

УДК 548.736

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПСЕВДОГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ [Rh(NH₃)₅Cl]₂[Re₆S₈(CN)₆]·3H₂O ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ

© 2007 С.А. Громилов^{1*}, К.В. Юсенко¹, Е.А. Шушарина²¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 5 декабря 2006 г.

Проведен анализ общего мотива построения кристаллической структуры [Rh(NH₃)₅Cl]₂ × [Re₆S₈(CN)₆]·3H₂O, установлено, что кластерные анионы образуют псевдогексагональную подрешетку. Изучен процесс термолиза [Rh(NH₃)₅Cl]₂[Re₆S₈(CN)₆]·3H₂O, показано, что в атмосфере гелия он протекает через образование промежуточных аморфных фаз. Конечный продукт, полученный при 1200 °С, представляет собой однофазный неупорядоченный твердый раствор Re_{0,75}Rh_{0,25} на основе рения. Проведен обзор рентгенографических данных для твердых растворов системы Rh—Re. Показано, что данные для фаз, полученных путем термолиза координационных соединений, лучше совпадают с рассчитанной фазовой диаграммой, чем с экспериментальной. Построена зависимость атомного объема от состава твердого раствора Re_xRh_{1-x}.

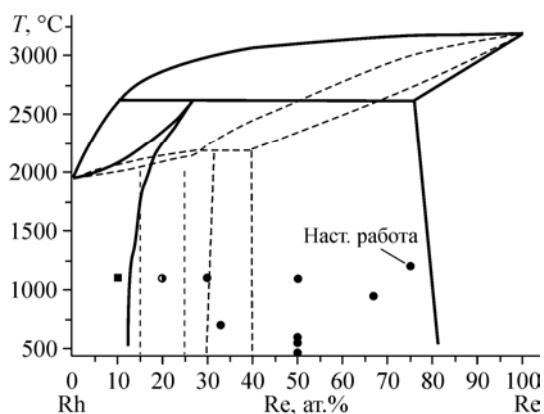
Ключевые слова: кристаллохимия, родий, рениевый кластер, твердый раствор замещения, рентгенофазовый анализ, термолиз.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы благородных металлов с рением имеют огромное значение в материаловедении как конструкционные материалы с высокими температурами плавления, коррозионной устойчивостью, хорошими термоэлектрическими характеристиками. Данные по свойствам и кристаллическому строению сплавов рения с большинством элементов, в том числе и с родием, приведены в монографии [1].

Диаграмма состояния системы Rh—Re при температурах выше 800 °С изучена в работе [2] (рис. 1, жирные линии). Она относится к перитектическому типу и имеет широкую двухфазную область, максимальная растворимость Re в Rh не превышает 12 ат.% при температуре 1000 °С, а Rh в Re — 24 ат.%. В [3] был проведен расчет пределов растворимости Re и Rh. В качестве

Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Rh—Re. Жирными линиями показана экспериментальная диаграмма, приведенная в работе [1]. Штриховыми линиями показана теоретическая диаграмма, рассчитанная в работе [3]. Вертикальными пунктирными линиями показана двухфазная область по данным [9]. Значки "квадрат" и "гексагон" означают принадлежность фазы к кубической или гексагональной сингонии соответственно. Полузакрашенный круг означает двухфазный образец



