# ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ/TECHNOLOGY OF INORGANIC SUBSTANCES

## DOI: https://doi.org/10.60797/CHEM.2025.7.3

ФОРМИРОВАНИЕ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ СЕРИЙ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ ( $IR^{4+}$  –  $IR^{5+}$  –  $O^{2-}$ ), ( $CA^{2+}$  –  $IR^{5+}$  –  $O^{2-}$ ) И ( $CA^{2+}$  –  $IR^{4+}$  –  $O^{2-}$ ) НА БАЗЕ СОЕДИНЕНИЙ  $IR^{4+}$ 5 $IR^{5+}$ 4 $O_{20}$ ,  $CA_5IR^{5+}$ 2 $O_{10}$ , И  $CA_2IR^{4+}O_4$ 

Научная статья

## Ундалов Ю.К.<sup>1, \*</sup>

 $^{1}$ Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Российская Федерация

\* Корреспондирующий автор (undal[at]yandex.ru)

## Аннотация

В работе представлен упрощенный расчет формул гомологических серий химических соединений трех компонентных систем ( $Ir^{4+} - Ir^{5+} - O^{2-}$ ), ( $Ca^{2+} - Ir^{4+} - O^{2-}$ ) и ( $Ca^{2+} - Ir^{5+} - O^{2-}$ ). Формулы полученных расчетом шести гомологических серий имеют следующий вид:  $Ir^{4+}{}_{5n}Ir^{5+}{}_4O_{10n+10}$ ,  $Ir^{4+}{}_5Ir^{5+}{}_{4n}O_{10n+10}$ ,  $Ca_2Ir^{4+}{}_nO_{2n+2}$ ,  $Ca_2Ir^{4+}O_{2n+2}$ ,  $Ca_5Ir^{5+}{}_{2n}O_{5n+5}$  и  $Ca_{5n}Ir^{5+}{}_2O_{5n+5}$ . Расчет гомологических серий трех компонентных систем произведен на базе соединений  $Ir^{4+}{}_{54}Ir^{5+}{}_4O_{20}$ ,  $Ca_5Ir^{5+}{}_2O_{10}$  и  $Ca_2Ir^{4+}$  О4, которые участвуют в образовании четырех компонентного соединения  $Ca_{10}Ir^{4+}{}_5Ir^{5+}{}_4O_{30}$ . Рассчитанные формулы гомологических серий потенциально дают возможность улучшить характеристики уже известных трех компонентных катализаторов, например,  $Ca_2Ir^{4+}O_4$ ,  $Ca_2Ir^{4+}O_6$  и  $Ca_4Ir^{4+}O_6$ .

**Ключевые слова:** гомологические серии, химические соединения, заряженные кластеры, способ расчета, трех компонентные системы, ионы химических элементов, катализаторы.

# FORMATION OF HOMOLOGOUS SERIES OF CHEMICAL COMPOUNDS IN (IR $^{4+}$ – IR $^{5+}$ – O $^{2-}$ ), (CA $^{2+}$ – IR $^{5+}$ –O $^{2-}$ ) AND (CA $^{2+}$ – IR $^{4+}$ – O $^{2-}$ ) SYSTEMS BASED ON COMPOUNDS IR $^{4+}$ 5IR $^{5+}$ 4O<sub>20</sub>, CA<sub>5</sub>IR $^{5+}$ 2O<sub>10</sub> AND CA<sub>2</sub>IR $^{4+}$ O<sub>4</sub>

Research article

#### Undalov Y.K.1,\*

<sup>1</sup> Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russian Federation

\* Corresponding author (undal[at]yandex.ru)

#### **Abstract**

This paper presents for the first time a simplified calculation of formulas for homologous series of chemical compounds of three–component systems ( $Ir^{4+} - Ir^{5+} - O^{2-}$ ), ( $Ca^{2+} - Ir^{4+} - O^{2-}$ ) and ( $Ca^{2+} - Ir^{5+} - O^{2-}$ ). The formulas obtained by calculating the six homologous series have the following form:  $Ir^{4+}{}_{5n}Ir^{5+}{}_{4}O_{10n} + {}_{10}$ ,  $Ir^{4+}5Ir_{5}^{+}{}_{4n}O_{10n} + {}_{10}$ ,  $Ca_2Ir^{4+}{}_n O_{2n+2}$ ,  $Ca^2nIr^{4+}O_{2n+2}$ ,  $Ca^5Ir^{5+}{}_{2n}O_{5n} + {}_5$  and  $Ca_{5n}Ir^{5+}2O_{5n+5}$ . Homologous series of three-component systems were calculated on the basis of compounds  $Ir^{4+}5Ir^{5+}4O_{2n+2}$ ,  $Ca_{5n}Ir^{5+}2O_{5n+5}$ . Homologous series of three-component in the formation of the four-component compound  $Ca_{10}Ir^{4+}_5Ir^{5+}_4O_{30}$ . The calculated formulas of homologous series potentially make it possible to improve the characteristics of already known three-component catalysts, for example,  $Ca_2Ir^{4+}O_4$ ,  $Ca_2Ir^{4+}_2O_6$  and  $Ca_4Ir^{4+}O_6$ .

**Keywords:** homologous series, chemical compounds, charged clusters, calculation method, three-component systems, ions of chemical elements, catalysts.

#### Введение

Химические соединения (**XC**) используются в большинстве различных приборов. Как известно, любое многокомпонентное XC является членом какой-нибудь гомологической серии ( $\Gamma$ C) с  $n \ge 1$ . Фундаментальные характеристики гомологов одной и той же  $\Gamma$ C изменяются закономерно, что является важным фактором для изучения  $\Gamma$ C. При использовании этой особенности  $\Gamma$ C у исследователей появляется возможность везти поиск новых XC-гомологов, свойства которых могут оказаться лучше, чем у известного XC, который уже используется в каком-либо приборе.

Известны, например, экспериментально полученные XC, описываемые формулами, которым свойственно закономерное изменение состава:

- известны «фазы Магнели»:  $Me_nO_{3n-1}$ ,  $W_nO_{3n-2}$  [4]. Следует заметить, что при условии соблюдения электро нейтральности формул XC во всех кристаллических решетках XC, описываемых формулами из [1], [2], [3], [4], которые относятся к «фазам Магнели», должны присутствовать два разно валентных одноименных катиона:  $Me_nO_{3n-1}$ ,  $W_nO_{3n-2}$  ( $M \equiv Mo$ , W, Re), где n = 20, 38-40) [4] и  $M_nO_{2n-1}$  ( $M \equiv Ti$ , V) [2], [3], [4];
- известны фазы систем (La-Ni-O), (La-Cu-O) [5], [6], [7], [8], [9], (Sr-Ru-O) [10], составы которых обобщены авторами в виде формул ГС;
  - известны «фазы Андерсона»  $M_4^+\text{Ti}^{4+}_n\text{O}_{2(n+1)}$ , где ( $M^+$  ≡ Li $^+$ , Na $^+$ , K $^+$ , Rb $^+$ , Cs $^+$  и n = 1-9) [11];
  - известна формула ГС системы ( $Fe^{2+}$   $Fe^{3+}$   $O^2$ ):  $nFeO \cdot mFe_2O_3$ , где (n=1-4, 6) [12];
  - известна формула ГС системы  $(Sr^{2+} Ti^{4+} O^2)$  [13];
  - известна формула ГС системы ( $Ba^{2+}$   $Cu^{2+}$   $O^{2-}$ ) [14], [15].

Однако, как показано в работах [16], [17], [18], [19], составы, обобщенные авторами в приведенных ранее работах формулами, якобы относящимися к  $\Gamma$ С, к сожалению, не относятся к последним по следующим причинам: представленные формулы не электро-нейтральны, так как в них отсутствуют одноименные разно валентные химические элементы (**X3**). Кроме этого в основном это вызвано отсутствием знаний законов формирования  $\Gamma$ С.

В работах [16], [17], [18], [19] впервые были разработаны основы формирования формул  $\Gamma$ С для трех компонентных систем ионов XЭ, ( $A^{a^+} - B^{b^+} - C^c$ ), в обобщенном виде, которые впоследствии были развиты для четырех компонентных систем ( $A^{a^+} - B^{b^+} - D^{d^+} - C^c$ ) [21], [22] и для пяти компонентных систем ( $A^{a^+} - B^{b^+} - D^{d^+} - F^{f^+} - C^c$ ) [22], [24], [25], [26]. Кроме этого, для четырех- и пяти компонентных систем в работе [22] показано, что  $\Gamma$ С могут развиваться только в сторону двух компонентных XC (**ДХС**), а в сторону трех компонентных XC (**ТХС**) –  $\Gamma$ С не могут развиваться. Разработанный способ расчета формул  $\Gamma$ С использовался в ряде работ применительно к различным конкретным системам ионов XЭ: ( $Na^+ - TI^{4^+} - O^{2^-}$ ), ( $Li^+ - Ti^{4^+} - O^{2^-}$ ), ( $K^+ - V^{5^+} - O^{2^-}$ ), ( $Ba^{2^+} - Cu^{2^+} - O^{2^-}$ ) { $Li^+ - Fe^{2^+} - (PO_4)^{3^+}$ }, ( $Zn^{2^+} - Ge^{4^+} - P^{3^-}$ ) [17], [18], [19].

Рассчитанные в работах [17], [18] формулы ГС системы ( $M^+$  –  $Ti^{4+}$  –  $O^2$ ), где  $M^+$  ≡  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , полностью совпадают с формулой ГС, полученной только на основе экспериментов в [11].

Соединения пирохлора иридия (Na, Ca)<sub>2- x</sub>(Ir<sub>2 - y</sub>M<sub>y</sub>)O<sub>6</sub>, где (M = Sb, Zr, Ru, Rh), в частности, соединение Ca<sub>2-x</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·пH<sub>2</sub>O проявляют высокую электро каталитическую активность при выделении кислорода из водных в сильно кислотных условиях при ~80 °C с сохранением стабильности структуры [27], [28]. Авторы работ [29], [30] обнаружили в кристаллической решетке Ca<sub>5</sub>Ir<sub>3</sub>O<sub>12</sub> присутствие ионов Ir<sup>4+</sup> и Ir<sup>5+</sup> в соотношении ½. Следуя работам [29], [30] и соблюдая электро нейтральность формулы соединения Ca<sub>5</sub>Ir<sub>3</sub>O<sub>12</sub> правильно записать так: Ca<sub>5</sub>Ir<sub>3</sub>O<sub>12</sub>  $\equiv$  Ca<sub>5</sub>Ir<sup>4+</sup>Ir<sup>5+</sup><sub>2</sub>O<sub>12</sub> [29]. По этой причине, при поиске новых соединений в системе (кальций-иридий-кислород), которой принадлежит соединение Ca<sub>5</sub>Ir<sup>4+</sup>Ir<sup>5+</sup><sub>2</sub>O<sub>12</sub>, с помощью формул ГС химических соединений, необходимо эту систему XЭ представлять как четырех компонентную систему ионов (Ca<sup>2+</sup> - Ir<sup>4+</sup> - Ir<sup>5+</sup> - O<sup>2-</sup>) в виде треугольной пирамиды [6], [31]. Учитывая большой интерес к соединению Ca<sub>5</sub>Ir<sup>4+</sup>Ir<sup>5+</sup><sub>2</sub>O<sub>12</sub> как к катализатору, в работе [31] были рассчитаны формулы ГС химических соединений системы (Ca<sup>2+</sup> - Ir<sup>4+</sup> - Ir<sup>5+</sup> - O<sup>2-</sup>) на базе этого четырехкомпонентного соединения, Ca<sub>5</sub>Ir<sup>4+</sup>Ir<sup>5+</sup><sub>2</sub>O<sub>12</sub>: Ca<sub>7n-2</sub> Ir<sup>4+</sup>Ir<sup>5+</sup><sub>2</sub>O<sub>7n+5</sub>, Ca<sub>5</sub>Ir<sup>4+</sup><sub>5</sub>Ir<sup>5+</sup><sub>14n-4</sub> O<sup>2-</sup>) оказался возможным при ее представлении треугольной пирамидой, в углы основания которой помещены ионы Ca<sup>2+</sup>, Ir<sup>4+</sup> и Ir<sup>5+</sup>, а в вершине — O<sup>2-</sup> [27].

