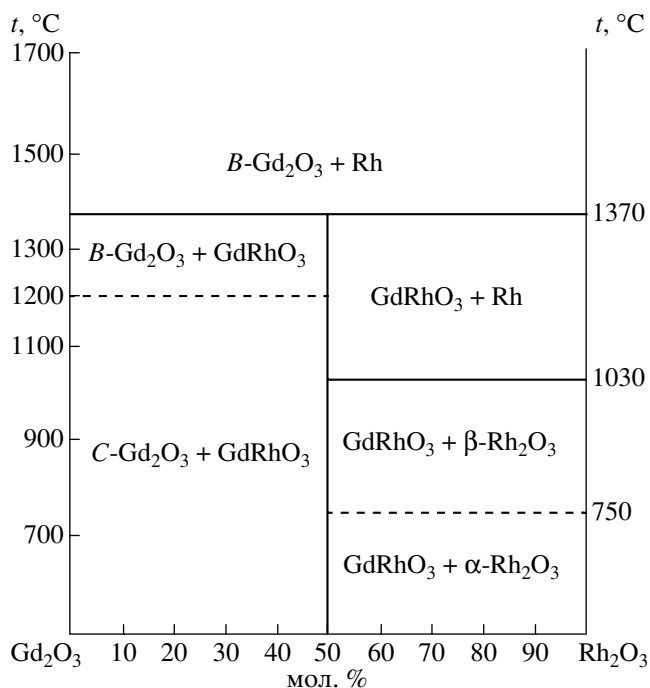


Схема диаграммы фазовых соотношений для субсолидусной области системы Gd_2O_3 – Rh_2O_3 на воздухе. Штриховыми линиями показаны необратимые полиморфные превращения (1) и (2), наблюдающиеся для простых оксидов Gd_2O_3 и Rh_2O_3 .

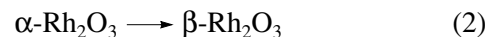
мание. Тогда фазовые равновесия в тройной системе можно изобразить комбинацией двойных систем, что позволяет получить наглядную схему диаграммы фазовых соотношений на плоскости. Подобный способ изображения фазовых соотношений впервые использовал Муан [39] при исследовании систем с участием оксидов железа. Позднее Шнайдер с коллегами первыми применили указанный метод иллюстрации фазовых равновесий к системам, содержащим оксиды платиновых металлов [40].

Согласно полученным данным, на фазовой диаграмме (см. рисунок) в субсолидусной области системы Gd_2O_3 – Rh_2O_3 существуют четыре стабильные твердые фазы: B - Gd_2O_3 (моноклинная B -форма Gd_2O_3), β - Rh_2O_3 , Rh , $GdRhO_3$, а также две метастабильные фазы: C - Gd_2O_3 (кубическая C -форма) и α - Rh_2O_3 . В таблице приведены кристаллохимические характеристики и сведения о термическом поведении этих фаз, которые хорошо согласуются с данными [28–37, 41–46]. При сосуществовании в тройной системе Gd – Rh – O в равновесии трех твердых фаз и одной газовой фазы (кислород), система является моновариантной. В этом случае при фиксированном значении парциального давления кислорода три конденсированные фазы сосуществуют при единственном значении температуры. Поэтому трехфазные равновесия пред-

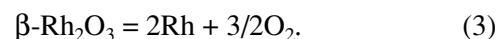
ставлены на фазовой диаграмме горизонтальными сплошными линиями. Как известно [37], метастабильная модификация, кубическая C -форма Gd_2O_3 , кристаллизующаяся в структуре типа Tl_2O_3 , при $t > 1225^\circ C$ необратимо превращается в стабильную моноклинную B -форму Gd_2O_3 :



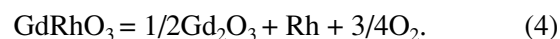
Наши экспериментальные данные по термическому анализу в совокупности с данными РФА для образцов Gd_2O_3 , прокаленных при температурах $\leq 1200^\circ C$, подтверждают характеристики превращения (1). В процессе превращения



