

УДК 548.736

$[M(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ ($M = \text{Cr}, \text{Rh}$).
СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

С.А. Громилов^{1,2}, С.П. Храненко¹, П.Е. Плюснин^{1,2}, П.Ю. Ванина^{1,2}, Н.В. Куратьева^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: grom@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, Научно-образовательный комплекс "Наносистемы и современные материалы", Новосибирск

Статья поступила 10 августа 2012 г.

С доработки — 24 февраля 2013 г.

Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура ряда комплексных солей $[M(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ ($M = \text{Cr}, \text{Rh}$). Методом низко- и высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии монокристалла $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ в интервале температур от -173 до $+127$ °С изучены особенности теплового расширения. Показано, что при повышении температуры значения расстояний W—O и валентных углов $\angle\text{O—W—O}$ выравниваются, а средние значения расстояний W—O уменьшаются на $0,012$ Å. Исследованы термические свойства солей в различных газовых атмосферах, изучен фазовый состав полученных продуктов.

Ключевые слова: вольфрам, родий, хром, комплексная соль, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ, термические свойства.

В работах [1—4] были синтезированы и изучены соли $[M^A(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]M^B\text{O}_4$ ($M^A = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}; M^B = \text{Mo}, \text{W}$). Термические превращения перечисленных солей в инертной атмосфере начинаются с ~ 200 и заканчиваются к 800 °С, что позволяет использовать их для получения тугоплавких полиметаллических систем и композитов. Настоящая работа посвящена исследованию ряда комплексных солей $[M(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ ($M = \text{Cr}, \text{Rh}$), которые потенциально могут выступать как предшественники каталитически активных композитов. Так, в [5] описана каталиторная установка для превращения углеводородов в спирты и/или альдегиды, основу которой составляет сотовый (или пластинчатый) катализатор, состоящий из диоксида титана TiO_2 и, по крайней мере, одного оксида переходного металла и/или одного благородного металла (родий, иридий, палладий и платина). Среди подходящих оксидов указаны оксиды вольфрама и хрома.

Для синтеза солей использовали $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ), $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, синтезированный по методике [6]. Реакционные смеси водных растворов исходных реагентов, взятые в заданных мольных соотношениях, выдерживали при комнатной температуре на воздухе в течение суток. Выпавшие кристаллические осадки отделяли на пористых стеклянных фильтрах, промывали небольшим количеством воды и высушивали на воздухе. Выход продуктов ~ 90 %.

Исследование термических свойств солей в атмосфере гелия проведено на приборе STA 449 F1 Jupiter ® фирмы NETZSCH; в атмосфере водорода до температуры 600 °С проведено с использованием термовесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH [7]. Масса навесок 20 — 30 мг, тигель Al_2O_3 , скорость нагрева 10 град./мин. Высокотемпературные эксперименты проводили

в проточном кварцевом реакторе. Для этого навеску образца помещали в кварцевую лодочку и нагревали в токе водорода со скоростью 10 град./мин до температуры 850 °С. Далее проводили продувку реакционного объема и охлаждение образца до комнатной температуры в атмосфере гелия.

Рентгенодифрактометрическое исследование поликристаллов комплексных солей и продуктов термолитиза проведено на дифрактометре ARL X'TRA ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, полупроводниковый детектор) при комнатной температуре. Установлено, что все продукты однофазны и изоструктурны ранее изученным фазам $[M^A(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]M^B\text{O}_4$ ($M^A = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$; $M^B = \text{Mo}, \text{W}$) [1–4], имеющим ромбическую элементарную ячейку (пр. гр. *Pnma*). Уточнение параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) было выполнено по методике [8], основанной на использовании специального внешнего эталона, позволяющего провести калибровку гониометра начиная с $4^\circ 2\theta$. В результате было установлено, что при замене центральных атомов в комплексных катионах ПЭЯ изменяются анизотропно. Так, при полной замене атомов хрома атомами родия параметры *a* и *b* уменьшаются (на 7,0 и 1,8 % соответственно), а параметр *c*, наоборот, увеличивается (на 5,0 %). В целом, объем элементарной ячейки уменьшается на 1,2 %, что вполне закономерно, так как объем катиона $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ больше, чем $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. Таким образом, наибольшее относительное изменение имеет параметр *a*. Это позволяет использовать его для оценки соотношения Cr/Rh в других аналогичных солях. Естественно, что для повышения точности необходимо будет уточнить ход этой, по-видимому, нелинейной зависимости.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов термолитиза проведен с использованием базы данных PDF-2 [9]. Полнопрофильное уточнение проведено по программе PowderCell [10], для построения теоретических дифрактограмм использованы данные банка ICSD [11].