Формирование трех- и четырех компонентных ГС системы ( $Ca^{2+}$ –  $Ir^{4+}$ –  $Ir^{5+}$ –  $O^2$ -) можно представить, если выявить **закономерности химических взаимодействий химических компонент** этой системы. Это удается осуществить, если **сначала рассмотреть в трех компонентных подсистемах (Ca^{2+}– Ir^{4+}– O^2-), (Ca^{2+}– Ir^{4+}– O^2-) и (Ir^{4+}– Ir^{5+}– O^2-) цепь последовательно протекающих химических взаимодействий начиная с образования окислов CaO, IrO\_2 и Ir\_2O\_5. При этом, следует учесть существование соединений Ca\_2Ir^{4+}O\_4, Ca\_2Ir^{4+}O\_6 и Ca\_4Ir^{4+}O\_6, которые известны как термо- и кислотоустойчивые катализаторы для выделения кислорода в кислой среде [27], [28], [32].** 

Как показывают работы [17], [19], [22], **геометрические особенности треугольной пирамиды** дают возможность из всех выявленных химических реакций определить те, которые ответственны за формирование  $\Gamma$ С.

Так, для системы ( $Ca^{2+}$ –  $Ir^{4+}$ –  $Ir^{5+}$ –  $O^{2-}$ ) интересно проследить процесс формирования не только четырех компонентных  $\Gamma C$ , но и  $\Gamma C$  трех компонентных подсистем ( $Ca^{2+}$ –  $Ir^{4+}$ –  $O^{2-}$ ), ( $Ca^{2+}$ –  $Ir^{5+}$ –  $O^{2-}$ ) и ( $Ir^{4+}$ –  $Ir^{5+}$ –  $O^{2-}$ ), так как гомологи трех компонентных  $\Gamma C$  (**TГ***C*) участвуют в формировании четырех компонентных  $\Gamma C$  (**ЧГС**) [20], [23], [31].

*Цель работы:* рассчитать формулы  $\Gamma C X C$  трех компонентных подсистем ( $Ir^{4+} - Ir^{5+} - O^{2-}$ ), ( $Ca^{2+} - Ir^{5+} - O^{2-}$ ) и ( $Ca^{2+} - Ir^{4+} - O^{2-}$ ).

# Основная часть

При определении схемы формирования  $\Gamma$ С системы ( $Ca^{2+} - Ir^{4+} - Ir^{5+} - O^{2-}$ ) **необходимо сначала рассмотреть трех компонентные подсистемы** ( $Ir^{4+} - Ir^{5+} - O^{2-}$ ), ( $Ca^{2+} - Ir^{5+} - O^{2-}$ ) и ( $Ca^{2+} - Ir^{4+} - O^{2-}$ ), так как они являются боковыми гранями треугольной пирамиды и члены  $\Gamma$ С (участвуют в формировании четырех компонентных  $\Gamma$ С [20], [23], [31].

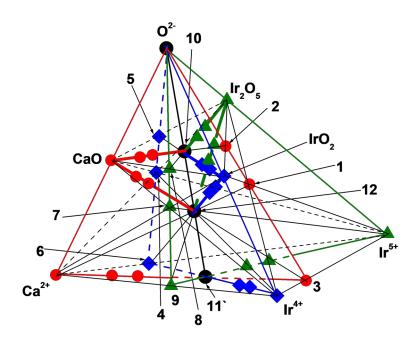


Рисунок 1 - Система ( $Ca^{2+} - Ir^{4+} - Ir^{5+} - O^{2-}$ ) DOI: https://doi.org/10.60797/CHEM.2025.7.3.1

На рис. 1:

**T.**  $\mathbf{1} = [Ir^{4+} {}_5Ir^{5+} {}_4O_{10}]^{20+}, \mathbf{r.} \mathbf{2} = Ir^{4+} {}_5Ir^{5+} {}_4O_{20}, \mathbf{r.} \mathbf{3} = [Ir^{4+} {}_5Ir^{5+} {}_4]^{40+}, \mathbf{r.} \mathbf{4} = [Ca_5Ir^{5+} {}_2O_5]^{10+},$ 

 $\textbf{T. 5} = Ca_5Ir^{5+}{}_2O_{10}, \textbf{T. 6} = [Ca_5Ir^{5+}{}_2]^{20+}, \textbf{T. 7} = ([Ca_2Ir^{4+}O_2]^{4+} \textbf{T. 8} = Ca_2Ir^{4+}O_4,$ 

 $\textbf{T. 9} = [Ca_2Ir^{4+}]^{8+}, \ \textbf{T. 10} = \textbf{YXC}_{n(bas)=1} = Ca_{20}Ir^{4+}_{10}Ir^{5+}_{8}O_{60} \equiv Ca_{10}Ir^{4+}_{5}Ir^{5+}_{4}O_{30},$ 

**T.** 11 =  $[Ca_{10}Ir^{4+}_{5}Ir^{5+}_{4}]^{60+}$ , **T.** 12 =  $4XC_{n(bas)} = 1 = [Ca_{20}Ir^{4+}_{10}Ir^{5+}_{8}O_{20}]^{80+}$ ,

**T.** 13 =  $[Ca_{30}Ir^{4+}{}_5Ir^{5+}{}_4O_{30}]^{40+}$ , **T.** 14 =  $Ca_{30}Ir^{4+}{}_5Ir^{5+}{}_4O_{50}$ , **T.** 15 =  $[Ca_{30}Ir^{4+}{}_5Ir^{5+}{}_4]^{100+}$ ,

**T.** 16 =  $[Ca_{10}Ir^{4+}_{15}Ir^{5+}_{4}O_{30}]^{40+}$ , **T.** 17 =  $Ca_{10}Ir^{4+}_{15}Ir^{5+}_{4}O_{50}$ , **T.** 18 =  $[Ca_{10}Ir^{4+}_{15}Ir^{5+}_{4}]^{100+}$ .

При решении поставленной задачи рассматривается **цепь последовательно протекающих химических взаимодействий начиная с образования активированных окислов Ir\_2O\_5, IrO\_2 и CaO**, которые могут взаимодействовать друг с другом с образованием ряда  $TXC_n \ge 1$ — гомологов различных TFC. На рис. 1–4 взаимодействия ДХС-окислов друг с другом представляются отрезками ( $Ir_2O_5 - IrO_2$ ), ( $IrO_2 - CaO$ ) и ( $Ir_2O_5 - CaO$ ).

В трех компонентных подсистемах ионов ХЭ ДХС-окислы могут также взаимодействовать с недостающим в их составе положительно заряженным ионом ХЭ с образованием трех компонентных заряженных кластеров ( $T3K_{n \ge 1}$ ) (рис. 1–4).

В свою очередь, следуя последовательности чередования протекающих взаимодействий,  $T3K_{n \ge 1}$  могут окисляться образуя  $TXC_{n \ge 1}$ — гомологи (рис. 1—4).

Эти же  $TXC_{n \ge 1}$ , как сказано выше, могут также образоваться в результате химического взаимодействия ДХС-окислов друг с другом в соответствии с рассматриваемой системой ионов XЭ.

Рассматриваемые выше взаимодействия представляются в треугольниках ( $Ir^{4+} - Ir^{5+} - O^{2-}$ ), ( $Ca^{2+} - Ir^{5+} - O^{2-}$ ) или ( $Ca^{2+} - Ir^{4+} - O^{2-}$ ) соответствующими отрезками: ( $Ir_2O_5 - IrO_2$ ), ( $IrO_2 - Ir^{5+}$ ), ( $Ir_2O_5 - Ir^{4+}$ ), ( $IrO_3 - Ir^{4+}$ ), ( $IrO_4 - Ir^{4+}$ ), (

#### 2.1. Трехкомпонентные подсистемы

Как отмечалось выше, для расчета формул ЧГС необходимо вначале рассмотреть схемы формирования ТГС в подсистемах ( $Ca^{2+} - Ir^{4+} - O^{2-}$ ), ( $Ca^{2+} - Ir^{5+} - O^{2-}$ ) и ( $Ir^{4+} - Ir^{5+} - O^{2-}$ ) на рис. 1-4.

# 2.1.1. Подсистема ( $Ca^{2+} - Ir^{5+} - O^{2-}$ )

Следуя последовательному чередованию взаимодействий в подсистеме ( $Ca^{2+}$  –  $Ir^{4+}$  –  $O^2$ ) можно увидеть, что кластер CaO реагируя с  $Ir^{5+}$ , а кластер  $Ir_2O_5$  реагируя с  $Ca^{2+}$  образуют **один и тот же кластер** ( $[Ca_5Ir^{5+}_2O_5]^{10+}$  =  $T3K_{n(bas)}$  =  $T3K_{n(bas)}$  =  $T3K_{n(bas)}$  +  $T3K_{n(bas)}$  + T3

В свою очередь, кластеры ( $[Ca_5Ir^{5+}{}_2O_5]^{10+} = T3K_{n(bas)}{}_{=1} = т.$  4) и ( $[Ca_5Ir^{5+}{}_2]^{20+} = Д3K_{n(bas)}{}_{=1} = т.$  6) окисляясь образуют кластер ( $Ca_5Ir^{5+}{}_2O_{10} = TXC_{n(bas)}{}_{=1} = т.$  5) на рис. 1, 2:

$$5\text{Ca}^{2+} + \text{Ir}_2\text{O}_5 = 2\text{Ir}^{5+} + 5\text{CaO} = \left( \left[ \textbf{Ca}_{\bf 5}\textbf{Ir}^{5+}{}_{\bf 2}\textbf{O}_{\bf 5} \right]^{10+} = \text{T3K}_{\textbf{n}(\text{bas})=1} = \text{T. 4} \right) \tag{1}$$

$$\left( \left[ \text{Ca}_{5} \text{Ir}^{5+}{}_{2} \text{O}_{5} \right]^{10+} = \text{T3K}_{\text{n(bas)}=1} = \text{T. 4} \right) + 5\text{O}^{2-} = 5\text{CaO} + \text{Ir}_{2} \text{O}_{5} = 
= \left( \text{Ca}_{5} \text{Ir}^{5+}{}_{2} \text{O}_{10} = \text{TXC}_{\text{n(bas)}=1} = \text{T. 5} \right)$$
(2)

$$\left\{5Ca^{2+} + 2Ir^{5+} = \left(\left[Ca_{5}Ir^{5+}_{2}\right]^{20+} = \mathcal{I}3K_{\mathbf{n}(\text{bas})=1} = \text{T. 6}\right)\right\} + 10O^{2-} =$$

$$= \left(Ca_{5}Ir^{5+}_{2}O_{10} = TXC_{\mathbf{n}(\text{bas})=1} = \text{T. 5}\right)$$
(3)

В подсистеме ( $Ca^{2^+} - Ir^{5^+} - O^{2^-}$ ) базовый кластер ( $Ca_5Ir^{5^+}{}_2O_{10} = TXC_{n(bas)}{}_{=1} = \tau$ . 5) взаимодействуя с  $Ir^{5^+}$  начинает формировать  $\alpha p$ - $\Gamma C$ -2 (направление CaO) на рис. 1, 2.