метастабильная полиморфная модификация α - Rh_2O_3 с классической гексагональной структурой типа корунда [35] необратимо превращается в стабильную полиморфную форму β - Rh_2O_3 , ромбическая структура [36] которой также является производной от структуры типа корунда. Основные особенности этого монотропного полиморфного превращения изучены ранее [15–17, 21–26, 33, 34, 41–44]. Установлено, что температурный интервал и скорость превращения (2) зависят от примесей дефектности кристаллической структуры и дисперсности исходного α - Rh_2O_3 . Все эти характеристики во многом определяются исходным родийсодержащим реактивом, способом и условиями синтеза метастабильной формы α - Rh_2O_3 . Для оксида α - Rh_2O_3 , синтезированного в настоящей работе, полиморфное превращение (2) и образование β - Rh_2O_3 удается однозначно идентифицировать рентгенографически после отжига исходного α - Rh_2O_3 в интервале $(750\text{--}1030)^\circ C$. При $>1030^\circ C$ наблюдается обратимая термическая диссоциация:



Равновесие (3) и некоторые его термодинамические особенности хорошо изучены [43, 45, 46]. При термодинамическом расчете по данным [43, 45] температуры диссоциации β - Rh_2O_3 на воздухе при нормальном атмосферном давлении, т.е. при парциальном давлении кислорода 21 кПа, мы получили значения 1034 и $1033^\circ C$ соответственно, что согласуется со значением $1042^\circ C$, рассчитанным по данным [46]. Согласно нашим данным [15, 17, 21, 23–26, 44], равновесие (3) устанавливается на воздухе при $(1030 \pm 5)^\circ C$. Для $GdRhO_3$ до $1600^\circ C$ также установлено только одно фазовое превращение:



Термическая диссоциация $GdRhO_3$ фиксируется на дериватограммах начиная от $1370^\circ C$ (эндотермический эффект) и скачкообразной потерей массы 7.62%. Это значение хорошо согласуется с

Некоторые физико-химические свойства фаз, реализующихся в субсолидусной области системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--Rh}_2\text{O}_3$

Фаза	Сингония; пр. гр.; тип структуры	Параметры элементарной ячейки; плотность	Фазовое превращение и его температура
C- Gd_2O_3	Кубическая $Ia\bar{3}$ C-форма Ln_2O_3 Тип Ti_2O_3	$a = 10.849(2) \text{ \AA}$ $V = 1277.0(6) \text{ \AA}^3$ $\rho_x = 7.53 \text{ г/см}^3$ $Z = 16$	Необратимый полиморфизм $\text{C-Gd}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{B-Gd}_2\text{O}_3$ 1225°C [37] 1200°C (наши данные)
B- Gd_2O_3	Моноклинная $B2/m$ B-форма Ln_2O_3	$a = 14.058(9) \text{ \AA}$ $b = 3.563(3) \text{ \AA}$ $c = 8.765(5) \text{ \AA}$ $\beta = 79.9(2)^\circ$ $V = 432.2(6) \text{ \AA}^3$ $\rho_x = 8.35 \text{ г/см}^3$ $Z = 6$	Обратимый полиморфизм $\text{B-Gd}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{H-Gd}_2\text{O}_3$ 2170°C [37]
Rh	Кубическая $Fm\bar{3}m$ Cu	$a = 3.8033(2) \text{ \AA}$ $V = 55.02(3) \text{ \AA}^3$ $\rho_x = 12.42 \text{ г/см}^3$ $Z = 4$	Плавление 1960°C [41, 42]
$\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$	Гексагон $R\bar{3}c$ Корунд (Al_2O_3)	$a = 5.127(4) \text{ \AA}$ $c = 13.843(18) \text{ \AA}$ $V = 315.1(2) \text{ \AA}^3$ $\rho_x = 8.022 \text{ г/см}^3$ $Z = 6$	Необратимый полиморфизм $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ 750°C (наши данные)
$\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$	Ромбическая $Pbca$ Производная от корунда (Al_2O_3)	$a = 5.1475(4) \text{ \AA}$ $b = 5.4426(5) \text{ \AA}$ $c = 14.698(11) \text{ \AA}$ $V = 411.8(8) \text{ \AA}^3$ $\rho_x = 8.185 \text{ г/см}^3$ $Z = 8$	Обратимая термическая диссоциация $\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3 = 2\text{Rh} + 3/2\text{O}_2$ 1030°C (наши данные)
GdRhO_3	Ромбическая $Pbnm$ Перовскит GdFeO_3	$a = 5.2296(4) \text{ \AA}$ $b = 5.7248(5) \text{ \AA}$ $c = 7.5828(6) \text{ \AA}$ $V = 227.2(3) \text{ \AA}^3$ $\rho_x = 9.01 \text{ г/см}^3$ $Z = 4$	Обратимая термическая диссоциация $2\text{GdRhO}_3 = \text{Gd}_2\text{O}_3 + 2\text{Rh} + 3/2\text{O}_2$ 1370°C (наши данные)

