

Дифторид свинца и системы с его участием

И.И.Бучинская, П.П.Федоров

Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова Российской академии наук

119333 Москва, Ленинский просп., 59, факс (095) 135 – 1011

Научный центр лазерных материалов и технологий

Института общей физики им. А.М.Прохорова Российской академии наук

119991 Москва, ул. Вавилова, 38, корп. Д, факс (095) 135 – 0270

Рассмотрены свойства дифторида свинца. Проанализированы данные о фазовых равновесиях в системах $\text{PbF}_2\text{--MF}_n$ ($n = 1\text{--}5$), об образующихся в них соединениях и твердых растворах. Обсуждены особенности диаграмм состояния систем с участием дифторида свинца. Отмечена перспективность использования композиций PbF_2 с другими неорганическими соединениями в качестве основы для создания новых функциональных материалов.

Библиография — 331 ссылка.

Оглавление

I. Введение	404
II. Свойства дифторида свинца	405
III. Системы $\text{PbF}_2\text{--MF}$	407
IV. Системы $\text{PbF}_2\text{--MF}_2$	407
V. Системы $\text{PbF}_2\text{--MF}_3$	411
VI. Системы $\text{PbF}_2\text{--MF}_4$	416
VII. Системы $\text{PbF}_2\text{--MF}_5$	417
VIII. Тройные системы с участием PbF_2	417
IX. Прочие соединения, включающие фтор и двухвалентный свинец	422
X. Особенности диаграмм состояния систем с участием PbF_2	422
XI. Заключение	430

I. Введение

В 1834 г. М.Фарадей¹ открыл явление высокой электропроводности PbF_2 , возникающее при его нагревании. Это был второй (после сульфида серебра) пример твердого электролита и первый — анионного (фторид-ионного) проводника. В дальнейшем предметом интенсивного исследования стали как сам дифторид свинца, так и фторид-ионные проводники — твердые растворы, композиционные материалы и стекла на его основе (см., например,^{2–12}). Среди известных химических соединений наивысшими значениями фторид-ионной проводимости обладают PbSnF_4 (см.^{10,12}) и нестехиометрические фазы в системе $\text{PbF}_2\text{--KF}$.

И.И.Бучинская. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИК РАН. E-mail: buchinskaya@rambler.ru
Область научных интересов: рост кристаллов, материаловедение, неорганические фториды, фазовые равновесия, термодинамика, химия редкоземельных элементов.

П.П.Федоров. Доктор химических наук, профессор, заведующий сектором технологии нанокристаллических материалов для фотоники в НЦ лазерных материалов и технологий ИОФ РАН.
E-mail: prf@newmail.ru

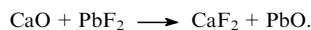
Область научных интересов: материаловедение, фазовые равновесия, термодинамика, рост кристаллов, кристаллохимия, изоморфизм, химия неорганических фторидов.

Дата поступления 13 января 2003 г.

Высокотемпературная кубическая модификация дифторида свинца кристаллизуется в одной из простейших структур — флюорита.² Как оказалось, своеобразный фазовый переход, обнаруженный Фарадеем, присущ всем соединениям со структурой флюорита (иногда его называют фарадеевским переходом). Переход заключается в массовом смещении анионов из своих кристаллографических позиций — разупорядочении анионной подрешетки — без изменения симметрии (иногда говорят о «плавлении» подрешетки), что приводит к появлению высокой ионной проводимости. Это явление вызывает большой интерес исследователей и изучается как экспериментально, так и теоретически.^{13–32} Вероятно, что с таким разупорядочением связано образование широких областей гетеровалентных твердых растворов на основе флюоритовой модификации фторида свинца.

Для PbF_2 характерна относительно низкая температура плавления, поэтому его применяют как компонент флюсов при выращивании монокристаллов из растворов в расплаве,^{33–36} таких как $\text{PbF}_2\text{--PbO}$, $\text{PbF}_2\text{--V}_2\text{O}_5$, $\text{PbF}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$, $\text{PbF}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ и более сложных.

Некоторые эвтектические композиции с участием дифторида свинца перспективны как рабочие материалы для ядерных реакторов (бридеров), так как характеризуются легкоплавкостью и высокой плотностью.³⁷ Низкое сродство к фтору позволяет использовать дифторид свинца как фторирующий агент. При выращивании монокристаллов тугоплавких фторидов (CaF_2 , LaF_3 и др.) для очистки расплавов от примеси кислорода добавляют небольшие количества (2–5 мас.%) PbF_2 .^{38,39} При этом протекают реакции типа



Расплав очищается от PbF_2 и PbO благодаря их высокой летучести. Дифторид свинца применяют при фторировании органических соединений.^{40, 41}

Монокристаллический фторид свинца PbF_2 известен как оптический функциональный материал, обладающий прозрачностью в широком диапазоне от УФ- до средней ИК-области.^{42, 43} Дифторид свинца может образовывать пленки с высоким показателем преломления, он входит в состав различных просветляющих оптических покрытий.^{44–48}

С появлением нового поколения ускорителей элементарных частиц (УНЦ в Протвино Московской обл.; LEP, LHC в ускорительном комплексе ЦЕРН (Швейцария))[†] ужесточились требования к материалам детекторов частиц высоких энергий, что стимулировало поиск новых материалов.^{39, 49} В экспериментах, проводимых на ускорителях, используют быстродействующие комбинированные системы детекторов, включающие сцинтилляционные и черенковские колориметры (спектрометры полного поглощения). Требования к их рабочим телам следующие: радиационная стойкость не ниже 10^7 рад в год; высокая плотность ($> 5.5\text{--}6.5 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$); периоды высвечивания, определяющие временное разрешение детекторов, $< 3\text{--}30$ нс и по крайней мере умеренный световой выход ($\sim 1\%$ от световыхода $\text{NaI}:\text{Ti}$) для сцинтилляторов; хорошие механические характеристики и отсутствие гигроскопичности; низкая стоимость сырья и высокая технологичность получения оптических элементов длиной в несколько десятков сантиметров. Кубическую модификацию PbF_2 , удовлетворяющую большинству этих требований, можно считать перспективным материалом для использования в электромагнитной колориметрии.^{39, 49–54} Поиску улучшенных материалов на основе PbF_2 , которые могут быть получены в виде однородных объемных монокристаллов, посвящена работа⁵⁵.

Эффективность сцинтилляции примесных ионов повышается при увеличении плотности матрицы, поэтому дифторид свинца, кристаллы и стекла на его основе исследуют и с учетом этой зависимости. Однако, как оказалось, ионы двухвалентного свинца весьма эффективно тушат люминесценцию, в частности трехвалентного церия, во фторидах.^{56–59}

Дифторид свинца образует многочисленные соединения, в которых, как правило, является основанием Льюиса. Он входит в состав многих фторидных и оксофторидных стекол, являясь одним из важнейших модификаторов.^{60, 61} Введение PbF_2 в состав стекла вызывает структурную деполимеризацию сетки, что стабилизирует стекло. Бинарные композиции фторида свинца со всеми основными стеклообразователями — фторидами алюминия, индия, галлия, цинка, циркония и др. — являются родоначальниками семейств (корневыми составами) фторидных стекол, содержащих большие количества (десятки процентов) PbF_2 .^{59–67} Среди таких семейств выделены, в частности, так называемые «фторидные стекла тяжелых переходных металлов» в системах $\text{PbF}_2\text{--M}'\text{F}_2\text{--M}''\text{F}_3$ (M' , M'' — переходные металлы),⁶⁶ а также стекла CLAP ($\text{CdF}_2\text{--LiF--AlF}_3\text{--PbF}_2$).^{68, 69} В чистом виде фторид свинца не стеклется даже при очень высоких скоростях охлаждения ($10^6 \text{ К}\cdot\text{с}^{-1}$), однако стекла могут быть получены при наличии кислородсодержащих примесей.^{63, 70–72} Известны устойчивые свинцовые фторид-оксидные стекла, образующиеся в системах $\text{PbF}_2\text{--GeO}_2$, $\text{PbF}_2\text{--PbO--SiO}_2$, $\text{PbF}_2\text{--AlF}_3\text{--PbO--B}_2\text{O}_3$.^{71, 72} Добавки PbF_2 позволяют варьировать физические свойства фторидных стекол, например увеличивать плотность⁶⁰ и показатель преломления.^{61, 73, 74} Это используют при дизайне оптиче-

ского волокна, в котором оболочка должна иметь больший показатель преломления, чем сердцевина, при близости остальных свойств. В частности, с этой целью исследовали композицию ZBLAN ($\text{ZrF}_4\text{--BaF}_2\text{--LaF}_3\text{--AlF}_3\text{--NaF}$) с различным содержанием PbF_2 .^{75–77}

Сказанное выше свидетельствует о практической значимости дифторида свинца и материалов на его основе. Результаты исследования свойств PbF_2 зачастую противоречивы и разрознены. В настоящем обзоре проанализированы данные по изученным диаграммам состояния систем PbF_2 с неорганическими фторидами и кратко охарактеризованы химические соединения с его участием. Исходя из того, что, согласно Н.С. Курнакову,⁷⁸ фазовые диаграммы — особый язык для описания химических свойств, в основу обзора положены данные по изученным фазовым диаграммам систем, включающих PbF_2 .

II. Свойства дифторида свинца

Дифторид свинца легко получить действием фтористоводородной кислоты на гидроксид (или карбонат) свинца либо осаждением из водных растворов солей свинца фторидом аммония.^{79, 80} Растворимость PbF_2 в воде при 25°C составляет $0.66 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$.

Кристаллы дифторида свинца бесцветны. Они устойчивы в сухом воздухе при нормальной температуре. Во влажном воздухе при повышенной температуре PbF_2 подвергается пиролизу, который протекает с заметной скоростью, начиная с 400°C . Промежуточным продуктом реакции является оксифторид Pb_2OF_2 . Дифторид свинца легче гидролизуется, чем фториды щелочноземельных металлов (Mg--Ba), он более устойчив к действию паров воды, чем фториды Cd , Zn , Co , Ni , Fe , Cr , Ag , и сравним по стойкости с MnF_2 .⁸¹

От других дифторидов металлов со структурой флюорита PbF_2 отличается наличием двух структурных модификаций при нормальном давлении. Ион Pb^{2+} имеет неподеленную электронную пару.³¹ Этим обусловлены такие свойства дифторида свинца, как легкая деформируемость электронной оболочки катиона, высокая поляризуемость, рефракция и показатель преломления, высокие значения диэлектрической проницаемости^{2, 32} и низкая температура плавления.

Существуют две структурные модификации PbF_2 — ромбическая (низкотемпературная) и кубическая (высокотемпературная).[‡] Температура плавления последней $822 \pm 3^\circ\text{C}$.

Низкотемпературная модификация PbF_2 кристаллизуется в структурном типе минерала котунита PbCl_2 , пр. гр. *Pnma*, $Z = 4$. Структура построена из девятивершинных полиэдров свинца, представляющих собой тригональные призмы с дополнительными анионами (шапочками) около каждой боковой грани.⁸² Заметим, что возможны другие (неканонические) установки ромбической элементарной ячейки, при которых параметры a , b , c меняются местами, а символ пространственной группы записывается по-иному. На примере изоструктурного PbCl_2 этот вопрос рассмотрен в работе⁸³.

Высокотемпературная модификация кристаллизуется в структурном типе флюорита CaF_2 (пр. гр. *Fm3m* (O_h^h)), $Z(\text{F}) = 4$, координационный полиэдр — тетраэдр, $Z(\text{Pb}) = 8$, координационный полиэдр — куб).

В кубической модификации имеет место разупорядочение анионной подрешетки (фарадеевский переход). Предполагалось, что это фазовый переход второго рода, однако деталь-

† УНЦ — ускорительно-накопительный центр; LEP — Large Electron Positron (Collider) (накопительно-столкновительное электрон-позитронное кольцо); LHC — Large Hadron Collider (большой сверхпроводящий адронный коллайдер).

‡ В литературе имеется путаница в обозначении модификаций PbF_2 греческими буквами α и β , поэтому мы старались не применять эти обозначения, но там, где они использованы, α — высокотемпературная фаза, β — низкотемпературная фаза.

ные экспериментальные и теоретические исследования показали, что имеет место только сильная симметричная аномалия теплоемкости с максимумом при 710 ± 10 К и полушириной ~ 70 К. Таким образом, разупорядочение подрешетки происходит постепенно, и, строго говоря, оно вообще не является фазовым переходом. Согласно терминологии, использованной в работе⁸⁴, оно относится к «закрытическому» фазовым переходам, а в терминах теории катастроф⁸⁵ оно является «флагом катастрофы». Используется также термин «размытый» (диффузный) фазовый переход.¹³ Его физический смысл заключается в кооперативном взаимодействии антифренкелевских анионных точечных дефектов при возрастании их концентрации с повышением температуры, что приводит к сильному ангармонизму колебаний анионов, массовому смещению их из кристаллографических позиций и возможному образованию кластеров-дефектов. Теплота и энтропия плавления флюоритовой модификации дифторида свинца аномально малы.⁸⁶

Термодинамические характеристики обеих модификаций в стандартных условиях близки.^{86,87} Наблюдается сильно заторможенный переход первого рода из низкотемпературной модификации в высокотемпературную, необратимый при нормальном давлении. Температура превращения по данным различных источников варьирует от 280 до 460°C ;^{17,80,88–91} в справочнике⁸⁶ приведено значение 447°C . Большие различия температур этого превращения, по-видимому, обусловлены нестехиометрией, а также тем, что скорость реакции существенно зависит от размеров частиц, наличия зародышей устойчивой фазы и примесей. В работах^{92,93} приведены значения температуры перехода $330 \pm 5^\circ\text{C}$ и энтальпии — 1.51 ± 0.13 кДж·моль⁻¹. После охлаждения до комнатной температуры кубическая модификация остается в метастабильном состоянии неопределенно долгое время.⁸

Из водных растворов могут быть получены обе модификации. Монокристаллы ромбической модификации получают осаждением путем встречной диффузии растворов,⁸⁸ кристаллизацией из перхлоратных растворов,⁵⁷ методом гидротермального синтеза из растворов KF .⁹⁰ Направленная кристаллизация расплава позволяет получить монокристаллы кубической модификации.^{43,50–55}

С повышением давления ромбическая фаза стабилизируется. Плотность ромбической модификации ($8.47 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) выше, чем кубической. Переход кубическая $\rightarrow$ ромбическая модификация происходит при комнатной температуре при давлении ~ 4 кбар (0.4 ГПа). Частичное превращение может происходить даже при перетирании образца в ступке и при механической обработке монокристаллов.

С повышением давления растет температура превращения ромбическая $\rightarrow$ кубическая модификация, и оно при давлении ~ 4 кбар становится обратимым.^{94,95} Еще один фазовый переход первого рода отмечен при ~ 11 ГПа (фаза типа Co_2Si , ромбическая сингония, пространственная группа $R\bar{3}m$).^{95,96} Фаза высокого давления сохраняет пространственную группу и основной структурный мотив ромбического PbF_2 — тригональные призмы с шапочками над боковыми гранями.

Значения параметров решетки ромбического PbF_2 , полученные разными исследователями, хорошо согласуются друг с другом.^{79,80,97} Типичные значения: $a = 3.89098 \pm 0.00003$, $b = 6.42689 \pm 0.00002$, $c = 7.63574 \pm 0.00018 \text{ \AA}$ (см.⁸⁸) и $a = 3.8999(7)$, $b = 7.6479(9)$, $c = 6.4436(9) \text{ \AA}$.⁹⁶ Иначе обстоит дело с кубической модификацией: большой массив литературных данных^{79,80,97} группируется около двух величин: 5.940 ± 0.003 и $5.927 \pm 0.003 \text{ \AA}$. Меньшее значение обычно соответствует препаратам, полученным из водных растворов (см., например,⁸⁸), большее — образцам, приготовленным

путем плавления или высокотемпературного отжига. Промежуточные значения параметра решетки PbF_2 фиксировались^{98,99} в зависимости от термической предыстории образцов. Весьма вероятно, что повышенное значение параметра решетки объясняется «замороженной» конфигурацией дефектов, соответствующей высокотемпературной разупорядоченной форме кубического PbF_2 .

Имеются экспериментальные данные (А.И.Болталин, Н.С.Ткаченко, МГУ, 1990), свидетельствующие о том, что превращение ромбического PbF_2 в кубический происходит сложным образом, а именно, при нагревании ромбической модификации в интервале от 510 до 550°C появляется жидкая фаза, сосуществующая с твердой.

В работах польских исследователей^{100–102} отмечен сложный полиморфизм PbF_2 (пять полиморфных модификаций), выявленный методом дифференциально-термического анализа (ДТА). В пределах интервала существования кубической фазы дополнительно зафиксированы фазовые переходы при 560 и 720°C . Однако подтверждений этого в работах других авторов и другими методами мы не нашли.

На рис. 1 представлены температурные зависимости давления пара PbF_2 и некоторых других фторидов. Значения коэффициентов термического расширения приведены в работах^{88,106}; результаты исследования методом ЯМР — в работе¹⁰⁷; данные расчета электронной структуры и некоторых свойств — в статье¹⁰⁸.

Основными способами исследования фазовых равновесий с участием PbF_2 являются ДТА и твердофазный синтез с последующим рентгенофазовым анализом (РФА) образцов. Работа с PbF_2 и с образцами, содержащими это соединение, имеет ряд особенностей, которые могут сказаться на правильности построения фазовых диаграмм. Из-за высокого давления пара PbF_2 исследования желательно проводить в закрытых системах в инертной атмосфере (N_2 , Ar , He). Дифторид свинца подвержен гидролизу (в том числе и за счет воды, адсорбированной на поверхности частиц порошка), поэтому необходимо фторировать исходные вещества. Вследствие высокой реакционной способности PbF_2 и легкости восстановления Pb^{2+} необходимо применять герметичные золотые или платиновые тигли (трубки), в некоторых случаях — медные или открытые графитовые.^{55,105} Открытые платиновые тигли использовать нельзя, так как частичное восстановление фторида свинца приводит к образованию легкоплавкого сплава $\text{Pb}-\text{Pt}$ и разрушению тиглей. Кристаллизация кубической модификации PbF_2 и твердых растворов на ее основе происходит практически без переохлаждения расплава.

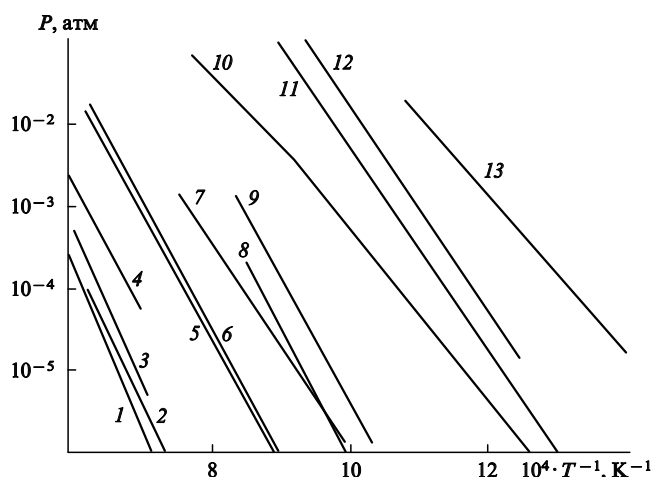


Рис. 1. Температурные зависимости давления пара для LaF_3 (1), BaF_2 (2), CeF_3 (3), YF_3 (4), InF_3 (5), ThF_4 (6), LiF(ж) (7), UF_4 (8), AlF_3 (9), PbF_2 (10), HfF_4 (11), ZrF_4 (12), BiF_3 (13).^{103–105}

§ По данным работы G.Ren, D.Qun, Z.Li, D.Shen. *J. Crystal Growth*, **247**, 141 (2003) примесь кислорода стимулирует фазовый переход.

III. Системы PbF_2 –MF

PbF_2 –LiF. Фазовая диаграмма этой системы (рис. 2,а) исследована в работах ^{109, 110} (точки 1 и 2 соответственно), данные которых хорошо согласуются. Термические эффекты в твердом состоянии при 430°C отнесены к полиморфному превращению PbF_2 .¹⁰⁹ В работе ¹¹⁰ указано на существование узкой области твердого раствора на основе LiF с максимальным содержанием (3 ± 1 мол. %) PbF_2 при температуре эвтектики; область твердого раствора на основе PbF_2 очень мала. Этим результатам противоречат данные работы ¹¹¹, в которой кристаллизацией расплава получены монокристаллы PbF_2 , содержащие 6% LiF (вид % не указан). Об образовании твердого раствора свидетельствует значительное уменьшение параметра решетки — от 5.94 до 5.83 Å. Вероятно, в этой системе имеет место ретроградная растворимость. Возможность существования в системе PbF_2 –LiF соединения LiPbF_3 со структурой обращенного перовскита с ионами Li^+ в октаэдрах (аналогичной структуре известного соединения LiBaF_3) была проверена в работе ¹¹², однако синтезировать данное соединение не удалось. Тем не менее авторы работ ^{113, 114}, ссылаясь на исследование ¹¹², сообщают о существовании такого соединения. Изучению ионной проводимости эвтектического композита посвящена статья ¹¹⁵.

PbF_2 –NaF. Система исследована в работах ^{110, 116} (на рис. 2,б точки 1 и 2 соответственно), результаты которых хорошо согласуются. Система эвтектического типа без образования соединений. Области твердых растворов на основе компонентов очень малы.¹¹⁰ Однако высокая ионная проводимость эвтектического композита в этой системе свидетельствует о существовании твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_x\text{F}_{2-x}$ (см.¹¹⁷). Механизм образования твердого раствора подтвержден методом ЯМР.¹¹⁸

Заметим, что в конденсированном состоянии соединения не образуются, однако в паровой фазе в приведенных выше системах обнаружены молекулы LiPbF_3 и NaPbF_3 .¹¹⁹

Фазовые диаграммы систем с участием фторидов калия и рубидия значительно сложнее, и согласованность результатов разных авторов хуже. Эти системы (и еще в большей степени система PbF_2 –CsF) трудны для исследования из-за высокой гигроскопичности фторидов щелочных металлов.

PbF_2 –KF. Фазовые равновесия в этой системе (рис. 2,с) исследованы в работах ^{116, 120–124}. Авторы сходятся во мнении о существовании флюоритового твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{F}_{2-x}$, предельная концентрация которого достигается при $x = 0.10$ –0.12. Этот твердый раствор является одним из лучших фторид-ионных проводников.^{118, 121, 123, 125–127} Согласно данным работы ¹¹⁶ в системе существуют инконгруэнтно плавящаяся фаза переменного состава $\text{K}_n\text{Pb}_{1-n}\text{F}_{2-n}$ (~15–55% KF), которая имеет обратимый полиморфный переход в интервале 300–315°C, и соединение K_4PbF_6 , плавящееся по перитектической реакции. Высокотемпературная модификация фазы $\text{K}_n\text{Pb}_{1-n}\text{F}_{2-n}$ является объемно-центрированной кубической (ОЦК) типа дефектного анти- α -AgI. Под давлением до 40 кбар синтезировано соединение KPbF_3 , имеющее полиморфный переход при 300°C (низкотемпературная низкосимметричная модификация KPbF_3 II).¹²⁰ Авторам статьи ¹²⁰ не удалось синтезировать ни $\text{K}_n\text{Pb}_{1-n}\text{F}_{2-n}$, ни K_4PbF_6 . В работе ¹²¹ отмечено существование фазы $\text{K}_n\text{Pb}_{1-n}\text{F}_{2-n}$, а также фазы, рентгенографически идентичной KPbF_3 II (эту метастабильную фазу наблюдали при охлаждении сплавов, содержащих 25 мол. % KF).

В исследовании ¹²² дана совершенно иная трактовка фазовых равновесий. Вместо индивидуальной фазы переменного состава предположено существование твердого раствора на основе низкотемпературной ромбической модификации PbF_2 , стабилизированной введением фторида калия (рис. 2,д). Этот твердый раствор плавится по перитектической реакции. Соединение KPbF_3 плавится конгруэнтно при

500°C, имеет область гомогенности и полиморфный переход. Согласно результатам, полученным методом высокотемпературной дифракции нейтронов,^{123, 124} состав $2\text{PbF}_2 \cdot \text{KF}$ при нагревании выше 250°C приобретает ОЦК-структуру типа дефектного анти- α -AgI, что подтверждают данные работы ¹¹⁶. При этом ионная проводимость возрастает скачком до $\sim 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (это выше проводимости флюоритовой фазы), что соответствует суперионному состоянию. Рентгенограмма данного состава при комнатной температуре сходна с рентгенограммой ромбического PbF_2 , но осталась неинтерпретированной. Область гомогенности ОЦК-фазы простирается от 33 до 68 мол. % KF.¹²⁴ Заметим, что методика приготвления образцов в работах ^{123, 124} не включала операции фторирования, и, следовательно, возможно их кислородное загрязнение. В паровой фазе системы обнаружены молекулы KPbF_3 (см.⁴).

PbF_2 –RbF. В данной системе (рис. 2,е) обнаружена ^{116, 124} кубическая нестехиометрическая фаза типа анти- α -AgI, аналогичная существующей в калиевой системе. Область гомогенности ОЦК-фазы простирается от 33 до 50 мол. % RbF, т.е. включает состав RbPbF_3 .¹²⁴ По мнению авторов статьи ¹¹⁶ соединение RbPbF_3 существует индивидуально, плавится конгруэнтно и характеризуется сложной рентгенограммой. В работе ¹²⁸ это соединение упоминается как кубическое со структурой перовскита ($a = 4.790 \text{ Å}$). По данным работ ^{129, 130} переход в высокотемпературную кубическую модификацию типа перовскита имеет место при 206°C. Данные по температурам плавления эвтектик и RbPbF_3 получены в работе ³⁷ и существенно отличаются от данных работы ¹¹⁶. Отмечена ¹³¹ высокая ионная проводимость нестехиометрических фаз в этой системе. В паровой фазе системы обнаружены молекулы RbPbF_3 (см.⁴).

PbF_2 –CsF. В системе выявлено ^{91, 116, 124, 129, 130, 132} единственное соединение CsPbF_3 . По данным работы ¹¹⁶ оно плавится конгруэнтно и претерпевает полиморфный переход первого рода (рис. 2,ф). При 145 К оно претерпевает фазовый переход второго рода из тетрагональной в кубическую перовскитовую модификацию.^{130, 132} В работе ⁹¹ установлено существование твердых растворов на основе CsPbF_3 (до 4 мол. % PbF_2 при 520°C и 10 мол. % CsF при 495°C), причем полиморфизм CsPbF_3 не отмечен (рис. 2,г). Температура плавления (630°C) существенно ниже, чем указано в работе ¹¹⁶, и могла бы отвечать метастабильному плавлению низкотемпературной модификации CsPbF_3 .¹¹⁶ В исследовании ¹²⁴ для CsPbF_3 установлена упорядоченная структура перовскита. Молекулы CsPbF_3 обнаружены и в паровой фазе (см.⁴, а также ¹³³).

