

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.650+541.123.2+548.32+548.326

К 120-летию со дня рождения академика А.В. Новоселовой

ТРИФТОРИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ( $R = PЗЭ$ )  
В СИСТЕМАХ  $RF_3-R'F_3$ . 1. КЛАССИФИКАЦИЯ СИСТЕМ  
ПО ХИМИЧЕСКОЙ БЛИЗОСТИ КОМПОНЕНТОВ

© 2020 г. Б. П. Соболев\*

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,  
Ленинский пр-т, 59, Москва, 119333 Россия

\*e-mail: sobolevb@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.10.2019 г.

После доработки 31.10.2019 г.

Принята к публикации 31.10.2019 г.

Фазовые  $T-x$  (температура–состав)–диаграммы состояния 120 систем  $RF_3-R'F_3$  (парные сочетания из 16 трифторидов редкоземельных элементов без  $ScF_3$ ) отражают взаимодействие компонентов через фазовый состав, зависящий от химической близости  $RF_3$  и  $R'F_3$ , которая задается разницей  $\Delta Z = Z(R) - Z(R')$  атомных номеров  $R$  и  $R'$  (кроме  $YF_3$ ). Лантаноидное сжатие  $R^{3+}$  при росте  $Z$  вместе с температурой вызывает полиморфизм и морфотропию  $RF_3$  и  $R_{1-x}R'_xF_3$ . Ряд  $RF_3$  делится на структурные подгруппы (СП), парные комбинации  $RF_3$  из которых дают 10 типов систем. Предложенная классификация систем  $RF_3-R'F_3$  по  $\Delta Z$  делит 10 типов систем на четыре группы систем (ГС): ГС-1 содержит 25 систем из  $RF_3$  одинаковых СП с  $\Delta Z = 2-3$ , ГС-2 – 43 системы из  $RF_3$  соседних СП с  $\Delta Z = 6-7$ , ГС-3 – 32 системы из  $RF_3$ , разделенных одной СП, с  $\Delta Z = 10$ , ГС-4 – 20 систем из  $RF_3$ , разделенных двумя СП, с  $\Delta Z = 14$ .

**Ключевые слова:** фазовые диаграммы, редкоземельные элементы, фториды, химическая классификация

DOI: 10.31857/S0044457X20030150

ВВЕДЕНИЕ

Трифториды редкоземельных элементов (РЗЭ) – гомологический ряд химических соединений с ионной связью и простейшей формулой  $RF_3$ . Согласно регламентации IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), РЗЭ включают 17 элементов и составляют ~20% от металлических элементов Периодической системы. В наших работах обычно обсуждаются фториды пятнадцати РЗЭ без  $ScF_3$  и  $PmF_3$ . Высокотемпературная химия  $RF_3$  в системах  $MF_m-RF_3$  [1] показала резкое отличие химии и кристаллохимии  $ScF_3$  от других  $RF_3$ . Исключение  $ScF_3$  из рассмотрения сокращает число типов структур  $RF_3$  до трех. Раньше искусственный  $Pm$  был недоступен. Сейчас его производство достаточно для изучения химии соединений, но таких работ мало. Впервые  $PmF_3$  включен в схему фазовых превращений  $RF_3$  с температурой плавления и полиморфного превращения (экстраполяция) недавно [2]. Здесь об-

суждается ряд из 16  $RF_3$  ( $R = Y, La-Lu$ ). По атомному номеру  $Z$  из ряда РЗЭ выпадает  $^{39}Y^{3+}$ . По химической близости структуры и свойств  $YF_3$  относят ко второй половине фторидов РЗЭ.

В начале 70-х гг. прошлого столетия на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ М.П. Борзенковой, Л.П. Решетниковой, Е.И. Ардашниковой и др. под руководством А.В. Новоселовой предпринято изучение фторидных ( $MF-RF_3$ ,  $BeF_2-RF_3$ , где  $M = K, Rb, Cs$ ,  $R = La, Nd-Lu, Y$ ) и более сложных систем. О высоком интересе к фторидам РЗЭ свидетельствует один из первых в мире обзоров по теме “Фториды редкоземельных элементов”, написанный в 1971 г. с исчерпывающей полнотой и великолепным языком Л.Р. Бацановой [3] – сотрудницей А.В. Новоселовой. Следующий такой обзор вышел только через десятилетие [4]. В нем из 320 ссылок (за всю историю изучения химии фторидов РЗЭ) около 20% относилось к работам фторидной школы А.В. Новоселовой.