* E-mail: grom@che.nsk.su

Кристаллографические данные фаз системы Rh—Re

Состав, ссылка	$a, c, \text{Å}$	c/a	Простр. группа	$d_x, \text{г/см}^3$	$V/Z, \text{Å}^3$	Комментарии
Re [10, № 5-702]	2,760 4,458	1,615	$P6_3/mmc$	21,026	14,705	$T_{\text{пл}} = 3180 \text{ °C}$
$\text{Re}_{0,75}\text{Rh}_{0,25}$ [Нагт. работа]	2,749(2) 4,395(3)	1,599	$P6_3/mmc$	19,094	14,38(4)	Термолиз 1200 °C, He
$\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$ [8]	2,746(1) 4,387(2)	1,598	$P6_3/mmc$	18,398	14,32(2)	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$ 950 °C, 400 ч, вакуум
$\text{Re}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ [9]	2,730(1) 4,354(2)	1,595	$P6_3/mmc$	17,082	14,05(2)	1100 °C, 200 ч, вакуум
$\text{Re}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ [6]	2,733(5) 4,364(6)	1,597	$P6_3/mmc$	17,006	14,11(8)	600 °C, H_2
$\text{Re}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ [6]	2,727(5) 4,352(6)	1,596	$P6_3/mmc$	17,128	14,01(8)	550 °C, Ar
$\text{Re}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ [4]	2,730(5) 4,355(6)	1,595	$P6_3/mmc$	17,078	14,05(8)	Термолиз $[\text{RhPu}_4\text{Cl}_2]\text{ReO}_4$ 470 °C в H_2
$\text{Re}_{0,33}\text{Rh}_{0,67}$ [5]	2,722(5) 4,350(6)	1,598	$P6_3/mmc$	15,514	13,96(8)	Термолиз $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$ 700 °C в H_2
$\text{Re}_{0,3}\text{Rh}_{0,7}$ [9]	2,719(1) 4,348(2)	1,599	$P6_3/mmc$	15,257	13,92(2)	1100 °C, 200 ч, вакуумированная ампула
$\text{Rh}_{0,88}\text{Re}_{0,12}$ [2]	3,64	—	$Fm\bar{3}m$	15,548	12,057	Получен сплавлением
$\text{Rh}_{0,9}\text{Re}_{0,1}$ [9]	3,810(1)	—	$Fm\bar{3}m$	13,358	13,83(3)	1100 °C, 200 ч, вакуумированная ампула
Rh [10, № 5-685]	3,8031	—	$Fm\bar{3}m$	12,425	13,752	$T_{\text{пл}} = 1960 \text{ °C}$

исходных данных по построению фазовой диаграммы была использована модель идеальных растворов. Рассчитанная фазовая диаграмма показана на рис. 1 штриховыми линиями. Автор цитируемой работы отметил, что рассчитанные диаграммы состояния в основном хорошо согласуются с определенными экспериментально, исключения составляют диаграммы Rh—Re, Ir—Re, Rh—Os и Ir—Os. Выявленные несовпадения требуют экспериментального уточнения границ двухфазной области.

Изучение фазовых диаграмм на основе рения осложнено высокой температурой его плавления (см. таблицу). Так, для системы Rh—Re можно указать лишь единственную работу [2], где путем вакуумной плавки смесей порошков Rh и Re было получено 10 сплавов разных составов. На основании результатов этой работы и была построена экспериментальная фазовая диаграмма. Существует альтернативный метод получения твердых растворов на основе тугоплавких металлов — термолиз гетерометаллических комплексных соединений. Таким способом в работе [4] путем термолиза соли $[\text{RhPu}_4\text{Cl}_2]\text{ReO}_4$ в токе водорода был получен твердый раствор $\text{Rh}_{0,5}\text{Re}_{0,5}$. Аналогично были получены твердые растворы $\text{Re}_{0,33}\text{Rh}_{0,67}$ из $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2 \times [\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$ [5], $\text{Re}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ из $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReX}_6]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) [6, 7] и $\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$ из $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \times (\text{ReO}_4)_2$ [8]. Все указанные твердые растворы были получены при температуре не выше 800 °C, они построены на основе ГПУ-ячейки рения и по составу попадают в двухфазную область экспериментальной фазовой диаграммы (см. рис. 1).

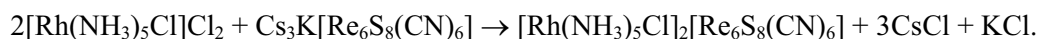
На возможность ошибки в определении границ существования однофазных продуктов указывают и данные [9]. В этой работе путем отжига смесей мелкодисперсных порошков родия и рения (размеры областей когерентного рассеяния 60—75 и 35—40 Å соответственно) при тем-