PbF_2 –AgF. В работе ¹³⁴ приведена фазовая диаграмма этой системы (рис. 2,г), которая не удовлетворяет правилу фаз. Твердый раствор $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{F}_{2-x}$ характеризуется высокой ионной проводимостью.³

PbF_2 –TlF. Система не изучалась, но описано соединение TlPbF_3 с кубической структурой перовскита ($a = 4.62 \text{ Å}$).¹²⁹

IV. Системы PbF_2 –MF₂

PbF_2 –BeF₂. Система (рис. 3,а) изучена в работе ¹³⁵. Обнаружены два соединения состава Pb_3BeF_6 и PbBeF_4 с широкой областью твердого раствора на основе последнего. Рентгенографические данные не расшифрованы. По результатам исследования ¹³⁶ PbBeF_4 кристаллизуется в ромбической сингонии. Помещение в базу данных JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) под номером 37-1055 соединения $\text{Pb}_3\text{Be}_2\text{F}_{14}$ является технической ошибкой: в оригинальной работе речь идет о $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{F}_{14}$.¹³⁷

PbF_2 –MgF₂. Фазовая диаграмма системы (рис. 3,б), эвтектического типа.^{55, 138} Соединение Pb_2MgF_6 обнаружено

¶ См. А.И.Болталин, А.Н.Рыков, Ю.М.Коренев. *Журн. неорг. химии*, **34**, 2617 (1989); **34**, 2908 (1990).

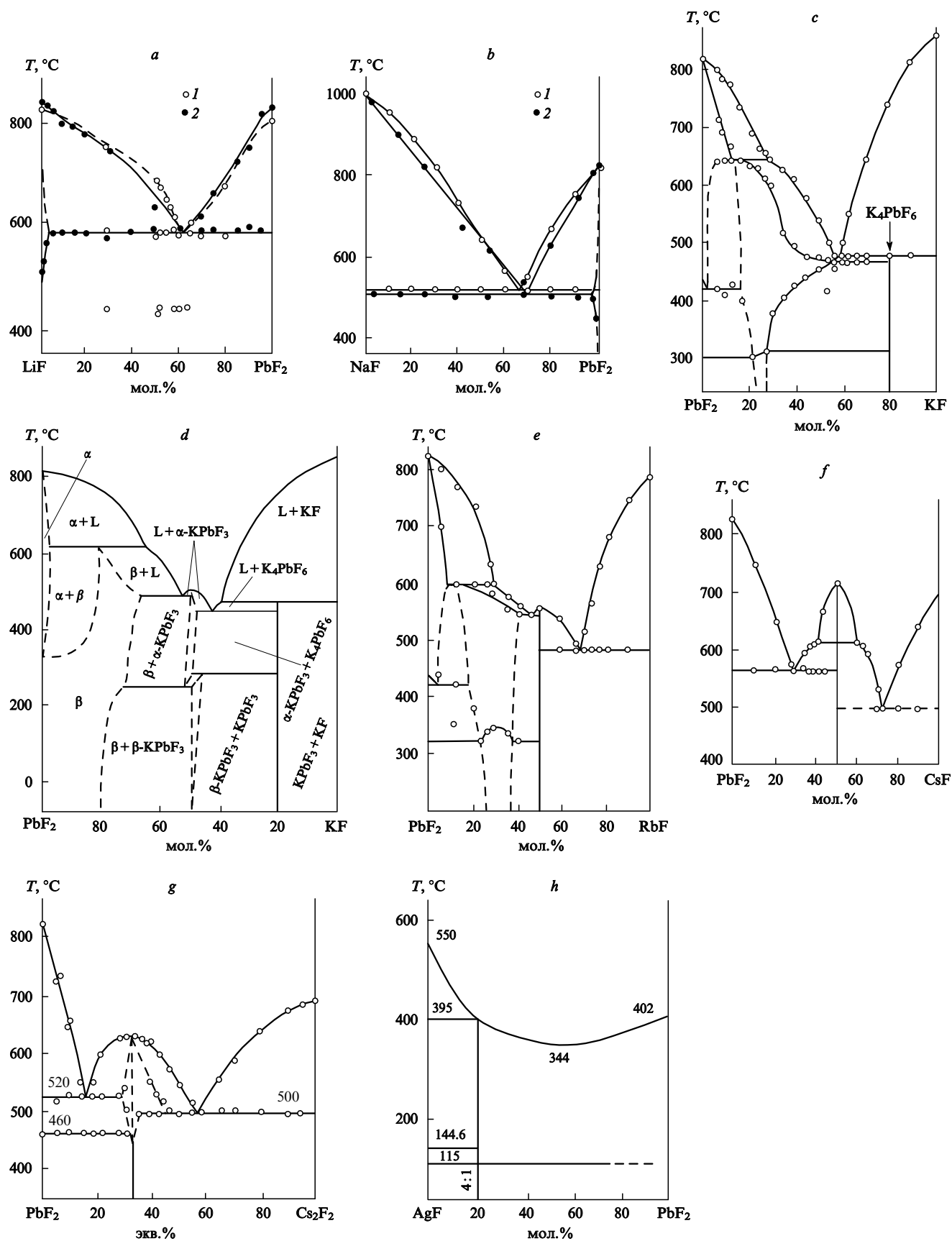


Рис. 2. Фазовые диаграммы систем PbF_2 - LiF (a),^{109, 110} PbF_2 - NaF (b),^{110, 116} PbF_2 - KF (c),¹¹⁶ PbF_2 - KF (d),¹²² PbF_2 - RbF (e),¹¹⁶ PbF_2 - CsF (f),¹¹⁶ PbF_2 - CsF (g),⁹¹ PbF_2 - AgF (h).¹³⁴
Числа у кривых — температура в $^{\circ}\text{C}$; 1 — данные ДТА; 2 — данные РФА.

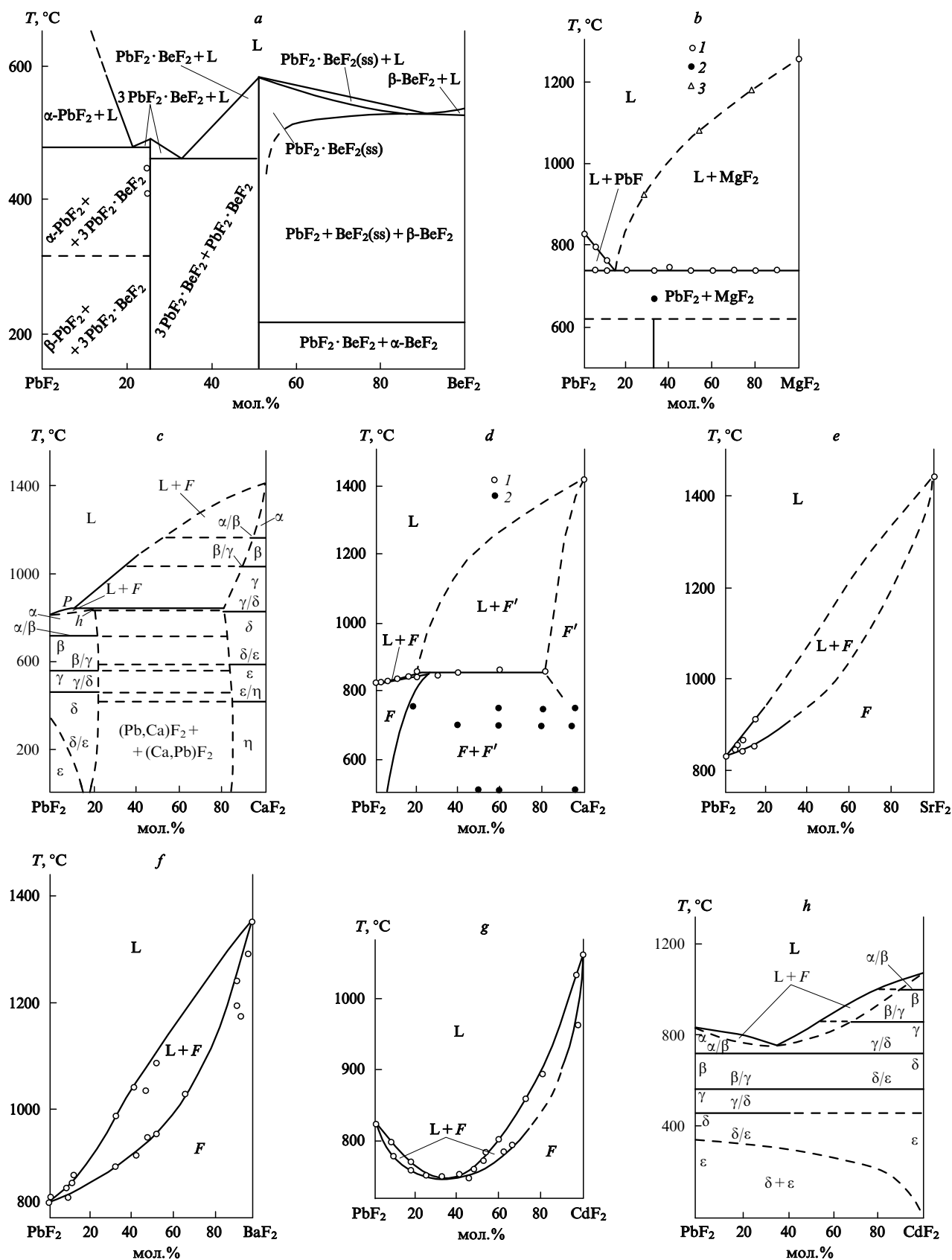


Рис. 3. Фазовые диаграммы систем PbF_2 - BeF_2 (a), $^{135} \text{PbF}_2$ - MgF_2 (b), $^{55,138} \text{PbF}_2$ - CaF_2 (c), $^{101,139} \text{PbF}_2$ - CaF_2 (d), $^{55,140} \text{PbF}_2$ - SrF_2 (e), $^{55,140} \text{PbF}_2$ - BaF_2 (f), $^{55,144} \text{PbF}_2$ - CdF_2 (g), $^{55,141} \text{PbF}_2$ - CdF_2 (h).¹⁰⁰

1 — данные ДТА, 2 — данные РФА, 3 — расчет по модели идеального жидкого раствора.

в твердом состоянии. Точная температура его распада на компоненты не выявлена, но установлено, что она находится в интервале между 510 и 670°C.

PbF₂–CaF₂. Эскиз диаграммы состояния системы представлен на рис. 3,с.^{101,139} Более тщательно она изучена в работах^{55,140,141} (рис. 3,д). Диаграмма состояния (рис. 3,с) перитектического типа с твердыми растворами на основе обоих компонентов. Температура перитектики равна 860 ± 5°C. Предельная растворимость CaF₂ в PbF₂ при повышении температуры от 510 до 750°C увеличивается с 6 до 15 мол.%. По данным исследований^{101,139} области твердых растворов на основе обоих компонентов продолжают примерно до 18–20 мол.%. Интерпретация многочисленных фазовых переходов, указанных на рис. 3,с, не ясна.

PbF₂–SrF₂ и PbF₂–BaF₂. В системах образуются непрерывные флюоритовые твердые растворы (рис. 3,е,ф).^{55,140–144}

Непрерывные твердые растворы получены при совместном осаждении из нитратных растворов Pb и Sr при действии HF и последующем прокаливании осадка при 500°C.¹⁴³ В соответствии с третьим законом термодинамики непрерывные твердые растворы при снижении температуры должны распадаться или упорядочиваться. По данным работ^{55,144} критическая точка купола распада твердого раствора в системе PbF₂–SrF₂ лежит ниже 500°C, а в системе PbF₂–BaF₂ — около 450°C.

PbF₂–CdF₂. В системе образуется непрерывный твердый раствор, который имеет точку минимума на линии ликвидуса (рис. 3,г,и).^{5,55,100,141,145–159} Координаты точки минимума 60 мол.% PbF₂ и 720°C по данным работы¹⁴⁹; 60 мол.% PbF₂ и 745°C по данным работы¹⁵⁰; 67 ± 2 мол.% PbF₂ и

745 ± 5°C по данным работ^{55,141}, т.е. состав отвечает стехиометрии Pb₂CdF₆. Добавление CdF₂ к дифториду свинца стабилизирует высокотемпературную кубическую фазу. Твердый раствор (особенно в окрестности точки минимума) характеризуется высокой фторид-ионной проводимостью.^{5,55,151–157} Возможно упорядочение твердого раствора при низкой температуре.^{157,158}

Системы PbF₂ с дифторидами Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn исследованы в работах^{145,146} методами ДТА и рентгенофазового анализа образцов, синтезированных в платиновых капиллярах (рис. 4). Во всех системах выявлены соединения Pb₂MF₆, в случае M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn они имеют тетрагональную флюоритоподобную структуру, близкую к структуре Ba₂MF₆, но с вдвое большим параметром *a* тетрагональной ячейки. Соединение Pb₂MnF₆ проявляет антиферромагнитные (*T_N* = 30 ± 1 K) и суперионные (~ 500 K) свойства.¹⁴⁷ В продуктах кристаллизации аморфной фазы, полученной при быстрой (10⁶ град·с⁻¹) закалке расплава в системе PbF₂–MnF₂, обнаружен не только Pb₂MnF₆, но и PbMnF₄.⁶³

Соединение Pb₂CuF₆ имеет моноклинную элементарную ячейку.^{146,148} Судя по приведенной в статье¹⁴⁶ фазовой диаграмме, вероятен частичный пирогиридолиз образцов исходного CuF₂ (рис. 4,е).

PbF₂–SnF₂. В системе образуется PbSnF₄ (рис. 5).^{10,12,160–176} Обнаружение у этого соединения супер-ионной проводимости¹⁰ вызвало поток экспериментальных исследований. Установлено, что PbSnF₄ обладает сложным полиморфизмом. В работах^{165,166} дана следующая схема полиморфизма:

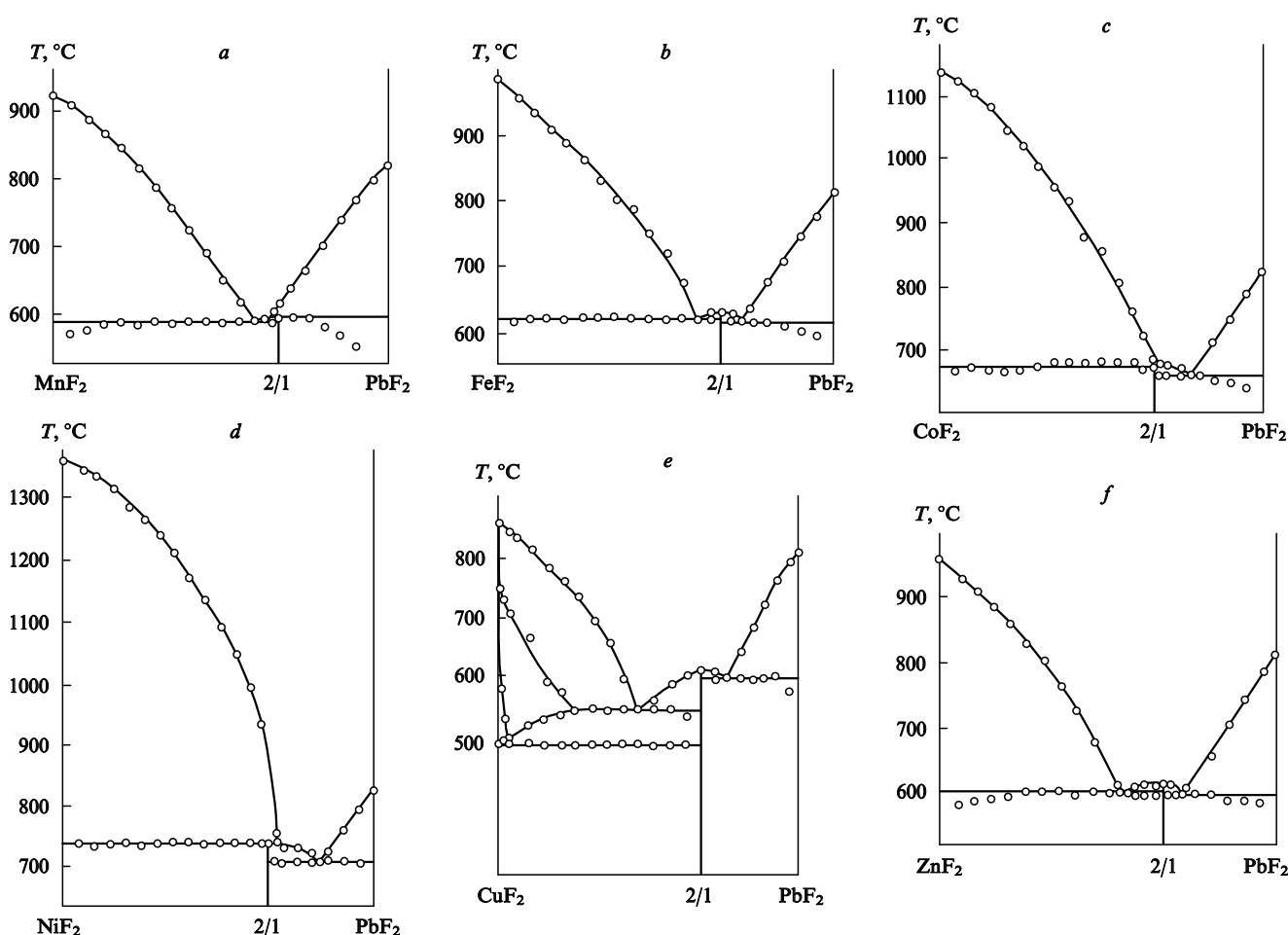


Рис. 4. Фазовые диаграммы систем PbF₂–MnF₂ (а), PbF₂–FeF₂ (б), PbF₂–CoF₂ (с), PbF₂–NiF₂ (д), PbF₂–CuF₂ (е), PbF₂–ZnF₂ (ф).¹⁴⁶

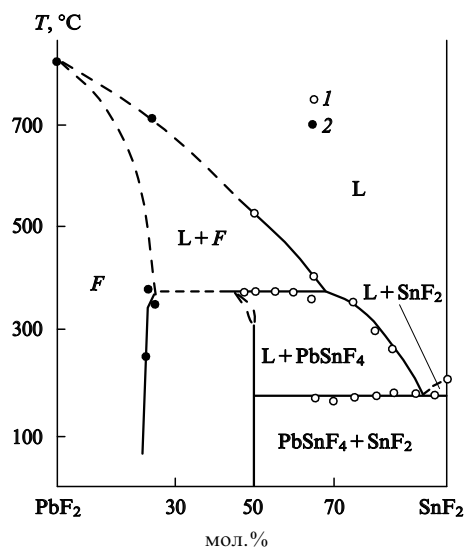
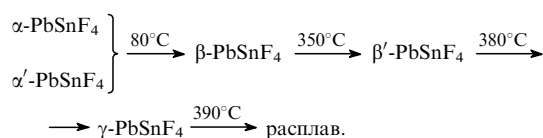


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы PbF_2 – SnF_2 .

1 — неопубликованные данные Т.Ю.Глазунова, А.И.Болталкина (МГУ) и автора (П.П.Федорова); 2 — по данным работ ^{10, 164, 169, 174}.



Высокотемпературная γ -модификация — кубическая со структурой флюорита; β и β' -модификации — тетрагональные, α - и α' -модификации — моноклинные. Несколько иная схема приведена в работе ¹⁶³ (без моноклинных фаз). Моноклинное искажение тетрагональной решетки наблюдается ниже комнатной температуры.¹⁷³ Расшифровке кристаллической структуры PbSnF_4 посвящены работы ^{170, 171, 173, 174}. Имеются указания на образование области гомогенности на основе PbSnF_4 .¹⁶⁹ Влияние условий синтеза на характер искажений флюоритовой решетки в образцах PbSnF_4 исследовано в работе ¹⁷⁵.

В системе PbF_2 – SnF_2 образуется кубический твердый раствор на основе PbF_2 с содержанием ~ 20 мол.% SnF_2 . Кроме того, в твердом состоянии в области 30–50 мол.% SnF_2 выявлен ряд флюоритоподобных фаз.¹⁶⁹

Соединение PbSnF_4 плавится инконгруэнтно при 370°C , температура ликвидуса для этого состава — 520°C . Соединения, о которых сообщалось в работе ¹⁶⁰ на основании данных ДТА, по-видимому, артефакты. В работе ¹⁷⁵ путем закалки расплава состава $\text{PbSn}_4\text{F}_{10}$ была получена фаза со структурой флюорита, быстро распадающаяся при комнатной температуре. На термограмме этого образца наблюдались обратимые эффекты при 190 (нонвариантный) и 280°C (моновариантный), что находится в хорошем соответствии с фазовой диаграммой, приведенной на рис. 5.

PbF_2 – PdF_2 . Соединение PbPdF_4 (тетрагональная сингония, структурный тип $\text{K}[\text{B}(\text{F}_4)]$) синтезировано при 820°C взаимодействием PbF_2 и PdF_2 в золотой бомбе.¹⁷⁷

V. Системы PbF_2 – MF_3

Общей характерной чертой систем PbF_2 – MF_3 является образование гетеровалентных твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{2+x}$ и упорядоченных флюоритоподобных соединений.

PbF_2 – BF_3 . В системе существуют два соединения — $\text{Pb}_2(\text{BF}_4)\text{F}_3$ и $\text{Pb}_4(\text{BF}_4)\text{F}_7$, полученные при взаимодействии BF_3 с PbF_2 .^{178, 179} Две аллотропные модификации $\text{Pb}_4(\text{BF}_4)\text{F}_7$

образуются при взаимодействии BF_3 с ромбическим и кубическим PbF_2 .

PbF_2 – AlF_3 . Система была объектом многочисленных исследований.^{62, 180–197} По данным разных авторов ^{180, 181, 183, 184, 191} в системе существует кубический твердый раствор $\text{Pb}_{1-x}\text{Al}_x\text{F}_{2+x}$ с предельной концентрацией ~ 10 – 12 мол.% AlF_3 , характеризующийся высокой фторид-ионной проводимостью. Кроме твердого раствора в твердом состоянии при 550°C выявлены соединения PbAlF_5 (тетрагональная сингония, структурный тип $\text{SrAlF}_5/\text{BaFeF}_5$), PbAl_2F_8 и $\text{Pb}_9\text{Al}_2\text{F}_{24}$.^{181, 182} Однако при исследовании фазовой диаграммы (рис. 6, а) было обнаружено только одно инконгруэнтно плавящееся промежуточное соединение $\text{Pb}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$,¹⁸⁰ рентгенограмма порошка которого близка к рентгенограмме PbAlF_5 .¹⁸¹ При тщательном повторном исследовании фазовой диаграммы авторами работы ¹⁸⁴ (рис. 6, б) был подтвержден состав соединения $\text{Pb}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$. Кроме того, было выявлено соединение $\text{Pb}_9\text{Al}_2\text{F}_{24}$, описанное в статьях ^{181, 182}. Оно разлагается в твердом состоянии по перитектоидной реакции, температура которой близка к температуре эвтектики. Соединение PbAl_2F_8 не обнаружено.

Интерес к тетрагональной фазе в системе PbF_2 – AlF_3 и ее аналогам в системах $\text{M}'\text{F}_2$ – MF_3 ($\text{M}' = \text{Pb, Sr, Ba; M} = \text{Ti, V, Cr, Fe, Ga}$) был вызван обнаружением сегнетоэлектрических фазовых переходов.^{185, 192} Такой переход наблюдали в PbAlF_5 при 312°C .¹⁹² Авторами работы ¹⁸⁵ уточнен состав тетрагональной фазы: по аналогии с хромовым аналогом, для которого расшифрована кристаллическая структура, постулировано существование соединения $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$. Оно получено (наряду с аналогами для Ti, V, Cr, Fe, Ga) путем твердофазного синтеза. Параметры тетрагональной ячейки $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ по данным работы ¹⁸⁵ близки к приведенным в статье ¹⁸¹ для PbAlF_5 . Для него выявлен сегнетоэлектрический фазовый переход вблизи комнатной температуры.

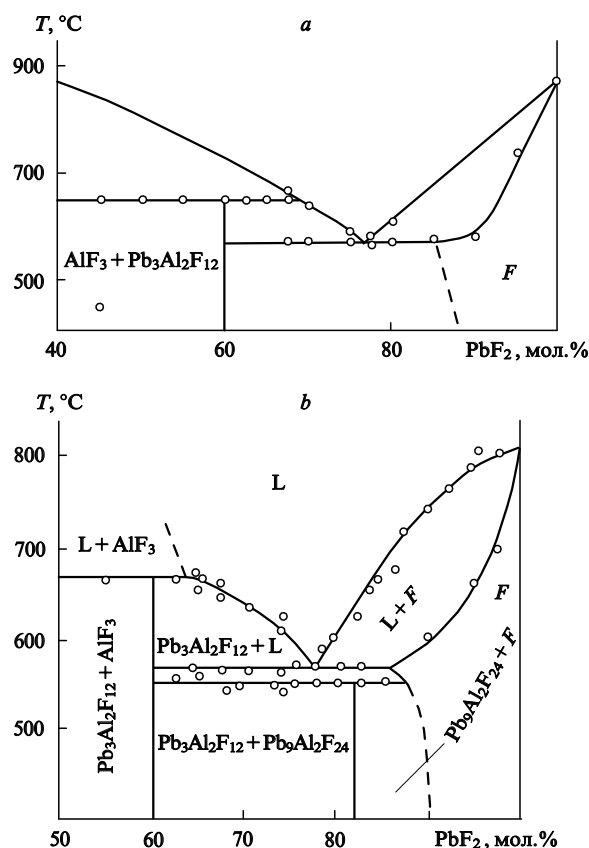


Рис. 6. Фрагменты фазовой диаграммы системы PbF_2 – AlF_3 . а — по данным ¹⁸⁰, б — по данным ¹⁸⁴.

Заметим, что температуры фазовых переходов для $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ и PbAlF_5 , по данным работ^{185, 192} соответственно, сильно (на 300°C) различаются. Это свидетельствует о том, что исследовали либо разные соединения, либо имела место нестехиометрия одной и той же фазы.