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ проведен на автоматическом дифрактометре Bruker DUO ($\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор) при -173 , -73 , $+27$ и $+127$ °С. Атомы Н частично локализованы экспериментально, а частично заданы геометрически. Структуры уточнены в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELXTL [12]. Кристаллографические характеристики, результаты уточнения структур, основные межатомные расстояния и валентные углы даны в табл. 1, а координаты базисных атомов и их эквивалентные тепловые факторы — в табл. 2. Фрагмент структуры с нумерацией атомов и наиболее короткими контактами N—H...O показан на рис. 1.

Сравнивая ПЭЯ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$, измеренные в интервале -173 — $+127$ °С (см. табл. 1), можно отметить значительную анизотропию теплового расширения. В первую очередь интересно постоянство значений параметра *a* в интервале от -173 до -73 °С и *b* в интервале от $+27$ до $+127$ °С. Рассмотрим особенности структурных изменений $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ при нагревании. Из табл. 1 следует, что при нагревании от -173 до $+127$ °С коридор значений расстояний Cr—N становится меньше (связи выравниваются), среднее значение закономерно увеличивается. Расстояние Cr—Cl в пределах погрешности не изменяется. Коридор значений углов N—Cr—N заметно уменьшается, а *транс*-угол N—Cr—Cl стремится к 180° . Геометрия вольфрамат-аниона при нагревании стремится к правильному тетраэдру, можно также отметить значимое уменьшение расстояний W—O. В указанном

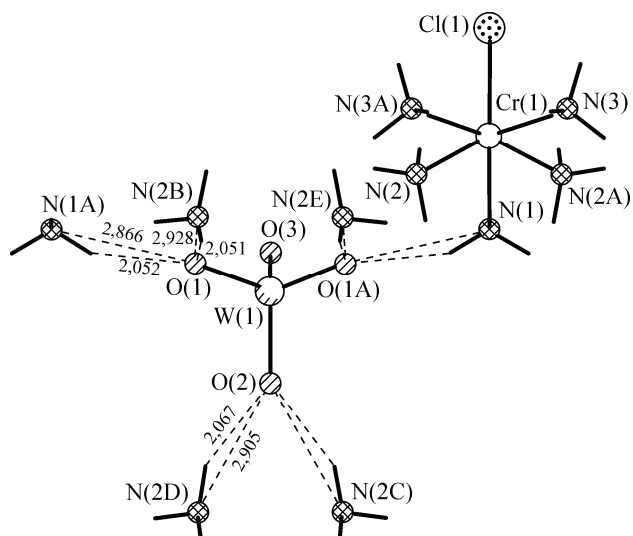


Рис. 1. Нумерация атомов в структуре $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$.

Показаны короткие контакты N—H...O для 100 К

Т а б л и ц а 1

Изменение кристаллоструктурных характеристик $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ при повышении температуры