пературе 1100 °С в течение 200 ч получены твердые растворы $\text{Re}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$, $\text{Re}_{0,3}\text{Rh}_{0,7}$ и $\text{Rh}_{0,9}\text{Re}_{0,1}$ (в формулах первым дан металл, на основе элементарной ячейки которого построена фаза). Все продукты однофазные. В указанных ранее условиях, только при соотношении порошков $\text{Re}:\text{Rh} = 20:80$ был получен двухфазный образец (на рис. 1 полузакрашенный круг). Два полученных твердых раствора — $\text{Re}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ и $\text{Re}_{0,3}\text{Rh}_{0,7}$ — попали в двухфазную область экспериментальной диаграммы. Если обратиться к рассчитанной диаграмме, то тоже явное несоответствие — ГПУ-фаза $\text{Re}_{0,3}\text{Rh}_{0,7}$ попала в область твердых растворов на основе ГЦК-ячейки родия.

Кристаллографические данные всех известных фаз системы $\text{Rh}-\text{Re}$ приведены в таблице. Представлялось интересным повысить температуру образования твердого раствора при термоллизе гетерометаллических комплексных соединений. Для этого мы решили синтезировать двойную комплексную соль (ДКС), в состав которой в качестве аниона вошел бы термически устойчивый $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ (температура разложения солей щелочных металлов с этим анионом более 1000 °С). При использовании катиона $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ может образоваться соль с соотношением металлов $\text{Re}:\text{Rh} = 3:1$. Такое соотношение атомов допускает, в принципе, и образование упорядоченного твердого раствора. Прогнозируемый твердый раствор $\text{Re}_{0,75}\text{Rh}_{0,25}$ по составу попадает в двухфазную область экспериментальной фазовой диаграммы, на рассчитанной диаграмме это область твердых растворов на основе рения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение предшественника проводили по следующей реакции:



Синтез $\text{Cs}_3\text{K}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ описан в работе [11]. Исходные реагенты по отдельности растворяли в минимальном количестве воды и нагревали на плитке до полного растворения. Затем сливали растворы и оставляли на медленную кристаллизацию. Примерно за неделю из растворов выпали кристаллы. Данные элементного анализа для $\text{Rh}+\text{Re}$ (вычислено/найденно), %: 65,14/65,3±0,2. Рентгенофазовый анализ выполнен с использованием данных рентгеноструктурного анализа (проведен к.х.н. И.А. Байдиной) монокристалла, отобранного из общей массы. Экспериментальная дифрактограмма показана на рис. 2. Непроиндексированных отражений нет, таким образом, синтезированный продукт однофазен и представляет собой $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2 \times [\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Уточнение параметров элементарной триклинной ячейки (пространственная группа $P-1$) проведено путем полнопрофильного анализа в интервале углов 2θ от 5 до 20°, использована программа PowderCell [12]. Получены следующие кристаллографические характеристики: $a = 10,78(1)$, $b = 13,94(2)$, $c = 14,80(3)$ Å; $\alpha = 92,06(2)$, $\beta = 110,15(2)$, $\gamma = 109,89(2)^\circ$; $V = 1933,6$ Å³, $Z = 2$, $d_x = 3,488$ г/см³.

Термическое разложение продукта проводили на NETZCH STA 409 PC/PG в потоке гелия (14 см³/мин) путем нагревания навески со скоростью 10 °С/мин (рис. 3). Использован открытый тигель из Al_2O_3 . Несколько образцов было получено нагреванием до заданной температуры и закаливанием в атмосфере гелия.

Рентгенографическое исследование синтезированного комплекса и продуктов термоллиза проведено на дифрактометре ДРОН-RM4 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Образцы для исследования были приготовлены следующим образом. Порошок немного растерли в ступке в присутствии гептана, полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы и высушивали. На рис. 4 (кривая 1) приведена дифрактограмма продукта, полученного при нагревании $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ до 480 °С. На ней отсутствуют характерные острые дифракционные пики, что свидетельствует об аморфности продукта. Выдерживание продукта при 500 °С в течение 3 ч привело к появлению металлического родия (см. рис. 4, кривая 2). Другой образец был получен нагреванием соли до 1200 °С. Его дифрактограмма (см. рис. 4) записана в области углов 2θ от 30 до 158° (шаг 0,1° 2θ , время накопления 40 с). РФА показывает, что образовался неупорядоченный твердый раствор, имеющий ГПУ-ячейку, т.е. изоструктурный рению.