В дальнейшем координаты перитектического и эвтектического равновесия в этой системе были воспроизведены с хорошей точностью (± 3 мол.%, $\pm 10^\circ\text{C}$).¹⁸⁶ Из флюса, содержащего избыток PbF_2 , выращены монокристаллы инконгруэнтно плавящегося соединения, состав которого определен как $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$. При исследовании этих монокристаллов установлено моноклинное искажение тетрагональной элементарной ячейки. Дальнейшие исследования кристаллической структуры $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ не внесли ясности в эту проблему: в работах^{188–190} приведены различные пространственные группы. Исследования других соединений сегнетоэлектрического семейства $\text{Pb}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ показали, что удвоение параметра a характерно для высокотемпературной параллельной фазы.¹⁸⁵

Соединение состава $\text{Pb}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ получено методом гидротермального синтеза; однако это другая фаза с иной упаковкой октаэдров.¹⁸⁶

PbF_2 – GaF_3 . В системе (рис. 7) существуют твердый раствор флюоритового типа $\text{Pb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 < x \leq 0.11$) и три промежуточные фазы;^{182, 198} конгруэнтно плавящаяся $\text{Pb}_3(\text{GaF}_6)_2$, инконгруэнтно плавящиеся PbGaF_5 и $\text{Pb}_9\text{Ga}_2\text{F}_{24}$ (в работе¹⁸² последняя фаза обозначена как β -фаза с областью существования ~ 20 мол.% GaF_3). Фаза $\text{Pb}_9\text{Ga}_2\text{F}_{24}$ имеет искаженную флюоритоподобную решетку, структурная модель для нее предложена в работе¹⁹⁹. Соединение $\text{Pb}_3(\text{GaF}_6)_2$ переходит в сегнетоэлектрическое состояние при 347°C .²⁰⁰

По данным исследования¹⁹² PbGaF_5 имеет сегнетоэлектрический фазовый переход при 312°C . Для тетрагональной фазы по аналогии с другими соединениями-сегнетоэлектриками предложена формула $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$,¹⁸⁵ т.е. состава, лежащего между $\text{Pb}_3(\text{GaF}_6)_2$ и PbGaF_5 .¹⁸² Температуры фазовых переходов $\text{Pb}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ и $\text{Pb}_3(\text{GaF}_6)_2$ по данным работ^{185, 200} совпадают. Видимо, исследовали один и тот же образец, которому приписали разные составы. То же касается и других соединений $\text{Pb}_3(\text{MF}_6)_2$, где $\text{M} = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{V}, \text{Cr}$ (для $\text{M} = \text{V}$ разность температур составила 4 К, для $\text{M} = \text{Cr}$ — 5 К). Этот вопрос требует дополнительных исследований. Положение точки максимума на кривой ликвидуса $\text{Pb}_3(\text{GaF}_6)_2$ (см.¹⁹⁸) соответствует составу именно с 40 мол.% PbF_2 . Картина фазовых равновесий в системе PbF_2 – GaF_3

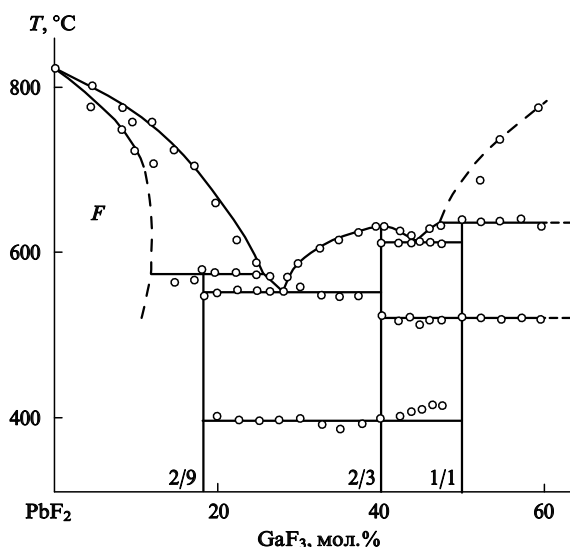


Рис. 7. Фрагмент фазовой диаграммы системы PbF_2 – GaF_3 .¹⁹⁸

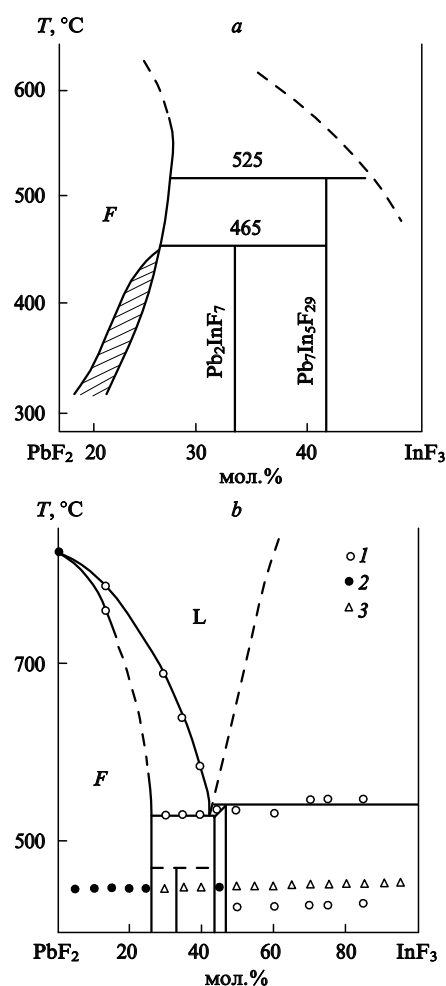


Рис. 8. Фазовая диаграмма системы PbF_2 – InF_3 .

a — по данным²⁰¹, b — по данным²⁰³; 1 — данные ДТА, 2 — однофазные образцы, 3 — двухфазные образцы (по данным твердофазного метода и РФА); числа у кривых — температура в $^\circ\text{C}$.

однозначно свидетельствует о существовании по меньшей мере двух соединений. Расхождение температур фазового превращения $\text{Pb}_3(\text{GaF}_6)_2$ по данным работ^{198, 200} существенно превышает погрешность эксперимента.

PbF_2 – InF_3 . Система изучена в работах^{182, 201–203}. На рис. 8, a приведен фрагмент диаграммы ее состояния. В системе обнаружен твердый раствор $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ флюоритового типа, а также соединения Pb_2InF_7 и $\text{Pb}_7\text{In}_5\text{F}_{29}$. По данным работы²⁰¹ вместо $\text{Pb}_7\text{In}_5\text{F}_{29}$ в работе¹⁸² приведен состав $\text{Pb}_5\text{In}_4\text{F}_{22}$. Предельная концентрация твердого раствора $x = 0.25$, при этом $a = 5.82 \text{ \AA}$.²⁰¹ После закалки в структуре твердого раствора обнаружили тетрагональное искажение с метастабильным упорядочением при $x = 0.25$. Соединение $\text{Pb}_7\text{In}_5\text{F}_{29}$ плавится по перитектической реакции при 525°C . Диаграмма состояния, представленная на рис. 8, b , хорошо согласуется с данными работы²⁰¹. Различие заключается в том, что по данным²⁰¹ соединение $\text{Pb}_7\text{In}_5\text{F}_{29}$ имеет небольшую область гомогенности и термические эффекты интерпретированы иначе: температура 525°C соответствует эвтектике, а не разложению соединения $\text{Pb}_7\text{In}_5\text{F}_{29}$, которое плавится по перитектической реакции при $535 \pm 5^\circ\text{C}$. Ионная проводимость фаз в системе изучена в работе²⁰², строение твердого раствора методом ЯМР — в исследованиях^{204, 205}.

PbF_2 – ScF_3 . Система эвтектического типа (рис. 9) без образования соединений.⁹ Имеется твердый раствор $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 < x \leq 0.16$), обладающий высокой фторид-ионной проводимостью.^{6, 7, 9, 12}

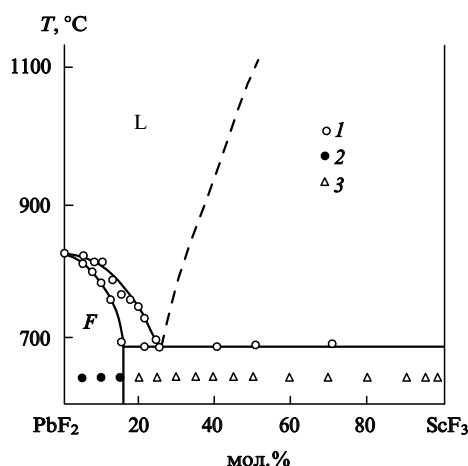


Рис. 9. Фазовая диаграмма системы $\text{PbF}_2\text{--ScF}_3$.⁹
1 — данные ДТА, 2 — однофазные образцы, 3 — двухфазные образцы (по данным твердофазного метода и РФА).

$\text{PbF}_2\text{--RF}_3$ ($R = \text{Y, La--Lu}$). Ряд систем PbF_2 с фторидами редкоземельных элементов рассмотрен в работах 9, 28, 105, 206–208. Эти системы изучены методами ДТА и РФА отожженных и закаленных образцов (рис. 10). Схожие результаты получены при изучении фазовых равновесий в твердом состоянии.^{209, 210} В системах существуют твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита, характер плавления которых меняется от перитектического ($\text{LaF}_3\text{--EuF}_3$) к эвтектическому с максимумом на кривой плавления. Фазовая диаграмма системы $\text{PbF}_2\text{--GdF}_3$ очень близка к переходному типу. Изменение координат невариантных превращений в системах $\text{PbF}_2\text{--LnF}_3$ по ряду РЗЭ иллюстрирует рис. 11. В системах с RF_3 ($R = \text{Sm--Lu, Y}$) образуются тригональные флюоритоподобные фазы на основе соединений $\text{Pb}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ (рис. 12), устойчивость которых повышается с уменьшением ионного радиуса R^{3+} (см.^{28, 206, 210, 211}). Эти соединения ограничивают области существования кубических твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$. Прецизионные значения параметров решетки $\text{Pb}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ приведены в работе²¹². При исследовании кристаллической структуры $\text{Pb}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ выявлено кислородное загрязнение образцов, соответствующее формуле $\text{Pb}_8\text{Y}_6\text{F}_{32}\text{O}_6$.²¹⁰ Кроме того, найдены фазы с тетрагональным искажением флюоритовой решетки. Авторы работы²⁰⁷ наблюдали тетрагональное искажение для состава с ~48 мол.% YF_3 , а в исследовании²⁰⁹ для такой фазы определен состав Pb_2YF_7 . Растворение PbF_2 в RF_3 ($R = \text{La--Gd}$) приводит к образованию тригональных твердых растворов со структурой типа LaF_3 (тисонит). Для $R = \text{Tb--Ho, Y}$ существуют бертоллидные фазы переменного состава со структурой тисонита, области существования которых уменьшаются с уменьшением ионного радиуса R^{3+} . Исследованию электропроводности и дефектного строения твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ посвящены работы 4, 6–9, 205, 213–216.

$\text{PbF}_2\text{--MF}_3$ ($M = \text{Ti, V, Cr, Fe}$). Системы близки к системе $\text{PbF}_2\text{--MF}_3$ с $M = \text{Al, Ga}$.^{182, 185} Помимо флюоритовых твердых растворов для систем с $M = \text{Ga, Ti, V, Cr, Fe}$ выявлены флюоритоподобные фазы с ромбическим искаженной структурой, производной от структуры флюорита, причем для $M = \text{Ga, Cr, } x = 0.20$ ромбическое искажение претерпевает удвоенная ячейка типа флюорита.¹⁸² Авторами статьи¹⁹⁹ высказано предположение, что в упорядоченных флюоритоподобных фазах с избыточным количеством анионов анионный избыток локализуется в семивершинных полиэдрах $[\text{MF}_7]$, образующих различные параллельные вращающиеся зигзагообразные цепочки в решетку флюорита. Одномерные кластеры, которыми являются цепочки из поли-

эдров $[\text{MF}_7]$, можно рассматривать как базисные структурные единицы для гомологических рядов $\text{Pb}_n\text{M}_2\text{F}_{2n+6}$ ($n \geq 2$). При этом для титана $n = 3$, для ванадия $n = 4$, для галлия $n = 5$. Аналогичная закономерность существует и для упорядоченных флюоритоподобных фаз в системах $\text{PbF}_2\text{--MF}_4$ (см. следующий раздел).

$\text{PbF}_2\text{--TiF}_3$. В системе частично изучены твердофазные равновесия при 500°C.^{182, 217} Обнаружены твердый раствор со структурой флюорита $\text{Pb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{F}_{2+x}$ при $0 < x \leq 0.15$, упорядоченная β -фаза при $0.25 \leq x \leq 0.26$ с ромбически искаженной структурой флюорита¹⁹⁹ и соединение $\text{Pb}_3(\text{TiF}_6)_2$ тетрагональной сингонии. В работе¹⁸⁵ сегнетоэлектрической фазе приписан состав $\text{Pb}_5\text{Ti}_3\text{F}_{19}$ вместо $\text{Pb}_3(\text{TiF}_6)_2$.

$\text{PbF}_2\text{--VF}_3$. Фазовые равновесия в этой системе изучены в работах^{182, 218, 219}; диаграмма состояния приведена на рис. 13,а. Твердый раствор $\text{Pb}_{1-x}\text{V}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита существует при $0 < x \leq 0.15$ (см.^{182, 218}) или $0 < x \leq 0.22$ (см.²¹⁹). В системе образуется упорядоченная флюоритоподобная фаза, которая характеризуется ромбическим искажением кубической решетки и существует в интервале 27–28.5 мол.% VF_3 .^{182, 218} В работе²¹⁹ этой фазе приписан состав $\text{Pb}_4\text{VF}_{11}$, причем она претерпевает полиморфное превращение, а высокотемпературная модификация имеет область гомогенности. Структурная модель этой фазы приведена в работе¹⁹⁹. Кроме того, в системе существует тетрагональная фаза, для которой, несмотря на близкие значения параметров решетки, сведения о составе расходятся (аналогично системе с трифторидом алюминия). В исследовании²¹⁸ этой фазе приписан состав PbVF_5 и указано на конгруэнтное плавление при $566 \pm 7^\circ\text{C}$. Авторы статьи¹⁸² привели состав $\text{Pb}_3(\text{VF}_6)_2$, который также указан в работе²¹⁹, причем соединение имеет полиморфное превращение, а характер плавления близок к переходному от конгруэнтного к инконгруэнтному (см. рис. 13,а). Такой же состав был приведен в работе²⁰⁰. Однако в дальнейшем¹⁸⁵ он был скорректирован до $\text{Pb}_5\text{V}_3\text{F}_{19}$.

$\text{PbF}_2\text{--CrF}_3$. Система изучена в работах^{182, 185, 193, 220–222} (рис. 13,б). В ней обнаружен твердый раствор со структурой флюорита $\text{Pb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{F}_{2+x}$ при $0 < x \leq 0.12$ и два соединения $\text{Pb}_4\text{CrF}_{11}$ и $\text{Pb}_3(\text{CrF}_6)_2$. Характер плавления $\text{Pb}_3(\text{CrF}_6)_2$ близок к переходному от конгруэнтного к инконгруэнтному. В работах^{185, 193, 222} на основании данных рентгеноструктурного анализа уточнен состав второго соединения: вместо $\text{Pb}_3(\text{CrF}_6)_2$ приведена формула $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$.

$\text{PbF}_2\text{--FeF}_3$. В системе изучено твердофазное равновесие при 500°C.^{182, 223} Обнаружены твердый раствор $\text{Pb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_{2+x}$ при $0 < x \leq 0.17$ со структурой флюорита, новая фаза $\text{Pb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_{2+x}$ при $0.26 \leq x \leq 0.27$ с ромбически искаженной структурой флюорита и соединение $\text{Pb}_3(\text{FeF}_6)_2$ тетрагональной структуры. В работе¹⁸⁵ сегнетоэлектрической фазе приписан состав $\text{Pb}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$ вместо $\text{Pb}_3(\text{FeF}_6)_2$. Соединение $\text{Pb}_3(\text{FeF}_6)_2$ получено методом гидротермального синтеза,²²⁴ но это другая фаза триклинной сингонии, содержащая кольцеобразные тетрамеры $[\text{Fe}_4\text{F}_{20}]^{8-}$ из октаэдров $(\text{FeF}_6)^{3-}$.

$\text{PbF}_2\text{--SbF}_3$. В системе изучены твердофазные равновесия при 250°C.²²⁵ Обнаружены твердый раствор $\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{F}_{2+x}$ при $0 < x \leq 0.40$ со структурой флюорита и соединение $\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{F}_{13}$, структура которого не расшифрована.

$\text{PbF}_2\text{--BiF}_3$. Система изучена авторами работ^{226–230}; диаграмма состояния приведена на рис. 14. В системе образуются две фазы переменного состава: флюоритовый твердый раствор $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ на основе высокотемпературного PbF_2 с максимумом на кривой плавления при ~25 мол.% BiF_3 и 890°C и бертоллидная фаза $\text{Bi}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ со структурой тисонита. Область гомогенности $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ простирается до 50 мол.% BiF_3 ;²²⁶ однако зависимость параметра решетки от состава (линейное уменьшение до $x = 0.3$ и затем концентрационная независимость) является аномальной. Тщательное рентгеновское

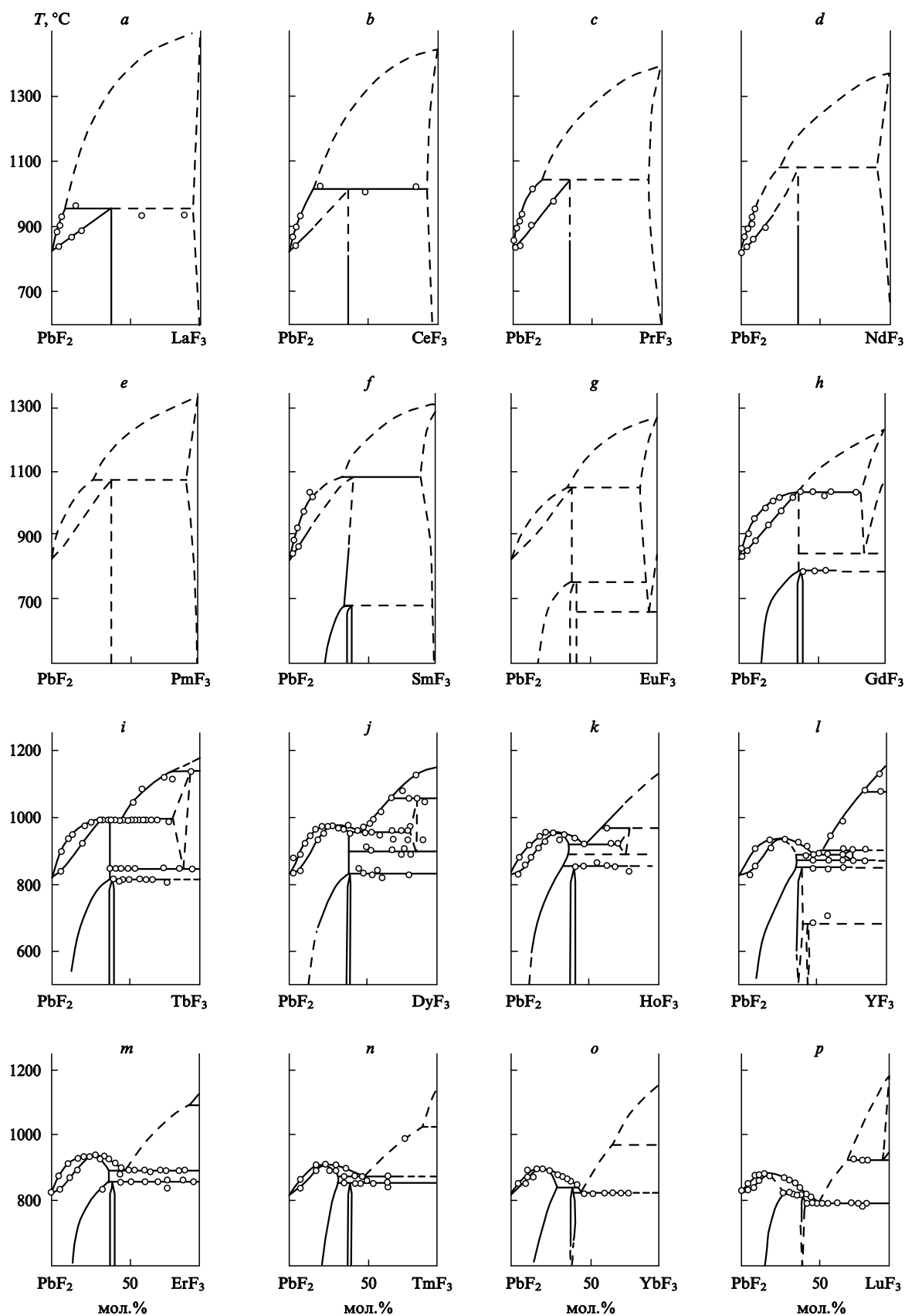


Рис. 10. Фазовые диаграммы систем $\text{PbF}_2\text{--RF}_3$, где $R = \text{La}$ (a), Ce (b), Pr (c), Nd (d), Pm (e), Sm (f), Eu (g), Gd (h), Tb (i), Dy (j), Ho (k), Y (l), Er (m), Tm (n), Yb (o), Lu (p).^{105, 206} Данные РФА не приведены.

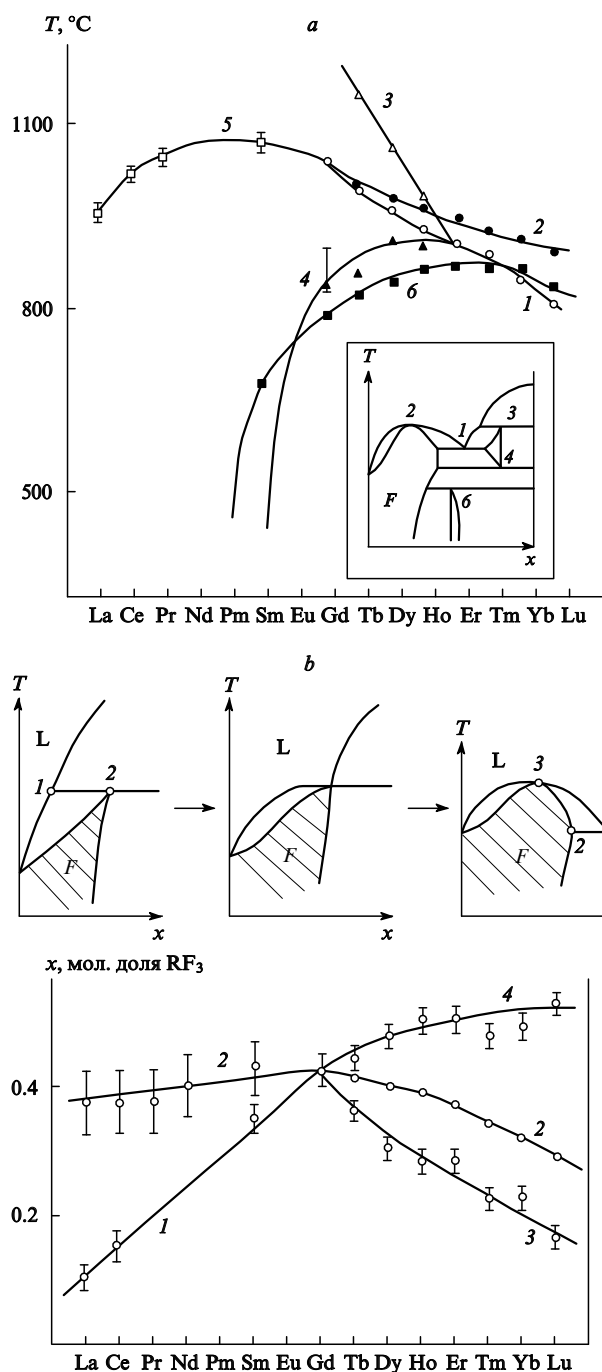


Рис. 11. Изменения температур невариантных равновесий (а) и составов участвующих в них фаз (b) в системах PbF_2-RF_3 ($R = La-Lu$).¹⁰⁵

а: 1 — эвтектика, 2 — максимум на кривых плавления твердого раствора $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ со структурой флюорита (фаза F), 3, 4 — соответственно верхний и нижний пределы устойчивости фазы переменного состава со структурой тисонита, 5 — перитектическое плавление фазы F, 6 — верхняя температурная граница устойчивости фазы $Pb_4R_3F_{17}$; б: 1 — состав расплава, участвующего в перитектическом равновесии, 2 — предельная концентрация твердого раствора $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$, 3 — состав, соответствующий точке максимума на кривой плавления фазы F, 4 — состав эвтектики.

исследование^{227, 228} показало наличие упорядочения и образование соединения $PbBiF_5$ с тетрагонально-искаженной структурой. Область гомогенности тисонитовой фазы $0.05 \leq y \leq 0.25$ (см.²³⁰) или $0.075 \leq y \leq 0.175$ (см.²²⁸). Наличие полиморфного перехода у BiF_3 , установленное в

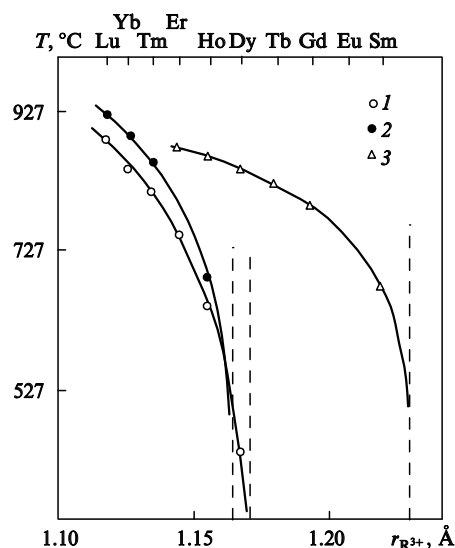


Рис. 12. Изменение температуры разложения соединений Ca_2RF_7 (1), $Ca_8R_3F_{31}$ (2) и $Pb_4R_3F_{17}$ (3) в зависимости от ионного радиуса R^{3+} (уравнение $T = 1430|r - 1.23|^{0.091}$) (см.^{105, 211}).

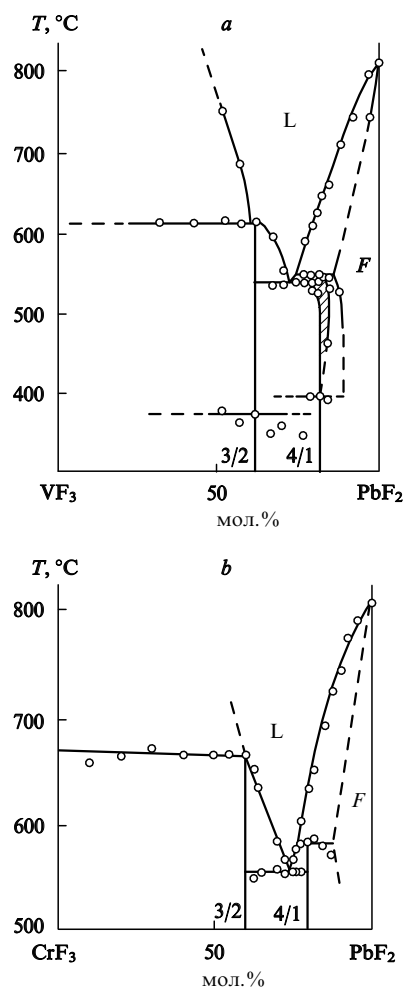


Рис. 13. Фазовые диаграммы систем PbF_2-VF_3 (а)²¹⁹ и PbF_2-CrF_3 (б).²²⁰

работе²³⁰, указывает на возможное кислородное загрязнение, так как чистый BiF_3 не имеет полиморфных превращений.^{231, 232}

PbF_2-RhF_3 . Система не исследована, но синтезировано соединение Pb_2RhF_7 .^{233, 234}

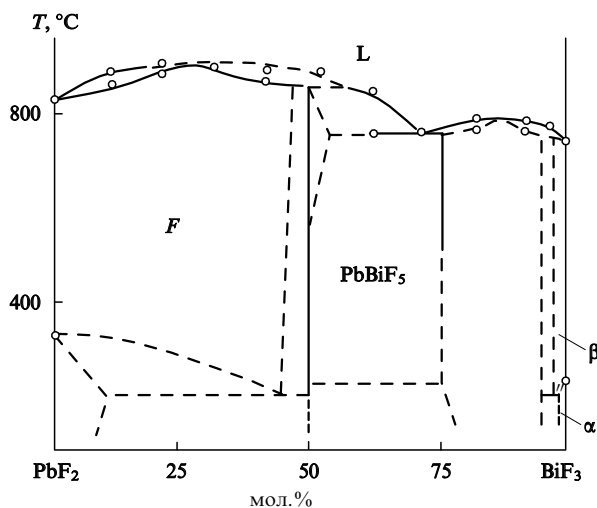


Рис. 14. Фазовая диаграмма системы $\text{PbF}_2\text{--BiF}_3$.²³⁰

VI. Системы $\text{PbF}_2\text{--MF}_4$

$\text{PbF}_2\text{--UF}_4$. На фазовой диаграмме системы (рис. 15,а) имеются два максимума на кривой ликвидуса, которые приписаны образованию соединений, области гомогенности отсутствуют. Как указано в работах^{236,237}, интерпретация составов в области высоких концентраций PbF_2 ошибочна.