Температура, °С	–173	–73	+27	+127
a , Å	11,3428(3)	11,3424(3)	11,3597(3)	11,397(2)
$\Delta a/a$, %*	—	0	+0,15	+0,33
b , Å	8,4873(2)	8,5015(2)	8,5145(2)	8,5179(18)
$\Delta b/b$, %*	—	+0,17	+0,15	+0,04
c , Å	10,3568(3)	10,4465(3)	10,5115(3)	10,558(2)
$\Delta c/c$, %*	—	+0,876	+0,62	+0,44
V , Å ³	997,05(5)	1007,33(5)	1016,70(5)	1025,0(4)
$\Delta V/V$, %*	—	+1,02	+0,92	+0,81
Пр. группа	$Pnma$	$Pnma$	$Pnma$	$Pnma$
Z	4	4	4	4
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	2,847	2,773	2,747	2,725
Интервал 2θ , град.	2,66—27,52	2,65—27,46	2,64—27,46	2,63—27,45
Число измер. / независ. рефлексов	6576 / 1223	6630 / 1229	6722 / 1242	6766 / 1251
Число независ. рефлексов с $I \geq 2\sigma(I)$	1168	1168	1169	1148
$R_{\text{интегр}}$, %	2,23	2,28	2,40	2,47
Полнога сбора ($2\theta \leq 25,25$), %	99,8	99,8	99,8	99,8
R_1 , %	1,54 (2,74)	1,70 (3,09)	1,77 (3,14)	1,79 (3,29)
$R_1 I \geq 2\sigma(I)$, %	1,40 (2,71)	1,56 (3,07)	1,55 (3,10)	1,54 (3,23)
S по F^2	1,163	1,175	1,105	1,080
Интервал Cr—N, Å	2,065(2)—2,083(2)	2,061(2)—2,079(3)	2,061(2)—2,078(2)	2,064(2)—2,074(2)
Ширина интервала Cr—N, Å	0,018	0,018	0,017	0,010
$\langle \text{Cr—N} \rangle$, Å	2,073	2,073	2,068	2,068
Cr—Cl, Å	2,3352(11)	2,3330(12)	2,3320(12)	2,3326(13)
Интервал $\angle \text{N—Cr—N}$, град.	85,7(1)—92,7(1)	86,7(1)—92,3(1)	87,7(1)—92,2(1)	87,8(1)—92,1(1)
Ширина интервала $\angle \text{N—Cr—N}$, град.	7,0	5,6	4,5	4,3
Интервал $\angle \text{N—Cr—Cl}$, град.	92,45(8)—92,80(8)	92,12(8)—92,69(8)	91,88(8)—92,43(8)	91,78(8)—92,14(8)
Ширина интервала $\angle \text{N—Cr—Cl}$, град.	0,35	0,57	0,55	0,36
$\text{транс } \angle \text{N—Cr—Cl}$, град.	176,4(1)	178,1(1)	179,1(1)	179,6(1)
Интервал W—O, Å	1,766(3)—1,7836(18)	1,764(3)—1,781(2)	1,758(3)—1,777(2)	1,756(3)—1,772(2)
Ширина интервала W—O, Å	0,018	0,017	0,019	0,016
$\langle \text{W—O} \rangle$, Å	1,778	1,775	1,770	1,766
Интервал $\angle \text{O—W—O}$, град.	109,2(1)—110,09(8)	109,0(2)—110,0(1)	109,2(2)—109,8(1)	109,5(2)—109,7(1)
Ширина интервала $\angle \text{O—W—O}$, град.	0,89	1,00	0,60	0,20
O(1)...N (O(1)...N), Å	2,052 (2,866)	2,048 (2,864)	2,057 (2,870)	2,035 (2,879)
	2,051 (2,928)	2,064 (2,933)	2,103 (2,949)	2,119 (2,963)
O(2)...N (O(2)...N), Å	2,067 (2,905)	2,091 (2,920)	2,099 (2,946)	2,117 (2,963)

* Изменение характеристики по отношению к предыдущему значению.

Т а б л и ц а 2

Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{WO}_4)$ при $-173\text{ }^\circ\text{C}$

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}$
W(1)	0,412196(13)	0,2500	0,106632(14)	0,00500(5)
Cr(1)	0,14833(5)	0,7500	0,08855(5)	0,00501(12)
Cl(1)	-0,03681(8)	0,7500	-0,01005(9)	0,01005(18)
O(1)	0,36541(16)	0,0785(2)	0,19189(18)	0,0102(4)
O(2)	0,5672(2)	0,2500	0,0903(3)	0,0148(6)
O(3)	0,3466(2)	0,2500	-0,0493(3)	0,0125(6)
N(1)	0,3071(3)	0,7500	0,1871(3)	0,0101(6)
N(2)	0,21361(19)	0,5845(3)	-0,0390(2)	0,0079(4)
N(3)	0,1011(2)	0,9276(3)	0,2173(2)	0,0098(5)

интервале температур среднее значение уменьшилось на 0,012 от 1,778 до 1,766 Å. Небольшое уменьшение длин связей W—O можно проследить и по данным исследования монокристалла $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ [4] — в интервале от -123 до $+20\text{ }^\circ\text{C}$ значение $\langle\text{W—O}\rangle$ уменьшается с 1,774 до 1,770 Å.