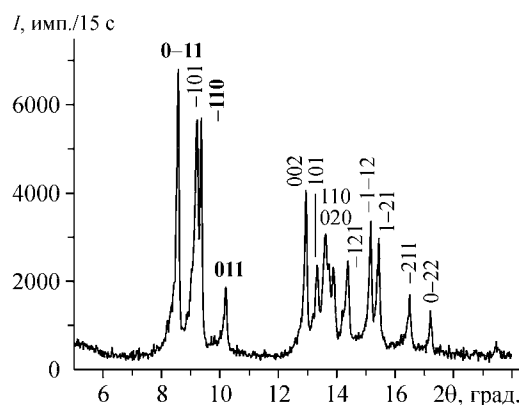


Рис. 2. Дифрактограмма $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ДРОН-РМ4, CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Жирным выделены индексы, по которым был определен псевдогексагональный мотив построения структуры

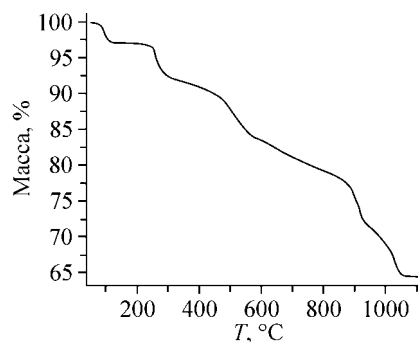


Рис. 3. Кривая потери массы комплекса $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Полнопрофильное уточнение было проведено с использованием программы PowderCell [12]. При описании профилей дифракционных линий была использована асимметричная функция псевдо-Войта ($u = 0,134$, $v = 0,600$, $w = -0,138$). Уточнение проведено до $R_p = 7,29$, $R_{wp} = 11,22$, $R_{\text{эксп}} = 3,06$ %. Окончательные значения параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) $\text{Re}_{0,75}\text{Rh}_{0,25}$: $a = 2,749(2)$, $c = 4,395(3)$ Å, $Z = 2$, $V = 28,763$ Å³, $V/Z = 14,382$ Å³, $d_x = 19,094$ г/см³.