#### 2.1.1.1. Направление Ir<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Взаимодействие базового кластера ( $Ca_5Ir^{5+}{}_2O_{10} = TXC_{n(bas)}{}_{=1} = \tau$ . 5) с  $Ir^{5+}$  и взаимодействие  $Ca^{2+}$  с  $Ir_2O_5$  производят второй гомолог  $\alpha$ m- $\Gamma$ C-1 ( $[Ca_5Ir^{5+}{}_4O_{10}]^{10+} = T3K_{n(bas)}{}_{+1}{}_{=2} = \tau$ . 19), который окисляясь образует второй гомолог той же  $\Gamma$ C-1 ( $Ca_5Ir^{5+}{}_4O_{15} = TXC_{n(bas)}{}_{+1}{}_{=2} = \tau$ . 20) на рис. 2:

$$(Ca_5Ir^{5+}{}_2O_{10} = TXC_{n(bas)} = 1 = T. 5) + 2Ir^{5+} = 5Ca^{2+} + 2Ir_2O_5 =$$

$$= ([Ca_5Ir^{5+}{}_4O_{10}]^{10+} = T3K_{n(bas)+1=2} = T. 19)$$
(4)

$$\left( \left[ \text{Ca}_{5}\text{Ir}^{5+}{}_{4}\text{O}_{10} \right]^{10+} = \text{T3K}_{\text{n}(bas)+1=2} = \text{T. } 19 \right) + 5\text{O}^{2-} = 5\text{CaO} + 2\text{Ir}_{2}\text{O}_{5} =$$

$$= \left( \text{Ca}_{5}\text{Ir}^{5+}{}_{4}\text{O}_{15} = \text{TXC}_{\text{n}(bas)+1=2} = \text{T. } 20 \right)$$
(5)

Гомологическая разница  $\Delta$  для  $\alpha$ m- $\Gamma$ C-1 определится так:

$$\Delta = \left(\text{Ca}_{5}\text{Ir}^{5+}_{4}\text{O}_{15} = \text{TXC}_{\text{n(bas)}+1=2} = \text{ T. } 20\right) - \left(\text{Ca}_{5}\text{Ir}^{5+}_{2}\text{O}_{10} = \text{TXC}_{\text{n(bas)}=1} = \text{ T. } 5\right) = \text{Ir}_{2}\text{O}_{5}$$
(6)

Так как ( $TXC_n = TXC_{n=1} + k \cdot \Delta$ ), ( $TXC_{n=1} = TXC_{n(bas)} - k_{bas} \cdot \Delta$ ) и ( $n_{(bas)} = k_{bas} + 1$ ), то выясняется, что при определении  $TXC_{n=1}$ , вычитать формулу ( $\Delta = Ir_2O_5$ ) из формулы ( $Ca_5Ir^{5+}{}_2O_{10} = TXC_{n(bas)}{}_{=1} = \tau$ . 5) нельзя. Следовательно,  $k_{bas} = 0$  и  $n_{(bas)} = 1$ . Тогда получим формулу  $\alpha m$ - $\Gamma C$ -1:

ветвь XC am - 
$$\Gamma$$
C -  $1 - (Ca_5Ir^{5+}{}_2O_{10} = TXC_{n(bas)=1} = т. 5) + +(n-1)Ir_2O_5 = Ca_5Ir^{5+}{}_{2n}O_{5n+5}$  (7)

## 2.1.1.2. Направление СаО

Взаимодействие базового кластера ( $Ca_5It^{5+}_2O_{10} = TXC_{n(bas)} = 1 = \tau$ . 5) с  $Ca^{2+}$  и взаимодействие CaO с  $Ir^{5+}$  производят второй гомолог  $\alpha$ p- $\Gamma$ C-2 ( $[Ca_{10}Ir^{5+}_2O_{10}]^{10+} = T3K_{n(bas)+1} = 2 = \tau$ . 22), который окисляясь образует второй гомолог той же  $\Gamma$ C-2 ( $Ca_{10}Ir^{5+}_2O_{15} = TXC_{n(bas)+1} = 2 = \tau$ . 23) на рис. 2:

$$(Ca_5 Ir^{5+}{}_2O_{10} = TXC_{n(\text{bas})=1} = T.5) + 5Ca^{2+} = 2Ir^{5+} + 10CaO =$$

$$= ([Ca_{10}Ir^{5+}{}_2O_{10}]^{10+} = T3K_{n(\text{bas})+1=2} = T.22)$$
(8)

$$\left( \left[ \text{Ca}_{10} \text{Ir}^{5+}_{2} \text{O}_{10} \right]^{10+} = \text{T3K}_{\text{n(bas)}+1=2} = \text{T. } 22 \right) + 5\text{O}^{2-} = 10\text{CaO} + \text{Ir}_{2}\text{O}_{5} = 
= \left( \text{Ca}_{10} \text{Ir}^{5+}_{2} \text{O}_{15} = \text{TXC}_{\text{n(bas)}+1=2} = \text{T. } 23 \right)$$
(9)

Гомологическая разница  $\Delta$  для  $\alpha$ р- $\Gamma$ С-2 определится так:

$$\Delta = \left( \text{Ca}_{10} \text{Ir}^{4+} {}_{2} \text{O}_{15} = \text{TXC}_{\text{n(bas)} + 1 = 2} = \text{T. } 23 \right) - \left( \text{Ca}_{5} \text{Ir}^{5+} {}_{2} \text{O}_{10} = \text{TXC}_{\text{n(bas)} - 1} = \text{T. } 5 \right) = \mathbf{Ca}_{5} \mathbf{O}_{5}$$
(10)

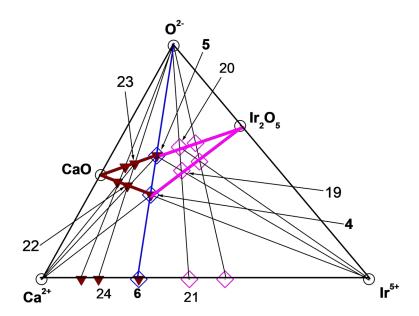


Рисунок 2 - Подсистема ( $Ca^{2+}$  –  $Ir^{5+}$  –  $O^{2-}$ ) DOI: https://doi.org/10.60797/CHEM.2025.7.3.2

На рис. 2:

$$\begin{array}{l} \textbf{T. 4} = \textbf{T3K}_{n(bas)=1} = \textbf{Ca}_{5}\textbf{Ir}^{5+}{}_{2}\textbf{O}_{5}]^{10+}, \ \textbf{T. 5} = \textbf{YXC}_{n(bas)=1} = \textbf{Ca}_{5}\textbf{Ir}^{5+}{}_{2}\textbf{O}_{10}, \ \textbf{T. 6} = [\textbf{Ca}_{5}\textbf{Ir}^{5+}{}_{2}]^{20+}, \\ \textbf{T. 19} = [\textbf{Ca}_{5}\textbf{Ir}^{5+}{}_{4}\textbf{O}_{10}]^{10+}, \ \textbf{T. 20} = \textbf{Ca}_{5}\textbf{Ir}^{5+}{}_{4}\textbf{O}_{15}, \ \textbf{T. 21} = [\textbf{Ca}_{5}\textbf{Ir}^{5+}{}_{4}]^{30+}, \ \textbf{T. 22} = [\textbf{Ca}_{10}\textbf{Ir}^{5+}{}_{2}\textbf{O}_{10}]^{10+}, \\ \textbf{T. 23} = \textbf{Ca}_{10}\textbf{Ir}^{5+}{}_{2}\textbf{O}_{15}, \ \textbf{T. 24} = [\textbf{Ca}_{10}\textbf{Ir}^{5+}{}_{2}]^{30}. \end{array}$$

Так как (ТХС<sub>n</sub> = ТХС<sub>n = 1</sub> + k· $\Delta$ ), (ТХС<sub>n = 1</sub> = ТХС<sub>n(bas)</sub> – k<sub>bas</sub>· $\Delta$ ) и (n<sub>(bas)</sub> = k<sub>bas</sub> + 1), то выясняется, что при определении ТХС<sub>n = 1</sub>, вычитать формулу ( $\Delta$  = Ca<sub>5</sub>O<sub>5</sub>) из формулы (Ca<sub>5</sub>Ir<sup>5+</sup><sub>2</sub>O<sub>10</sub> = ТХС<sub>n(bas) = 1</sub> = т. 5) нельзя. Следовательно, k<sub>bas</sub> = 0 и n<sub>(bas)</sub> = 1. Тогда получим формулу  $\alpha$ р-ГС-2:

ветвь XC 
$$\alpha$$
р-ГС-2 –  $\left(Ca_5Ir_2^{5+}O_{10} = TXC_{n(\text{bas})=1} = т. 5 + (n-1)Ca_5O_5 = Ca_{5n}Ir_2^{5+}O_{5n+5}\right)$  (11)

# 2.1.2. Подсистема ( $Ca^{2+} - Ir^{4+} - O^{2-}$ )

В подсистеме ( $Ca^{2^+} - Ir^{4^+} - O^{2^-}$ ) кластер CaO реагируя с  $Ir^{4^+}$ , а кластер  $IrO_2$  взаимодействуя с  $Ca^{2^+}$  образуют **один и тот же кластер** ( $[Ca_2Ir^{4^+}O_2]^{4^+} = T3K_{n(bas)=1} = \tau$ . 7). В свою очередь, кластеры ( $[Ca_2Ir^{4^+}O_2]^{4^+} = T3K_{n(bas)=1} = \tau$ . 7) и ( $[Ca_2Ir^{4^+}]^{8^+} = J3K_{n(bas)=1} = \tau$ . 9) окисляясь образуют кластер ( $Ca_2Ir^{4^+}O_4 = TXC_{n(bas)=1} = \tau$ . 8) на рис. 1, 3:

$$2Ca^{2+} + IrO_2 = Ir^{4+} + 2CaO = \left( \left[ \mathbf{Ca}_2 \mathbf{Ir}^{4+} \mathbf{O}_2 \right]^{4+} = T3K_{\mathbf{n}(\text{bas})=1} = T.7 \right)$$
(12)

$$\left( \left[ \text{Ca}_2 \text{Ir}^{4+} \text{O}_2 \right]^{4+} = \text{T3K}_{\text{n(bas)}=1} = \text{T. 7} \right) + 2\text{O}^{2-} =$$

$$= 2\text{CaO} + \text{IrO}_2 = \left( \mathbf{Ca}_2 \mathbf{Ir}^{4+} \mathbf{O}_4 = \text{TXC}_{\mathbf{n(bas)}=1} = \text{T. 8} \right)$$
(13)

$$\left\{ 2Ca^{2+} + Ir^{4+} = \left( \left[ Ca_2Ir^{4+} \right]^{8+} = ДЗK_{\mathbf{n}(\text{bas })=1} = т. 9 \right) \right\} + 8O^{2-} = 
= \left( Ca_2Ir^{4+}O_4 = TXC_{\mathbf{n}(\text{bas })=1} = т. 8 \right)$$
(14)

В подсистеме ( $Ca^{2^+}$  -  $Ir^{4^+}$  -  $O^{2^-}$ ) кластер ( $Ca_2Ir^{4^+}O_4 = TXC_{n(bas)} = 1 = \tau$ . 8) взаимодействуя с  $Ir^{4^+}$  начинает формировать  $\alpha p$ - $\Gamma C$ -3, а реагируя с  $Ca^{2^+}$  начинает формировать  $\alpha p$ - $\Gamma C$ -4 на рис. 1, 3:

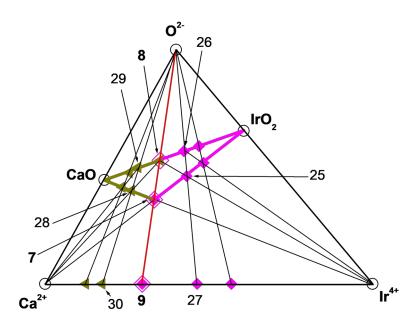


Рисунок 3 - Подсистема ( $Ca^{2+}$  –  $Ir^{4+}$  –  $O^{2-}$ ) DOI: https://doi.org/10.60797/CHEM.2025.7.3.3