Анализ TG-кривых (рис. 2) показал, что термическая устойчивость в инертной атмосфере возрастает в ряду $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}\text{WO}_4$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$.

Разложение $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ в атмосфере гелия протекает в четыре ступени. Первая ступень разложения происходит в интервале температур $220\text{—}280\text{ }^\circ\text{C}$, вторая в интервале $280\text{—}500\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается плавной потерей массы. Третья и четвертая ступени протекают при температурах $500\text{—}560$ и $560\text{—}660\text{ }^\circ\text{C}$. При этом все образующиеся до температуры $560\text{ }^\circ\text{C}$ промежуточные продукты рентгеноаморфны. При температуре $860\text{ }^\circ\text{C}$ отмечено образование неизвестной кристаллической фазы (предположительно двойного оксида), дифрактограмма которой удовлетворительно индицируется в тетрагональной ячейке с ПЭЯ: $a = b = 4,623$, $c = 2,940\text{ Å}$ (далее будем условно называть эту фазу X) (табл. 3). Конечный продукт термолиты, полученный при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$, представляет собой известную кристаллическую фазу CrWO_4 [11, № 8269] с ПЭЯ: $a = 9,268$, $b = 5,822$, $c = 4,644\text{ Å}$, $\beta = 91,90^\circ$ (рис. 4). Значения ПЭЯ указывают на возможное образование фазы, изоструктурной, например, с CrTaO_4 [9, № 01-071-0931; 11, № 9516].

В случае $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ разложение в атмосфере гелия протекает в одну ступень в интервале $280\text{—}460\text{ }^\circ\text{C}$, при этом образуется смесь металлического родия и оксида WO_3 [9, № 00-020-1324]. Разложение твердого раствора $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}\text{WO}_4$ в инертной атмосфере протекает подобно разложению $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$. В данном случае можно выделить две ступени разложения — в интервале температур $250\text{—}410$ и $490\text{—}700\text{ }^\circ\text{C}$. Кроме этого, на кривой TG наблюдается участок с плавной потерей массы при температурах $410\text{—}490\text{ }^\circ\text{C}$. При термолиты ($T = 950\text{ }^\circ\text{C}$) твердого раствора $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5} \times [\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}\text{WO}_4$ наблюдается наиболее слож-

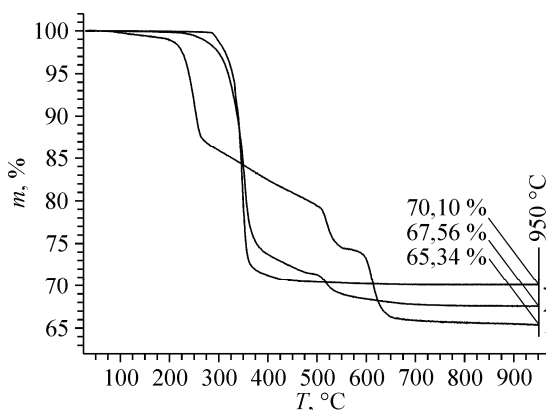


Рис. 2. TG-кривые комплексных солей:
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ (1), $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}\text{WO}_4$ (2), $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ (3) в атмосфере гелия, скорость нагрева 10 град./мин.

Показаны остаточные массы продуктов при $950\text{ }^\circ\text{C}$

Т а б л и ц а 3

Результаты РФА продуктов термического разложения комплексных солей
 $[M(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ в атмосфере гелия

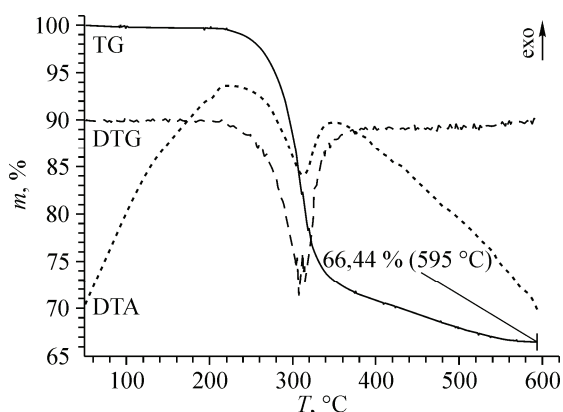
<i>M</i>	<i>T</i> , °С	CrWO_4	WO_3	Rh
Cr	1300	[11, № 8269]	—	—
Cr	950	X		
$\text{Cr}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$	950	[11, № 8269]	[11, № 836]	[9, № 00-005-0685]
Rh	950	—	[9, № 00-020-1324]	[9, № 00-005-0685]