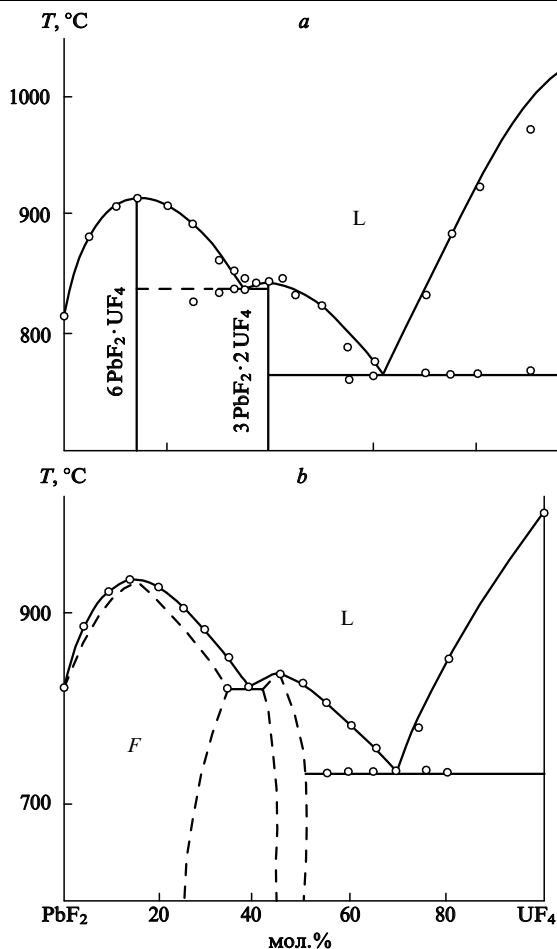


Рис. 15. Фазовая диаграмма системы $\text{PbF}_2\text{--UF}_4$.
а — по данным²³⁵, б — по данным²³⁸.

При повторном исследовании (рис. 15,б), выявлен твердый раствор $\text{Pb}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ (0–25 мол.% UF_4), имеющий точку максимума на линии ликвидуса при 923°C, отвечающую составу $\text{Pb}_{0.85}\text{U}_{0.15}\text{F}_{2.3}$ (см.^{238,239}). Кроме того, обнаружена фаза переменного состава со структурой тисонита (45–50 мол.% UF_4). Максимум на линии ликвидуса твердого раствора при 836°C отвечает составу $\text{Pb}_{0.55}\text{U}_{0.45}\text{F}_{2.9}$. Фазы, образующиеся в рассматриваемой системе, характеризуются высокой фторид-ионной проводимостью.^{239,240} В твердом растворе $\text{Pb}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{2+2x}$ прослежено уменьшение температуры и размытие фарадеевского фазового перехода с увеличением концентрации фторида урана.

$\text{PbF}_2\text{--ThF}_4$. Систему изучали с целью обнаружения ионного транспорта. В работах^{241,242} имеются сведения о существовании твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ (0 < x ≤ 0.2) со структурой флюорита. Синтезировано соединение PbThF_6 со структурой тисонита,^{56,243} в котором может растворяться значительное количество PbF_2 .²⁴¹ Подвижность фторид-ионов в PbThF_6 исследована в работе²⁴⁴.

$\text{PbF}_2\text{--ZrF}_4$. Система изучена в работах^{199,245–251}. Фазовая диаграмма представлена на рис. 16. В системе существуют конгруэнтно плавящееся соединение PbZrF_6 , инконгруэнтно плавящееся соединение $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$, кубический твердый раствор $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ (0 < x ≤ 0.18), структура которого упорядочивается при понижении температуры.²⁴⁸ Образующаяся при этом моноклинная, псевдотетрагональная флюоритоподобная фаза ($a \approx a_F$, $b \approx c \approx 3a_F$) примерного состава $\text{Pb}_5\text{ZrF}_{14}$, по-видимому, является членом гомологического ряда $\text{Pb}_n\text{R}_2\text{F}_{2n+8}$ (n = 10), так же как и $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ (n = 6).¹⁹⁹ Упорядочение основано на образовании одномерных бесконечных кластеров из антипризм ZrF_8 .

Фаза, образующаяся в температурном интервале $510 \leq T \leq 560^\circ\text{C}$ при $0.34 \leq x \leq 0.35$, интерпретирована²⁴⁸ как серия микрофаз, которые могут быть описаны в виде ромбических сверхструктур с параметрами решетки $a \approx n \cdot 10$, $b \approx 11.6$, $c \approx 5.4$ Å. Случай n = 3 соответствует соединению Pb_3ZrF_8 .

По данным, приведенным в работе²⁵¹, для ZrF_4 характерны полиморфные превращения, что, по-видимому, свидетельствует о кислородном загрязнении.²⁵²

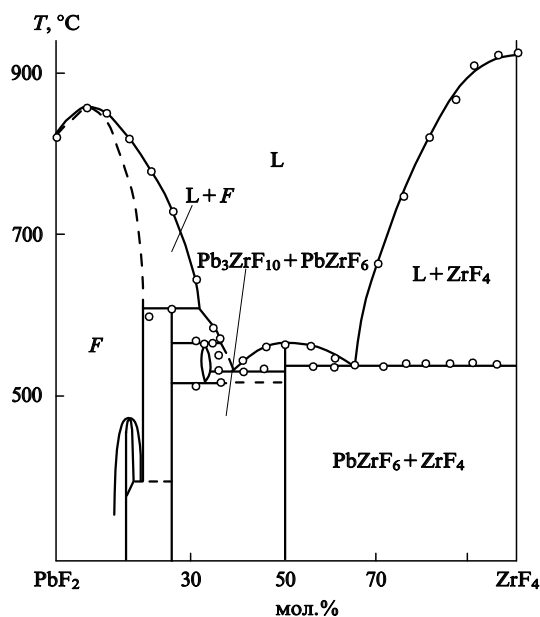


Рис. 16. Фазовая диаграмма системы $\text{PbF}_2\text{--ZrF}_4$, построенная по неопубликованным данным В.К.Гончарука, Г.Д.Лукиянчука (ИХ ДВО РАН) и автора (П.П.Федорова) с учетом низкотемпературных равновесий по данным работы²⁴⁸.

Соединения PbZrF_6 , $\text{Pb}_5\text{ZrF}_{14}$ и Pb_2ZrF_8 синтезированы при взаимодействии растворов фторцирконатов аммония и нитрата свинца.^{253, 254}

$\text{PbF}_2\text{--GeF}_4$. В системе существуют¹³⁷ твердый раствор $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{F}_{2+2x}$ со структурой флюорита в области концентраций $0 < x \leq 0.08$ и соединения $\text{Pb}_3\text{GeF}_{10}$, $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{F}_{14}$ и PbGeF_6 . Ликвидус системы не изучен.

$\text{PbF}_2\text{--SnF}_4$. В системе образуется¹³⁷ аналогичный твердый раствор при $0 < x \leq 0.10$ и одно соединение PbSnF_6 . Ликвидус системы также не изучен. Ионная проводимость $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_{2+2x}$ исследована в работе²⁵⁵.

$\text{PbF}_2\text{--TeF}_4$. Система изучена²⁵⁶ с целью выявления ионной проводимости в твердом состоянии при 200°C (TeF_4 разлагается выше 193°C). Обнаружен твердый раствор $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x\text{F}_{2+2x}$ на основе PbF_2 при $0 \leq x \leq 0.2$. Параметр решетки резко нелинейно возрастает с увеличением x до ~ 6.05 Å. Установлены также соединения $\text{Pb}_7\text{Te}_4\text{F}_{30}$, PbTeF_6 , $\text{PbTe}_2\text{F}_{10}$, характеристики которых не сообщаются.

Синтезированы отдельные соединения дифторида свинца с фторидами четырехвалентных элементов: PbCeF_6 , PbNpF_6 ,²⁴³ PbPbF_6 (PbF_3),²⁵⁷ PbPtF_6 .²⁵⁸

VII. Системы $\text{PbF}_2\text{--MF}_5$

$\text{PbF}_2\text{--NbF}_5$. Взаимодействия в данной системе подробно изучены в исследованиях^{259, 260} (рис. 17). Обнаружены пять соединений, образующихся при следующих соотношениях $\text{NbF}_5/\text{PbF}_2$: 4/1, 5/2, 2/1, 1/1, 1/3.

$\text{PbF}_2\text{--TaF}_5$. Система частично изучена с помощью методов ДТА и рентгеновского анализа отожженных образцов.²⁶¹ В интервале $0 < x \leq 0.14$ существует твердый раствор со структурой флюорита $\text{Pb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{F}_{2+3x}$, параметр элементарной ячейки которого изменяется от 5.940 ± 0.005 для $x = 0$ до 5.946 ± 0.005 Å для $x = 0.14$. Отжиг образцов с $0.14 \leq x \leq 0.15$ при 400°C показал наличие низкотемпературной фазы идеального состава $\text{Pb}_6\text{TaF}_{17}$ ($x = 0.143$), которая при 460°C переходит в высокотемпературную модификацию. При $x = 0.25$ существует упорядоченная флюоритоподобная фаза $\text{Pb}_3\text{TaF}_{11}$.

В работах^{262, 263} сообщено о синтезе соединений $\text{PbAs}_2\text{F}_{12}$ и $\text{PbSb}_2\text{F}_{12}$ соответственно. Координаты эвтектик в бинарных

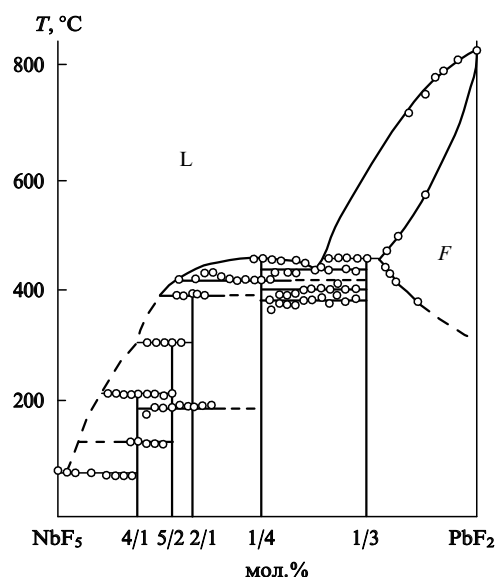


Рис. 17. Фазовая диаграмма системы $\text{PbF}_2\text{--NbF}_5$.²⁶⁰

ных системах $\text{PbF}_2\text{--MF}_n$ и характеристики образующихся в них соединений представлены в табл. 1 и 2 соответственно.

VIII. Тройные системы с участием PbF_2

Синтезированы^{264–271} многочисленные соединения с участием PbF_2 (см. табл. 2). Исследования фазовых равновесий в соответствующих системах немногочисленны.

$\text{NaF--PbF}_2\text{--CdF}_2$. Система изучена в работах^{55, 272} по разрезу $\text{NaF--Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$, проходящему через точку минимума на кривых плавления фазовой диаграммы системы $\text{PbF}_2\text{--CdF}_2$ (рис. 18). Выявлена значительная растворимость NaF во флюоритовой матрице, достигающая 16 мол. %.

$\text{NaF--PbF}_2\text{--BiF}_3$. Фазовые равновесия в системе изучены при 400°C (рис. 19). В системе образуются пояс непрерывного твердого раствора F между нестехиометрической флюоритовой фазой в системе NaF и твердым раствором $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$

Таблица 1. Координаты эвтектик в системах $\text{PbF}_2\text{--MF}_n$.

MF_n	$[\text{PbF}_2]$, мол. %	T , $^\circ\text{C}$	Ссылки	MF_n	$[\text{PbF}_2]$, мол. %	T , $^\circ\text{C}$	Ссылки
LiF	60	580	109	AlF_3	78	560	186
	62 ± 2	583 ± 5	110	GaF_3	72.3, 55.5	550, 605	198
NaF	64	510	110	InF_3	58	525 ± 5	203
	66	520	116	ScF_3	74 ± 2	685 ± 5	9
KF	42	465	116	YF_3	49	885	105, 206, 207
RbF	55, 32	550, 485	116	GdF_3	58	1033	105, 206
	65, ~ 36	501, 457	37	TbF_3	56	991	105, 206
CsF	71, 28	565, 500	116	DyF_3	52.5	967	105, 206
	72, 28	520, 500	91	HoF_3	50	925	105, 206
BeF_2	79, ~ 68 ; ~ 8	477, 465, ~ 527	135	ErF_3	50	900	105, 206
MgF_2	9 ± 2	740 ± 5	138	TmF_3	52	880	105, 206
MnF_2	60	588	146	YbF_3	51	842	105, 206
FeF_2	72, 60	620, 623	146	LuF_3	47.5	807	105, 206
CoF_2	78	655	146	VF_3	70, 59	540, 620	219
NiF_2	82.5	708	146	CrF_3	74	561	220
ZnF_2	71.5, 54	600, 603	146		74	571	221
CuF_2	71.5, 54	600, 603	146	BiF_3	30	745	230
SnF_2	10	200	См. ^a	UF_4	60, 30	820, 732	238
AlF_3	76.5	570	180	ZrF_4	62, 35	530, 538	См. ^b
	77.5	565	184	NbF_5	~ 2	78	260

^a См. рис. 5. ^b См. рис. 6.

Таблица 2. Основные характеристики соединений дифторида свинца.

Соединение	Сингония, структурный тип, простран- ственная группа	Параметры элементарной ячейки				Z	Плотность, г·см ⁻³		Температу- ра превра- щения, °С	Ссылки
		a, Å	b, Å	c, Å	α, β, γ , град		экспери- мент	расчет		
K _{0.33} Pb _{0.67} F _{1.67}	Кубическая, <i>Im3m</i>	4.6655(1), при 673 К				2	—	—	—	123
KPbF ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	298.5 (ф)	120
K ₄ PbF ₆	Тригональная, <i>R3c</i>	9.6		12.3		—	4.07	3.93	475 (и)	116
Rb _{0.33} Pb _{0.67} F _{1.67}	Кубическая, <i>Im3m</i>	—				2	—	—	—	124
RbPbF ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	560 (к)	116
	—	—	—	—	—	—	—	—	524 (к)	37
	Кубическая, <i>Pm3m</i>	4.790				1	—	—	—	128
α -CsPbF ₃	То же	4.800				1	—	—	615 (ф)	116
	—	—	—	—	—	—	—	—	725 (к), 630 (к)	91
TlPbF ₃	Кубическая, <i>Pm3m</i>	4.62				1	—	—	—	129
PbBeF ₄	Ромбическая, <i>Pnma</i>	8.310	5.350	6.370		—	—	6.853	585 ± 5 (к)	135, 136
Pb ₂ BeF ₆	—	—	—	—	—	—	—	—	482 ± 5 (к)	135
Pb ₂ MgF ₆	Тетрагональная, <i>P4₂/nbc</i>	7.93		16.15		8			< 670 (р)	138, 141
Pb ₂ MnF ₆	То же	7.98		16.92		8	7.10	7.19	592 (и)	145, 146, 147
Pb ₂ FeF ₆	»	7.97		16.66		8	7.25	7.33	628 (к)	143, 144
Pb ₂ CoF ₆	»	7.92		16.46		8	7.50	7.56	670 (и)	143, 144
Pb ₂ NiF ₆	»	7.88		16.22		8	7.67	7.74	738 (и)	143, 144
Pb ₂ ZnF ₆	»	7.92		16.33		8	7.63	7.70	613 (к)	143, 144
Pb ₂ CuF ₆	Моноклинная, <i>I2/m</i>	4.04 ± 0.01	15.80 ± 0.02	4.04 ± 0.01	91.3 ± 0.1	2	7.55	—	618 (к)	145, 146
PbSnF ₄	Тетрагональная, <i>P4/nmm</i>	4.20 ± 0.02		11.36 ± 0.1		2	—	6.65	—	160
		4.2196		311.415		2	6.60	—	—	163
	То же	4.215(3)		11.744(32)		2	—	—	—	172
	»	4.2262(3)		11.4407		2	—	—	—	173
β -PbSnF ₄	Тетрагональная, <i>P4/n, P4/nmm</i>	4.193		22.83		4	—	—	—	165
β -PbSnF ₄	Тетрагональная, <i>P4₂/n, P4₂/nmm</i>	5.969		51.50		18	—	—	—	165
PbSnF ₄	Тетрагональная	16.834		23.063		64	—	—	—	163
α -PbSnF ₄	Моноклинная, <i>P2/n</i>	4.204	4.205	11.414	91.34	2	—	—	—	165
	Моноклинная, <i>P2/n</i> (при 20 К)	4.1860(8)	4.1849(8)	11.3806(10)	90.724(6)	2	—	—	—	173
α -PbSnF ₄	Моноклинная, <i>P2₁/n</i>	4.193		22.83	91.54	4	—	—	—	165
PbSnF ₄	Ромбическая, <i>Aba2</i>	22.845(2)	5.850(2)	6.021(2)		8	—	6.63	—	170
Pb _{0.7} Sn _{0.3} F ₄	Тетрагональная, <i>I4₁/acd</i>	5.923(4)		105.87(2)		72	—	—	—	169
Pb _{0.6} Sn _{0.4} F ₄	То же	5.962(4)		80.54(2)		56	—	—	—	169
PbPdF ₄	Тетрагональная, <i>I4</i> , тип K[BrF ₄]	5.837		10.833		—	6.80	6.92	—	176
PbAl ₂ F ₈	—	—	—	—	—	—	4.82 ± 5		614 ± 20 (и)	181
PbAlF ₅	Тетрагональная, <i>I4</i>	14.25		7.230		—	5.91 ± 5	5.965	618 ± 20 (и)	181, 182
	—	—	—	—	—	—	—	—	312 ± 10 (ф)	192
Pb ₉ Al ₂ F ₂₄	—	—	—	—	—	—	7.30 ± 5		560 ± 12 (и)	181
	—	—	—	—	—	—	—	—	555 ± 10 (р)	184
Pb ₃ Al ₂ F ₁₂	Тетрагональная, <i>I4/m</i>	14.23		7.20		6	6.47		649 (и)	180
	—	—	—	—	—	—	—	—	665 ± 10	184
Pb ₃ Al ₂ F ₁₂	Моноклинная, <i>P2₁/n</i>	9.435(6)	9.610(5)	10.100(9)	90.59(5)	4		6.55		187
Pb ₅ Al ₃ F ₁₉	Тетрагональная, <i>I4</i>	20.174(15)		7.220(5)		—		6.720	12 (ф)	185
	Моноклинная	14.23	14.51	7.22	92	4	6.62	—	660 (ф)	186
	Тетрагональная, <i>P4/n</i>	20.17		7.22		—	6.60	6.681	—	188
	Тетрагональная, <i>I4/m</i>	14.28		7.227		—	6.60	6.656	—	189
	Тетрагональная, <i>I4cm</i>	14.07		7.300		—	6.60	6.793	—	190
PbGaF ₅	Тетрагональная, <i>I4</i>	14.42		7.30		16	—	6.45	630 (и), 510 (ф)	198
	—	—	—	—	—	—	—	—	312 ± 10 (ф)	192
	Тетрагональная, <i>I4</i>	14.485		7.324		16	—	—	—	182

Таблица 2 (продолжение).

Соединение	Сингония, структурный тип, простран- ственная группа	Параметры элементарной ячейки				Z	Плотность, г·см ⁻³		Температура превращения, °C	Ссылки
		a, Å	b, Å	c, Å	α, β, γ , град		экспери- мент	расчет		
Pb ₉ Ga ₂ F ₂₄	Ромбическая	4.172	4.205	5.905	—	—	—	—	571 (и)	198
Pb ₃ (GaF ₆) ₂	Тетрагональная	14.26	—	7.39(5)	—	6	—	6.67	626 ± 5, 395 (ф)	198
	То же	14.349	—	7.443	—	6	—	—	—	192, 200
Pb ₅ Ga ₃ F ₁₉	Тетрагональная	14.361(10)	—	7.441(5)	—	—	—	6.952	372 (ф)	185
Pb ₂ InF ₇	Моноклинная, <i>P2₁/c</i>	5.616(3)	12.452(6)	8.416(4)	90.25(5)	4	7.45	7.47	465 (р)	201, 202
Pb ₇ In ₅ F ₂₉	Моноклинная, <i>C2/c</i>	24.580(5)	37.917(6)	8.026(3)	90.74(5)	12	6.82	6.86	535 (и)	201–203
Pb ₄ Sm ₃ F ₁₇	Тригональная, <i>R3</i>	10.9551(3)	—	20.283(1)	—	42	—	7.58	—	209
	То же	10.9463(8)	—	20.326(2)	—	—	—	—	—	212
	»	—	—	—	—	—	—	—	680 ± 10 (р)	105, 211
Pb ₄ Eu ₃ F ₁₇	»	10.9237(4)	—	20.227(1)	—	42	—	7.66	—	209
Pb ₄ Gd ₃ F ₁₇	»	10.904(1)	—	20.173(4)	—	42	—	7.79	—	209
	»	10.9012(8)	—	20.187(3)	—	—	—	—	—	212
	»	—	—	—	—	—	—	—	785 ± 10 (р)	105, 211
Pb ₄ Tb ₃ F ₁₇	»	10.856(2)	—	20.071(4)	—	42	—	7.92	—	209
	»	—	—	—	—	—	—	—	819 ± 10 (р)	105, 211
Pb ₄ Dy ₃ F ₁₇	»	10.826(2)	—	20.094(6)	—	42	—	8.01	—	209
	»	—	—	—	—	—	—	—	835 ± 10 (р)	105, 211
Pb ₄ Y ₃ F ₁₇	»	10.814	—	19.931	—	42	—	—	845 ± 10 (р)	105, 207,
	»	10.816(2)	—	19.942(5)	—	—	—	6.99	—	209
Pb ₄ Ho ₃ F ₁₇	»	10.825(1)	—	19.967(3)	—	42	—	8.10	—	209
	»	—	—	—	—	—	—	—	860 ± 10 (р)	105, 211
Pb ₄ Er ₃ F ₁₇	»	10.766(1)	—	19.891(4)	—	42	—	8.25	—	209
	»	10.8108(3)	—	19.963(1)	—	—	—	—	—	212
	»	—	—	—	—	—	—	—	865 ± 10 (р)	105, 211
Pb ₄ Tm ₃ F ₁₇	»	10.724(2)	—	19.905(7)	—	42	—	8.34	—	209
	»	10.7928(6)	—	19.913(1)	—	—	—	—	—	212
	»	—	—	—	—	—	—	—	860 ± 10 (р)	105, 211
Pb ₄ Cb ₃ F ₁₇	»	10.7459(8)	—	19.854(3)	—	42	—	8.38	—	209
	»	10.7691(5)	—	19.856(1)	—	—	—	—	—	212
	»	—	—	—	—	—	—	—	850 ± 10 (и)	105, 211
Pb ₄ Lu ₃ F ₁₇	»	10.7037(8)	—	19.848(2)	—	42	—	8.48	—	209
	»	10.7524(6)	—	19.8794(2)	—	—	—	—	—	212
	»	—	—	—	—	—	—	—	825 ± 10 (и)	105, 211
Pb ₂ YF ₇	Тетрагональная, <i>I4, I4/m</i>	4.0799(7)	—	17.392(4)	—	2	—	—	—	209
Pb ₃ (TiF ₆) ₂	Тетрагональная, <i>I4, I4, I4/m</i>	14.576	—	7.424	—	6	5.98	5.969	575 ± 15 (к)	182, 217
	То же	—	—	—	—	6	—	—	557 ± 15, 422 (ф)	200
Pb ₅ Ti ₃ F ₁₉	—	14.560(10)	—	7.405(5)	—	4	—	6.442	422 (ф)	185
PbVF ₅	Тетрагональная, <i>I4, I4, I4/m</i>	14.510	—	7.444	—	16	5.99	5.988	566 ± 7 (к)	218
Pb ₄ VF ₁₁	—	—	—	—	—	—	—	—	552 (и), 400 (ф)	219
Pb ₃ (VF ₆) ₂	Тетрагональная	14.26	—	7.414	—	6	6.12	—	620 (к), 370 (ф)	219
	То же	14.510	—	7.444	—	—	—	—	602 ± 1, 361 (ф)	182, 200
Pb ₅ V ₃ F ₁₉	»	14.485(10)	—	7.420(5)	—	4	—	—	357 (ф)	185
Pb ₄ CrF ₁₁	—	—	—	—	—	—	—	—	592 (и)	220, 221
Pb ₃ (CrF ₆) ₂	Тетрагональная, <i>I4, I4, I4/m</i>	14.38	—	7.41	—	6	—	—	672 (к)	220, 221
	—	—	—	—	—	6	—	—	683 ± 2, 277 (ф)	200
	То же	14.424	—	7.417	—	6	—	—	—	182
Pb ₅ Cr ₃ F ₁₉	Тетрагональная, <i>I4cm</i>	14.384(5)	—	7.408(2)	—	4	—	6.729	272 (ф)	185, 193
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	222
Pb ₃ (FeF ₆) ₂	Тетрагональная, <i>I4, I4, I4/m</i>	14.449	—	7.441	—	6	6.18	6.167	569	182, 223
	—	—	—	—	—	—	—	—	583, 467 (ф)	200
Pb ₅ Fe ₃ F ₁₉	Тетрагональная, <i>I4cm</i>	14.420(10)	—	7.440(5)	—	4	—	6.717	467 (ф)	185
Pb ₃ Fe ₂ F ₁₂	Триклинная, <i>P1</i>	7.403(2)	7.621(2)	9.890(3)	110.45(2), 107.98(1), 95.92(2)	2	—	6.607	—	224
Pb ₂ RhF ₇	Моноклинная, <i>C2/c</i>	5.51(9)	11.66(8)	8.63(5)	90.94	4	—	—	—	234
	Моноклинная, <i>P2₁/c</i>	5.569	11.85	8.832	91.00	4	6.26	6.409	—	233

Таблица 2 (окончание).