теоретическим 7.79%, рассчитанным по уравнению (4). После отжига однофазных образцов GdRhO_3 при $t > 1370^\circ\text{C}$ на рентгенограммах появляются четкие и узкие дифракционные пики, соответствующие хорошо закристаллизованному металлическому родию и высокотемпературной модификации оксида гадолиния(III), так называемой B-форме Gd_2O_3 , кристаллизующей в моноклинной сингонии [37]. Эти вещества при $1370\text{--}1600^\circ\text{C}$ не взаимодействуют между собой и кислородом, находящимся в воздухе. Но именно такое взаимодействие с образованием двойного оксида GdRhO_3 зафиксировано методом РФА после длительных отжигов (>100 ч) смеси Gd_2O_3 и мелкодисперсного родия при $1300\text{--}1350^\circ\text{C}$ на воздухе. Таким образом, эксперименты по методу “изотермический отжиг–закалка” в совокупности с данными РФА и термического анализа однозначно подтверждают правильность уравнения (4) и определяют температуру установления этого равновесия на воздухе (1370 ± 10) $^\circ\text{C}$.

Отметим одноклассное термическое разложение GdRhO_3 по уравнению (4) и $\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ – по уравнению (3). Для этих оксидов характерна обратимая диссоциация с образованием металлического родия и кислорода. При этом температура разложения GdRhO_3 (1370°C) значительно выше температуры разложения Rh_2O_3 (1030°C).

Отметим, что после нагревания оксида родия(III) выше 1030°C методом РФА установлено образование крупнозернистых кристаллов, дифракционные пики которого были четкими и узкими, что существенно отличало их от уширенных и размытых дифракционных пиков, характерных для мелкодисперсного родия. При этом мелкодисперсный родий всегда можно полностью окислить до однофазного $\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ при температурах $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ в отличие от крупнозернистых кристаллов порошкообразного родия, которые невозможно полностью окислить до Rh_2O_3 даже при очень длительном (500 ч) отжиге на воз-

духе или в токе кислорода при тех же температурах. Аналогичные эффекты наблюдаются применительно к равновесию (4). Эти эксперименты указывают на то, что длительность установления равновесия (3) и (4) при протекании обратных реакций существенно зависит от степени дисперсности металлического родия. По-видимому, скорость этих реакций лимитируется затрудненным массопереносом кислорода через слой простого или смешанного оксида родия, которые образуются на поверхности металла.

Таким образом, в системе Gd_2O_3 – Rh_2O_3 установлено образование только одного двойного оксида – $GdRhO_3$. Результаты химического анализа $GdRhO_3$ хорошо согласуются с расчетными значениями (различия не превышают 0.4%). Однофазные образцы $GdRhO_3$ – гомогенные коричневые поликристаллические порошки, нерастворимые в воде, минеральных кислотах (соляной, азотной, серной, фосфорной) и щелочах (NaOH, KOH). Следует отметить, что и для оксида родия(III) характерна высокая устойчивость к действию кислот и щелочей.

Рентгенодифракционным исследованием подтверждены данные [27–34] о кристаллизации $GdRhO_3$ в структуре орторомбически искаженного перовскита типа $GdFeO_3$. Приведенные в таблице кристаллохимические характеристики $GdRhO_3$ (в том числе, параметры элементарной ячейки) хорошо согласуются с данными [28, 30, 34] и удовлетворяют соотношению: $a < c/\sqrt{2} < b$. Согласно классификации Гуденафа [47], это позволяет отнести структуру $GdRhO_3$ к перовскитам О-типа, для которых искажение структуры наблюдается только благодаря стерическим эффектам. Поэтому размер ионов – единственный фактор, определяющий образование структуры орторомбически искаженного перовскита $GdRhO_3$ и других перовскитов О-типа. В этом заключается принципиальное отличие перовскитов О-типа от перовскитов О'-типа (например, $LaMnO_3$), у которых для параметров элементарной ячейки выполняется соотношение $c/\sqrt{2} < a < b$, что обусловлено стерическими эффектами (размеры ионов) и электронным упорядочением (эффект Яна–Теллера).