К 2000 г. доля работ ее научной школы существенно выросла в связи с тем, что в середине 70-х годов в Институте кристаллографии РАН (ИК РАН) автором статьи (дипломником А.В. Новоселовой) начата программа поиска новых многокомпонентных фторидных материалов для квантовой электроники. Она проводилась при участии Александры Васильевны и ее сотрудников – Ю.М. Коренева, И.Д. Ратниковой, П.И. Антипова и др. К ним подключилась группа В.В. Карелина с кафедры радиохимии химфака МГУ. Изучены фазовые диаграммы более 200 систем типа  $MF_m-RF_n$  ( $m, n \leq 4$ ) из наиболее устойчивых 27 фторидов металлов (из них 85% впервые) [1]. Трифториды РЗЭ составляют >60% от общего числа компонентов систем  $MF_m-RF_n$ .

Два тома “The Rare Earth Trifluorides” (2000; 2001) [1, 5] подвели итог физико-химических, структурных и материаловедческих исследований трифторидов РЗЭ и материалов с их участием. Они закрепили мировой приоритет в этой области за фторидным направлением научной школы А.В. Новоселовой. Главным открытием изучения систем  $MF_m-RF_n$  стали сильные нарушения стехиометрии в структурных типах  $CaF_2$  и  $LaF_3$ . Структурная дефектность нестехиометрических кристаллов  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  (тип  $CaF_2$ ) и  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  (тип тисонита  $LaF_3$ ) меняла их свойства по сравнению с компонентами. Создан новый класс фторидных частично разупорядоченных кристаллов с регулируемой дефектной структурой и свойствами. Второй том – введение во фторидное материаловедение – посвящен Александре Васильевне, всегда нацеливавшей научные исследования на практическое применение.

Число областей применения фторидных материалов с участием РЗЭ растет [6]. Фтор-ионная проводимость кристаллов, вызванная нестехиометрией, неизменно привлекает внимание. Открытое в ИК РАН в 1965 году [7] семейство тисонитовых фаз  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  в системах  $MF_2-RF_3$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ;  $R = РЗЭ$ ) расширилось исследованиями [1, 5]. Сильная дефектность анионного мотива структурного типа  $LaF_3$ , в котором кристаллизуются 8 из 16  $RF_3$ , при 293 К увеличивает ионную проводимость кристаллов  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  до  $10^6$  раз (по сравнению с соответствующими  $RF_3$ ). Кристаллы  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  в последние годы стали основными фторпроводящими твердыми электролитами (ФТЭЛ) в макетах нового поколения источников тока – фтор-ионных батареях, аккумуляторах [8–14] и др. Фтор-ионные источники тока должны прийти на смену литий-ионным, от которых они отличаются более высокой энергоемкостью и другими преимуществами. Фторидная школа А.В. Новоселовой внесла в разработку твердых фторпроводящих электролитов (одна из

трех составляющих фтор-ионных батарей) вклад открытием, получением и изучением проводимости монокристаллов фаз  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ . Работы ИК РАН по оптимизации составов ФТЭЛ по проводимости для устройств, работающих при комнатных температурах, опережают мировые достижения [15].

Полученная в 2019 г. Нобелевская премия по химии за “разработку литий-ионных батарей” говорит о важности этого направления энергетики.

В 1988 г. совместная работа химфака МГУ и ИК РАН “Физико-химические и кристаллохимические основы новых многокомпонентных фторидных кристаллических материалов” выдвигалась на Государственную премию. Ее руководителем была академик А.В. Новоселова, ученики которой сделали эту работу. Самой Александры Васильевны с нами уже не было.

Изучение  $RF_3$  и систем с их участием стало возможным после выяснения структурного механизма начальной стадии анионной нестехиометрии в  $RF_3$  (пирогидролиза). Изоморфное вхождение кислорода в  $RF_3$  искажало температуры фазовых превращений, а для некоторых “ $RF_3$ ” давало “ложные” модификации, переводя их в  $RF_{3-2x}O_x$ . Номинально бескислородные  $RF_3$  легли в основу схемы фазовых превращений [16–18].