Соединение	Сингония, структурный тип, простран- ственная группа	Параметры элементарной ячейки				Z	Плотность, г·см ⁻³		Температура превращения, °C	Ссылки
		a, Å	b, Å	c, Å	α, β, γ , град		экспери- мент	расчет		
PbCeF ₆	Типа тисонита	7.214(1)		7.287(1)		3	—	7.01	—	243
PbUF ₆	То же	7.242		7.370		3	—	8.33	836 (к)	238
	»	7.245(5)		7.355(5)		—	—	8.33	—	243
PbThF ₆	Тип тисонита	7.280(5)		7.404(5)		3	—	8.10	—	243
PbNpF ₆	То же	7.212(5)		7.360(5)		3	—	8.38	—	243
Pb ₃ ZrF ₁₀	Ромбическая, <i>Cmcm, Cmc2₁</i>	10.713(3)	12.817(4)	5.909(2)		4	—	—	604 ± 10 (и)	248
Pb ₅ ZrF ₁₄	Моноклинная	5.851(1)	17.685(3)	17.743(3)	90.86	—	—	—	—	248
PbZrF ₆	Ромбическая, <i>Cmma, Abm2</i>	7.549(4)	11.123(6)	5.310(3)		4	5.90	6.14	620 (к)	245
	Ромбическая, <i>Cmma</i>	7.54(6)	11.11(8)	5.30(8)		—	—	—	—	246
	—	—	—	—	—	—	—	—	570 ± 10 (к)	248
PbSnF ₆	—	—	—	—	—	—	—	—	—	237
PbGeF ₆	<i>R3m</i>	7.179(3)		6.941(3)		1	—	—	—	237
Pb ^{II} Pb ^{IV} F ₆	Тетрагональная, тип KNbF ₆ , <i>P4c2</i>	5.201		4.523		—	—	—	—	257
PbPtF ₆	Тригональная, <i>R3m</i>	7.220		7.07		—	—	—	—	258
α -Pb ₂ Nb ₅ F ₂₉	Кубическая	13.40				—	—	—	304 (и)	259, 260
β -Pb ₂ Nb ₅ F ₂₉	Тетрагональная	16.12		8.10		—	—	—	190 (ф)	259, 260
α -PbNb ₂ F ₁₂	Кубическая	13.29				—	—	—	392 (и), 190 (ф)	259, 260
PbNbF ₇	—	—	—	—	—	—	—	—	452 (к), 416 (ф)	259, 260
PbNb ₄ F ₂₂	—	—	—	—	—	—	—	—	212 (и), 130 (ф)	259, 260
Pb ₃ NbF ₁₁	—	—	—	—	—	—	—	—	454 (и)	259, 260
α -Pb ₆ TaF ₁₇	Ромбическая	4.284	4.110	41.15		2	—	—	460 ± 10 (ф)	261
Na ₃ Pb ₂ (BeF ₄) ₃ F	Гексагональная, <i>P6₃/m</i> , тип апатита	9.531		7.028		2	—	—	—	264
K ₂ Pb(BeF ₄) ₂	Тригональная, <i>R3m</i>	5.455		20.50		—	—	—	—	265
Tl ₂ Pb(BeF ₄) ₂	То же	5.577		21.89		—	—	6.639	—	265
Rb ₂ Pb(BeF ₄) ₂	»	5.558		21.35		—	—	—	—	265
KPbLaF ₆	Гексагональная, тип гагаринита	6.549		3.804		1	—	—	—	266
KPbCeF ₆	То же	6.530		3.772		1	—	—	—	266
KPbPrF ₆	»	6.516		3.751		1	—	—	—	266
KPbNdF ₆	Гексагональная, тип гагаринита	6.506		3.731		1	—	—	—	266
KPbSmF ₆	То же	6.487		3.697		—	—	—	—	266
KPbEuF ₆	»	6.483		3.692		—	—	—	—	266
LiPbVF ₆	Гексагональная, <i>P31c</i> , тип LiCaAlF ₆	5.23(9)		10.48(1)		2	—	—	—	82
LiPbCrF ₆	То же	5.20(8)		10.44(2)		2	—	—	—	82
LiPbFeF ₆	»	5.23(6)		10.45(2)		2	—	—	—	82
LiPbGaF ₆	»	5.19(8)		10.42(3)		2	—	—	—	82
NaPbFe ₂ F ₉	Моноклинная, <i>C2/c</i>	7.308	12.55	7.640	93.06	—	4.865	—	—	267
KPbCr ₂ F ₉	Ромбическая, <i>Pnma</i>	9.81(5)	5.412(3)	13.93(1)		4	4.680	4.679	—	268
Pb ₈ Fe ₃ F ₂₄	Триклинная, <i>C1</i>	20.11	5.597	9.44	89.750, 105.790, 89.38	—	7.407	—	—	269
Pb ₈ (MnFe ₂ F ₁₄)F ₁₀	<i>P2₁/a</i>	20.18	5.625	9.438	105.00	—	7.317	—	—	270
Al ₂ Pb ₉ Sn ₉ F ₄₂	<i>P4/n</i>	9255		11.30		—	—	—	—	271

Примечание. Приняты следующие обозначения: к — конгруэнтное плавление, и — инконгруэнтное плавление, ф — фазовый переход, р — разложение в твердом состоянии.

на основе кубического PbF₂, а также фаза NaBiF₄ со структурой гагаринита (NaNbF₄) с узкой областью гомогенности. Изменение параметра решетки тройного твердого раствора не подчиняется правилу Вегарда. В концентрационном треугольнике, образованном фазами NaF–F–NaBiF₄ при температуре эксперимента (400°C), вероятно, был расплав. Для соединений со структурой типа гагаринита характерна несте-

хиометрия. Именно к такому семейству относятся фазы идеализированного состава KPbRF₆ (R = PЗЭ) (см. табл. 2).

RbF–PbF₂–BiF₃. Температуры плавления ряда составов системы изучены в работе³⁷ (рис. 20). Приведенные результаты дают основание предполагать существование конгруэнтно плавящегося соединения RbPbBiF₆.

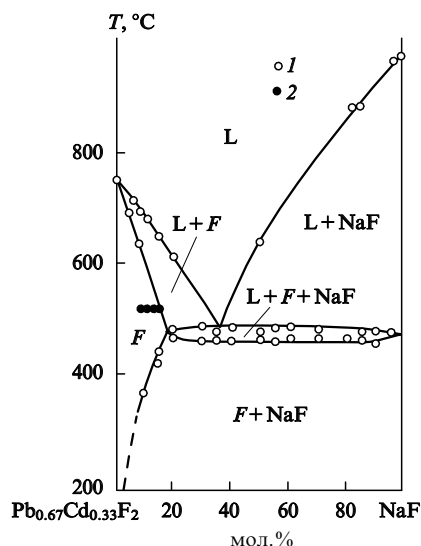


Рис. 18. Политермический разрез $\text{NaF}-\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ тройной системы $\text{NaF}-\text{PbF}_2-\text{CdF}_2$.^{55, 272}

1 — данные ДТА, 2 — однофазные образцы (по данным РФА).

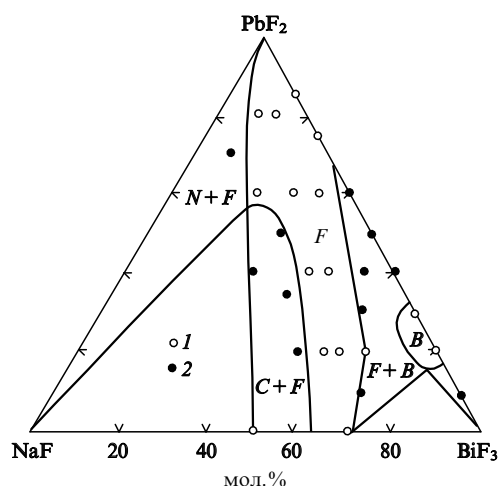


Рис. 19. Изотермический разрез системы $\text{NaF}-\text{PbF}_2-\text{BiF}_3$ при 400°C .²⁷³

Образцы: 1 — однофазные, 2 — двухфазные.

$\text{NaF}-\text{PbF}_2-\text{UF}_4$ и $\text{KF}-\text{PbF}_2-\text{UF}_4$. Поверхности ликвидусов данных систем представлены на рис. 21 и 22 соответственно. Твердофазные равновесия в обоих случаях не приведены.

$\text{PbF}_2-\text{CdF}_2-\text{RF}_3$. Системы частично изучены в работах^{55, 274, 275}. В системе $\text{PbF}_2-\text{CdF}_2-\text{CeF}_3$ в интервале температур $600-760^\circ\text{C}$ обнаружены два твердых раствора со структурой флюорита $(\text{Pb}_{1-y}\text{Cd}_y)_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_{2+x}$ на основе $\text{PbF}_2-\text{CdF}_2$ и структурой тисонита $(\text{Pb}_{1-y}\text{Cd}_y)_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_{3-x}$ на основе CeF_3 (рис. 23).

Участки политермических разрезов $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2-\text{RF}_3$ тройных систем $\text{PbF}_2-\text{CdF}_2-\text{RF}_3$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{Y}$) изучены в работах^{55, 275}. Полученные разрезы близки к квазибинарным (рис. 24). В них образуются твердые растворы $(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (фазы F). В разрезах с $\text{R} = \text{Ce}$ и Gd фазы F плавятся по перитектическим реакциям, в

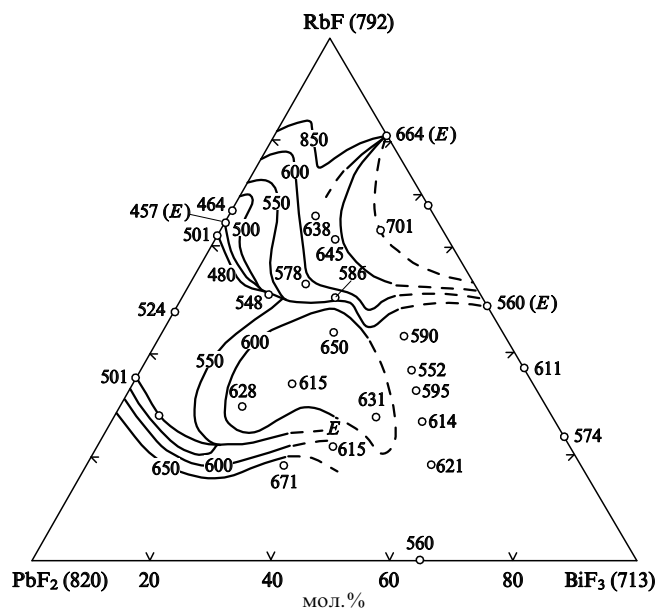


Рис. 20. Поверхность ликвидуса системы $\text{RbF}-\text{PbF}_2-\text{BiF}_3$.³⁷ Здесь и на рис. 21, 22 числа на диаграммах — температура в $^\circ\text{C}$.

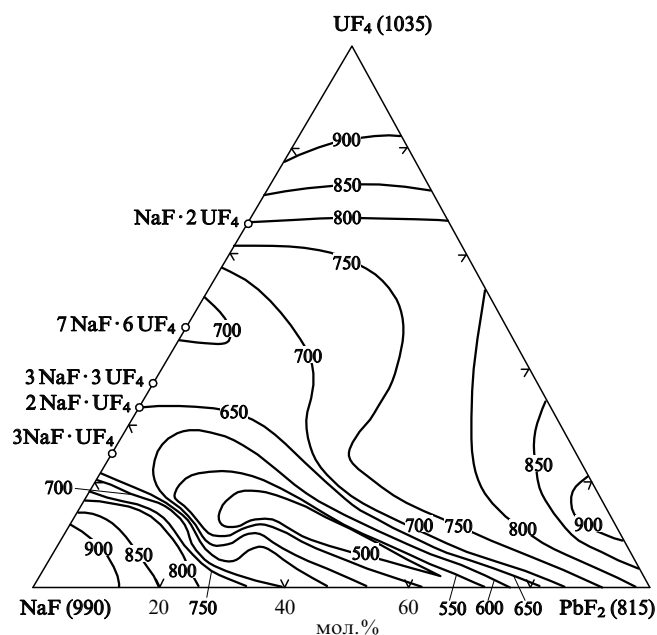


Рис. 21. Поверхность ликвидуса системы $\text{NaF}-\text{PbF}_2-\text{UF}_4$.²³⁵

разрезах с Er — по эвтектической реакции, причем на кривых плавкости твердого раствора в этом разрезе появляется максимум. Он имеется и в разрезе с Lu , где в фазовых равновесиях с расплавом участвует еще и флюоритоподобная фаза R , содержащая 40 мол.% LuF_3 . Такой характер разрезов свидетельствует об образовании седловинных точек на поверхностях ликвидуса твердых растворов в системах с РЗ иттриевой группы.

В работе²⁵⁵ частично исследован разрез $\text{PbF}_2-\text{SnF}_2-\text{SnF}_4$, принадлежащий тройной системе $\text{PbF}_2-\text{SnF}_2-\text{SnF}_4$ и определена граница твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}(\text{Sn}_{0.5}^{\text{II}}\text{Sn}_{0.5}^{\text{IV}})_x\text{F}_{2+x}$ ($x \leq 0.15$) со структурой флюорита.

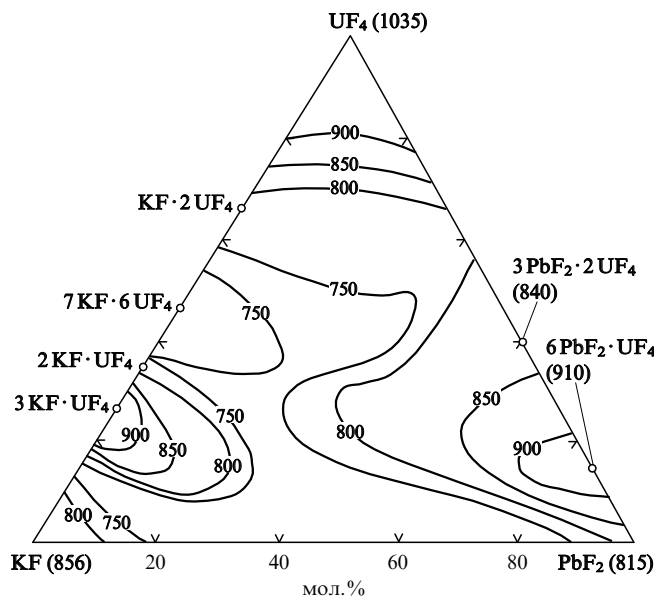


Рис. 22. Поверхность ликвидуса системы $\text{KF}-\text{PbF}_2-\text{UF}_4$.²³⁵

IX. Прочие соединения, включающие фтор и двухвалентный свинец

Соединения свинца со смешанными анионами, в том числе $\text{Pb}_2\text{SO}_4\text{F}_2$, $\text{Pb}_6\text{SO}_4\text{F}_{10}$, $\text{Pb}_2\text{CO}_3\text{F}_2$, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, рассмотрены в работе¹⁰². Синтезированы фторидгалогениды свинца PbXF ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; в природе встречается редкий минерал матлокит PbClF) и другие соединения с более сложной стехиометрией.^{276–283}

Известен оксофторид свинца Pb_2OF_2 .^{79, 284} Оксофторидные фазы с участием фторида свинца перспективны как твердые электролиты и флюсы. Многочисленные соединения образуются в системах PbF_2-MO_x (например, с $\text{M} = \text{V}$ (см.³⁶), Te (см.²⁸⁵)). Много работ посвящено исследованию фаз, образующихся в системе $\text{Pb}, \text{Bi}/\text{O}, \text{F}$ (см.^{286–291}) и в более сложных системах.²⁹²

X. Особенности диаграмм состояния систем с участием PbF_2

1. Образование соединений

В системах с участием дифторида свинца, как правило, образуются как твердые растворы на основе кубической модификации, так и множество соединений. Обычно образование химических соединений (фаз с узкой областью гомогенности) ведет к ограничению областей гомогенности твердых растворов согласно правилу Юм-Розери.²⁹³

Чтобы разобраться в природе образующихся соединений, рассмотрим диаграмму, представленную на рис. 25, на которой изображены фигуративные точки катионов в координатах обобщенный момент[†]–электроотрицательность. Такая комбинация переменных, впервые предложенная в работе²⁹⁴, удобна для классификации бинарных солевых систем по признаку образования соединений в группе систем с одним постоянным компонентом.^{295, 296} При построении рисунка использованы фторидные ионные радиусы по системе Шеннона (координационное число 6)²⁹⁷ и значения электроотрицательности по Баганову.²⁹⁸ Некоторые недостающие величины (например, характеристики двухвалентного олова) оценены нами.

[†] Отношение степени окисления к ионному радиусу.

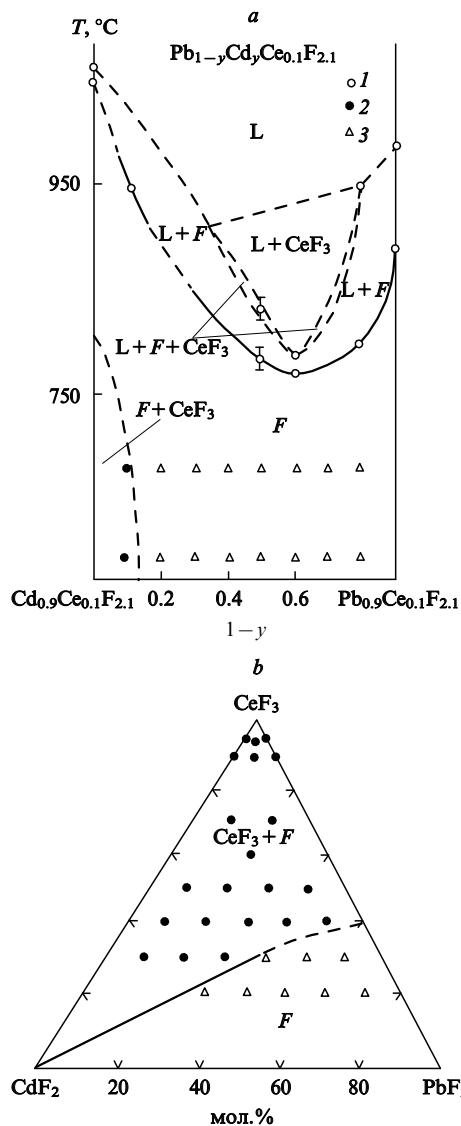


Рис. 23. Разрезы системы $\text{PbF}_2-\text{CdF}_2-\text{CeF}_3$.

a — политермический разрез $\text{Cd}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{F}_{2.1}-\text{Pb}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ (см.⁵⁵) *b* — изотермический разрез при 680°C.^{55, 274}; 1 — данные ДТА, 2 — двухфазные образцы, 3 — однофазные образцы (по данным твердофазного синтеза и РФА).

На диаграмме $M-x$ можно выделить две области (на рис. 25 они разделены темным полем) образования соединений, что свидетельствует об амфотерном характере базового соединения — PbF_2 . В нижней левой области PbF_2 выступает как кислота Льюиса, в правой верхней — как основание Льюиса. Дифторид свинца — очень слабая кислота. Его можно рассматривать как комплексообразователь только в сочетании с фторидами MF крупных тяжелых щелочных элементов ($\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), а также одновалентного таллия. Прогнозируется существование соединений с францием и одновалентным золотом. В соединениях MPbF_3 со структурной перовскита, относящихся к этой группе, координационный полиэдр свинца — октаэдр. Рассматриваемая фазовая диаграмма некорректна, поэтому, в частности, необходимо более подробное исследование системы PbF_2-AgF .

Кроме того, имеется множество соединений, в которых PbF_2 выступает как основание. Структура соединений такого типа определяется строением комплексообразователя, свинец играет пассивную роль. В структуре присутствуют постройки из тетраэдров (соединения с BeF_2), октаэдров (соединения с трифторидами алюминия, железа, хрома и

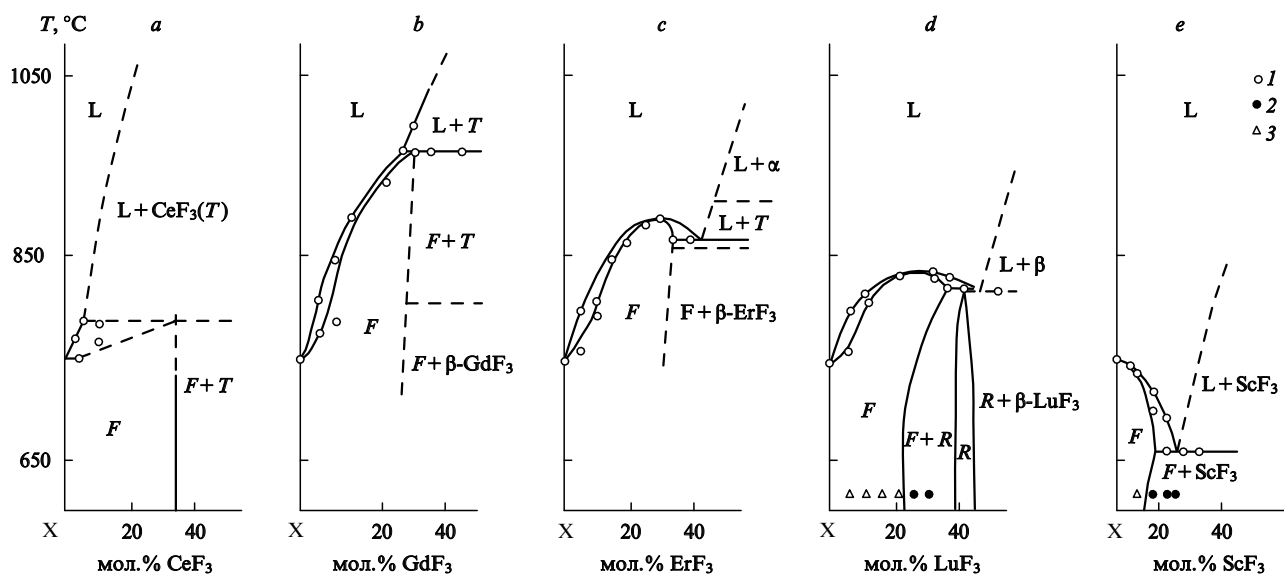


Рис. 24. Политермические разрезы $X-RF_3$ ($X = Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$) систем $PbF_2-CdF_2-RF_3$, где $R = Ce$ (a), Gd (b), Er (c), Lu (d), Sc (e). 1 — данные ДТА, 2 — двухфазные образцы (по данным РФА), 3 — однофазные образцы (по данным РФА).^{55, 275}

т.д.), восьми- и девятивершинников (соединения с фторидами РЗЭ, циркония).

Анализ диаграммы, представленной на рис. 25, показал, что должны существовать еще неописанные соединения. Прежде всего, это соединения в системах с TiF_4 , SiF_4 , фторидами молибдена, $PbHfF_6$, Pb_3HfF_{10} и другие фазы, аналогичные фторцирконатам свинца.²⁴⁸ Кроме того, по аналогии с изученной системой PbF_2-NbF_5 ,^{259, 260} прогнозируется ряд соединений в системе с пентафторидом тантала, в дополнение к уже выделенным авторами работы²⁶¹. Целесообразны поиски соединений в системе PbF_2-ScF_3 , образование которых не исключено в твердом состоянии при низких температурах. Необходимо учитывать, что существуют ограничения на образование соединений с фторидами металлов в высших степенях окисления из-за возможности окислительно-восстановительных реакций (с переводом свинца в высшие состояния окисления), но для соединений с низшими степенями окисления металлов, даже экзотическими (например, двухвалентные хром, ванадий), таких ограничений нет.

2. Фазы переменного состава

В соответствии с третьим законом термодинамики при понижении температуры должны произойти упорядочение и/или распад как изо-, так и гетеровалентных твердых растворов.

В качестве упорядоченных флюоритоподобных фаз, образующихся в системах PbF_2-MF_2 , можно (следует) рассматривать соединения $PbSnF_4$ и Pb_2MF_6 ($M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu$). В их структурах при сохранении флюоритового мотива имеет место распределение катионов, приводящее к понижению симметрии.

На рис. 26, 27 представлены возможные фазовые диаграммы систем PbF_2-MF_2 с учетом распада и упорядочения твердых растворов по механизму фазовых переходов первого рода, а также возможные трансформации фазовых диаграмм при повышении температуры верхних критических точек. Критические температуры куполов распада непрерывных высокотемпературных твердых растворов в системах PbF_2-MF_2 ($M = Ba, Sr$) превышают температуру полиморфного превращения между ромбической и кубической модификациями PbF_2 ,^{140, 144} поэтому фазовым диаграммам этих систем, по-видимому, соответствует рис. 26, c. Фазовая диа-

грамма с разрывом смесимости, представленная на рис. 26, e, соответствует системе PbF_2-CaF_2 . Фазовые диаграммы с переходными точками (рис. 26, b, d) отвечают изменению топологии (бифуркациям). По классификации, предложенной автором работ^{105, 299, 300}, эти бифуркации относятся к типам B_1III и B_1VI соответственно.

Диаграмма, представленная на рис. 27, a, по-видимому, соответствует системе PbF_2-CdF_2 . В этой системе для состава, отвечающего точке минимума на кривых плавления, в пределах точности эксперимента характерно соотношение $PbF_2: CdF_2 = 1:2$, как для соединений Pb_2MF_6 , выявленных в системах с другими дифторидами меньшего ионного радиуса. Анализ результатов исследования строения монокристаллов $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ разными методами^{157, 158} дает основание предполагать наличие в них доменов соответствующей структуры.

Фазовые диаграммы, представленные на рис. 27, b–d, отвечают соответственно точке бифуркации, инконгруэнтному и конгруэнтному плавлению фазы γ . При построении диаграммы с инконгруэнтным плавлением соответствующего соединения для системы PbF_2-MnF_2 необходимо учитывать, что у MnF_2 в результате морфотропного превращения в ряду MF_2 происходит смена кристаллической структуры. В соответствии с такой трансформацией в этой системе должна существовать заметная область кубического твердого раствора на основе PbF_2 . Действительно, экспериментальные данные, приведенные в работе¹⁴⁵, указывают на существование такого твердого раствора. Однако эти данные не были приняты во внимание при построении фазовой диаграммы.