Предлагаемая субсолидусная диаграмма фазовых соотношений для системы Gd_2O_3 – Rh_2O_3 топологически однотипна соответствующим фазовым диаграммам для изученных ранее систем Ln_2O_3 – Rh_2O_3 , где $Ln = La, Dy, Ho, Er, Yb, Lu$ [21–26], если не учитывать наличия полиморфного превращения (1) у Gd_2O_3 , аналогичного необратимому полиморфному переходу у La_2O_3 и отсутствие такого рода полиморфизма для оксидов Ln_2O_3 , где $Ln = Dy, Ho, Er, Yb, Lu$. Метрика каждой субсолидусной фазовой диаграммы для систем типа

Ln_2O_3 – Rh_2O_3 различна только в тех областях диаграмм, которые обусловлены разными температурами диссоциации соединений $LnRhO_3$. Последние уменьшаются от 1450 до 1275°C при переходе от $LaRhO_3$ к $LuRhO_3$ [21–26]. Соответственно изменяется положение на диаграммах верхней горизонтальной линии, соответствующей температуре равновесия типа $LnRhO_3 = 1/2Ln_2O_3 + Rh + 3/4O_2$.

Предложенная диаграмма показывает фазовые соотношения на воздухе при нормальном атмосферном давлении, т.е. при парциальном давлении кислорода 21 кПа. Однако при изменении парциального давления кислорода будут изменяться температуры диссоциации β - Rh_2O_3 и $GdRhO_3$. По данным [43], увеличение парциального давления кислорода от 1 до 96 кПа приводит к повышению равновесной температуры диссоциации Rh_2O_3 от 900 до 1126°C. Для $GdRhO_3$ такие экспериментальные исследования не проводились, но установлено [22], что температура диссоциации аналогичного перовскитоподобного оксида $LaRhO_3$ увеличивается от 1455 до 1570°C при повышении парциального давления кислорода от 21 кПа до 100 кПа. Очевидно, что подобное будет наблюдаться и для $GdRhO_3$. Таким образом, как неоднократно отмечалось ранее [15–18, 21–26, 42–46, 48–50], 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 состояния.

Результаты настоящей работы и данных [21–26, 29–34, 41–46, 48–50] указывают на физико-химическую аналогию систем Rh –O и Ln – Rh –O. Оксиды с общей формулой $LnRhO_3$, реализующиеся в системах Ln_2O_3 – Rh_2O_3 , наследуют физико-химические свойства от Rh_2O_3 . В частности, как правило, наблюдается соответствие высокой химической устойчивости Rh_2O_3 и $LnRhO_3$ и однотипность их термического поведения, а именно, обратимая термическая диссоциация с образованием металлического родия и кислорода.

Авторы выражают благодарность Поповой В.Ф. и Лапшину А.Е. за помощь, оказанную при выполнении экспериментальной части работы, а также Морозову М.И. за содействие в получении репринтов некоторых статей, потребовавшихся для настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bednorz J.G., Muller K.A. // *Z. Phys. B. Cond. Matter*. 1987. V. 64. № 2. P.189.
2. Maeno Y., Hashimoto H., Yoshida K. et al. // *Nature*. 1994. V. 372. № 6506. P. 532.
3. Bauernfeind L., Widder W., Braun H.F. // *Physica C*. 1995. V.254 C. N 1. P.151.