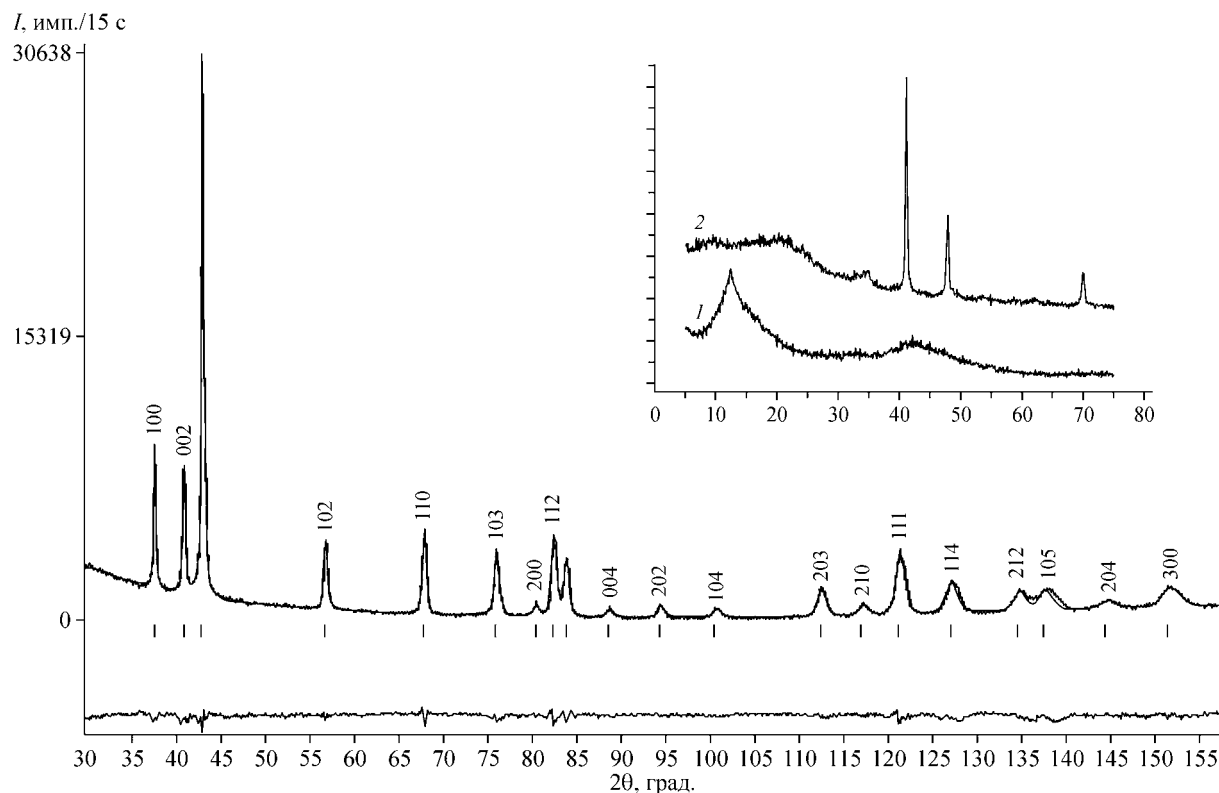


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов термоллиза $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере гелия. Продукт, полученный при 480 °С — аморфный (кривая 1 во вставке), при его отжиге (500 °С, 3 ч) появляются линии металлического родия (кривая 2). Конечный продукт (1200 °С) представляет собой твердый раствор $\text{Re}_{0,75}\text{Rh}_{0,25}$ на основе рения. Внизу показана разностная кривая

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Кристаллическая структура $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Координаты и характеристики тепловых колебаний атомов депонированы в банке кристаллоструктурных данных неорганических соединений CSD (Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, fax: (+49)7247-808-666; e-mail crysdata@fiz-karlsruhe.de) под номером 417261. Структура описана в работе [13]. Фрагменты структуры заметно отличаются по весу и объему. Так, относительная атомная масса аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ составляет 1529,8 а.е.м., а его объем $\sim 435 \text{ \AA}^3$. Атомная масса и объем комплексного катиона $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ гораздо меньше — 223,5 а.е.м. и 219 \AA^3 соответственно.

Для определения общего мотива построения структуры использована методика [14], при этом на дифрактограмме выделяют такую тройку сильнейших линий, чтобы детерминант D из их индексов hkl был равен числу тяжелых фрагментов, приходящихся на элементарную ячейку. В нашем случае следует ориентироваться только на число анионов, т.е. $D = 2$. Обратимся к экспериментальной дифрактограмме комплекса (см. рис. 2), на ней выделяются три сильных отражения от плоскостей $(0 -1 1)$, $(-1 0 1)$ и $(-1 1 0)$. Индексы отражения $(-1 0 1)$ можно выразить через сумму индексов последних двух рефлексов, поэтому варианты с его участием не рассматривались. Перебор индексов показал, что наиболее симметричная подрешетка может быть выделена при использовании семейств плоскостей с индексами $(0 -1 1)$, $(-1 1 0)$ и $(0 1 1)$. Анионная подрешетка построена на векторах: $\mathbf{a}_k = \mathbf{a}/2 + \mathbf{b}/2 - \mathbf{c}/2$, $\mathbf{b}_k = -\mathbf{a}/2 - \mathbf{b}/2 - \mathbf{c}/2$, $\mathbf{c}_k = -\mathbf{a}$. Параметры подъячейки: $a_k = 11,75$, $b_k = 8,70$, $c_k = 10,78 \text{ \AA}$, $\alpha_k = 86,91$, $\beta_k = 118,29$, $\gamma_k = 88,49^\circ$, хорошо просматривается псевдогексагональный мотив расположения центров тяжести анионов $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, $a_k \approx c_k$, $\alpha_k \approx \gamma_k \approx 90^\circ$, $\beta_k \approx 120^\circ$. Псевдоось 6-го порядка должна совпадать с вектором $\mathbf{b}_k = -\mathbf{a}/2 - \mathbf{b}/2 - \mathbf{c}/2$. Обращаясь к кристаллической структуре комплекса, действительно находим, что взаимное расположение анионов $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ в этом направлении стремится к более высокой симметрии (рис. 5) по сравнению с истинной триклинной симметрией кристалла. Комплексные катионы $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и молекулы кристаллизационной воды располагаются в пустотах описанной однослойной псевдогексагональной упаковки анионов.