Экспериментальное исследование соединений низкотемпературных областей фазовых диаграмм встречает методические трудности. Продолжительность твердофазных отжига, необходимых для достижения равновесия, экспоненциально возрастает с понижением температуры. В работах^{105, 301} экспериментально установлена зависимость необходимой продолжительности отжига при спекании образцов в системах PbF_2-RF_3 от температуры отжига (рис. 28). Согласно этим результатам для достижения равновесия при $600^\circ C$ необходимо ~ 100 ч, а при $500^\circ C$ — ~ 1000 ч. Равновесия при более низких температурах в соответствии с этой методикой практически недостижимы. В работе²⁴⁸ приведены данные о твердофазных равновесиях в системе

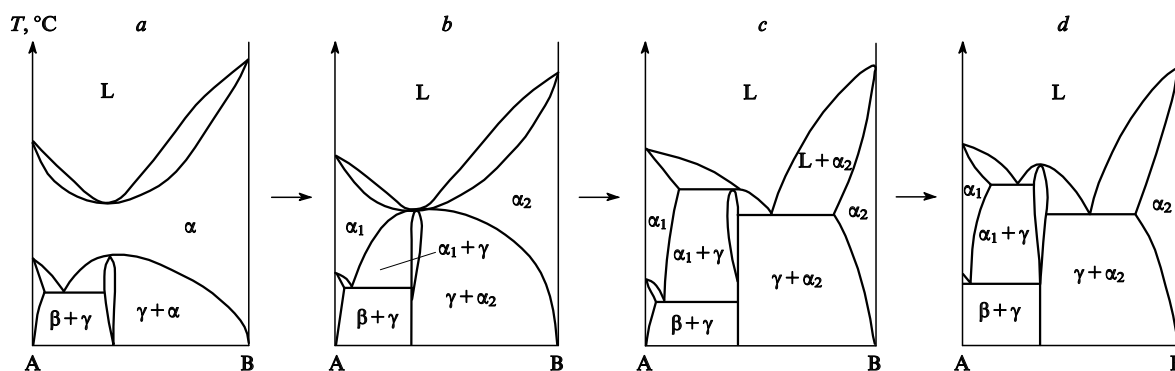


Рис. 27. Трансформация фазовой диаграммы бинарной системы А–В с высокотемпературным твердым раствором, точкой минимума на кривой плавления, полиморфизмом ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) одного из компонентов и образованием низкотемпературного соединения γ при повышении температурной устойчивости последнего.

$a-d$ — пояснения см. в тексте.

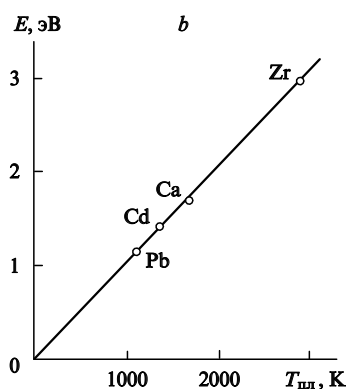
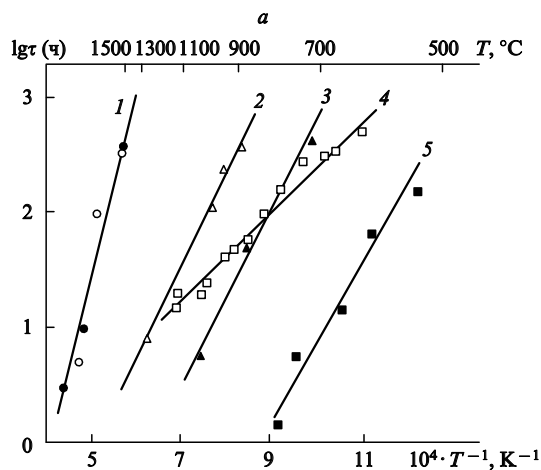


Рис. 28. Зависимости необходимой продолжительности спекания (τ) от температуры (T) во фторидных и оксидных системах (a) и кажущихся энергий активации (E) процессов образования твердых растворов со структурой флюорита от температуры плавления ($T_{пл}$) базового компонента (b).^{105, 301}

Система: 1 — $ZrO_2-R_2O_3$, 2 — CaF_2-RF_3 , CdF_2-RF_3 , MF_2-ZrF_4 ($M = Ca, Sr, Ba$), 5 — PbF_2-RF_3 .

PbF_2-ZrF_4 в интервале 600–300°C, согласно которым, например, образец соединения Pb_5ZrF_{14} при 450°C был синтезирован за 8 суток. Различие можно объяснить более низкой температурой плавления ZrF_4 по сравнению с фторидами РЗЭ.

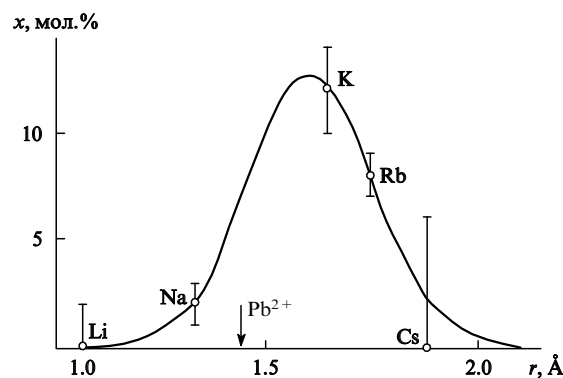


Рис. 29. Зависимость предельных концентраций твердых растворов $Pb_{1-x}M_xF_{2-x}$ со структурой флюорита от ионного радиуса M .^{91, 115, 116, 119}

Кривая построена по уравнению $x = 12.6 \exp[-23.4(r - 1.605)^2]$; ионные радиусы приведены по системе Шеннона,²⁹⁷ к.ч. 8.

Для ускорения химических реакций и получения информации о низкотемпературных состояниях целесообразно использовать синтез с участием растворителя (хотя таким образом можно получить и неравновесные соединения (модификации)). Можно проводить осаждение из нитратных растворов, гидротермальный синтез, синтез из растворов-расплавов. Заметим, что вода и нитраты могут быть источниками кислородного загрязнения, так что поиск подходящих низкотемпературных растворителей является актуальной задачей. Например, первым методом получены соединения систем PbF_2-SrF_2 (см.¹⁴³) и PbF_2-ZrF_4 (см.^{253, 254}), а вторым — $PbSnF_4$ (см.^{12, 170}).

3. Гетеровалентные твердые растворы

Для рассмотренных систем характерно образование гетеровалентных твердых растворов на основе кубической модификации PbF_2 . Выделяют анион-дефицитные (системы PbF_2-MF) и анион-избыточные (системы PbF_2-MF_n , $n = 3, 4, 5$) твердые растворы.

Особенности гетеровалентного изоморфизма с переменным числом ионов в элементарной ячейке проанализированы в работах^{206, 302}. Показано, что зависимость предельной концентрации гетеровалентных твердых растворов от ионного радиуса замещающего компонента в простейшем случае описывается гауссианом, причем максимальная раство-

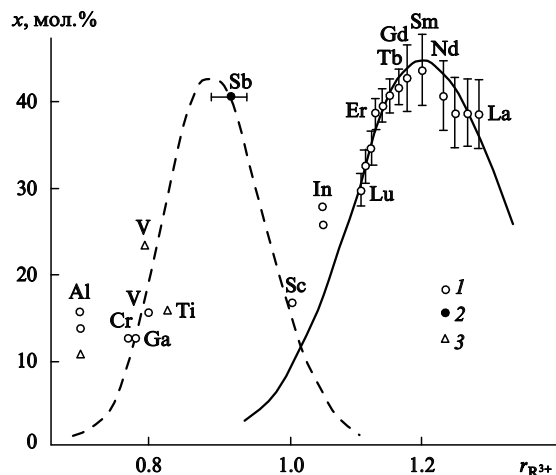


Рис. 30. Зависимости предельных концентраций твердых растворов $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ со структурой флюорита от ионного радиуса R^{3+} . 1 — данные 105, 180, 184, 198, 201, 203, 208, 219, 221; 2 — данные 225 для 250°C; 3 — данные 182 для 500–550°C; сплошная линия соответствует уравнению $x = 44 \exp[-36(r-1.22)^2]$; штриховая линия — уравнению $x = 42 \exp[-90(r-0.9)^2]$.

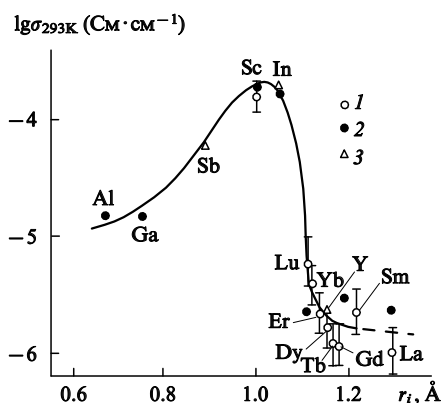
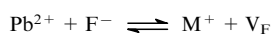


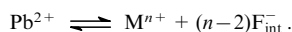
Рис. 31. Зависимость ионной проводимости $Pb_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ от ионного радиуса. 1 — данные 8; 2 — данные 303; 3 — данные 207.

римость не отвечает ни равенству ионных радиусов изоморфных катионов, ни постоянству параметра решетки при образовании твердого раствора. Зависимость такого типа удовлетворительно описывает данные по системам PbF_2-MF (рис. 29). В отношении твердых растворов $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ системы PbF_2-RF_3 ситуация значительно сложнее (рис. 30, 31).

В первом приближении механизм образования твердых растворов заключается в замещении ионов свинца катионами другой валентности. Электростатическая компенсация осуществляется путем образования эквивалентного числа анионных вакансий (в случае анион-дефицитных твердых растворов) по уравнению



или за счет внедрения дополнительных (интерстициальных) ионов фтора (анион-избыточные твердые растворы, $n > 2$)



При повышении концентрации твердого раствора естественными процессами являются ассоциация точечных дефектов и образование кластеров. Процессы кластерообразования в гетеровалентных флюоритовых твердых растворах

исследуют различными методами. Обзоры данных по флюоритовым твердым растворам $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (M — щелочно-земельные металлы, а также кадмий и свинец) можно найти в работах 2, 25, 304–310.

Первой стадией ассоциации является образование диполей — ассоциатов противоположно заряженных дефектов типа $R^{3+} - F_{int}^{2-}$. В структуре флюорита (рис. 32,а) возможно образование диполей двух типов — с тетрагональной (C_{4v}) и тригональной (C_{3v}) симметрией, так называемые *nn* (nearest neighbour) и *nnn* (next nearest neighbour) диполей соответственно. С увеличением концентрации твердых растворов происходит переход от диполей к более сложным кластерам, которые затем в результате процессов перколяции сливаются в суперкластеры. Эти процессы сопровождаются развитием ближнего порядка в катионной подрешетке и существенной перестройкой анионной подрешетки твердого раствора. Таким образом, соответствующие твердые растворы представляют собой нанокристаллические композиты. 206, 306, 311 Образование упорядоченных фаз — процесс упорядочения расположения кластеров. Структура упорядоченных фаз определяет строение твердых растворов (т.е. тип присутствующих в них кластеров).

В разбавленных твердых растворах фторидов РЗЭ на основе флюоритовой модификации фторида свинца с содержанием ~ 0.1 мол.% RF_3 при переходе от металлов цериевой к металлам иттриевой подгруппы тип доминирующего диполя меняется от *nn* к *nnn*. Такое изменение характерно также для твердых растворов на основе SrF_2 и отчасти BaF_2 , но не характерно для твердых растворов на основе CaF_2 . 307 Однако в работах 213, 214 методами лазерной спектроскопии и диэлектрической релаксации для разбавленных твердых растворов выявлена очень сложная картина ассоциации дефектов даже при содержании 0.1–0.01 мол.% RF_3 в PbF_2 .

В концентрированных твердых растворах ($x > 0.05$) с фторидами РЗЭ иттриевой подгруппы ($R = Sm-Lu, Y$) почти наверняка присутствуют кластеры типа R_6F_{36}/R_6F_{37} (рис. 32,б). Эти кластеры содержат шесть трехвалентных катионов, имеющих координационные полиэдры из 8 ионов фтора в виде томпсоновских кубов (антипризм). Внутри кластера имеется полость кубооктаэдрической конфигурации, в которой могут находиться внедренные фторид-ионы (или ионы кислорода в случае частичного пирогидролиза). Такие кластеры выделены во многих упорядоченных флюо-

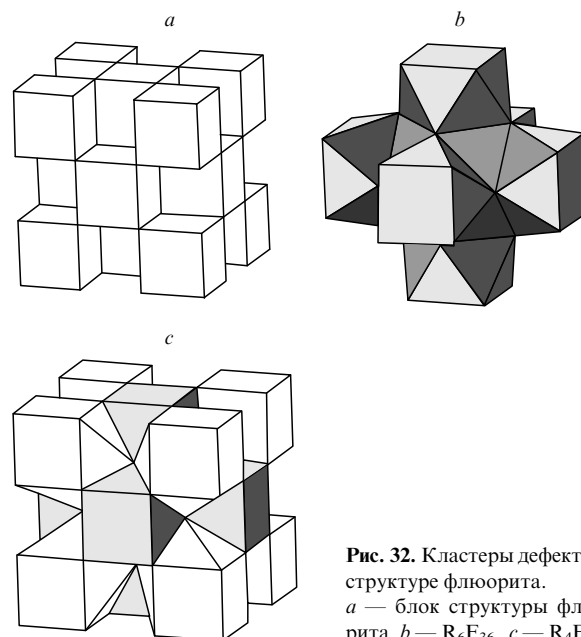


Рис. 32. Кластеры дефектов в структуре флюорита. а — блок структуры флюорита, б — R_6F_{36} , в — R_4F_{26} .

ритоподобных структурах, в том числе в $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$, изоструктурных соединениям свинца.^{306,312} Кластеры, содержащие ионы кислорода в кубооктаэдрической полости, выявлены при изучении монокристаллов $\text{Pb}_4\text{Y}_3\text{F}_{18}\text{O}$.²¹⁰ Кластеры такого типа легко встраиваются в структуру флюорита.³¹³ Данные исследования $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ методом рентгеновской дифракции²¹⁹ согласуются с наличием Y_6Y_{37} в твердом растворе, хотя авторы предлагали другую модель кластеров.

Заметим, что термическая устойчивость соединений $\text{Pb}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ в ряду РЗЭ проходит через максимум для $\text{R} = \text{Y} - \text{Er}$. Это указывает на изменение кластерной структуры твердых растворов при изменении ионных радиусов катионов. Для $\text{R} = \text{La} - \text{Nd}$ координационное число 8 не характерно, поэтому фазы $\text{Pb}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ с этими РЗЭ теряют устойчивость. В таких твердых растворах вероятно присутствие кластеров типа R_4F_{26} (рис. 32,с) с координационным числом катионов 10.³¹⁴ Уменьшение ионного радиуса катиона РЗЭ влечет за собой уменьшение координационного числа. Для индия должны преобладать семивершинные полиэдры, присутствующие в упорядоченной флюоритоподобной фазе Pb_2InF_7 .^{201,205,234} Согласно предположению авторов статьи¹⁹⁹, семивершинные полиэдры объединяются в бесконечные линейные кластеры в упорядоченных флюоритоподобных соединениях, выделенных в системах $\text{PbF}_2 - \text{MF}_3$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Ti}, \text{V}$). Для еще меньшего по размеру Al^{3+} во фторидах характерно координационное число 6 (в том числе и в соединениях $\text{Pb}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ (см.³¹⁵)), так что в твердом растворе нужно предполагать наличие октаэдрических кластеров.¹⁹¹

При расшифровке структуры упорядоченной флюоритоподобной фазы $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ выявлен еще один тип кластеров, существование которых в гетеровалентных твердых растворах весьма вероятно.¹⁹⁹ В этих кластерах присутствуют такие же восьмивершинные полиэдры — антипризмы ZrF_8 , как и в кластерах R_6F_{36} . Антипризмы, объединяясь в бесконечные зигзагообразные цепочки, дают начало семейству «одномерных» кластеров. Существование кластеров такого типа предполагается в твердых растворах фторида свинца с фторидами как четырехвалентных, так и трехвалентных элементов.

Сопоставив сведения о дефектной структуре твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ с изменением их предельной растворимости (рис. 33), можно предположить наличие трех от-

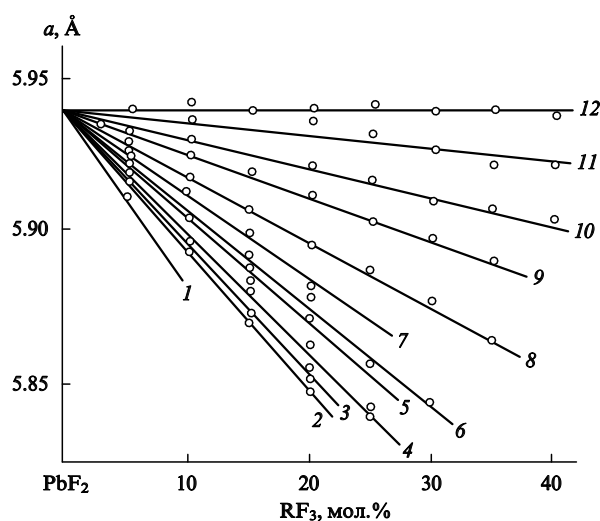


Рис. 33. Зависимость параметров решетки твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ от их состава.^{105,316} $\text{R} = \text{Sc}$ (1), Lu , Yb , Tm (2), Er (3), Ho , Y (4), Dy (5), Tb (6), Gd (7), Sm (8), Nd (9), Pr (10), Ce (11), La (12).

дельных зависимостей, соответствующих различным типам перестройки анионной подрешетки при замещении катионов в своих кристаллографических позициях, а именно: образованию восьми- или десятивершинных, семивершинных, шестивершинных полиэдров RF_n , объединяющихся в кластеры. Значение ионной проводимости изменяется при изменении дефектной структуры (см. рис. 32).

Образование гетеровалентных твердых растворов сопровождается изменением параметра решетки в зависимости от концентрации RF_3 .^{105,316} В первом приближении изменение линейно, т.е. выполняется правило Вегарда (см. рис. 33). Результаты тщательных измерений (см., например,^{201,248}) и данные по синтезу твердых растворов при высоких давлениях, расширяющих концентрационные области их существования,^{215,317} свидетельствуют о некоторых отклонениях от линейных зависимостей. При последующем анализе этими отклонениями мы пренебрегаем.

Угловые коэффициенты α линейно зависят от ионного радиуса иона РЗЭ (рис. 34), поэтому в общем виде данные по системам $\text{PbF}_2 - \text{RF}_3$ могут быть описаны^{105,316} выражением

$$\alpha = 5.490 + [2.48(r - r_0) + \varepsilon_1]x,$$

где r_0 — ионный радиус Pb^{2+} , $\varepsilon_1 = 0.3694 \text{ Å} \cdot \text{моль}^{-1}$ — вклад от дополнительных к стехиометрии PbF_2 ионов фтора при образовании твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, x — молярная доля RF_3 . Авторами работ^{105,316} проведена корректировка значения r_0 по сравнению с его значением в таблице Шеннона²⁹⁷ (для к.ч. 8 принято $r_0 = 1.456$ вместо 1.43 Å).

Используя данные работ^{238,242,248}, мы получили уравнение для твердых растворов фторидов четырехвалентных металлов в дифториде свинца

$$\alpha_{\text{cal}} = 2.48(r - 1.456) + 0.804. \quad (1)$$

Аналогичные зависимости имеют место и для твердых растворов фторидов четырехвалентных элементов в других флюоритовых матрицах (рис. 35). С учетом того, что $\varepsilon_2 \approx 2\varepsilon_1$ (это соответствует внедрению двух дополнительных ионов фтора в решетку при гетеровалентном изоморфизме), можно

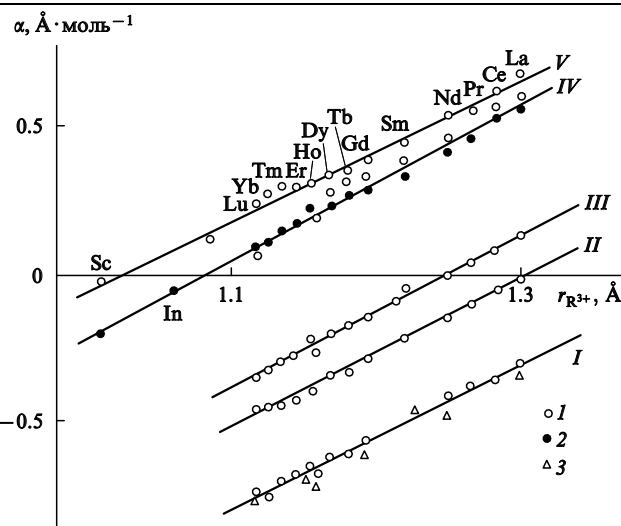


Рис. 34. Изменение угловых коэффициентов концентрационных зависимостей параметров решеток гетеровалентных твердых растворов $\text{M}_{1-x}^{\text{II}}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ от ионных радиусов трехвалентных катионов.^{105,316}

1 — образцы, закаленные после твердофазных отжига; 2 — медленно охлажденные образцы; 3 — сплавленные образцы; $\text{M} = \text{Ba}$ (I), Pb (II), Sr (III), Ca (IV), Cd (V).

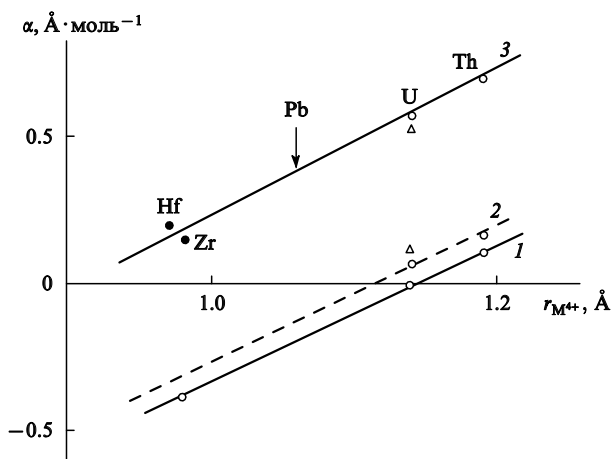


Рис. 35. Изменение угловых коэффициентов концентрационных зависимостей параметров решетки твердых растворов $M_{1-x}^{II}M_x^{IV}F_{2+2x}$ от ионных радиусов четырехвалентных катионов (по данным работ³¹⁸⁻³²⁰). $M^{II} = \text{Pb}$ (1), Sr (2), Ca (3). Точки — данные разных авторов.

получить ориентировочное выражение для твердых растворов фторидов пятивалентных элементов ($\varepsilon_3 \approx 1.5\varepsilon_2 \approx 3\varepsilon_1$).

Экспериментальные и расчетные значения угловых коэффициентов приведены в табл. 3. Имеющиеся в ряде случаев расхождения требуют серьезной экспериментальной проверки.

4. Нестехиометрия дифторида свинца

Учитывая возможное изменение валентности свинца во фторидах (от двух до четырех) и легкость образования гетеро-валентных твердых растворов кубической модификации PbF_2 с фторидами четырехвалентных металлов, можно предположить, что должна существовать область твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}^{II}\text{Pb}_x^{IV}\text{F}_{2+2x}$ ($\text{PbF}_{2+\delta}$). Система $\text{PbF}_2\text{--PbF}_4$ (Pb--F) (рис. 36) в области существования дифторида свинца должна иметь общие черты с системой $\text{EuCl}_2\text{--EuCl}_3$ (Eu--Cl). Дихлорид европия EuCl_2 имеет полиморфное превращение, причем обе модификации изоструктурны дифториду свинца (низкотемпературная — ромбическая фаза типа котунита, высокотемпературная — кубическая фаза типа флюорита). При тщательном анализе экспериментальных данных³²¹ выявлена область твердого раствора EuCl_{2+x} , распадающегося по эвтектичной схеме.³²²

Предполагаемая нестехиометрия является одной из возможных причин наблюдающихся расхождений в пара-

Таблица 3. Коэффициенты концентрационной зависимости параметров элементарных ячеек гетеро-валентных твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{2+2x}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+3x}$.

R, M, M'	r, Å (см. ²⁹⁷)	УГЛОВОЙ КОЭФФИЦИЕНТ		$\alpha_{\text{cal}},$ Å · МОЛЬ ^{−1}
		$\alpha_{\text{exp}},$ Å · МОЛЬ ^{−1}	ССЫЛКИ	
RF ₃ , $\alpha_{\text{cal}} = 2.48(r - 1.456) + 0.369$				
La	1.300	+ 0.003	105	− 0.025
Ce	1.283	− 0.043	105	− 0.067
Pr	1.266	− 0.095	105	− 0.110
Nd	1.249	− 0.141	105	− 0.152
Sm	1.219	− 0.218	105	
		− 0.202	212	− 0.226
Eu	1.206			− 0.258
Gd	1.193	− 0.303	105	
		− 0.265	212	− 0.291
Tb	1.180	− 0.335	105	− 0.323
Dy	1.167	− 0.340	105	− 0.355
Ho	1.155	− 0.391	105	− 0.385
Er	1.144	− 0.424	105	
		− 0.395	212	− 0.412
Tm	1.134	− 0.449	105	
		− 0.437	212	− 0.437
Yb	1.125	− 0.446	105	
		− 0.470	212	− 0.459
Lu	1.117	− 0.454	105	
		− 0.491	212	− 0.479
Y	1.159	− 0.387	105	− 0.375
In	1.06	− 0.513	182	− 0.62
Sc	1.01			− 0.74
Al	0.66	− 0.16	182	− 1.61
Ga	0.76	− 0.46	198	− 1.36
MF ₄ , $\alpha_{\text{cal}} = 2.48(r - 1.456) + 0.804$				
Th	1.19	+ 0.119	242	+ 0.144
U	1.14	+ 0.056	238	+ 0.020
Zr	0.98 ^a	− 0.39	248	− 0.376
Pb	1.08			− 0.128
M'F ₅ , $\alpha_{\text{cal}} = 2.48(r - 1.456) + 1.2$				
Nb	0.88	+ 0.227	259	− 0.228

^a Значение уточнено нами.

метре решетки кубического PbF_2 . Подстановка ионного радиуса Pb^{4+} ($r = 1.08 \text{\AA}$ (см.²⁹⁷)) в уравнение (1) дает $\alpha_{\text{cal}} = -0.14 \text{\AA} \cdot \text{моль}^{-1}$. Таким образом, если приведенные оценки (в том числе и ионного радиуса Pb^{4+}) корректны, примесь четырехвалентного свинца должна вызвать незначительное уменьшение параметра решетки PbF_2 .

Кроме того, рассмотрение флюоритовой фазы $\text{PbF}_{2 \pm \delta}$ как нестехиометрической позволяет понять результаты А.И.Болтали (МГУ) по полиморфизму PbF_2 : жидкая фаза, появляющаяся при нагревании ромбической низкотемпературной модификации, по-видимому, представляет собой расплав, обогащенный металлическим свинцом (в соответствии со средней фазовой диаграммой, представленной на рис. 36). Для нестехиометрической фазы в общем случае положение точки максимума на кривой плавления не должно отвечать стехиометрии (PbF_2). Такое явление было установлено для флюоритового твердого раствора EuF_{2+x} (см.³¹⁶). Целесообразен также поиск низкотемпературных упорядоченных промежуточных фаз — фторидов свинца, например $\text{Pb}_3^{II}\text{Pb}_1^{IV}\text{F}_{10}$ (Pb_2F_5).

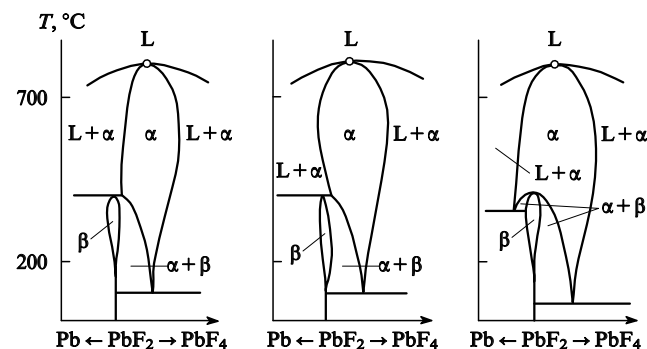


Рис. 36. Схемы возможных фазовых равновесий в системе Pb--F .