ный состав конечного продукта разложения: CrWO_4 [11, № 8269], WO_3 [11, № 836] и металлический родий. Такой состав полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к катализатору, описанному в [5]. Способы нанесения требуемых фаз на различные носители описаны в [14].

В атмосфере водорода независимо от состава комплексы начинают разлагаться при температуре ~ 200 °С. Конечный продукт термолиты $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$, полученный при 850 °С, представляет собой смесь Cr_2O_3 (пр. гр. *R-3m*, PDF № 01-002-1091) и твердого раствора замещения на основе объемно-центрированной (ОЦК) ячейки W. Согласно фазовой диаграмме Cr—W [13], при $T = 850$ °С в решетке вольфрама атомами хрома может быть замещено до 9 ат.%. Если ориентироваться на полученное значение параметра ОЦК ячейки $a = 3,149(3)$ Å и правило Vegard ($a_{\text{W}} = 3,1648$, $a_{\text{Cr}} = 2,8839$ Å), то в данном случае в решетке W атомами Cr замещено около 4 ат.%.

В работе [1] было показано, что термические превращения $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ в атмосфере водорода начинаются с 200 и к 500 °С образуется твердый раствор на основе ГЦК структуры Rh с $a = 3,832(3)$ Å. Нагревание соли до 750 °С привело к образованию смеси трех твердых растворов $\text{Rh}_x\text{W}_{1-x}$, построенных на основе гранецентрированной кубической (ГЦК) ячейки Rh ($a = 3,829(3)$ Å), — на основе ОЦК ячейки W ($a = 3,160(3)$ Å) и на основе гексагональной плотноупакованной (ГПУ) ячейки ($a = 2,728(2)$, $c = 4,390(4)$ Å). В настоящей работе интервал температур был увеличен до 850 °С, при этом конечный продукт представляет собой смесь двух твердых растворов: на основе ОЦК ячейки W ($a = 3,161(3)$ Å) и ГПУ ячейки ($a = 2,742(2)$, $c = 4,399(4)$ Å).

Твердый раствор $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}\text{WO}_4$ начинает разлагаться в атмосфере водорода при температуре 210 °С (рис. 3). Согласно данным термогравиметрического анализа, при температуре 600 °С не происходит полного восстановления исходного комплекса, а по данным РФА образуются две фазы: тетрагональная фаза X и твердый раствор $\text{Cr}_x\text{Rh}_y\text{W}_z$ на основе ГЦК структуры Rh с $a = 3,840(6)$ Å. По данным РФА разложение этой соли при 850 °С заканчивается образованием смеси Cr_2O_3 [9, № 01-002-1091], фазы на основе ячейки ОЦК структуры W ($a = 3,157(3)$ Å) и $\text{W}_x\text{Rh}_{1-x}$ на основе ГПУ ячейки ($a = 2,741(2)$, $c = 4,410(4)$ Å). Такие



твердые растворы, согласно известной диаграмме [13], могут образовываться в интервале x от 0,2 до 0,5.

Таким образом, в работе методом рентгеноструктурного анализа уточнены характеристики структуры комплексной соли $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ в интервале температур от -123 до $+173$ °С. Показано, что при повышении температуры значения

Рис. 3. Кривые термического анализа $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}\text{WO}_4$ в атмосфере водорода, скорость нагрева 10 град./мин