На рис. 3:

$$\begin{array}{l} \textbf{T. 7} = \textbf{T3K}_{n(bas) = 1} = [\textbf{Ca}_2 \textbf{Ir}^{4+} \textbf{O}_2]^{4+}, \, \textbf{T. 8} = \textbf{TXC}_{n(bas) = 1} = \textbf{Ca}_2 \textbf{Ir}^{4+} \textbf{O}_4, \, \textbf{T. 9} = [\textbf{Ca}_2 \textbf{Ir}^{4+}]^{8+}, \\ \textbf{T. 25} = [\textbf{Ca}_2 \textbf{Ir}^{4+}_2 \textbf{O}_4]^{4+}, \, \textbf{T. 26} = \textbf{Ca}_2 \textbf{Ir}^{4+}_2 \textbf{O}_6, \, \textbf{T. 27} = [\textbf{Ca}_2 \textbf{Ir}^{4+}_2]^{12+}, \, \textbf{T. 28} = [\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+} \textbf{O}_4]^{4+}, \\ \textbf{T. 26} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_2 \textbf{O}_4)^{4+}, \, \textbf{T. 27} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_2 \textbf{O}_4)^{4+}, \, \textbf{T. 28} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \\ \textbf{T. 27} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \, \textbf{T. 28} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \\ \textbf{T. 28} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \, \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \\ \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \, \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \\ \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \, \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \\ \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \, \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \\ \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \, \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \\ \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \, \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \\ \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \, \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \\ \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \, \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \\ \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \, \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \\ \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \, \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \\ \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \, \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \\ \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \, \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \\ \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \, \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \\ \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \, \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \\ \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{Ir}^{4+}_4 \textbf{O}_4)^{4+}, \, \textbf{T. 29} = (\textbf{Ca}_4 \textbf{I$$

**T. 29** =  $Ca_4Ir^{4+}O_6$ , **T. 30** =  $[Ca_4Ir^{4+}]^{12+}$ .

#### 2.1.2.1. Направление IrO<sub>2</sub>

Взаимодействие базового кластера ( $Ca_2Ir^{4+}O_4=TXC_{n(bas)=1}=\tau$ . 8) с  $Ir^{4+}$  и взаимодействие  $Ca^{2+}$  с  $Ir_2O_5$  производят второй гомолог  $\alpha$ m- $\Gamma$ C-3 ( $[Ca_2Ir^{4+}{}_2O_4]^{4+}=T3K_{n(bas)+1=2}=\tau$ . 25), который окисляясь образует второй гомолог той же  $\Gamma$ C-3 ( $Ca_2Ir^{4+}O_6=TXC_{n(bas)+1=2}=\tau$ . 26) на рис. 3:

$$([Ca_2Ir^{4+}_2O_4]^{4+} = T3K_{(bas)+1=2} = T. 25) + 2O^{2-} = 2CaO + 2IrO_2 =$$

$$= (Ca_2Ir^{4+}_2O_6 = TXC_{\mathbf{n}(bas)+1=2} = T. 26)$$
(16)

Гомологическая разница  $\Delta$  для  $\alpha$ m- $\Gamma$ C-3 определится так:

$$\Delta = (Ca_2 Ir^{4+}{}_2O_6 = TXC_{n(bas)+1=2} = T. 26) - (Ca_2 Ir^{4+}O_4 = TXC_{n(bas)=1} = T. 8) = IrO_2$$
(17)

ветвь XC am-
$$\Gamma$$
C-3 –  $\left(Ca_2Ir^{4+}O_4 = TXC_{n(bas)=1} = \tau. 8\right)$ +   
+ $(n-1)Ir^{4+}O_2 = Ca_2Ir^{4+}{}_nO_{2n+2}$  (18)

# 2.1.2.2. Направление СаО

Взаимодействие базового кластера (Ca<sub>2</sub>Ir<sup>4+</sup>O<sub>4</sub>=  $TXC_{n(bas)} = 1 = T$ . 8) с Ca<sup>2+</sup> и взаимодействие CaO с Ir<sup>4+</sup> производят второй гомолог  $\alpha$ p- $\Gamma$ C-4 ([Ca<sub>4</sub>Ir<sup>4+</sup>O<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> =  $T3K_{n(bas)} + 1 = 2 = T$ . 28), который окисляясь образует второй гомолог той же  $\Gamma$ C-4 (Ca<sub>4</sub>Ir<sup>4+</sup>O<sub>6</sub> =  $TXC_{n(bas)} + 1 = 2 = T$ .29) на рис. 3:

$$(Ca_{2}Ir^{5+}O_{4} = TXC_{n(bas)=1} = T.8) + 2Ca^{2+} = Ir^{4+} + 4CaO =$$

$$= ([Ca_{4}Ir^{4+}O_{4}]^{4+} = T3K_{n(bas)+1=2} = T.28)$$
(19)

$$([Ca_4Ir^{4+}O_4]^{4+} = T3K_{n(bas)+1=2} = T. 28) + 2O^{2-} = IrO_2 + 4CaO =$$

$$= (Ca_4Ir^{4+}O_6 = TXC_{n(bas)+1=2} = T. 29)$$
(20)

Гомологическая разница  $\Delta$  для  $\alpha$ р- $\Gamma$ С-4 определится так:

$$\Delta = \left( \text{Ca}_{4} \text{Ir}^{4+} \text{O}_{6} = \text{TXC}_{\text{n(bas)}+1=2} = \text{T. } 29 \right) -$$

$$- \left( \text{Ca}_{2} \text{Ir}^{5+} \text{O}_{4} = \text{TXC}_{\text{n(bas)}=1} = \text{T. } 8 \right) = \mathbf{Ca}_{2} \mathbf{O}_{2}$$
(21)

Так как (ТХС<sub>n</sub> = ТХС<sub>n = 1</sub> + k· $\Delta$ ), (ТХС<sub>n = 1</sub> = ТХС<sub>n(bas)</sub> –  $k_{bas}$ · $\Delta$ ) и ( $n_{(bas)}$  =  $k_{bas}$  + 1), то выясняется, что при определении ТХС<sub>n = 1</sub>, вычитать формулу ( $\Delta$  = Ca<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) из формулы (Ca<sub>2</sub>Ir<sup>4+</sup>O<sub>4</sub> = TXC<sub>n(bas) = 1</sub> =  $\tau$ . 8) нельзя. Следовательно,  $k_{basw}$  = 0 и  $n_{(bas)}$  = 1. Тогда получим формулу  $\alpha$ p-ГС-4:

ветвь XC ар-
$$\Gamma$$
C-4 –  $\left(Ca_2Ir^{4+}O_4 = TXC_{n(bas)=1} = T. 8\right) + +(n-1)Ca_2O_2 = Ca_{2n}Ir^{4+}O_{2n+2}$  (22)

# 2.1.3. Подсистема ( $Ir^{4+} - Ir^{5+} - O^{2-}$ )

В подсистеме ( $Ir^{4+} - Ir^{5+} - O^2$ ) кластер  $IrO_2$  взаимодействуя с  $Ir^{5+}$ , а кластер  $Ir_2O_5$  взаимодействуя с  $Ir^{4+}$  образуют **один и тот же кластер** ( $[Ir^{4+}_5Ir^{5+}_4O_{10}]^{20+} = T3K_{n(bas)=1} = \tau$ . 1). В свою очередь, кластеры ( $[Ir^{4+}_5Ir^{5+}_4O_{10}]^{20+} = T3K_{n(bas)=1} = \tau$ . 1) и ( $[Ir^{4+}_5Ir^{5+}_4]^{40+} = \mathcal{I}_3K_{n(bas)=1} = \tau$ . 3) окисляясь образуют кластер ( $Ir^{4+}_5Ir^{5+}_4O_{20} = TXC_{n(bas)=1} = \tau$ . 2) на рис. 1, 4:

$$4Ir^{5+} + 5IrO_2 = 2Ir_2O_5 + 5Ir^{4+} = \left( \left[ \mathbf{Ir}^{4+} {}_5\mathbf{Ir}^{5+} {}_4\mathbf{O}_{10} \right]^{20+} = T3K_{\mathbf{n}(\text{ bas })=1} = T. 1 \right)$$
 (23)

$$\left( \left[ Ir^{4+}{}_{5}Ir^{5+}{}_{4}O_{10} \right]^{20+} = T3K_{n(bas)=1} = T. \ 1 \right) + 10O^{2-} =$$

$$= 5IrO_{2} + 2Ir_{2}O_{5} = \left( Ir^{4+}{}_{5}Ir^{5+}{}_{4}O_{20} = TXC_{n(bas)=1} = T. \ 2 \right)$$
(24)

$$\left\{ 5\operatorname{Ir}^{4+} + 4\operatorname{Ir}^{5+} = \left( \left[ \mathbf{Ir}^{4+} {}_{5}\mathbf{Ir}^{5+} {}_{4} \right]^{40+} = \operatorname{\mathcal{I}} 3\operatorname{K}_{\mathbf{n}(\operatorname{bas})=1} = \operatorname{T.} 3 \right) \right\} + 20O^{2-} = 
= \left( \mathbf{Ir}^{4+} {}_{5}\mathbf{Ir}^{5+} {}_{4}\mathbf{O}_{20} = \operatorname{TXC}_{\mathbf{n}(\operatorname{bas})=1} = \operatorname{T.} 2 \right)$$
(25)

В подсистеме ( $Ir^{4+} - Ir^{5+} - O^{2-}$ ) кластер ( $Ir^{4+}{}_5Ir^{5+}{}_4O_{20} = TXC_{n(bas)}{}_{=1} = \tau$ . 2) взаимодействуя с  $Ir^{5+}$  начинает формировать  $\alpha p$ - $\Gamma C$ -F0, а реагируя с  $Ir^{5+}$  начинает формировать F0.

### 2.1.3.1. Направление Ir<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Взаимодействие базового кластера ( $Ir^{4+}_5Ir^{5+}_4O_{20} = 4XC_{n(bas)} = 1 = \tau$ . 2) с  $Ir^{5+}$  и взаимодействие  $IrO_2$  с  $Ir^{5+}$  производят второй гомолог  $\alpha m$ - $\Gamma C$ -5 ( $[Ir^{4+}_5Ir^{5+}_8O_{20}]^{20+} = T3K_{n(bas)+1=2} = \tau$ . 31), который окисляясь образует второй гомолог той же  $\Gamma C$ -5 ( $Ir^{4+}_5Ir^{5+}_8O_{30} = 4XC_{n(bas)+1=2} = \tau$ .32) на рис. 4:

$$\left( \left[ \operatorname{Ir}_{5}^{4+} \operatorname{Ir}_{8}^{5+} \operatorname{O}_{20} \right]^{20+} = \operatorname{T3K}_{\text{n(bas)}+1=2} = \operatorname{T.} 31 \right) + 10 \operatorname{O}^{2-} = 5 \operatorname{Ir} \operatorname{O}_{2} + 4 \operatorname{Ir}_{2} \operatorname{O}_{5} = 
= \left( \operatorname{Ir}_{5}^{4+} \operatorname{Ir}^{5+}_{8} \operatorname{O}_{30} = \operatorname{YXC}_{\mathbf{n}(\text{bas})+1=2} = \operatorname{T.} 32 \right)$$
(27)

Гомологическая разница  $\Delta$  для  $\alpha$ m- $\Gamma$ C-5 определится так:

$$\Delta = \left( \text{Ir}^{4+} {}_{5} \text{Ir}^{5+} {}_{8} \text{O}_{30} = \text{YXC}_{\text{n(bas)}+1=2} = \text{T. } 32 \right) - \\
- \left( \text{Ir}^{4+} {}_{5} \text{Ir}^{5+} {}_{4} \text{O}_{20} = \text{YXC}_{\text{n(bas)}=1} = \text{T. } 2 \right) = \text{Ir}^{5+} {}_{4} \text{O}_{10}$$
(28)