Среди систем  $MF_m-RF_n$  были 34 системы  $RF_3-R'F_3$  [1, 19, 20] – часть большого массива из 120 бинарных систем, формируемых 16 фторидами РЗЭ (без  $ScF_3$ ). За прошедшее время число изученных систем не выросло.

Для высокотемпературной химии трифторидов РЗЭ главная задача изучения фазовых диаграмм систем  $RF_3-R'F_3$  – выявление степени химической близости компонентов. Химическая близость (“родство”) фторидов РЗЭ – неопределенное понятие (в отличие от широко трактуемого “сродства”). Однако оно отчетливо проявляется в химических взаимодействиях компонентов в системах  $RF_3-R'F_3$ , приводящих к хорошо заметным различиям вида фазовых диаграмм. Описать их – наша задача.

Для такого описания фазовых диаграмм по их виду не было количественно измеряемого параметра [1]. Возникла задача поиска параметра классификации, отражающего степень химической близости компонентов систем  $RF_3-R'F_3$  в цифровом выражении.

Химическая составляющая заложена в фундаментальной характеристике каждого химического элемента – атомном номере  $Z$ . Для  $RF_3$  в этом убеждает зависимость от  $Z$  таких базовых свойств, какими являются фазовые превращения (плавление и полиморфизм) в  $RF_3$ . Показано [2], что они

подчиняются внутренней периодичности способа заполнения  $4f$ -электронной подоболочки R.

Шкала  $\Delta Z$  при анализе объемных изменений структур  $RF_3$  по ряду PЗЭ выявила недостижимость предельной величины объема иона фтора в неорганических фторидах за счет лантаноидного и актиноидного сжатия [21].

Для систем  $RF_3-R'F_3$  разница  $\Delta Z$  для образующих системы R и R' использована [22] при анализе соотношений полиморфизма, изоморфизма и морфотропии в  $RF_3$  и  $R_{1-x}R'_x F_3$ . Переход от  $R_R$  к Z обнаружил неизвестное морфотропное превращение в области  ${}^{62}\text{SmF}_3$ .

Таким образом, эффективность шкалы  $\Delta Z$  прошла проверку как на индивидуальных соединениях  $RF_3$ , так и на системах  $RF_3-R'F_3$ . Оценка химической близости  $RF_3$  в системах  $RF_3-R'F_3$  по  $\Delta Z$  не требует построения фазовых диаграмм. Это позволяет включить в число компонентов  $\text{PmF}_3$ ,  $\text{SmF}_3$  и  $\text{EuF}_3$ , системы с которыми не могли быть изучены по техническим причинам.

Возможности теоретической оценки химической близости  $RF_3$  через  $\Delta Z$  компонентов систем  $RF_3-R'F_3$  изменяют последовательность физико-химического анализа. Обычно сначала делается эксперимент по системам, а затем идет его интерпретация и сравнение фазовых диаграмм. Данная серия статей открывается теоретическим анализом по  $\Delta Z$  всего объекта – 120 систем  $RF_3-R'F_3$  из 16  $RF_3$  (R = Y, La и 14 лантаноидов Ln) с отдельным положением  $\text{YF}_3$ . При этом фазовые диаграммы изучены только для 28%.

Решение поставленных задач для химического семейства из 16 трифторидов PЗЭ (без  $\text{ScF}_3$  и с отдельным положением  $\text{YF}_3$ ), образующих 120 бинарных систем, не может уместиться в объеме одного сообщения.

Цель настоящей работы – разработать классификацию химических взаимодействий в системах  $RF_3-R'F_3$  по  $\Delta Z = Z(R) - Z(R')$  компонентов, дающую количественное выражение химической близости  $RF_3$ , и на основе изменения  $\Delta Z_{\text{max}}$  для 10 типов систем в 120 системах (из 16  $RF_3$  с  $\text{PmF}_3$  и без  $\text{ScF}_3$ ) выделить группы систем (ГС) и охарактеризовать их по  $\Delta Z_{\text{max}}$  – степени химического родства  $RF_3$ .

#### *Состояние изученности систем $RF_3-R'F_3$*

Вернуться к системам  $RF_3-R'F_3$  заставил ряд обстоятельств.