4. Овчинников С.Г. // Успехи физ. наук. 2003. Т. 173. № 1. С. 27.
5. Nguen T.N., Lee P.A., zur Loye H.C. // Science. 1996. V. 271. № 5248. P. 489.
6. Khalifah P., Nelson K.D., Jin R. Et al. // Nature. 2001. V. 411. № 6838. P. 669.
7. Yonezawa S., Muraoka Y., Matsushita Y., Hiroi Z. // J. Physics: Condensed Matter. 2004. V. 16. № 3. P. 9L.
8. Yonezawa S., Muraoka Y., Matsushita Y., Hiroi Z. // J. Phys. Soc. Jpn. 2004. V. 73. № 4. P. 819.
9. Yonezawa S., Muraoka Y., Hiroi Z. // J. Phys. Soc. Jpn. 2004. V. 73. № 7. P. 1655.
10. Battle P.D., Gore J.G., Frost J.R. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51 B. № 13. P. 8624.
11. Nakamura T., Shimura T., Itoh M., Takeda Y. // J. Solid State Chem. 1993. V. 103. № 2. P. 523.
12. Mary T.A., Varadaraju U.V. // J. Solid State Chem. 1994. V. 110. № 1. P. 176.
13. Shimura T., Itoh M., Inaguma Y., Nakamura T. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49B. № 8. P. 5591.
14. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник / Под ред. Галахова Ф.Я. Вып. 5. Двойные системы. Часть 3. Л.: Наука. 1987. 287 с.
15. Скробот В.Н., Гребеничиков Р.Г. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 8. С. 2127.
16. Jacob K.T., Waseda Y. // J. Solid State Chem. 2000. V. 150. № 2. P. 213.
17. Скробот В.Н., Гребеничиков Р.Г. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 11. С. 1908.
18. Nell J., O'Neill H.S.C. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. № 19. P. 4159.
19. Horyn R., Bukowski Z., Wolcyrz M., Zaleski A.J. // J. Alloys and Compounds. 1997. V. 262–263. P. 267.
20. Banerjee A., Prasad R., Venugopal V. // J. Alloys and Compounds. 2004. V. 381. № 1–2. P. 58.
21. Шевяков А.М., Скробот В.Н., Федоров Н.Ф. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. № 2. С. 423.
22. Jacob K.T., Waseda Y. // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. № 2. P. 440.
23. Скробот В.Н., Гребеничиков Р.Г. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 8. С. 1247.
24. Скробот В.Н., Гребеничиков Р.Г. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 11. С. 1767.
25. Скробот В.Н. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 12. С. 2041.
26. Скробот В.Н., Кучаева С.К., Романов Д.П., Гребеничиков Р.Г. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 7. С. 1063.
27. Chazalon R., Bertaut E.F., Tran Qui Duc. // Bull. Soc. Fr. Miner. Crist. 1964. V. 87. № 1. P. 88.
28. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. 1970. V. 26 B. № 4. P. 447.
29. Шаплыгин И.С., Лазарев В.Б. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по химии твердого тела. 3–5 июня 1975 г. Свердловск-Первоуральск. 1975. Ч. 2. С. 68.
30. Лазарев В.Б., Шаплыгин И.С. // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 2. С. 291.
31. Лазарев В.Б., Шаплыгин И.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. № 11. С. 1942.
32. Lazarev V.B., Shaplygin I.S. // Mat. Res. Bull. 1978. V. 13. № 3. P. 229.
33. Кочергина Л.Л., Фомичев В.В., Кондратов О.И. и др. // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. № 8. С. 2082.
34. Шаплыгин И.С., Просычев И.И., Лазарев В.Б. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 11. С. 2870.
35. Coey J.M.D. // Acta Crystallogr. 1970. V. 26B. № 11. P. 1876.
36. Biesterbos J.W.M., Hornstra J. // J. Less-Common Met. 1973. V. 30. № 1. P. 121.
37. Глушкова В.Б. Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1967. 133 с.
38. Speyer R.F. Thermal analysis of materials. New York: Marcel Dekker Inc. 1994. 285 p.
39. Muan A., Gee C.L. // J. Amer. Ceram. Soc. 1956. V. 39. № 6. P. 207.
40. Schneider S.J., Waring J.L., Tressler R.E. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1965. V. 69 A. № 3. P. 245.
41. Wold A., Arnott R.J., Croft W.J. // Inorg. Chem. 1963. V. 2. № 5. P.
42. Muller O., Roy R. // J. Less-Common Met. 1968. V. 16. № 2. P. 129.
43. Bayer G., Wiedemann H.G. // Thermochim. Acta. 1976. V. 15. № 2. P. 213.
44. Skrobot V.N., Romanov D.P., Kuchaeva S.K., Grebenshchikov R.G. // Collected abstr. Intern. conf. "Powder diffraction and crystal chemistry" 20–23 June 1994. St. Petersburg. 1994. P. 81.
45. Schmahl N.G., Minzl E. // Z. Phys. Chem. 1964. B. 41. № 1–2. S. 78.
46. Jacob K.T., Uda T., Okabe T.H., Waseda Y. // High Temp. Mater. Processes. 2000. V. 19. № 1. P. 11.
47. Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 328 с.
48. Скробот В.Н., Гребеничиков Р.Г. // Тез. докл. Межд. конф. по химии твердого тела. 16–20 октября 1990 г. Одесса, 1990. Ч. 2. С. 86.
49. Скробот В.Н., Гребеничиков Р.Г. // Тез. докл. 7 Межд. конф. по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. 18–21 марта 1998 года. Санкт-Петербург, 1998. С. 101.
50. Скробот В.Н., Кучаева С.К., Романов Д.П., Гребеничиков Р.Г. // Тез. докл. Всероссийск. совещ. по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. 19–21 ноября 2002 года. Санкт-Петербург, 2002. С. 115.