Так как ( $TXC_n = TXC_{n=1} + k \cdot \Delta$ ), ( $TXC_{n=1} = TXC_{n(bas)} - k_{bas} \cdot \Delta$ ) и ( $n_{(bas)} = k_{bas} + 1$ ), то выясняется, что при определении  $TXC_{n=1}$ , вычитать формулу ( $\Delta = Ir^{5+}_4O_{10}$ ) из формулы ( $Ir^{4+}_5Ir^{5+}_4O_{20} = TXC_{n(bas)=1} = \tau$ . 2 ) нельзя. Следовательно,  $k_{bas} = 0$  и  $n_{(bas)} = 1$ . Тогда получим формулу  $\alpha$ m- $\Gamma$ C-5:

ветвь XC аm-
$$\Gamma$$
C-5 –  $\left( Ir^{4+}{}_{5}Ir^{5+}{}_{4}O_{20} = TXC_{n(bas)=1} = \text{ т. 2} \right) +$   
+ $(n-1)Ir^{5+}{}_{4}O_{10} = Ir^{4+}{}_{5}Ir^{5+}{}_{4n}O_{10n+10}$  (29)

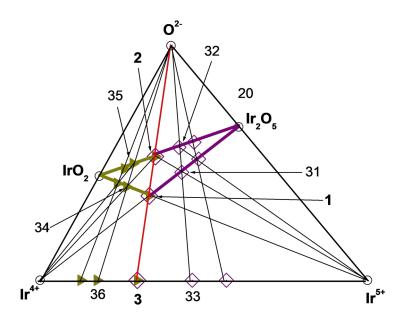


Рисунок 4 - Подсистема ( $Ir^{4+}$  –  $Ir^{5+}$  –  $O^{2-}$ ) DOI: https://doi.org/10.60797/CHEM.2025.7.3.4

На рис. 4:

$$\begin{split} \textbf{T. } & 1 = \textbf{Y3K}_{n(bas) = 1} = [\textbf{Ir}^{4+}{}_{5}\textbf{Ir}^{5+}{}_{4}\textbf{O}_{10}]^{20+}, \textbf{T. } 2 = \textbf{YXC}_{n(bas) = 1} = \textbf{Ir}^{4+}{}_{5}\textbf{Ir}^{5+}{}_{4}\textbf{O}_{20}, \textbf{T. } 3 \ [\textbf{Ir}^{4+}{}_{5}\textbf{Ir}^{5+}{}_{4}]^{40+}, \\ \textbf{T. } & 31 = [\textbf{Ir}^{4+}{}_{5}\textbf{Ir}^{5+}{}_{8}\textbf{O}_{20}]^{20+}, \textbf{T. } 32 = \textbf{Ir}^{4+}{}_{5}\textbf{Ir}^{5+}{}_{8}\textbf{O}_{30}, \textbf{T. } 33 = [\textbf{Ir}^{4+}{}_{5}\textbf{Ir}^{5+}{}_{8}]^{60+}, \\ \textbf{T. } & 34 = ([\textbf{Ir}^{4+}{}_{10}\textbf{Ir}^{5+}{}_{4}\textbf{O}_{20}]^{20+}, \textbf{T. } 35 = \textbf{Ir}^{4+}{}_{10}\textbf{Ir}^{5+}{}_{4}\textbf{O}_{30}, \textbf{T. } 36 = [\textbf{Ir}^{4+}{}_{10}\textbf{Ir}^{5+}{}_{4}]^{60+}. \end{split}$$

## 2.1.3.2. Направление IrO<sub>2</sub>

Взаимодействие базового кластера ( $Ca_2Ir^{4+}O_4 = TXC_{n(bas)} = 1 = \tau$ . 8) с  $Ir^{4+}$  и взаимодействие  $IrO_2$  с  $Ir^{5+}$  производят второй гомолог  $\alpha$ р- $\Gamma$ С-6 (([ $Ir^{4+}_{10}Ir^{5+}_{4}O_{20}$ ] $^{20+}$  =  $T3K_{n(bas)+1=2}$  =  $\tau$ . 34), который окисляясь образует второй гомолог той же  $\Gamma$ С-6 ( $Ir^{4+}_{10}Ir^{5+}_{4}O_{30} = ЧXC_{n(bas)+1=2} = т. 35$ ) на рис. 4:

$$\left(\operatorname{Ir}^{4+}{}_{5}\operatorname{Ir}^{5+}{}_{4}\operatorname{O}_{20} = \operatorname{YXC}_{\operatorname{n}(\operatorname{bas})=1} = \operatorname{r.} 2\right) + 5\operatorname{Ir}^{4+} = 4\operatorname{Ir}^{5+} + 10\operatorname{Ir}\operatorname{O}_{2} = \\
= \left(\left[\operatorname{Ir}^{4+}{}_{10}\operatorname{Ir}^{5+}\mathbf{4}_{20}\right]^{20^{+}} = \operatorname{T3K}_{\operatorname{n}(\operatorname{bas})+1=2} = \operatorname{r.} 34\right)$$
(30)

$$\left( \left[ \operatorname{Ir}^{4+}_{10} \operatorname{Ir}^{5+}_{4} \operatorname{O}_{20} \right]^{20+} = \operatorname{T3K}_{\mathrm{n(bas)}+1=2} = \operatorname{T.} 34 \right) + 10 \operatorname{O}^{2-} = 10 \operatorname{IrO}_{2} + 2 \operatorname{Ir}_{2} \operatorname{O}_{5} =$$

$$\left( \operatorname{Ir}^{4+}_{10} \operatorname{Ir}^{5+}_{4} \operatorname{O}_{30} = \operatorname{HXC}_{\mathrm{n(bas)}+1=2} = \operatorname{T.} 35 \right)$$
(31)

Гомологическая разница  $\Delta$  для  $\alpha$ р- $\Gamma$ С-6 определится так:

$$\Delta = \left( \operatorname{Ir}^{4+}{}_{10} \operatorname{Ir}^{5+}{}_{4} O_{30} = \operatorname{YXC}_{\operatorname{n(bas)}+1=2} = \operatorname{T.} 35 \right) - \\
- \left( \operatorname{Ir}^{4+}{}_{5} \operatorname{Ir}^{5+}{}_{4} O_{20} = \operatorname{YXC}_{\operatorname{n(bas)}=1} = \operatorname{T.} 2 \right) = \operatorname{Ir}^{4+}{}_{5} \mathbf{O}_{10} \tag{32}$$

Так как ( $TXC_n = TXC_{n=1} + k\cdot\Delta$ ), ( $TXC_{n=1} = TXC_{n(bas)} - k_{bas}\cdot\Delta$ ) и ( $n_{(bas)} = k_{bas} + 1$ ), то выясняется, что при определении  $TXC_{n=1}$ , вычитать формулу ( $\Delta = Ir^{4+} {}_5O_{10}$ ) из формулы ( $Ir^{4+} {}_5Ir^{5+} {}_4O_{20} = TXC_{n(bas)} = 1 = \tau$ . 2 ) нельзя. Следовательно,  $k_{bas} = 0$  и  $n_{(bas)} = 1$ . Тогда получим формулу  $\alpha p$ - $\Gamma C$ -6:

ветвь XC ар-
$$\Gamma$$
C-6 -  $\left( Ir_5^{4+} Ir_4^{5+} O_{20} = TXC_{n(bas)=1} = т. 2 \right) +$   
+ $(n-1)Ir_5^{4+} O_{10} = Ir_{5n}^{4+} Ir_4^{5+} O_{10n+10}$  (33)

Немного о связи ТХС-гомологов с формированием ЧГС: полученные выше кластеры в виде (Д $3K_{n(bas)=1} = \tau$ . 3,  $\tau$ . 6 и т. 9) взаимодействуя с недостающим в их составе ионом ХЭ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ir^{4+}$  и  $Ir^{5+}$ , соответственно, образуют в подсистеме ( $Ca^{2+}$ - $Ir^{4+}$ - $Ir^{5+}$ ) кластер ( $T3K_{n(bas)=1} = \tau$ . 11), который состоит только из положительно заряженных ионов ХЭ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ir^{4+}$  и  $Ir^{5+}$  на рис. 1. Кластер ( $T3K_{n(bas)=1} = \tau$ . 11) окисляясь образует четырех компонентный кластер ( $Ca_{20}Ir^{4+}{}_{10}Ir^{5+}{}_{8}O_{60} = VXC_{n(bas)=1} = \tau$ . 10), который является базовым при формировании трех  $\Gamma$ С, развивающихся в сторону CaO,  $IrO_2$  и  $Ir_2O_5$  на рис. 1:

$$\begin{split} \left( \left[ Ir^{4+}5Ir^{5+}4 \right]^{40+} &= \text{Д}3K_{n(\mathrm{bas})=1} = \text{т. 3} \right) \right\} + 10\text{Ca}^{2+} = 2 \left( \left[ \text{Ca}_{5}Ir^{5+}2 \right]^{20+} = \text{Д}3K_{n(\mathrm{bas})=1} = \text{т. 6} \right) \right\} + 5Ir^{4+} = \\ &= 5 \left( \left[ \text{Ca}_{2}Ir^{4+} \right]^{8+} = \text{Д}3K_{n(\mathrm{bas})=1} = \text{т. 9} \right) \right\} + 4Ir^{5+} = \left( \left[ \text{Ca}_{10}Ir^{4+}5Ir^{5+} \right]^{60+} = \text{T}3K_{n(bas)=1} = \text{т. 11} \right) \end{split} \tag{34}$$

$$2\left(\left[\text{Ca}_{10}\text{Ir}^{4+}{}_{5}\text{Ir}^{5+}{}_{4}\right]^{60+} = \text{T3K}_{\text{n(bas)}=1} = \text{T. } 11\right) + 60\text{O}^{2-} =$$

$$= \left(\text{Ca}_{20}\text{Ir}^{4}{}_{10}\text{Ir}^{5+}{}_{8}\text{O}_{60} = \text{HXC}_{\text{n(bas)}=} = \text{T. } 10\right)$$
(35)

Уравнения реакций (34) и (35) говорит об участии двух компонентных кластеров в виде (Д $3K_{n(bas)=1}$  = т. 3, т. 6 и т. 9) в формировании первых четырех компонентных ГС начиная с образования первого гомолога ( $Ca_{20}Ir^{4+}{}_{10}Ir^{5+}{}_{8}O_{60}$  =  $4XC_{n(bas)=1}$  = т. 10).