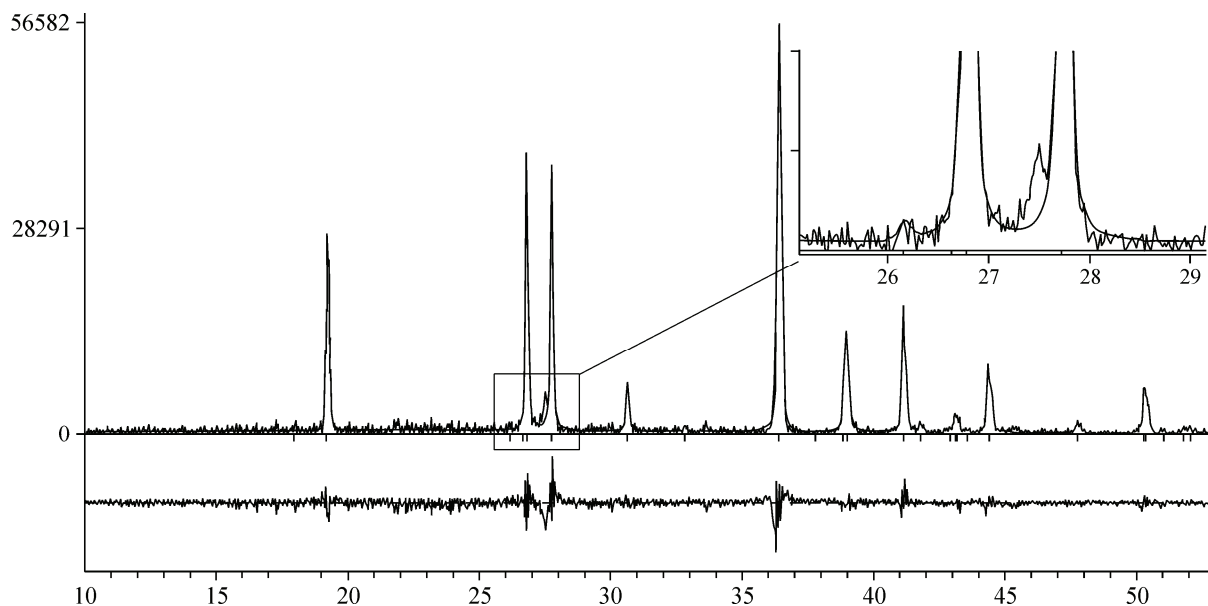


Рис. 4. Результаты полнопрофильного уточнения дифрактограммы продукта, полученного при нагревании $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ в атмосфере He до $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Кроме пиков известной моноклинной фазы CrWO_4 (помечены штрихами), видны следы тетрагональной фазы X (см. вставку)

расстояний W—O и валентных углов $\angle\text{O—W—O}$ выравниваются, а средние значения расстояний W—O уменьшаются на $0,012\text{ \AA}$. Проведенные термические исследования показали, что соли $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Rh}$) могут быть использованы для получения металлических и оксидных фаз.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований 11-03-00668-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Храненко С.П., Шушарина Е.А., Смоленцев А.И., Плюснин П.Е., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 3. – С. 601 – 604.
2. Громилов С.А., Шушарина Е.А., Плюснин П.Е., Храненко С.П. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 4. – С. 800 – 804.
3. Шушарина Е.А., Плюснин П.Е., Храненко С.П., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 1. – С. 129 – 136.
4. Шушарина Е.А., Храненко С.П., Плюснин П.Е., Кардаш Т.Ю., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 5. – С. 946 – 951.
5. Газовая турбина для сжигания горючего газа / Э. Хумс, Н. Фортмейер. – Заявка: 98100425/06, 11.06.1996.
6. Шубин Ю.В., Корнев С.В., Юсенко К.В., Корда Т.М., Венедиктов А.Б. // Изв. АН. Сер. хим. – 2002. – № 1. – С. 39 – 43.
7. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v. 4.8.1. NETZSCH-Gerätebau, Germany, 2005.
8. Ванина П.Ю., Громилов С.А. // Вестник НГУ. Сер. Физика. – 2012. – **7**, № 2. – С. 98 – 102.
9. Powder Diffraction File. PDF-2/Release 2009 // International Centre for Diffraction Data. – USA, 2009.
10. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – **29**. – P. 301 – 302.
11. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein—Leopoldshafen, Germany, 2011.
12. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
13. Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. Т.В. Massalski. ASM International. Materials Park, Ohio. 2nd Ed., 1990.
14. Собянин В.А., Снытников П.В., Козлов Д.В. и др. Способ приготовления нанесенных полиметаллических катализаторов // Патент РФ RU 2294240 С2. – 2006.