Термическое разложение $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере гелия (см. рис. 3) с учетом данных РФА (см. рис. 4) можно трактовать следующим образом. На первой стадии ($100\text{—}300^\circ\text{C}$) отщепляется кристаллизационная вода, затем ($300\text{—}500^\circ\text{C}$) происходит восстановление родия. Особо отметим, что образовавшийся металлический родий имеет эталонные значения ПЭЯ и узкие дифракционные пики. Пока не ясен механизм трансформации этого металлического родия при дальнейшем нагревании образца. Полное разложение оканчивается выше 1000°C образованием твердого раствора $\text{Re}_{0,75}\text{Rh}_{0,25}$ на основе рения. Потеря массы — 64,21 %, рассчитано на образование $\text{Re}_{0,75}\text{Rh}_{0,25}$ — 65,14 %. Температура плавления родия 1900°C , что значительно выше максимальной температуры в опыте 1200°C . Возможно, по мере повышения температуры и восстановления рения происходит его диффузия в структуру родия. Затем, при достижении определенного соотношения между металлами в твердом растворе происходит переход к ГПУ-структуре. Соотношение металлов подтверждено исследованием на растровом электронном микроскопе JSM-6700F, снабженном энергодисперсионным анализатором EX-23000BU. Для трех измерений среднее соотношение $\text{Re}:\text{Rh}$ составило 0,71:0,29.

Кристаллохимический анализ. Металлические рений и родий имеют разные решетки, поэтому при проведении кристаллохимического анализа твердых растворов $\text{Rh}_x\text{Re}_{1-x}$ удобно ориентироваться на величину атомного объема — объема приходящегося в элементарной ячейке на один атом (V/Z , см. таблицу). Из рис. 6 следует, что при увеличении содержания родия в твердом растворе V/Z монотонно уменьшается. Расположение всех точек, за исключением сплава $\text{Rh}_{0,88}\text{Re}_{0,12}$, полученного в работе [2] (указанная точка отмечена "звездочкой"), можно описать полиномом 2-й степени:

$$V/Z = 13,76332 + 0,00364 \cdot x + 5,90702 \cdot 10^{-5} \cdot x^2,$$

где x — содержание родия в твердом растворе $\text{Rh}_x\text{Re}_{1-x}$. Для изученного $\text{Re}_{0,75}\text{Rh}_{0,25}$ значение V/Z в пределах погрешности укладывается на построенную кривую. Полученные результаты