Кроме этого, кластеры в виде (Д $3K_{n(bas)} = 1 = \tau$ . 3, т. 6 и т. 9) взаимодействуя с активированными CaO, IrO $_2$  и Ir $_2O_5$ , соответственно, образуют в системе (С $_3^{2+}$  – Ir $_3^{4+}$  – Ir $_3^{5+}$  –  $_3^{5+}$  общий для них активированный кластер ([С $_3O_1^{4+}$  – Ir $_3^{5+}$  –  $_3O_2^{60+}$ ] =  $_3O_3$  –  $_$ 

$$2\left(\left[\mathrm{Ir^{4+}}_{5}\mathrm{Ir^{5+}}_{4}\right]^{40+} = \mathcal{I}3\mathrm{K}_{\mathrm{n(bas)}=1} = \mathrm{T.}\ 3\right)\right\} + 20\mathrm{CaO} = 4\left(\left[\mathrm{Ca_{5}}\mathrm{Ir^{5+}}_{2}\right]^{20+} = \mathcal{I}3\mathrm{K}_{\mathrm{n(bas)}=1} = \mathrm{T.}\ 6\right)\right\} + 10\mathrm{IrO_{2}} = \\ = 10\left(\left[\mathrm{Ca_{2}}\mathrm{Ir^{4+}}\right]^{8+} = \mathcal{I}3\mathrm{K}_{\mathrm{n(bas)}=1} = \mathrm{T.}\ 9\right)\right\} + 4\mathrm{Ir_{2}O_{5}} = \left(\left[\mathrm{C_{20}}\mathrm{Ir^{4+}}_{10}\mathrm{Ir^{5+}}_{g}\mathrm{O_{20}}\right]^{60+} = \mathrm{H}3\mathrm{K}_{\mathrm{n(bas)}=1} = \mathrm{T.}\ 12\right)$$

Рассматривая формирование ЧГС из рис. 1 можно увидеть, что полученные в уравнениях реакций (23), (1) и (12) кластеры Т $3K_{n(bas)=1}$  = т. 1, т. 4 и т. 7, соответственно, могут взаимодействовать с недостающим в их составе ионом Х3, С $a^{2+}$ , Іг $^{4+}$  или Іг $^{5+}$ , соответственно, с образованием **одного общего для них кластера (Ч3K\_{n(bas)=1} = т. 12), что говорит об участии Т3K\_{n(bas)=1} = т. 1, т. 4 и т. 7 в формировании ЧГС на рис. 1:** 

$$2\left(\left[\mathrm{Ir^{4+}}_{5}\mathrm{Ir^{5+}}_{4}\mathrm{O_{10}}\right]^{20+} = \mathrm{T3K_{n(bas)=1}} = \mathrm{T.}\ 1\right) + 20\mathrm{Ca^{2+}} = 4\left(\left[\mathrm{Ca_{5}\mathrm{Ir^{5+}}_{2}\mathrm{O_{5}}}\right]^{10+} = \mathrm{T3K_{n(bas)=1}} = \mathrm{T.}\ 4\right) + 10\mathrm{Ir^{4+}} = \\ = 10\left(\left[\mathrm{Ca_{2}\mathrm{Ir^{4+}}\mathrm{O_{2}}}\right]^{4+} = \mathrm{T3K_{n(bas)=1}} = \mathrm{T.}\ 7\right) + 8\mathrm{Ir^{5+}} = \left(\left[\mathrm{Ca_{20}\mathrm{Ir^{4+}}_{10}\mathrm{Ir^{5+}}_{8}\mathrm{O_{20}}}\right]^{60+} = \mathrm{Y3K_{n(bas)=1}} = \mathrm{T.}\ 12\right)$$

**Геометрические особенности треугольника и треугольной пирамиды** заключаются, в частности, в том, что **только в одном случае** для рассматриваемых выше реакций (1)-(12) все отрезки  $\{(\mathbf{r}.\ 1=\mathrm{T3K}_{n(bas)=1})-\mathrm{Ca}^{2+}\}$ ,  $\{(\mathbf{r}.\ 4=\mathrm{T3K}_{n(bas)=1})-\mathrm{Ir}^{4+}\}$ ,  $\{(\mathbf{r}.\ 7=\mathrm{T3K}_{n(bas)=1})-\mathrm{Ir}^{5+}\}$ ,  $\{(\mathbf{r}.\ 3=\mathrm{T3K}_{n(bas)=1})-\mathrm{CaO}\}$ ,  $\{(\mathbf{r}.\ 6=\mathrm{T3K}_{n(bas)=1})-\mathrm{Ir}\mathrm{O}_2\}$  и  $\{(\mathbf{r}.\ 9=\mathrm{T3K}_{n(bas)=1})-\mathrm{Ir}\mathrm{O}_2\}$  и  $\{(\mathbf{r}.\ 9=\mathrm{T3K}_{n(bas)=1})-\mathrm{Ir}\mathrm{O}_2\}$  пересекаются только в одной точке,  $(\mathbf{r}.\ 12=\mathrm{Y3K}_{n(bas)=1})$  на рис. 1. Это соответствует случаю, когда все три ЧГС основаны базовым кластером ( $(\mathrm{Ca}_2\mathrm{Ir}^{4+}_{10}\mathrm{Ir}^{5+}_{8}\mathrm{O}_{60}=\mathrm{YXC}_{n(bas)=1}=\mathrm{r}.\ 10)$ , который, в свою очередь, образован взаимодействием трех компонентных базовых кластеров ( $(\mathrm{Ca}_5\mathrm{Ir}^{5+}_2\mathrm{O}_{10}=\mathrm{TXC}_{n(bas)=1}=\mathrm{r}.\ 5)$  с  $\mathrm{Ir}\mathrm{O}_2$ , ( $(\mathrm{Ca}_2\mathrm{Ir}^{4+}\mathrm{O}_4=\mathrm{TXC}_{n(bas)=1}=\mathrm{r}.\ 2)$  с  $\mathrm{CaO}$ . В тоже время,  $\mathrm{TXC}_{n(bas)=1}=\mathrm{r}.\ 5$ ,  $\mathrm{T}.\ 8$  и  $\mathrm{T}.\ 2$ , полученные согласно уравнениям реакций (2) и (13) и (24) также могут взаимодействовать с недостающим в их составе ДХС-окислом,  $\mathrm{Ir}\mathrm{O}_2$  и  $\mathrm{Ir}_2\mathrm{O}_5$  и  $\mathrm{CaO}$ , соответственно, с образованием одного общего для них базового кластера ( $\mathrm{YXC}_{n(bas)=1}=\mathrm{r}.\ 10$ ) на рис. 1:

$$2\left(\operatorname{Ir^{4+}}_{5}\operatorname{Ir^{5+}}_{4}\operatorname{O}_{20} = \operatorname{TXC}_{\operatorname{n(bas)}=1} = \pi. \ 2\right) + 20\operatorname{CaO} = 4\left(\operatorname{Ca}_{5}\operatorname{Ir^{5+}}_{2}\operatorname{O}_{10} = \operatorname{TXC}_{\operatorname{n(bas)}=1} = \pi. \ 5\right) + 10\operatorname{IrO}_{2} = 10\left(\operatorname{Ca}_{2}\operatorname{Ir^{4+}}_{04} = \operatorname{TXC}_{\operatorname{n(bas)}=1} = \pi. \ 8\right) + 4\operatorname{Ir}_{2}\operatorname{O}_{5} = \left(\operatorname{Ca}_{20}\operatorname{Ir^{4+}}_{10}\operatorname{Ir^{5+}}_{8}\operatorname{O_{60}} = \operatorname{YXC}_{\operatorname{n(bas)}=1} = \pi. \ 10\right)$$

$$(38)$$

Причем, кластер ( $43K_{n(bas)=1}$  = т. 12) связан с кластером ( $4XC_{n(bas)=1}$  = т. 10) реакцией окисления на рис. 1:

$$\left( \left[ \text{Ca}_{20} \text{Ir}^{4+}_{10} \text{Ir}^{5+}_{8} \text{O}_{20} \right]^{60+} = \text{H3K}_{\text{n(bas)}=1} = \text{T. } 12 \right) + 40\text{O}^{2-} = 
= \left( \text{Ca}_{20} \text{Ir}^{4+}_{10} \text{Ir}^{5+}_{8} \text{O}_{60} = \text{HXC}_{\text{n(bas)}=1} = \text{T. } 10 \right)$$
(39)

#### Заключение

Трех компонентные подсистемы ( $Ir^{4+} - Ir^{5+} - O^{2-}$ ), ( $Ca^{2+} - Ir^{5+} - O^{2-}$ ) и ( $Ca^{2+} - Ir^{4+} - O^{2-}$ ) являются частью четырех компонентной системы ( $Ca^{2+} - Ir^{4+} - Ir^{5+} - O^{2-}$ ). Трех компонентные подсистемы представляются треугольником, в углы основания которого помещены положительно заряженные ионы XЭ, а в его вершину помещен анион. Геометрические особенности треугольника, представляющего трех компонентную подсистему, позволяют рассчитать химические взаимодействия членов подсистемы и выявить среди них те, которые участвуют в формировании ТГС. Это удается осуществить в результате рассмотрения цепи последовательно протекающих химических взаимодействий ионов XЭ и

более сложных по составу ТХС и ТЗК, начиная с образования двух компонентных ХС, СаО,  $IrO_2$  и  $Ir_2O_5$ . В результате, для трех компонентных подсистем расчетом определены формулы шести  $\Gamma$ C:  $Ca_5Ir^{5+}{}_{2n}O_{5n+5}$ ,  $Ca_5nIr^{5+}{}_{2}O_{5n+5}$ ,  $Ca_2Ir^{4+}{}_{n}O_{2n+2}$ ,  $Ca_{2n}Ir^{4+}O_{2n+2}$ ,  $Ir^{4+}{}_5Ir^{5+}{}_{4n}O_{10n+10}$  и  $Ir^{4+}{}_{5n}Ir^{5+}{}_{4}O_{10n+10}$ . Причем известные из экспериментальных работ [27], [28] и [32] соединения ( $Ca_2Ir^{4+}O_4 = TXC_{n+1} = T$ . 8) и ( $Ca_2Ir^{4+}O_6 = TXC_{n+2} = T$ . 26) принадлежат см- $\Gamma$ C-3  $Ca_2Ir^{4+}O_{2n+2}$ , а соединения ( $Ca_2Ir^{4+}O_4 = TXC_{n+1} = T$ . 8) и ( $Ca_4Ir^{4+}O_6 = TXC_{n+2} = T$ . 29), принадлежат сф- $\Gamma$ C-4,  $Ca_{2n}Ir^{4+}O_{2n+2}$  (рис. 3). Все они получены экспериментально и известны как термо- и кислотоустойчивые катализаторы для выделения кислорода в кислой среде [27], [28], [31]. Как выяснилось, члены трех компонентных подсистем принимают участие в формировании четырех компонентных  $\Gamma$ C системы ( $Ca^{2+} - Ir^{4+} - Ir^{5+} - O^{2-}$ ).

Сказанное выше в соответствии с последовательным чередованием реакций взаимодействия компонент системы XЭ, начиная с образования ДХС-окислов, CaO, IrO<sub>2</sub> и Ir<sub>2</sub>O, формируются **первые** три ЧГС, которые развиваются в направлении CaO, IrO<sub>2</sub> и Ir<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Первые ЧГС формируются в подсистемах (т.  $3 - Ca^{2+} - O^{2-}$ ) — направление CaO, (т.  $6 - Ir^{4+} - O^{2-}$ ) — направление IrO<sub>2</sub> и (т.  $9 - Ir^{5+} - O^{2-}$ ) — направление Ir<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (рис. 1). Эти первые ЧГС основаны базовыми кластерами (ЧХС<sub>п(bas)=1</sub> = т.  $10 = Ca_{20}Ir^{4+}_{10}Ir^{5+}_{8}O_{60}$ ) и (ЧЗК<sub>п(bas)=1</sub> = т.  $12 = [Ca_{20}Ir^{4+}_{10}Ir^{5+}_{8}O_{20}]^{60+}$ ).

# Конфликт интересов

Не указан.

# Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

## **Conflict of Interest**

None declared.

#### Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

# Список литературы / References

- 1. Magneli A. Studies on molybdenum and molybdenum wolfram oxides of the homologous series  $Me_nO_{3n-1}/A$ . Magneli, B. Blomberg, H.L. Kihlborg [et al.] // Acta chem. scand. 1955. Vol. 9. No. 8. P. 1382–1390. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.09-1382
- 2. Andersson S. Phase analysis studies on the titanium-oxygen system / S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna [et al.] // Acta chem. scand. 1957. Vol. 11. № 10. P. 1641–1652. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.11-1641
- 3. Andersson S. Studies on vanadium oxides / S. Andersson // Acta chem. scand. 1954. Vol. 8.  $\mathbb{N}_{2}$  9. P. 1599–1606. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.08-1599
- 4. Gado P. Wolfram tantalum and wolfram niobium oxides of the  $M_nO_{3n-2}$  (ReO<sub>3</sub>) series / P. Gado, B. Holmberg, A. Magneli // Acta chem. scand. 1965. Vol. 19. № 8. P. 2010–2011. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.19-2010
- 5. Gay P.L. Vacancy Ordering in Anion-deficient LaNiO $_3$  / P.L. Gay, C.N.R. Rao // Z. Naturforsch. 1975. Vol. 30a. N $_2$  8. P. 1092–1093. DOI: 10.1515/zna-1975-0831
- 6. Goodenough J.B. Further evidence for the coexistence of localized and itinerant 3d electrons in La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> / J.B. Goodenough, S. Ramasesha // Mater. Res. Bull. 1982. Vol. 17. № 3. P. 383–390. DOI: 10.1016/0025-5408(82)90089-7
- 7. Савченко В.Ф. Синтез и электрические свойства двойного оксида лантана и никеля / В.Ф. Савченко, И.Я. Любкина // Неорганические материалы. 1986. Т. 22. № 9. С. 1483–1486. DOI: 10.1002/chin.198813036
- 8. Drennan J. An electron microscope investigation of phases in the system  $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}/J$ . Drennan, C.P. Tavares, B.C.H. Steele // Mater. Res. Bull. 1982. Vol. 17. No 5. P. 621.
- 9. Ruddlesden S.N. The compound  $Sr_3Ti_3O_7$  and its structure / S.N. Ruddlesden, P. Popper // Acta Crystallographica. 1958. Vol. 11. P. 54–55. DOI: 10.1107/S0365110X58000128
- 10. Gutmann E. Oriented Growth of  $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$  Ruddlesden–Popper Phases in Chemical Solution Deposited Thin Films / E. Gutmann, A.A. Levin, M. Reibold // Journal of Solid State Chemistry. 2006. Vol. 179. № 6. P. 1864–1869. DOI: 10.1016/j.jssc.2006.02.021
- 11. Clearfield A. Preparation, structure, and ion-exchange properties of  $Na_4Ti_9O_{20} \cdot xH_2O$  / A. Clearfield, J. Lehto // Journal of Solid State Chemistry. 1988. Vol. 73. P. 98–106. DOI: 10.1016/0022-4596(88)90059-X
- 12. Bykova T. Structural complexity of simple  $Fe_2O_3$  at high pressures and temperatures / T. Bykova, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia [et al.] // Nature Communications. 2016. Vol. 7. P. 10661. DOI: 10.1038/ncomms10661
- 13. Ruddlesden S.N. The compound  $Sr_3Ti_2O_7$  and its structure / S.N. Ruddlesden, P. Popper // Acta Crystallographica. 1958. Vol. 11. P. 54–55. DOI: 10.1107/S0365110X58000128
- 14. Klinkova L.A. On the existence of a homologous series of  $Ba_mCu_{m+n}O_y$  oxides with the cubic structure of the  $BaCuO_2$  oxide / L.A. Klinkova, V.I. Nikolaichik, N.V. Barkovskii [et al.] // Physica C: Superconductivity. 2010. Vol. 470. No. 22. P. 2067–2071. DOI: 10.1016/j.physc.2010.09.013
- 15. Poulus E.F. The crystal structure of  $BaCuO_2$  / E.F. Poulus, G. Miehe, H. Fuess [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. 1991. Vol. 90.  $N_2$  1. P. 17–26. DOI: 10.1016/0022-4596(91)90166-F
- 16. Ундалов Ю.К. Прогнозирование формул многокомпонентных химических соединений: трехкомпонентные системы, формирование гомологических серий соединений / Ю.К. Ундалов // Журнал неорганической химии. 1998. Т. 43. № 9. С. 1561–1564.
- 17. Undalov Yu.K. Homologous series of chemical compounds:  $(Li^+ Ti^{4+} O^{2-})$ ,  $(Na^+ TI^{4+} O^{2-})$ ,  $(K^+ V^{5+} O^{2-})$ ,  $(Ba^{2+} Cu^{2+} O^{2-})$  and four-component systems  $\{Li^+ Fe^{2+} (PO_4)^{3-}\}$  / Yu.K. Undalov, E.I. Terukov, D.V. Agafonov [et al.] // Izvestia of St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University). 2021. Vol. 59. No. 85. P. 26–36. DOI: 10.36807/1998-9849-2021-59-85-26-36

- 18. Undalov Yu.K. Calculation of formulas of homologous series of chemical compounds (in generalized form): three-component systems ( $A^{a^+} B^{b^+} C^{c^-}$ ) and ( $Na^+ TI^{4^+} O^{2^-}$ ), ( $Li^+ Ti^{4^+} O^{2^-}$ ), ( $K^+ V^{5^+} O^{2^-}$ ), ( $Ba^{2^+} Cu^{2^+} O^{2^-}$ ) / Yu.K. Undalov // Practice Oriented Science: UAE RUSSIA INDIA: materials of International University Scientific Forum, September 19. 2023. P. 73–92. DOI: 10.34660/INF.2023.39.95.228
- 19. Ундалов Ю.К. Гомологические серии химических соединений в трехкомпонентных системах ( $A^{a^+} B^{b^+} C^{c^-}$ ) и ( $Zn^{2^+} Ge^{4^+} P^{3^-}$ ) в обобщенном виде / Ю.К. Ундалов // CIFRA. Химия. 2024. Т. 1. № 1. С. 1–14. DOI: 10.18454/CHEM.2024.1.1
- 20. Undalov Yu.K. Homologous series of chemical compounds of  $(Li^+ Ni^{3+} Mn^{3+} O^{2-})$  system / Yu.K. Undalov, E.I. Terukov, D.V. Agafonov [et al.] // Izvestia of St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University). 2022. Vol. 60.  $N_{2}$  86. P. 11.
- 21. Undalov Yu.K. Calculation of formulas of homologous series of chemical compounds (in generalized form): four-component systems ( $A^{a^+} B^{b^+} D^{d^+} C^{c^-}$ ) and ( $La^{3^+} Ni^{2^+} Ni^{3^+} O^{2^-}$ ) / Yu.K. Undalov // Practice Oriented Science: UAE RUSSIA INDIA: materials of International University Scientific Forum, September 19. 2023. P. 93–109. DOI: 10.34660/inf.2023.32.28.229
- 22. Undalov Yu.K. On the question of the direction of development of homologous series of chemical compounds / Yu.K. Undalov // Proceedings of the International Science Conference "SCIENCE. EDUCATION. PRACTICE", December 30. 2024. Pt. 1. P. 58–74.
- 23. Undalov Yu.K. Calculation of formulas of homologous series of chemical compounds (in generalized form): five-component systems ( $A^{a^+} F^{f^+} [B_{rd}D_{wb}]^{(r^+ w)bd^+} C^{c^-}$ ) and ( $Li^+ Fe^{4^+} [Sr_3La_2]^{12^+} O^{2^-}$ ) / Yu.K. Undalov // Practice Oriented Science: UAE RUSSIA INDIA: materials of International University Scientific Forum, September 19. 2023. P. 110–125. DOI: 10.34660/inf.2023.53.27.230
- 24. Undalov Yu.K. Homologous series of chemical compounds in the systems ( $A^{a^+}$   $F^{f^+}$   $[B_{rd}D_{wb}]^{(r+w)bd^+}$   $C^{c^-}$ ) and ( $Bi^{3^+}$   $Cu^{2^+}$   $[SrCa]^{4^+}$  - $O^{2^-}$ ) in generalized form / Yu.K. Undalov // CIFRA. Chemistry. 2024.  $N_2$  1(1). DOI: 10.18454/CHEM.2024.1.3
- 25. Undalov Yu.K. Calculation of homologous series of chemical compounds of system (La<sup>3+</sup> Sr<sup>2+</sup> Ti<sup>4+</sup> O<sup>2-</sup>), (Li<sup>+</sup> Sr<sup>2+</sup> La<sup>3+</sup> Fe<sup>4+</sup> O<sup>2-</sup>) / Yu.K. Undalov // Proceedings of the International Science Conference "SCIENCE. EDUCATION. PRACTICE", March 26. 2025. Pt. 2. Pt. 137–146. DOI: 10.34659/INF.2025.23.47.055
- 26. Ундалов Ю.К. Расчет гомологических серий химических соединений систем  $\{Li^+ Fe^{2+} (PO_4)^{3-}\}$ ,  $\{La^{3+} Sr^{2+} Ti^{4+} O^{2-}\}$ ,  $\{Bi^{3+} Sr^{2+} Ca^{2+} Cu^{2+} O^{2-}\}$  / Ю.К. Ундалов // CIFRA. Химия. 2025. № 2(5). DOI: 10.60797/CHEM.2025.5.2
- 27. Burnett D.L. Exploiting the flexibility of the pyrochlore composition for acid-resilient iridium oxide electrocatalysts in proton exchange membranes / D.L. Burnett, T. Petrucco, R.J. Kashtiban // Journal of Materials Chemistry A. 2021. Vol. 9.  $N_2$  44. P. 25114–25126. DOI: 10.1039/D1TA05457K
- 28. Sarkozy R.F. The characterization of calcium iridium oxides / R.F. Sarkozy, C.W. Moeller, B.L. Chamberland // Journal of Solid State Chemistry. 1974. Vol. 9. № 3. P. 242–246. DOI: 10.1016/0022-4596(74)90080-2
- 29. Wakeshima M. Electrical and magnetic properties of pseudo-one-dimension calcium iridium oxide Ca<sub>5</sub>Ir<sub>3</sub>O<sub>12</sub> / M. Wakeshima, N. Taira, Y. Hinatsu // Solid State Communications. 2003. Vol. 125. No 6. P. 311–315. DOI: 10.1016/S0038-1098(02)00823-2
- 30. Bozal-Ginesta C. Spectroelectrochemistry of water oxidation kinetics in molecular versus heterogeneous oxide iridium electrocatalysts / C. Bozal-Ginesta, R.R. Rao, C.A. Mesa [et al.] // Journal of the American Chemical Society. 2022. Vol. 144.  $N_{\text{0}}$  19. P. 8454–8459. DOI: 10.1021/jacs.2c02006
- 31. Ундалов Ю.К. Гомологические серии химических соединений системы ( $Ca^{2+} Ir^{4+} Ir^{5+} O^{2-}$ ) на базе соединения  $Ca_5Ir^{4+}Ir^{5+}_2O_{12}$  / Ю.К. Унадлов // CIFRA. Химия. 2025. № 3(6). DOI: 10.60797/CHEM.2025.6.2
- 32. Keawprak N. Thermoelectric properties of Ca-Ir-O compounds prepared by spark plasma sintering / N. Keawprak, R. Tu, T. Goto // Materials Transactions. 2009. Vol. 50. № 4. P. 853–858. DOI: 10.2320/matertrans.MRA2008377

# Список литературы на английском языке / References in English

- 1. Magneli A. Studies on molybdenum and molybdenum wolfram oxides of the homologous series  $Me_nO_{3n-1}/A$ . Magneli, B. Blomberg, H.L. Kihlborg [et al.] // Acta chem. scand. 1955. Vol. 9. № 8. P. 1382–1390. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.09-1382
- 2. Andersson S. Phase analysis studies on the titanium-oxygen system / S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna [et al.] // Acta chem. scand. 1957. Vol. 11. № 10. P. 1641–1652. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.11-1641
- 3. Andersson S. Studies on vanadium oxides / S. Andersson // Acta chem. scand. 1954. Vol. 8. № 9. P. 1599—1606. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.08-1599
- 4. Gado P. Wolfram tantalum and wolfram niobium oxides of the  $M_nO_{3n-2}$  (ReO<sub>3</sub>) series / P. Gado, B. Holmberg, A. Magneli // Acta chem. scand. 1965. Vol. 19. № 8. P. 2010–2011. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.19-2010
- 5. Gay P.L. Vacancy Ordering in Anion-deficient LaNiO $_3$  / P.L. Gay, C.N.R. Rao // Z. Naturforsch. 1975. Vol. 30a. N $_2$  8. P. 1092–1093. DOI: 10.1515/zna-1975-0831
- 6. Goodenough J.B. Further evidence for the coexistence of localized and itinerant 3d electrons in  $La_2NiO_4$  / J.B. Goodenough, S. Ramasesha // Mater. Res. Bull. 1982. Vol. 17.  $N_2$  3. P. 383–390. DOI: 10.1016/0025-5408(82)90089-7
- 7. Savchenko V.F. Sintez i elektricheskie svoistva dvoinogo oksida lantana i nikelya [Synthesis and electrical properties of lanthanum nickel double oxide] / V.F. Savchenko, I.Ya. Lyubkina // Neorganicheskie materiały [Inorganic Materials]. 1986. Vol. 22. № 9. P. 1483–1486. DOI: 10.1002/chin.198813036 [in Russian]