Первое – классификация, выполненная в [20] на 16 системах  $RF_3-R'F_3$ , требовала доработки. В ее основе была структурная систематика индивидуальных бескислородных  $RF_3$  [18]. Согласно ей, три типа структуры и полиморфизм делят ряд  $RF_3$

на четыре структурные подгруппы (СП). Парные комбинации  $RF_3$  из СП (между и внутри подгрупп) дают 10 типов систем  $RF_3-R'F_3$ . Они использованы для анализа фазового состава изученных в ИК РАН систем  $RF_3-R'F_3$  [1, 20].

Системы  $RF_3-R'F_3$  являются намного более эффективным индикатором химической близости компонентов, чем индивидуальные  $RF_3$ . Для оценки близости необходим параметр, зависящий от качественного и количественного состава системы и образующихся фаз. Использование для анализа взаимодействий двух фторидов в разных типах систем характеристик индивидуальных соединений – недостаток этой классификации.

Ионный радиус мог бы выступить в этой роли. В классификации систем  $RF_3-R'F_3$  [1, 20] использованы ионные радиусы  $R^{3+}$  по [23] для КЧ = 6. Это КЧ не приемлемо для ионов PЗЭ, но взятие поправок на КЧ оказалось невозможно по принципиальной причине (см. ниже). Система радиусов [23] была единственной с градиацией ионных радиусов  $\pm 0.001 \text{ \AA}$ , и она была выбрана методом исключения. Система [24] только проходила апробацию.

Вторая причина – публикация большинства систем  $RF_3-R'F_3$  в малодоступных не периодических изданиях, а для нескольких систем – вообще отсутствие публикаций. В условиях мировой конкуренции по поиску фторидных материалов для квантовой электроники тезисы докладов и препринты стали основными формами быстрой авторизации. Это произошло и с системами  $RF_3-R'F_3$ . Подробнее результаты обсудим ниже. В периодической печати в общей сложности опубликовано всего пять фазовых диаграмм: системы  $\text{HoF}_3-\text{ErF}_3$  [25] и систем  $\text{GdF}_3-\text{TbF}_3$ ,  $\text{GdF}_3-\text{HoF}_3$ ,  $\text{GdF}_3-\text{ErF}_3$  и  $\text{GdF}_3-\text{YbF}_3$  [26]. Около половины систем (16 из 34) были опубликованы в 1980 г. в малотиражном, хотя и переводимом сборнике [20]. В 2000 г. 27 систем  $RF_3-R'F_3$  (без  $\text{ScF}_3-RF_3$ ) приведены в [1]. До появления книги в Интернете они были также малодоступны.

Третья причина – отсутствие в литературе данных по количественным характеристикам изовалентного изоморфизма в трех типах структуры фаз  $R_{1-x}R'_x F_3$  для всех изученных в ИК РАН систем, кроме  $\text{GdF}_3-RF_3$  (R = Tb, Ho, Er, Yb) [26] и  $\text{HoF}_3-\text{ErF}_3$  [25].

#### *Шкала атомных номеров Z для PЗЭ*

В анализе изменений химических свойств соединений гомологической последовательности есть общее узкое место – выбор параметра сравнения – шкалы. Для катионов традиционно используются ионные радиусы. Для ионов PЗЭ подавляющее большинство систем ионных радиу-

сов  $r_R$  непригодно из-за низкой относительной точности  $\pm 0.01 \text{ \AA}$ . В абсолютном измерении и такая точность сомнительна, но для описания различий химически родственных ионов РЗЭ требуется относительная точность  $\pm 0.001 \text{ \AA}$ . Принципиальным ограничением для РЗЭ стала специфика кристаллохимии структурных типов  $\text{RF}_3$  – плавное изменение координационного числа (КЧ) с размером  $\text{R}^{3+}$  в рамках одного структурного типа. Это создало непреодолимые трудности с выбором поправки  $r_R$  на КЧ, особенно для фаз  $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{F}_3$  с меняющимся средним радиусом катиона [27].