Таблица 4. Коэффициенты распределения примесей k при кристаллизации PbF_2 .

Примесь	k	Примесь	k
LaF_3	5.10	AlF_3	0.27
CeF_3	5.17	GaF_3	0.71
PrF_3	4.45	InF_3	0.89
NdF_3	3.98	VF_3	0.13
SmF_3	3.79	CrF_3	0.34
GdF_3	3.08	MgF_2	0.11
TbF_3	2.62	CaF_2	1.0
DyF_3	2.67	BaF_2	1.35
HoF_3	2.69	SrF_2	1.77
ErF_3	2.26	CdF_2	0.65
TuF_3	2.25	KF	1.65
YbF_3	2.19	RbF	0.73
LuF_3	2.03	LiF	0.04
YF_3	2.14	NaF	0.04
ScF_3	1.10		

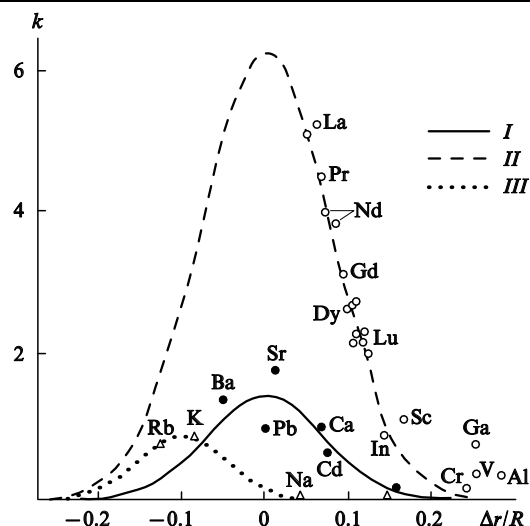
5. Коэффициенты распределения примесей

С помощью фазовых диаграмм бинарных систем можно оценить коэффициенты распределения примесей k при кристаллизации расплава PbF_2 . Для оценки коэффициентов при бесконечном разбавлении используют метод модифицированной криоскопии,^{323, 324} в основе которого лежит уравнение Вант – Гоффа

$$\lim \left(\frac{dT_L}{dx} \right) = \frac{RT^2}{\Delta H} (k - 1),$$

где T — температура, ΔH — энтальпия плавления матрицы. Отличие от традиционной криоскопии заключается в том, что предельное значение тангенса угла наклона линии ликвидуса dT_L/dx при $x \rightarrow 0$ получается при дифференцировании полинома, аппроксимирующего экспериментальную кривую в широком концентрационном интервале. Погрешность расчета k составляет в среднем 10 – 15%.

При расчете использовано значение $\Delta H = 3000 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.³²⁵). Результаты расчета пред-

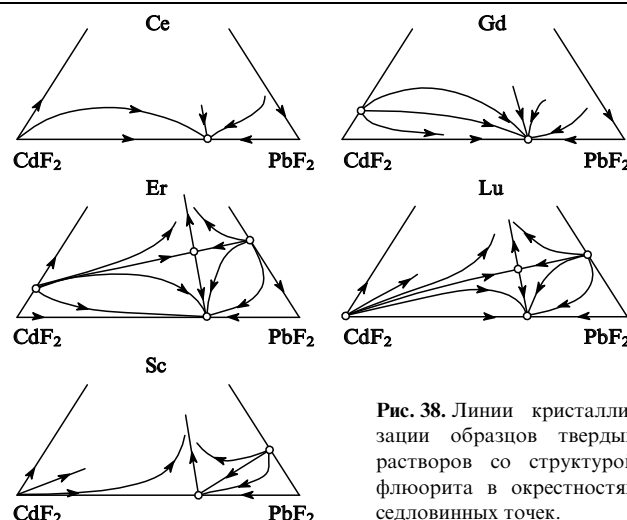
**Рис. 37.** Коэффициенты распределения MF_n при кристаллизации расплава PbF_2 (k) как функция нормированной разности ионных радиусов $\Delta r/R$.²⁰⁶

$\Delta r = r_{\text{Pb}} - r_{\text{M}}$, $R = a\sqrt{3}/4$ — расстояние катион–анион в решетке PbF_2 , a — параметр решетки, $n = 2$ (I), 3 (2), 1 (3); кривые I–III построены соответственно по уравнениям $k = 1.44 \exp[-102(\Delta r/R)^2]$, $k = 6.25 \exp[-82.2(\Delta r/R)^2]$, $k = 0.89 \exp[-174(\Delta r/R + 0.09)^2]$.

ставлены в табл. 4. Зависимости коэффициентов распределения от ионного радиуса замещающего катиона описываются функциями типа функции распределения Гаусса (рис. 37).

6. Седловинные точки

Системы $\text{PbF}_2\text{--CdF}_2\text{--RF}_3$ ($R = \text{Er, Lu, Y}$) обладают следующей особенностью:²⁷⁵ на их поверхностях ликвидуса выявлены стационарные (отвечающие конгруэнтному плавлению) точки особого типа, так называемые седловинные точки (рис. 38). Составы твердых растворов с конгруэнтным характером плавления благоприятны для выращивания однородных кристаллов. Поэтому актуален поиск таких растворов.

**Рис. 38.** Линии кристаллизации образцов твердых растворов со структурой флюорита в окрестностях седловинных точек.

Теоретически седловинные точки на поверхностях равновесия двухфазных многокомпонентных систем предсказаны еще Гиббсом.³²⁶ Были построены соответствующие фазовые диаграммы,³²⁷ однако экспериментально вплоть до выхода работы²⁷⁵ они практически не были изучены. Согласно термодинамико-топологическому анализу,³²⁸ появление седловинных точек вероятно в тех тройных системах, в которых имеются два максимума (минимума) и один минимум (максимум) на кривых плавления в бинарных системах, образующих тройную систему. Таким образом, можно ожидать существования порядка 40 конгруэнтно плавящихся составов в системах $\text{MF}_2\text{--M}'\text{F}_2\text{--RF}_3$. Этот прогноз³²⁹ был подтвержден нами при экспериментальном исследовании систем $\text{PbF}_2\text{--CdF}_2\text{--RF}_3$ ($R = \text{Tb--Lu}$). Анализ политермических разрезов позволил локализовать положение составов, отвечающих седловинным точкам. Например, координаты седловинных точек в таких системах с Er, Lu и Y следующие:

Er: 30 ± 2 мол.% ErF_3 , 23 ± 2 мол.% CdF_2 , $890 \pm 5^\circ\text{C}$;

Lu: 25 ± 2 мол.% LuF_3 , 25 ± 2 мол.% CdF_2 , $835 \pm 5^\circ\text{C}$;

Y: 17.5 ± 2 мол.% YF_3 , 27 ± 2 мол.% CdF_2 , $885 \pm 5^\circ\text{C}$;

Оказалось, что эти точки лежат практически точно на разрезе, соединяющем точку минимума в системе $\text{CdF}_2\text{--PbF}_2$ и точку, соответствующую RF_3 .

7. Тетрагональные фазы в системах $\text{PbF}_2\text{--MF}_3$ ($M = \text{Al, Ti, V, Cr, Fe, Ga}$)

Как отмечено выше, исследователи высказывают различные мнения относительно стехиометрии и областей устойчивости фаз с тетрагональной структурой, образующихся в системах $\text{PbF}_2\text{--MF}_3$ ($M = \text{Al, Ti, V, Cr, Fe, Ga}$) в области 50–62.5 мол.% PbF_2 . В этих системах предполагали су-

существование соединений PbMF_5 , $\text{Pb}_3\text{M}_2\text{F}_{12}$, $\text{Pb}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$, причем, по-видимому, в некоторых случаях одним и тем же образцам приписывали разные составы. Заметим, что структурные мотивы в $\text{Pb}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}$), $\text{SrAlF}_5/\text{BaFeF}_5$, $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}$ по данным разных авторов^{188–190, 192–196} достаточно близки: бесконечные цепи из октаэдров, соединенных вершинами, ориентированные вдоль оси c тетрагональной ячейки. Изменение состава от 1 : 1 до 2 : 3 достигается за счет наличия дополнительных фторид-ионов. В системе $\text{PbF}_2 - \text{AlF}_3$ в области между 40 и 50 мол.% AlF_3 , так же как и в других аналогичных системах из фторидов двух- и трехвалентных металлов, возможно существование нескольких фаз, близких по составу и строению, или, как полагали Равез с соавт.¹⁸⁵, твердого раствора.

Этот структурный мотив, по-видимому, является основой структуры фторидно-алюминатных стекол.^{62, 64} Тетрагональная фаза систематически появляется при кристаллизации стекол системы $\text{Ba}, \text{In}, \text{Pb}, \text{Al}/\text{F}$.^{64, 197} В работе¹⁹⁷ для тетрагональной фазы в системе $\text{PbF}_2 - \text{AlF}_3$ принят состав $\text{Pb}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$.

Аналогичная ситуация имеет место в системах с $\text{M}'\text{F}_2 - \text{MF}_3$ ($\text{M}' = \text{Sr}, \text{Ba}$), а к трехвалентным катионам добавляются еще Sc, In (см., например,^{330–331}).

Возможно, что правильное решение вопроса о составе соединений и типе фазовых равновесий в рассматриваемых системах нужно искать в предположении о высокотемпературной нестехиометрии этих фаз, сопровождающейся образованием упорядоченных соединений определенной стехиометрии при понижении температуры. При этом в реальных образцах, полученных путем высокотемпературных синтезов и охлажденных до комнатной температуры, должны присутствовать домены, соответствующие различным низкотемпературным соединениям. Желательны исследования образцов методами электронной микроскопии высокого разрешения и электронной микродифракции.

XI. Заключение

Представленный обзор литературных данных свидетельствует о перспективности использования дифторида свинца и его композиций с другими неорганическими соединениями в качестве основы для создания новых функциональных материалов, которые смогут найти применение в таких областях, как фотоника и ионика твердого тела.

Анализ данных по фазовым равновесиям в системах, содержащих PbF_2 , выявил ряд проблем, требующих дальнейших экспериментальных исследований. Для успешного решения этих проблем необходимо:

- изучить систему свинец–фтор и построить соответствующую фазовую диаграмму; провести экспериментальные исследования, в которых установить ширину области гомогенности фазы $\text{PbF}_{2+\delta}$, концентрационную зависимость параметра решетки, положение точки максимума на кривой плавления, наличие низкотемпературных упорядоченных флюоритоподобных промежуточных фаз — фторидов свинца;

- выяснить причины «раздвоения» параметра решетки для кубической модификации PbF_2 , найти связь этого явления с разупорядочением анионной подрешетки, установить влияние параметра решетки на свойства PbF_2 ;

- синтезировать ряд фторидов свинца (PbHfF_6 , $\text{Pb}_3\text{HfF}_{10}$ и др.), существование которых предсказано при анализе диаграмм состояния систем с участием PbF_2 ;

- установить влияние неподеленной электронной пары иона Pb^{2+} на свойства соединений свинца;

- исследовать полиморфизм и нестехиометрию в тетрагональных фазах типа PbMF_5 , $\text{Pb}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$, $\text{Pb}_3\text{M}_2\text{F}_{12}$;

— выявить факторы, определяющие высокую фторид-ионную подвижность в материалах на основе дифторида свинца, ее связь с особенностями кластерного строения твердых растворов со структурой флюоритов.

Литература

1. M.Faraday. *Ann. Phys. (Leipzig)*, **107**, 247 (1834)
2. W.Hayes. *Crystals with the Fluorite Structure*. Clarendon, Oxford, 1974
3. R.W.Bonne, J.Schoonman. *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 28 (1977)
4. A.Rhandour, J.-M.Reau, S.F.Matar, P.Hagenmuller. *J. Phys. Chem. Solids*, **47**, 587 (1986)
5. И.В.Мурин, С.В.Чернов. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **18**, 168 (1982)
6. С.В.Чернов. Дис. канд. хим. наук. ЛГУ, Ленинград, 1982
7. J.Eicken, W.Gunsser, S.V.Chernov, A.V.Glumov, I.V.Murin. *Solid State Ionics*, **53–56**, 843 (1992)
8. Н.И.Сорокин, П.П.Федоров, Б.П.Соболев. *Неорг. матер.*, **33**, 5 (1997)
9. П.П.Федоров, В.Трновцова, В.А.Мелешина, В.Д.Чугунов, Б.П.Соболев. *Неорг. матер.*, **30**, 406 (1994)
10. J.-M.Reau, C.Lucat, J.Portier, P.Hagenmuller, L.Cot, S.Vilminot. *Mater. Res. Bull.*, **13**, 877 (1978)
11. V.Trnovzova, P.P.Fedorov, M.Ožvoldova, I.I.Buchinskaya, B.A.Zchurova. *J. Optoelectron. Edv. Mater.*, **5**, 627 (2003)
12. Н.И.Сорокин, П.П.Федоров, О.К.Никольская, О.А.Никеева, Э.Г.Паков, Е.И.Ардашникова. *Неорг. матер.*, **37**, 1378 (2001)
13. M.A.Bredig. *Colloq. Int. C.N.R.S.*, **205**, 183 (1972)
14. C.E.Derrington, A.Navrotsky, M.O'Keeffe. *Solid State Commun.*, **18**, 47 (1976)
15. C.R.A.Catlow, J.D.Comins, F.A.Germano, R.T.Harley, W.Hayes. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **11**, 3197 (1978)
16. R.E.Gordon, J.H.Strange. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **11**, 3213 (1978)
17. D.S.Rimai, R.J.Sladek. *Solid State Commun.*, **31**, 473 (1979)
18. W.Schroter, J.Nolting. *J. Phys. Colloq.*, **41**, 20 (1980)
19. J.Schoonman. *Solid State Ionics*, **1**, 121 (1980)
20. J.Oberschmidt. *Phys. Rev. B*, **23**, 5038 (1981)
21. P.R.Findley, Z.Wu, W.C.Walker. *Solid State Ionics*, **7**, 49 (1982)
22. W.Andreoni, M.P.Tosi. *Solid State Ionics*, **11**, 49 (1983)
23. M.T.Hutchings, K.Clausen, M.H.Dickens, W.Hayes, J.K.Kjems, P.G.Schnabel, C.Smith. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **17**, 3903 (1984)
24. E.Vlieg, H.W.den Hartog, M.Winnik. *J. Phys. Chem. Solids*, **47**, 521 (1986)
25. C.R.A.Catlow. In *Superionic Solids and Solid Electrolytes*. (Eds A.L.Lasker, S.Chandra). Academic Press, Boston, 1989. P. 339
26. J.P.Goff, W.Hayes, S.Hull, M.T.Hutchings. *J. Phys.: Condens. Matter*, **3**, 3677 (1991)
27. Y.Bouteiller. *Phys. Rev. B*, **45**, 8734 (1992)
28. П.П.Федоров. *Журн. физ. химии*, **70**, 365 (1996)
29. А.Г.Дудоров, А.Я.Купряжкин. *Физика тв. тела*, **40**, 699 (1998)
30. F.Zimmer, P.Ballone, M.Pariello. *Solid State Ionics*, **127**, 277 (2000)
31. J.Galy, R.Enjalbert. *J. Solid State Chem.*, **44**, 1(1982)
32. M.Makur, S.Ghosh. *Pramana J. Phys. (India)*, **36**, 393 (1991)
33. К.-Т.Вильке. *Выращивание кристаллов*. Недра, Ленинград, 1977
34. В.А.Тимофеева. *Рост кристаллов из растворов-расплавов*. Наука, Москва, 1978
35. Н.С.Андрущенко, Э.А.Безрукова, Е.Л.Духовская, Ю.Л.Сапожников. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **7**, 1005 (1971)
36. Д.К.Кунев, Б.И.Лучева. *Журн. неорг. химии*, **35**, 2382 (1990)
37. K.Furukawa, H.Ohno, J.Mochinaga, K.Igarashi. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **17**, 562 (1980)
38. P.C.Stocbarger. *J. Opt. Soc. Am.*, **39**, 731 (1949)
39. *Multicomponent Crystals Based Heavy Metal Fluorides for Radiation Detectors*. (Ed. B.P.Sobolev). Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, 1994
40. J.Ichihara, Y.Takai, T.Hanafusa. *J. Fluorine Chem.*, **71**, 131 (1995)

41. J. Ichihara, M. Takahashi, S. Emura. *J. Synchrotron Radiat.*, **6**, 602 (1999)
42. Е.М.Воронкова, Б.Н.Гречушников, Г.И.Дистлер, И.П.Петров. *Оптические материалы для инфракрасной техники*. Наука, Москва, 1965
43. В.А.Архангельская, В.И.Бакланова, И.А.Иванова, М.И.Киселева, Е.Д.Каплан, В.М.Рейтеров. *Труды ГОИ*, **54**, 129 (1983)
44. M. Saito, S. Nakamura, M. Miyagi. *Appl. Opt.*, **28**, 6139 (1992)
45. Г.А.Тетерин, Р.С.Соколова, К.А.Наджарян. *Журн. прикл. химии*, **64**, 1200 (1991)
46. H. J. Kuhn, A. Duparre, W. Richter. *Thin Solid Films*, **2**, 281 (1991)
47. Е.М.Гавришук, П.Л.Крупкин, А.А.Перескоков, В.И.Плеханов, Н.Д.Савченко, Д.И.Тетельбаум, М.Л.Трунов. *Высокоочищенные вещества*, (3), 24 (1993)
48. J.D.T. Kruschwitz, W.T. Pawlewicz. *Appl. Opt.*, **36**, 2157 (1997)
49. M. Ishii, M. Kobayashi. *Prog. Cryst. Growth*, **23**, 245 (1991)
50. D.E. Anderson, M. Kobayashi, C.L. Woody, Y. Yoshimura. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **290**, 385 (1990)
51. R.D. Appuhn, F. Brasse, T. Deckers. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **350**, 208 (1994)
52. R. Y. Zhu, G. Gratta, H. Newman. *Nucl. Phys. B, Proc. Suppl.*, **44**, 88 (1995)
53. P. Achenbach, I. Altarev, K. Grim. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **416**, 357 (1998)
54. D. Z. Chen, G. H. Ren, S. H. Wang. *J. Inorg. Mater.*, **14**, 12 (1999)
55. И.И.Бучинская. Дис. канд. хим. наук. МИТХТ, Москва, 1996
56. P. Mesnard, A. Garsia, J. Grannec, C. Fouassier, D. Bouttet, C. Pedrini. *Chem. Phys. Lett.*, **229**, 139 (1994)
57. A. B. Kulakov, A. A. Zhokhov, G. A. Emel'chenko, N. V. Klassen. *J. Cryst. Growth*, **151**, 107 (1995)
58. D. L. Alov, S. I. Rybchenko. *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**, 1475 (1995)
59. W. Zhou, S. W. Martin, D. Schwellenbach, J. Hauptman. *J. Non-Cryst. Solids*, **184**, 84 (1995)
60. П.П.Федоров. *Кристаллография*, **42**, 1141 (1997)
61. П.П.Федоров, Р.М.Закалюкин, Л.Н.Игнатьева, В.М.Бузник. *Успехи химии*, **69**, 767 (2000)
62. S. Shibata, T. Kanamory, S. Mitachi, T. Manabe. *Mater. Res. Bull.*, **15**, 129 (1980)
63. G. Demortain, A. Tressaud, B. Tanguy, J. Portier, P. Hagenmuller. *Rev. Chim. Miner.*, **24**, 117 (1987)
64. Н.И.Сорокин, Р.М.Закалюкин, Т.Ю.Глазунова, А.И.Болталин, П.П.Федоров, Б.П.Соболев. *Неорг. матер.*, **36**, 1008 (2000)
65. C. Jacoboni, O. Perrot, B. Boulard. *J. Non-Cryst. Solids*, **184**, 184 (1995)
66. C. Jacoboni, A. Le Ball, R. de Pape. *Glass Technol.*, **24**, 164 (1983)
67. J.-P. Miranday, C. Jacoboni, R. de Pape. *J. Non-Cryst. Solids*, **43**, 393 (1981)
68. P. A. Tick. *Mater. Sci. Forum*, **5**, 165 (1985)
69. C. T. Moynihan. *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1081 (1993)
70. P. Nachimuthu, R. Jagannathan. *Phys. Chem. Glasses*, **36**, 77 (1995)
71. В.А.Вопилов, Е.А.Вопилов, В.М.Бузник, В.Л.Богданов, В.Д.Халилев. *Исследование кислородных фторсодержащих стекол методом ядерного магнитного резонанса*. Препринт № 293 Ф. Ин-т физики СО АН СССР, Красноярск, 1984
72. J. E. Shelby, E. A. Bolden. *J. Non-Cryst. Solids*, **142**, 269 (1992)
73. J. Coon, M. Horton, J. E. Shelby. *J. Non-Cryst. Solids*, **102**, 143 (1988)
74. N. Rigout, J. L. Adam, J. Lucas. *Eur. J. Solids State Inorg. Chem.*, **30**, 997 (1993)
75. S. F. Carter, P. W. France, M. W. Moore, J. M. Parker, A. G. Clare. *Phys. Chem. Glasses*, **28**, 188 (1987)
76. T. Kogo, M. Onishi, H. Kanamory, H. Yokota. *J. Non-Cryst. Solids*, **161**, 169 (1993)
77. J. S. Javorniczky, P. J. Newman, D. R. MacFarlane. *J. Non-Cryst. Solids*, **184**, 336 (1995)
78. Н.С.Курнаков. *Избранные труды*. Изд-во АН СССР, Москва, 1960
79. *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. System-number 47*. Verlag-Chemie, Weinheim, 1969
80. И.Г.Рысс. *Химия фтора и его неорганических соединений*. Госхимиздат, Москва, 1956
81. L. Domange. *Ann. Chim.*, **7**, 225 (1937)
82. D. Babel, A. Tressaud. In *Inorganic Solid Fluorides*. (Ed. P. Hagenmuller). Academic Press, New York, 1985. P. 77
83. J. Hubler. *Cryst. Res. Technol.*, **23**, 1127 (1988)
84. В.К.Семенченко. *Журн. неорг. химии*, **25**, 272 (1980)
85. Л.Гилмор. *Прикладная теория катастроф. Т. 1*. Мир, Москва, 1984
86. *Термические константы веществ. Справочник. Вып. 4*. (Под ред. В.П.Глушко). ВИНТИ, Москва, 1970
87. L. T. Ho, D. P. Dandekar, J. C. Ho. *Phys. Rev. B*, **27**, 3881 (1983)
88. Я.Саука. *Журн. физ. химии*, **25**, 41 (1951)
89. G. A. Samaga. *Phys. Rev. B*, **13**, 4529 (1976)
90. О.К.Никольская, Л.Н.Демьянец. *Неорг. матер.*, **30**, 1180, (1994)
91. И.Н.Беляев, Т.Г.Лупейко, Т.И.Ивлева. *Журн. неорг. химии*, **29**, 202 (1984)
92. L. M. Volodkovich, G. S. Petrov, R. A. Vecher, A. A. Vcher. *Thermochim. Acta*, **92**, 535 (1985)
93. J. P. Auffredic, A. Coupe, D. Longer. *J. Mater. Sci.*, **20**, 2119 (1985)
94. J. Oberschmidt, D. Lazarus. *Phys. Rev. B*, **21**, 2952 (1980)
95. H. E. Lorenzana, J. E. Klepeis, M. J. Lipp, W. J. Evans, H. B. Radousky, M. van Schilfgaarde. *Phys. Rev. B*, **56**, 543 (1997)
96. J. Haines, J. M. Leger, O. Schulte. *Phys. Rev. B*, **57**, 7551 (1998)
97. H. E. Swanson, E. Tatge. *NBS Circular*, № 539. Washington, 1953
98. Y. Ito, K. Koto. *Solid State Ionics*, **9**, 527 (1983)
99. Y. Ito, K. Koto, S. Yoshikada, T. Ohachi. *Solid State Ionics*, **15**, 253 (1985)
100. H. Podsiadlo. *Prace Naukowe Akademii Ekonomicznej we Wroclawiu*, **526**, 259 (1990)
101. H. Podsiadlo. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **54**, 863 (1998)
102. J. Berak, H. Dabrowiecka. *Pol. J. Chem.*, **10**, 1223 (1982)
103. А.Н.Несмеянов, Б.З.Июфа. *Журн. неорг. химии*, **4**, 486 (1959)
104. H. Wartenberg, O. Bosse. *Z. Electrochem.*, **28**, 384 (1922)
105. П.П.Федоров. Дис. д-ра хим. наук. МИТХТ, Москва, 1991
106. W. Hussain, D. B. Sirdeshmukh. *Pramana J. Phys. (India)*, **29**, 583 (1987)
107. Е.А.Вопилов, А.А.Суховой, В.М.Бузник. *Журн. структ. химии*, **23**, 39 (1982)
108. M. Nizam, Y. Bouteiller, B. Silva, C. Pisani, M. Causa, R. Dovesi. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**, 5351 (1988)
109. N. Saito, K. Kawamura, H. Tanaka, R. Takagi. *Denki Kagakoybi Kogyo Butsuri Kagaku*, **54**, 864 (1986)
110. П.П.Федоров, Г.А.Ловецкая, Г.В.Зиминая, Б.П.Соболев. *Журн. неорг. химии*, **31**, 768 (1986)
111. I. Kosacki, K. Hibner, F. P. Litvinchuk, M. Ya. Valakh. *Phys. Status Solidi B*, **134**, 495 (1986)
112. R. Roy. *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 581 (1954)
113. Б.В.Безносиков. *Кристаллография*, **23**, 113 (1978)
114. К.С.Александров, А.Т.Анистратов, Б.В.Безносиков, Н.В.Федосеева. *Фазовые переходы в кристаллах галогенных соединений АВХ₃*. Наука, Новосибирск, 1981
115. П.П.Федоров, М.Ю.Трубицын, В.Трновцова, Б.П.Соболев. *Неорг. матер.*, **28**, 2215 (1992)
116. O. Schmitz-Dumont, G. Bergerhoff. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **283**, 314 (1956)
117. В.Трновцова, П.П.Федоров, И.И.Бучинская, Б.П.Соболев. *Неорг. матер.*, **32**, 1257 (1996)
118. Д.И.Вайнштейн, В.Д.Щепкин, В.А.Сафин, В.М.Винокуров, А.В.Чадвик. *Физика тв. тела*, **24**, 1904 (1982)
119. А.И.Болталин, А.Н.Рыков, Ю.М.Коренев. *Журн. неорг. химии*, **34**, 2398 (1989)
120. C. Pistorius, J. van Rensburg. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **383**, 204 (1971)
121. Н.А.Велешко, В.В.Крохина, Ю.В.Широков, Н.К.Жигарева, А.Б.Иванова, В.Е.Прокопеч. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **16**, 342 (1980)
122. А.И.Болталин, Ю.М.Коренев. *Журн. неорг. химии*, **41**, 962 (1996)
123. S. Hull, P. Berastegui, S. G. Eriksson, N. J. G. Gadner. *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 8429 (1998)
124. S. Hull, P. Berastegui, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 5257 (1999)