- 8. Drennan J. An electron microscope investigation of phases in the system  $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$  / J. Drennan, C.P. Tavares, B.C.H. Steele // Mater. Res. Bull. 1982. Vol. 17.  $N_{\text{0}}$  5. P. 621.
- 9. Ruddlesden S.N. The compound  $Sr_3Ti_3O_7$  and its structure / S.N. Ruddlesden, P. Popper // Acta Crystallographica. 1958. Vol. 11. P. 54–55. DOI: 10.1107/S0365110X58000128
- 10. Gutmann E. Oriented Growth of  $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$  Ruddlesden–Popper Phases in Chemical Solution Deposited Thin Films / E. Gutmann, A.A. Levin, M. Reibold // Journal of Solid State Chemistry. 2006. Vol. 179. № 6. P. 1864–1869. DOI: 10.1016/j.jssc.2006.02.021
- 11. Clearfield A. Preparation, structure, and ion-exchange properties of Na<sub>4</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>·xH<sub>2</sub>O / A. Clearfield, J. Lehto // Journal of Solid State Chemistry. 1988. Vol. 73. P. 98–106. DOI: 10.1016/0022-4596(88)90059-X
- 12. Bykova T. Structural complexity of simple  $Fe_2O_3$  at high pressures and temperatures / T. Bykova, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia [et al.] // Nature Communications. 2016. Vol. 7. P. 10661. DOI: 10.1038/ncomms10661
- 13. Ruddlesden S.N. The compound  $Sr_3Ti_2O_7$  and its structure / S.N. Ruddlesden, P. Popper // Acta Crystallographica. 1958. Vol. 11. P. 54–55. DOI: 10.1107/S0365110X58000128
- 14. Klinkova L.A. On the existence of a homologous series of  $Ba_mCu_{m+n}O_y$  oxides with the cubic structure of the  $BaCuO_2$  oxide / L.A. Klinkova, V.I. Nikolaichik, N.V. Barkovskii [et al.] // Physica C: Superconductivity. 2010. Vol. 470. No. 22. P. 2067–2071. DOI: 10.1016/j.physc.2010.09.013
- 15. Poulus E.F. The crystal structure of  $BaCuO_2$  / E.F. Poulus, G. Miehe, H. Fuess [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. 1991. Vol. 90. № 1. P. 17–26. DOI: 10.1016/0022-4596(91)90166-F
- 16. Undalov Yu.K. Prognozirovanie formul mnogokomponentnykh khimicheskikh soedinenii: trekhkomponentnye sistemy, formirovanie gomologicheskikh serii soedinenii [Prediction of formulas of multicomponent chemical compounds: three-component systems, formation of homologous series of compounds] / Yu.K. Undalov // Zhurnal neorganicheskoi khimii [Russian Journal of Inorganic Chemistry]. 1998. Vol. 43. № 9. P. 1561–1564. [in Russian]
- 17. Undalov Yu.K. Homologous series of chemical compounds:  $(Li^+ Ti^{4+} O^2)$ ,  $(Na^+ TI^{4+} O^2)$ ,  $(K^+ V^{5+} O^2)$ ,  $(Ba^{2+} Cu^{2+} O^2)$  and four-component systems  $\{Li^+ Fe^{2+} (PO_4)^{3-}\}$  / Yu.K. Undalov, E.I. Terukov, D.V. Agafonov [et al.] // Izvestia of St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University). 2021. Vol. 59.  $N_0$  85. P. 26–36. DOI: 10.36807/1998-9849-2021-59-85-26-36
- 18. Undalov Yu.K. Calculation of formulas of homologous series of chemical compounds (in generalized form): three-component systems ( $A^{a^+} B^{b^+} C^{c^-}$ ) and ( $Na^+ TI^{4^+} O^{2^-}$ ), ( $Li^+ Ti^{4^+} O^{2^-}$ ), ( $K^+ V^{5^+} O^{2^-}$ ), ( $Ba^{2^+} Cu^{2^+} O^{2^-}$ ) / Yu.K. Undalov // Practice Oriented Science: UAE RUSSIA INDIA: materials of International University Scientific Forum, September 19. 2023. P. 73–92. DOI: 10.34660/INF.2023.39.95.228
- 19. Undalov Yu.K. Gomologicheskie serii khimicheskikh soedinenii v trekhkomponentnykh sistemakh  $(A^{a^+} B^{b^+} C^{c^-}) \mu$  ( $Zn^{2^+} Ge^{4^+} P^{3^-}$ ) v obobshchennom vide [Homologous series of chemical compounds in three-component systems  $(A^{a^+} B^{b^+} C^{c^-}) \mu$  ( $Zn^{2^+} Ge^{4^+} P^{3^-}$ ) in generalized form] / Yu.K. Undalov // CIFRA. Khimiya [CIFRA. Chemistry]. 2024. Vol. 1. No 1. P. 1–14. DOI: 10.18454/CHEM.2024.1.1 [in Russian]
- 20. Undalov Yu.K. Homologous series of chemical compounds of  $(Li^+ Ni^{3+} Mn^{3+} O^{2-})$  system / Yu.K. Undalov, E.I. Terukov, D.V. Agafonov [et al.] // Izvestia of St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University). 2022. Vol. 60.  $N_0$  86. P. 11.
- 21. Undalov Yu.K. Calculation of formulas of homologous series of chemical compounds (in generalized form): four-component systems ( $A^{a^+} B^{b^+} D^{d^+} C^{c^-}$ ) and ( $La^{3^+} Ni^{2^+} Ni^{3^+} O^{2^-}$ ) / Yu.K. Undalov // Practice Oriented Science: UAE RUSSIA INDIA: materials of International University Scientific Forum, September 19. 2023. P. 93–109. DOI: 10.34660/inf.2023.32.28.229
- 22. Undalov Yu.K. On the question of the direction of development of homologous series of chemical compounds / Yu.K. Undalov // Proceedings of the International Science Conference "SCIENCE. EDUCATION. PRACTICE", December 30. 2024. Pt. 1. P. 58–74.
- 23. Undalov Yu.K. Calculation of formulas of homologous series of chemical compounds (in generalized form): five-component systems ( $A^{a^+} F^{f^+} [B_{rd}D_{wb}]^{(r^+ w)bd^+} C^{c^-}$ ) and ( $Li^+ Fe^{4^+} [Sr_3La_2]^{12^+} O^{2^-}$ ) / Yu.K. Undalov // Practice Oriented Science: UAE RUSSIA INDIA: materials of International University Scientific Forum, September 19. 2023. P. 110–125. DOI: 10.34660/inf.2023.53.27.230
- 24. Undalov Yu.K. Homologous series of chemical compounds in the systems ( $A^{a^+}$   $F^{f^+}$   $[B_{rd}D_{wb}]^{(r+w)bd^+}$   $C^{c^-}$ ) and ( $Bi^{3^+}$   $Cu^{2^+}$   $[SrCa]^{4^+}$  - $O^{2^-}$ ) in generalized form / Yu.K. Undalov // CIFRA. Chemistry. 2024.  $N_2$  1(1). DOI: 10.18454/CHEM.2024.1.3
- 25. Undalov Yu.K. Calculation of homologous series of chemical compounds of system (La<sup>3+</sup> Sr<sup>2+</sup> Ti<sup>4+</sup> O<sup>2-</sup>), (Li<sup>+</sup> Sr<sup>2+</sup> La<sup>3+</sup> Fe<sup>4+</sup> O<sup>2-</sup>) / Yu.K. Undalov // Proceedings of the International Science Conference "SCIENCE. EDUCATION. PRACTICE", March 26. 2025. Pt. 2. Pt. 137–146. DOI: 10.34659/INF.2025.23.47.055
- 26. Undalov Yu.K. Raschet gomologicheskikh serii khimicheskikh soedinenii sistem  $\{Li^+ Fe^{2+} (PO4)^{3-}\}$ ,  $(La^{3+} Sr^{2+} Ti^{4+} O^{2-})$ ,  $(Bi^{3+} Sr^{2+} Ca^{2+} Cu^{2+} O^{2-})$  [Calculation of homologous series of chemical compounds of systems  $\{Li^+ Fe^{2+} (PO4)^{3-}\}$ ,  $(La^{3+} Sr^{2+} Cu^{2+} O^{2-})$  [Calculation of homologous series of chemical compounds of systems  $\{Li^+ Fe^{2+} (PO4)^{3-}\}$ ,  $(La^{3+} Sr^{2+} Ti^{4+} O^{2-})$ ,  $(Bi^{3+} Sr^{2+} Ca^{2+} Cu^{2+} O^{2-})$ ] / Yu.K. Undalov // CIFRA. Khimiya [CIFRA. Chemistry]. 2025. № 2(5). DOI: 10.60797/CHEM.2025.5.2. [in Russian]
- 27. Burnett D.L. Exploiting the flexibility of the pyrochlore composition for acid-resilient iridium oxide electrocatalysts in proton exchange membranes / D.L. Burnett, T. Petrucco, R.J. Kashtiban // Journal of Materials Chemistry A. 2021. Vol. 9.  $N_0$  44. P. 25114–25126. DOI: 10.1039/D1TA05457K
- 28. Sarkozy R.F. The characterization of calcium iridium oxides / R.F. Sarkozy, C.W. Moeller, B.L. Chamberland // Journal of Solid State Chemistry. 1974. Vol. 9. № 3. P. 242–246. DOI: 10.1016/0022-4596(74)90080-2

- 29. Wakeshima M. Electrical and magnetic properties of pseudo-one-dimension calcium iridium oxide Ca<sub>5</sub>Ir<sub>3</sub>O<sub>12</sub> / M. Wakeshima, N. Taira, Y. Hinatsu // Solid State Communications. 2003. Vol. 125. No. 6. P. 311–315. DOI: 10.1016/S0038-1098(02)00823-2
- 30. Bozal-Ginesta C. Spectroelectrochemistry of water oxidation kinetics in molecular versus heterogeneous oxide iridium electrocatalysts / C. Bozal-Ginesta, R.R. Rao, C.A. Mesa [et al.] // Journal of the American Chemical Society. 2022. Vol. 144.  $\mathbb{N}_2$  19. P. 8454–8459. DOI: 10.1021/jacs.2c02006
- 31. Undalov Yu.K. Gomologicheskie serii khimicheskikh soedinenii sistemy ( $Ca^{2+} Ir^{4+} Ir^{5+} O^{2-}$ ) na baze soedineniya  $Ca_5Ir^{4+}Ir^{5+}_2O_{12}$  [Homologous series of chemical compounds of the system ( $Ca^{2+} Ir^{4+} Ir^{5+} O^{2-}$ ) based on the compound  $Ca_5Ir^{4+}Ir^{5+}_2O_{12}$ ] / Yu.K. Undalov // CIFRA. Khimiya [CIFRA. Chemistry]. 2025. No 3(6). DOI: 10.60797/CHEM.2025.6.2 [in Russian]
- 32. Keawprak N. Thermoelectric properties of Ca-Ir-O compounds prepared by spark plasma sintering / N. Keawprak, R. Tu, T. Goto // Materials Transactions. 2009. Vol. 50. № 4. P. 853–858. DOI: 10.2320/matertrans.MRA2008377