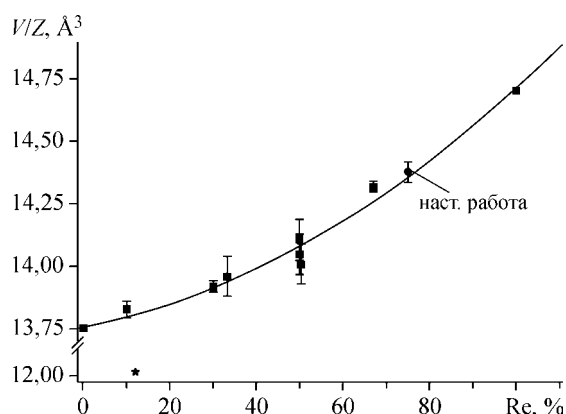
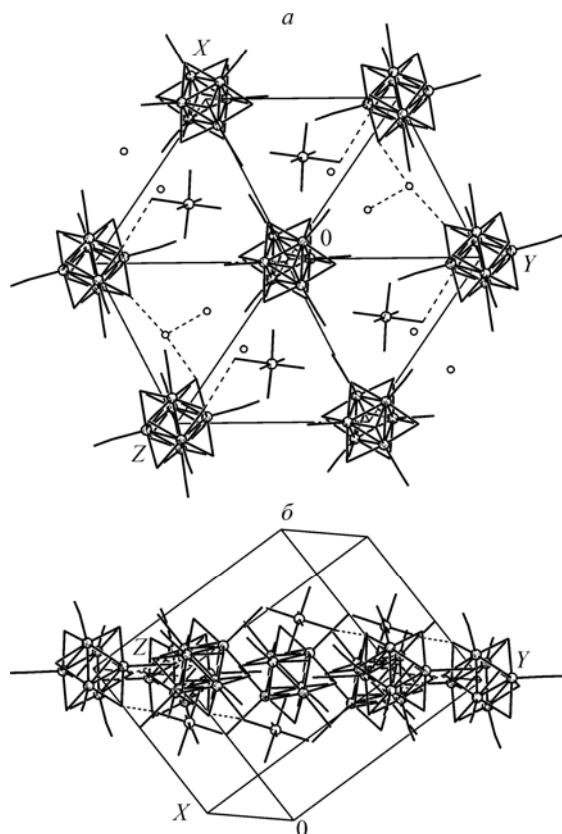


Рис. 5 (слева). Псевдогексагональный мотив расположения анионов $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ в триклинной структуре $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а). Катионы $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ немного выходят из анионного слоя (б)

Рис. 6 (справа). Зависимость объема, приходящегося на один атом V/Z , от состава твердых растворов $\text{Re}_x\text{Rh}_{1-x}$

могут быть использованы для оценки составов любых твердых растворов системы Re—Rh.

Авторы выражают благодарность д.х.н. Н.Г. Наумову за любезно предоставленное соединение $\text{Cs}_3\text{K}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ и к.х.н. В.С. Даниловичу за проведение исследований на электронном микроскопе.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН "Разработка методов получения новых химических веществ и создание новых материалов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сплавы рения / Е.М. Савицкий, М.А. Тылкина, К.Б. Поварова – М.: Наука, 1965.
2. Тылкина М.А., Цыганова И.А., Савицкий Е.М. // Журн. неорг. химии. – 1962. – 7, № 8. – С. 1917 – 1927.
3. Кауфман Л. Стабильность кристаллических решеток переходных металлов. Устойчивость фаз в металлах и сплавах: пер с англ. – М.: Мир, 1970. – С. 134 – 161.
4. Беляев А.В., Корнев С.В., Лисойван В.И., Громилов С.А. Способ приготовления сплава рения с родием // А.С. № 1410378. – 1986.
5. Юсенко К.В., Громилов С.А., Корольков И.В. и др. // Журн. неорг. химии. – 2004. – 49, № 4. – С. 568 – 573.
6. Громилов С.А., Корнев С.В., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – 43, № 3. – С. 527 – 533.
7. Юсенко К.В., Громилов С.А., Байдина И.А. и др. // Там же. – 2005. – 46, № 1. – С. 111 – 117.
8. Шубин Ю.В., Филатов Е.Ю., Байдина И.А. и др. // Там же. – 2006. – 47, № 6. – С. 1115 – 1122.
9. Шубин Ю.В., Филатов Е.Ю., Корнев С.В. // Труды 9-го Международ. симп. "Упорядочения в металлах и сплавах". Ч. 2. – Ростов н/Д: Изд-во РГПУ, 2006. – С. 237 – 240.
10. Powder Diffraction File. Alphabetical Index. Inorganic Phases / JCPDS, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, 1983.
11. Naumov N.G., Virovets A.V., Mironov Y.I. et al. // Укр. хим. журн. – 1999. – 65, № 5. – С. 21 – 27.
12. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – 29. – P. 301 – 302.
13. Yusenko K.V., Shusharina E.A., Baidina I.A. et al. // 24th Europ. Cryst. Meet. – Marrakech, 2007. – P. MS13 P21.
14. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1986. – 27, № 3. – С. 164 – 167.