125. C.C.Liang, A.V.Jouhi. *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 466 (1975)
126. Р.Я.Закиров, В.А.Легасов, А.С.Маринин. В кн. *VII Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. (Тез. докл.)*. Наука, Москва, 1984. С. 137
127. Y.Ito, T.Mukoyama, F.Kanamaru, S.Yoshikado. *Solid State Ionics*, **73**, 283 (1994)
128. J.Q.Wu, R.Hoppe. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **514**, 92 (1984)
129. В.А.Вопилов, В.Н.Воронов, В.М.Бузник. В кн. *ЯМР и внутренние движения в кристаллах*. Ин-т физики СО АН СССР, Красноярск, 1981. С. 149
130. V.M.Bouznik, Yu.N.Moskvich, V.N.Voronov. *Chem. Phys. Lett.*, **37**, 464 (1976)
131. Н.А.Велешко, В.В.Крохина, Ю.В.Широков, Н.К.Жигарева, А.Б.Иванова. *Неорг. матер.*, **16**, 1657 (1980)
132. И.Н.Флеров, И.М.Искорнев, В.Н.Воронов, К.С.Александров. *Физика тв. тела*, **22**, 912 (1980)
133. В.С.Люцарев, В.С.Лобанов, В.П.Спиридонов. *Журн. физ. химии*, **67**, 975 (1993)
134. C.Tubandt, S.Eggert. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **110**, 223 (1920)
135. D.M.Roy, R.Roy, E.F.Osborn. *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 300 (1954)
136. J.Krause, J.Rentsch. *Silikattechnik*, **19**, 44 (1968)
137. W.Granier, M.Gengry, A.El.Mansouri, S.Vilminot, L.Cot. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **506**, 59 (1983)
138. П.П.Федоров, И.И.Бучинская, О.С.Бондарева, Г.А.Ловецкая, М.Д.Вальковский. *Журн. неорг. химии*, **40**, 1380 (1995)
139. H.Podsiadlo. *Prace Naukowe Akademii Ekonomicznej we Wroclawiu*, **526**, 271 (1990)
140. И.И.Бучинская, П.П.Федоров. *Журн. неорг. химии*, **43**, 1202 (1998)
141. I.I.Buchinskaya, P.P.Fedorov, B.P.Sobolev. In *SPIE Proc.: Solid State Crystals: Growth and Characterization. Vol. 3178*. Zakopane, 1996. P. 59
142. V.Trnovcova, P.P.Fedorov, I.I.Buchinskaya, V.Smatko, F.Hanic. *Solid State Ionics*, **119**, 181 (1999)
143. И.И.Кожина, Г.В.Малинин, А.А.Мурзин, Н.Л.Смирнов. *Вестн. ЛГУ. Физика. Химия*, **3**, 100 (1984)
144. И.И.Бучинская, П.П.Федоров, О.Л.Евдокимова, Б.П.Соболев. *Кристаллография*, **39**, 539 (1994)
145. M.Samouel. *C.R. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **268**, 409 (1969)
146. M.Samouel. *Rev. Chem. Miner.*, **8**, 537 (1971)
147. R.Dorshow, R.D.Hogg, V.Jaccarino. *Phys. Lett. A*, **37**, 250 (1979)
148. M.Samouel, A.de Kozak. *C.R. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **268**, 1789 (1969)
149. M.P.O'Horo, W.B.White. *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 588 (1971)
150. A.de Kozak, M.Samouel, A.Chretien. *Rev. Chem. Miner.*, **8**, 805 (1971)
151. Н.И.Сорокин, И.И.Бучинская, Б.П.Соболев. *Журн. неорг. химии*, **43**, 1773 (1998)
152. Н.И.Сорокин, И.И.Бучинская, Б.П.Соболев. *Журн. неорг. химии*, **37**, 2653 (1992)
153. В.А.Вопилов, Е.А.Вопилов, В.Н.Воронов, В.М.Бузник. В кн. *ЯМР и внутренние движения в кристаллах*. Ин-т физики СО АН СССР, Красноярск, 1984. С. 105
154. М.Я.Валах, И.Косацкий, А.П.Литвинчук, Г.Г.Тарасов. *Физика тв. тела*, **27**, 3667 (1985)
155. I.Kosacki. *Solid State Ionics*, **28–30**, 449 (1988)
156. I.Kosacki. *J. Appl. Phys. A*, **49**, 413 (1989)
157. В.М.Бузник, А.А.Суховской, В.А.Вопилов, В.М.Мастихин, П.П.Федоров, И.И.Бучинская, Б.П.Соболев. *Журн. неорг. химии*, **42**, 2092 (1997)
158. А.И.Мацулев, Ю.Н.Иванов, А.И.Лившиц, В.М.Бузник, П.П.Федоров, И.И.Бучинская, Б.П.Соболев. *Журн. неорг. химии*, **45**, 296 (2000)
159. M.A.P.Silva, Y.Messaddeq, V.Brioso, M.Poulain, F.Villain, S.J.L.Ribeiro. *Solid State Ionics*, **147**, 135 (2002)
160. J.D.Donaldson, B.J.Senior. *J. Chem. Soc. A*, **11**, 1821 (1967)
161. G.Denes, J.Pannetier, J.Lucas. *C.R. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **280**, 831 (1975)
162. R.Kanno. *Mater. Res. Bull.*, **26**, 1111 (1991)
163. J.Pannetier, G.Denes, J.Lucat. *Mater. Res. Bull.*, **14**, 627 (1979)
164. C.Lucat, A.Rhandor, L.Cot, J.-M.Reau. *Solid State Commun.*, **32**, 167 (1979)
165. G.Perez, S.Vilminot, W.Granier, L.Cot, C.Lucat, J.-M.Reau, J.Portier, P.Hagenmuller. *Mater. Res. Bull.*, **15**, 587 (1980)
166. G.Perez, W.Granier, S.Vilminot. *C.R. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **290**, 337 (1980)
167. M.Durand, J.Pannetier, G.Denes. *J. Physique*, **41**, 831 (1980)
168. S.Vilminot, G.Perez, W.Granier, L.Cot. *Solid State Ionics*, **2**, 87 (1981)
169. S.Vilminot, G.Perez, W.Granier, L.Cot. *Solid State Ionics*, **2**, 91 (1981)
170. S.V.Chernov, A.L.Moskvin, I.V.Murin. *Solid State Ionics*, **47**, 71 (1991)
171. G.Denes, Y.H.Yu, T.Tyliszczak, A.P.Hitchcock. *J. Solid State Chem.*, **91**, 1 (1991)
172. Y.Ito, T.Mukoyama, H.Funatomi, S.Yoshikado, T.Tanaka. *Solid State Ionics*, **67**, 301 (1994)
173. R.Kanno, K.Ohno, H.Izumi, Y.Kawamoto, T.Kamiyama, H.Asano, F.Izumi. *Solid State Ionics*, **70/71**, 253 (1994)
174. Y.Ito, T.Mukoyama, K.Ashio, K.Yamamoto, Y.Suga, S.Yoshikado, Ch.Julien, T.Tanaka. *Solid State Ionics*, **106**, 291 (1998)
175. G.Denes. *J. Solid State Chem.*, **74**, 343 (1988)
176. A.Collin, J.Denes, D.Le Roux, M.C.Madamba, J.M.Parris, A.Salaun. *Int. J. Inorg. Mater.*, **1**, 289 (1999)
177. H.Muller, R.Hoppe. *Mater. Res. Bull.*, **7**, 1297 (1972)
178. J.Ravez, R.de Pape, P.Hagenmuller. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (2), 1811 (1964)
179. J.Ravez, R.de Pape, P.Hagenmuller. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1), 240 (1966)
180. R.G.Shore, B.M.Wanklyn. *J. Am. Ceram. Soc.*, **5**, 79 (1969)
181. J.Ravez, D.Dumora. *C.R. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **269**, 331 (1969)
182. J.Ravez, M.Darriet, R.von der Muhll, P.Hagenmuller. *J. Solid State Chem.*, **3**, 234 (1971)
183. J.Schoonman, K.E.D.Wapenaar. *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1385 (1979)
184. L.V.Multon, R.S.Feigelson. *J. Mater. Res.*, **6**, 2188 (1991)
185. J.Ravez, V.Andriamampianina, A.Simon, J.Granneec, S.C.Abrahams. *J. Appl. Phys.*, **70**, 1331 (1991)
186. V.Andriamampianina, J.Ravez, J.P.Chaminade, F.Weill, P.Hagenmuller, S.C.Abrahams. *C.R. Seances Acad. Sci., Ser. 2*, **314**, 1319 (1992)
187. G.Decap, R.Retoux, Y.Calage. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1449 (1994)
188. V.Andriamampianina, P.Gravereau, J.Ravez. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **50**, 135 (1994)
189. S.Sarraute, J.Ravez. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **51**, 1731 (1995)
190. S.Sarraute, J.Ravez, R.von der Mull, G.Bravic, R.S.Feigelson, S.C.Abrahams. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **52**, 72 (1996)
191. M.E.Omari, J.Senegas, J.-M.Reau. *Solid State Ionics*, **100**, 233 (1997)
192. J.Ravez, S.C.Abrahams, J.P.Chaminade, A.Simon, J.Granneec, P.Hagenmuller. *Ferroelectrics*, **38**, 773 (1981)
193. S.G.Abrahams, J.Albertsson, C.Svensson, J.Raves. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **46**, 497 (1990)
194. R.von der Mull, S.Andersson, J.Galy. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **27**, 2345 (1971)
195. J.Albertsson, A.K.Larsson, S.C.Abrahams, J.Ravez. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **46**, 342 (1990)
196. Р.М.Закалюкин. Дис. канд. хим. наук. Ин-т кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН, Москва, 2002
197. Р.М.Закалюкин, Т.Ю.Глазунова, А.И.Болталин, П.П.Федоров, Б.П.Соболев. *Журн. неорг. химии*, **44**, 10 (1999)
198. J.Chassaing, A.Erb. *C.R. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **270**, 949 (1970)
199. B.Frit, J.P.Laval. *J. Solid State Chem.*, **39**, 85 (1981)
200. S.C.Abrahams, J.Ravez, S.Canouet, J.Granneec, G.M.Lolacono. *J. Appl. Phys.*, **55**, 3056 (1984)
201. S.Kacim, J.C.Champarnaud-Mesjard, B.Frit. *Rev. Chim. Miner.*, **19**, 199 (1982)

202. J.M.Reau, S.Matar, S.Kacim, J.C.Champarnaud-Mesjard, B.Frit. *Solid State Ionics*, **7**, 165 (1982)
203. П.П.Федоров, И.П.Зибров, Е.В.Тарасова, Л.В.Медведева, Б.П.Соболев, И.В.Шишкин, П.И.Федоров. *Журн. неорг. химии*, **34**, 3150 (1989)
204. J.M.Reau, J.Senegas, J.P.Laval, B.Frit. *Solid State Ionics*, **31**, 147 (1988)
205. J.Senegas, A.Mikou, J.P.Laval, B.Frit. *J. Fluorine Chem.*, **37**, 67 (1987)
206. P.P.Fedorov. *Russian J. Inorg. Chem.*, **45** (3), S268 (2000)
207. J.M.Reau, P.P.Fedorov, L.Labardel, S.F.Matar, P.Hagenmuller. *Mater. Res. Bull.*, **16**, 1235 (1983)
208. П.П.Федоров, И.П.Зибров, Е.В.Тарасова, С.М.Полунина, Б.П.Соболев, П.И.Федоров. *Журн. неорг. химии*, **33**, 3222 (1988)
209. A.Dib, S.Aleonard, M.Th.Roux. *J. Solid State Chem.*, **52**, 292 (1984)
210. A.Dib, S.Aleonard. *J. Solid State Chem.*, **64**, 148 (1986)
211. П.П.Федоров, Л.В.Медведева, Б.П.Соболев. *Журн. неорг. химии*, **67**, 1073 (1993)
212. O.Greis, B.M.Uwais, W.Horne. *Z. Kristallogr.*, **186**, 104 (1989)
213. M.C.Wintersgill, J.J.Fontanella, F.P.Pursel, A.V.Chadwick, A.Azimi, V.N.Carr, C.G.Andeen. *Radiat. Eff. Defects Solids*, **75**, 263 (1983)
214. S.Mho, J.C.Wright. *J. Chem. Phys.*, **79**, 3962 (1983)
215. Л.П.Отрошенко, В.Б.Александров, Н.А.Бенделиани, И.А.Верин, Б.П.Соболев. *Кристаллография*, **35**, 405 (1990)
216. D.R.Figueroa, J.J.Fontanella, M.C.Wintersgill, J.P.Calame. *Radiat. Eff. Defects Solids*, **114**, 263 (1990)
217. J.Ravez, V.Vassiliadis. *C.R. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **270**, 219 (1970)
218. J.Ravez, D.Dumora. *C.R. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **269**, 235 (1969)
219. J.C.Cretenet. *Rev. Chim. Miner.*, **10**, 416 (1973)
220. A.de Kozak. *C.R. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **268**, 2184 (1969)
221. A.de Kozak. *Rev. Chim. Miner.*, **8**, 329 (1971)
222. S.Arquis-Canouet, J.Raves, S.C.Abrahams. *J. Appl. Crystallogr.*, **19**, 374 (1986)
223. J.Ravez, M.Duale. *C.R. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **270**, 56 (1970)
224. G.Decap, R.Retoux, Y.Calage. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1850 (1993)
225. P.Darbon, J.M.Reau, P.Hagenmuller. *Mater. Res. Bull.*, **16**, 273 (1981)
226. C.Lucat, G.Campet, J.Claverie, J.Portier, J.M.Reau, P.Hagenmuller. *Mater. Res. Bull.*, **11**, 167 (1976)
227. C.Lucat, J.Portier, J.M.Reau, P.Hagenmuller. *J. Solid State Chem.*, **32**, 279 (1980)
228. A.Rhandor, J.M.Reau, S.F.Matar, S.B.Tian, P.Hagenmuller. *Mater. Res. Bull.*, **20**, 1309 (1985)
229. Y.Ito, K.Koto. *Solid State Ionics*, **19/20**, 1202 (1986)
230. K.J.Kim, M.Yoshimura, S.Somiya. *Solid State Ionics*, **44**, 281 (1991)
231. O.Greis, M.Martinez-Ripoll. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **436**, 105 (1977)
232. Ф.В.Калинченко, М.П.Борзенкова, А.В.Новоселова. *Журн. неорг. химии*, **28**, 2351 (1983)
233. R.Domesle, R.Hoppe. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **501**, 1021 (1983)
234. J.Shaffler, R.Hoppe. *J. Fluorine Chem.*, **25**, 27 (1984)
235. R.E.Thoma. In *Advances in Molten Salt Chemistry. Vol. 3*. (Ed. J.Braunstein). Plenum, New York; London, 1975. P. 275
236. П.П.Федоров, Б.П.Соболев. *Журн. неорг. химии*, **24**, 1038 (1979)
237. П.И.Федоров, П.П.Федоров. *Ошибки при построении диаграмм состояния двойных систем*. МИТХТ им. М.В.Ломоносова, Москва, 1992
238. И.В.Мурин, О.В.Глумов, А.Н.Мурин. *Радиохимия*, (1), 31 (1983)
239. И.В.Мурин, О.В.Глумов, И.И.Кожина. *Вестн. ЛГУ. Сер. физика и химия*, (4), 87 (1980)
240. M.Ouwerk, E.M.Kelder, J.Schoonman. *Solid State Ionics*, **9/10**, 531 (1983)
241. J.M.Reau, A.Randor, C.Lucat, J.Portier, P.Hagenmuller. *Mater. Res. Bull.*, **13**, 827 (1978)
242. J.L.Soubeyreux, J.M.Reau, S.Matar, P.Hagenmuller, C.Lucat. *Solid State Ionics*, **2**, 215 (1981)
243. C.Keller, M.Salzer. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2925 (1967)
244. М.Г.Изосимова, А.И.Лившиц, В.М.Бузник, Ю.В.Амелин, И.В.Мурин, А.Н.Мурин. *Неорг. матер.*, **23**, 2056 (1987)
245. J.P.Laval, D.Mercurio-Lavaud, B.Gaudreau. *Rev. Chim. Miner.*, **11**, 742 (1974)
246. B.Mehlhorn, R.Hoppe. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **425**, 180 (1976)
247. P.Darbon, J.M.Reau, P.Hagenmuller, C.Depierrefixe, J.P.Laval, B.Frit. *Mater. Res. Bull.*, **16**, 389 (1981)
248. C.Depierrefixe, R.M.Awedallah, J.P.Laval, B.Frit. *Rev. Chim. Miner.*, **20**, 96 (1983)
249. J.P.Laval, C.Depierrefixe, B.Frit, G.Roult. *J. Solid State Chem.*, **54**, 260 (1984)
250. J.Senegas, J.P.Laval, B.Frit. *J. Fluorine Chem.*, **32**, 197 (1986)
251. А.А.Бабицина, Т.А.Емельянова, А.П.Чернов. *Журн. неорг. химии*, **34**, 3145 (1989)
252. И.Д.Ратникова, Ю.М.Коренев, П.П.Федоров, Б.П.Соболев. *Журн. неорг. химии*, **42**, 302 (1997)
253. Г.Ф.Крысенко, Д.Г.Эпов, Е.И.Мельниченко. *Журн. неорг. химии*, **34**, 2412 (1989)
254. Г.Ф.Крысенко, Е.И.Мельниченко, Д.Г.Эпов, С.А.Полищук. *Журн. неорг. химии*, **36**, 302 (1991)
255. P.Lagassie, J.Grannece, J.M.Reau. *Solid State Ionics*, **21**, 343 (1986)
256. A.Ider, J.P.Laval, J.Carre, J.P.Bastide, B.Frit. *J. Fluorine Chem.*, **74**, 141 (1995)
257. R.Charpin. *C.R. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **275**, 1503 (1978)
258. V.Wilhelm, R.Hoppe. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **414**, 130 (1975)
259. D.Bizot. *Rev. Chim. Miner.*, **8**, 797 (1971)
260. D.Bizot. *Rev. Chim. Miner.*, **10**, 519 (1973)
261. A.Rhandor, J.M.Reau, P.Hagenmuller. *J. Solid State Chem.*, **61**, 197 (1986)
262. B.Filec. *J. Fluorine Chem.*, **19**, 485 (1982)
263. D.Gantar. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 2379 (1987)
264. G.Engel, U.Fisher. *J. Less-Common Met.*, **158**, 123 (1990)
265. Y.Le Fur, S.Aleonard. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **93**, 260 (1970)
266. A.Dib, M.Roux, S.Aleonard. *J. Solid State Chem.*, **66**, 47 (1987)
267. A.Le Bail. JCPDS card 42-0730
268. M.Vlasse, J.P.Chaminade, J.M.Dance, M.Saux, P.Hagenmuller. *J. Solid State Chem.*, **41**, 272 (1982)
269. A.Pierrard. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 1053 (1995)
270. A.Le Bail, A.M.Mercier. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **29**, 183 (1992)
271. R.Kanno, S.Nakamoto, Y.Kawamoto. *Solid State Ionics*, **51**, 53 (1992)
272. И.И.Бучинская, П.П.Федоров, Н.И.Сорокин, М.Ш.Акчуринов, Б.П.Соболев. *Журн. неорг. химии*, **41**, 172 (1996)
273. П.П.Федоров, А.В.Андреев, Г.В.Зимина, Б.П.Соболев. *Журн. неорг. химии*, **37**, 1880 (1992)
274. И.И.Бучинская, П.П.Федоров, О.С.Бондарева, Б.П.Соболев. *Неорг. матер.*, **28**, 1202 (1992)
275. П.П.Федоров, И.И.Бучинская, В.А.Стасюк, О.С.Бондарева. *Журн. неорг. химии*, **41**, 464 (1996)
276. Н.К.Воскресенская, Н.Н.Евсеева, С.И.Беруль, И.П.Верещкина. *Справочник по плавкости солевых систем. Т. 1*. Изд-во АН СССР, Москва, 1961
277. A.F.Corsmit, G.J.Dirksen. *J. Cryst. Growth*, **37**, 104 (1977)
278. A.F.Half. *J. Solid State Chem.*, **27**, 201 (1979)
279. A.F.Half, J.Schoonman. *Z. Phys. Chem., Neue Folge*, **109**, 161 (1978)
280. A.F.Half, J.Schoonman. *J. Solid State Chem.*, **27**, 397 (1979)
281. B.Aurivillius. *Chem. Scr.*, **10**, 206 (1976)
282. B.Aurivillius. *Chem. Scr.*, **15**, 153 (1980)
283. M.Sieskind, J.P.Lambour, Ch.Steer, G.Guigue. *Phys. Status Solidi, A*, **145**, 89 (1994)
284. B.Aurivillius. *Chem. Scr.*, **10**, 156 (1976)
285. Д.К.Кунев, Б.И.Лучева. *Журн. неорг. химии*, **35**, 1619 (1990)
286. S.Matar, J.M.Reau, P.Hagenmuller. *J. Fluorine Chem.*, **20**, 529 (1982)

287. P.Laborde, J.M.Reau, P.Hagenmuller. *Mater. Res. Bull.*, **22**, 723 (1987)
288. P.Laborde, G.Villeneuve, J.M.Reau. *Phys. Status Solidi B*, **141**, 379 (1987)
289. C.Follet-Houttemane, J.Canonne, J.C.Boivin, J.S.Champarnaud-Mesjard, D.Mercurio, B.Frit, G.Roult. *Solid State Ionics*, **28–30**, 458 (1988)
290. J.Senegas, J.S.Champarnaud-Mesjard, D.Mercurio, B.Frit. *Mater. Res. Bull.*, **23**, 1019 (1988)
291. C.Follet-Houttemane, J.Canonne, J.C.Boivin, J.S.Champarnaud-Mesjard, D.Mercurio, B.Frit. *Solid State Ionics*, **66**, 267 (1993)
292. F.Desanglois, C.Follet-Houttemane, J.C.Boivin. *Solid State Ionics*, **70/71**, 229 (1994)
293. В.Юм-Розери, Г.В.Рейнор. *Структура металлов и сплавов*. Металлургиздат, Москва, 1959
294. П.И.Федоров, П.П.Федоров. *Журн. неорг. химии*, **19**, 215 (1974)
295. П.П.Федоров, П.И.Федоров. *Журн. неорг. химии*, **20**, 1088 (1975)
296. П.П.Федоров, Л.А.Ольховая. *Журн. неорг. химии*, **26**, 218 (1981)
297. R.D.Schannon. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32**, 751 (1976)
298. С.С.Бацанов. *Журн. неорг. химии*, **18**, 205 (1973)
299. П.П.Федоров. *Журн. физ. химии*, **73**, 1567 (1999)
300. П.П.Федоров. *Журн. неорг. химии*, **46**, 1724 (2001)
301. П.П.Федоров. *Журн. неорг. химии*, **37**, 1891 (1992)
302. П.П.Федоров, Б.П.Соболев, П.И.Федоров. *Кристаллография*, **26**, 512 (1981)
303. И.В.Мурин. *Изв. СО РАН. Сер. хим. наук*, (3), 53 (1984)
304. В.В.Осико. *Лазерные кристаллы. Избранные труды*. Наука, Москва, 2002
305. P.P.Fedorov. *Butlletí de les Societats Catalanes de Física, Química, Matemàtiques i Tecnologia (Barcelona)*, **12**, 349 (1991)
306. B.P.Sobolev. *The Rare Earth Trifluorides. Pt. 2. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals*. Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, 2001
307. I.V.Murin, W.Gunsser. *Solid State Ionics*, **53–56**, 837 (1992)
308. P.J.Bendall, C.R.A.Catlow, J.Corish, P.W.M.Jacobs. *J. Solid State Chem.*, **51**, 159 (1984)
309. С.А.Казанский. В кн. *Спектроскопия кристаллов*. Наука, Ленинград, 1989. С. 110
310. J.M.Reau, P.Hagenmuller. *Appl. Phys. A: Solid Surf.*, **49**, 3 (1989)
311. П.П.Федоров. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **4**, 346 (2002)
312. O.Greis, J.M.Haschke. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. Vol. 5. Ch. 45*. (Eds K.A.Gscheidner, L.Eyring). North-Holland, Amsterdam; New York; Oxford, 1982. P. 387
313. D.J.M.Bevan, O.Greis, J.Strahle. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **36**, 889 (1980)
314. Б.А.Максимов, Л.А.Мурадян, В.И.Симонов. *Координац. химия*, **12**, 1398 (1986)
315. J.Fernandez, M.Sanz, A.Mendioroz, R.Balda, J.P.Chaminade, J.Ravez, L.M.Lacha, M.Voda, J.Arriandiada. *J. Alloys Compd.*, **323–324**, 267 (2001)
316. П.П.Федоров, Б.П.Соболев. *Кристаллография*, **37**, 1210 (1992)
317. Н.А.Бенделиани. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 1982
318. A.Mikoi. Thesis. Limoges, 1986
319. И.Д.Ратникова. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1978
320. E.Catalano, E.W.Wrenn. *J. Cryst. Growth*, **30**, 54 (1975)
321. H.Oppermann, C.Hennig. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 450 (2000)
322. P.P.Fedorov. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 29 (2002)
323. П.П.Федоров, Т.М.Туркина, О.И.Лямина, Е.В.Тарасова, И.П.Зибров, Б.П.Соболев. *Высокочистые вещества*, (6), 67 (1990)
324. П.П.Федоров, И.И.Бучинская. В кн. *X Симпозиум по химии неорганических фторидов. Фторидные материалы. (Тез. докл.)*. Диалог-МГУ, Москва, 1998. С. 167
325. Е.И.Банашек, Н.Н.Пацукова, И.С.Рассонская. *Изв. сектора ФХА*, **27**, 223 (1956)
326. Дж.У.Гиббс. *Термодинамика. Статистическая физика*. Наука, Москва, 1982
327. F.A.N.Schreinemakers. *Z. Phys. Chem.*, **52**, 503 (1905)
328. В.Т.Жаров, Л.А.Серафимов. *Физико-химические основы дистилляции и ректификации*. Химия, Ленинград, 1975
329. P.P.Fedorov. In *Growth of Crystals. Vol. 20*. (Eds E.I.Givargizov, A.M.Melnicova). Consultants Bureau, New York; London, 1996. P. 103
330. A.de Kozak, M.Samouel, J.Ranaudin, G.Ferey. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **613**, 98 (1992)
331. P.Gerdin, A.De Kozak, M.Quarton. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1088 (1993)

LEAD DIFLUORIDE AND SYSTEMS INVOLVING IT

I.I.Buchinskaya, P.P.Fedorov

A.V.Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences

59, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135–1011

Laser Materials and Technologies Research Centre at the A.M.Prokhorov General Physics Institute

Russian Academy of Sciences

38/D, Ul, Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135–0270

The properties of lead fluoride are considered. The data on phase equilibria in the $\text{PbF}_2\text{—MF}_n$ ($n = 1–5$) systems and on the compounds and solid solutions formed are analysed. The state diagrams of the systems involving lead difluoride are discussed. Good prospects of using PbF_2 compositions with other inorganic compounds as the base for the design of new functional materials are noted.

Bibliography — 331 references.

Received 13th January 2003