Поскольку дискуссии о системах ионных радиусов периодически возрождаются, а условия достижения консенсуса многие годы не определяются, для анализа лантаноидного сжатия [21] и соотношения категоричной триады кристаллохимии – полиморфизма, изоморфизма и моротропии в  $\text{RF}_3$  и  $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{F}_3$  в системах  $\text{RF}_3\text{--R}'\text{F}_3$  [22] относительные и дискутируемые ионные радиусы  $\text{R}^{3+}$  заменены атомными номерами РЗЭ –  $Z$  и разностями атомных номеров  $\text{R}$  и  $\text{R}'$   $\Delta Z = Z(\text{R}) - Z(\text{R}')$ . Шкала между  $^{57}\text{La}$  и  $^{71}\text{Lu}$  имеет  $\Delta Z = 57 - 71 = |14|$  (для удобства разница здесь и далее берется по модулю). Шкала  $Z$  имеет абсолютный характер. Эта величина доступна для всех РЗЭ. Она не подвержена поправкам, вызывающим “рукотворную” неоднородность изменений  $r_R$ , как это было сделано в [24] с ионными радиусами РЗЭ, предложенными в [28] (подробно изложено в [21]).

Использование шкалы  $Z$  для систем  $\text{RF}_3\text{--R}'\text{F}_3$  дает новую характеристику  $\Delta Z = Z(\text{R}) - Z(\text{R}')$ . При всей неопределенности понятия химической близости (“родства”) компонентов зависимость ее степени от  $\Delta Z$  в системах  $\text{RF}_3\text{--R}'\text{F}_3$  не вызывает сомнений. При изменении по ряду химических свойств, ослабленном “глубинным” положением  $4f$ -электронов,  $\Delta Z$  будет пропорционально различию этих свойств. В неявном виде ионный радиус  $r_R$ , определяющий взаимный изоморфизм и вид фазовых диаграмм, остается одним из главных структурных параметров. Но, приняв для РЗЭ шкалу  $\Delta Z$ , не нужно обсуждать и обосновывать выбор определенной системы ионных радиусов  $\text{R}^{3+}$ : любая система, если она внутри согласована (что бывает не всегда), будет пропорциональна этой абсолютной величине.

В шкале  $Z$  каждый компонент систем имеет единственное значение  $Z$ . Система  $\text{RF}_3\text{--R}'\text{F}_3$  характеризуется одним значением  $\Delta Z = Z(\text{R}) - Z(\text{R}')$ , не зависящим от соотношения компонентов. Любая фаза в системе имеет значение  $\Delta Z_{\text{средн}}$ , зависящее от соотношения компонентов (состава системы).

Каждый тип системы (А–В, D–С, С–D и т.д.) состоит из нескольких комбинаций (систем) двух трифторидов и характеризуется двумя предель-

ными значениями:  $Z_{\text{max}}$  и  $Z_{\text{min}}$ . Такая классификация систем  $\text{RF}_3\text{--R}'\text{F}_3$ , заменяющая обычно используемые ионные радиусы, применяется, насколько нам известно, впервые.

Характеристика  $\Delta Z$  химической близости компонентов впервые приобретает цифровое выражение и может объективно ранжировать системы. Значения  $\Delta Z$  компонентов вместе с температурами фазовых превращений проявляются во внешнем виде (топологии) фазовых диаграмм. Деление массива из 120 систем на типы систем и объединение их в группы систем (ГС), существенно различающиеся  $Z_{\text{max}}$ , дают новую классификацию фазовых диаграмм систем  $\text{RF}_3\text{--R}'\text{F}_3$  на основе химических свойств  $\text{RF}_3$ .

Переход к шкале  $Z$  – качественный скачок для изучения морфотропных превращений (МП) трифторидов (и вообще соединений РЗЭ). Скачок проявляется в резком повышении точности определения условий реакции МП – состава и температуры. Принцип непрерывности (Н.С. Курнаков) в приложении его к системам  $\text{RF}_3\text{--R}'\text{F}_3$  позволяет определять границы структурных МП с точностью  $\Delta Z$  много меньше 1. Для этого используются системы  ${}^Z\text{RF}_3\text{--}^{(Z+1)}\text{RF}_3$  из фторидов соседних по ряду РЗЭ с разными морфотропными типами структур. В них между фазами с разными структурами образуются ограниченные твердые растворы. Нахождение пределов устойчивости типов структур при МП сводится к нахождению составов этих твердых растворов и температур их насыщения. Эти величины определяются с точностью ДТА, с помощью которого изучаются фазовые диаграммы. Для систем  $\text{RF}_3\text{--R}'\text{F}_3$  это  $\pm 5\text{--}10^\circ\text{C}$  по температуре и  $\pm 1\text{--}2 \text{ мол. \%}$  по составу [20]. Системы из фторидов  $4f$ -элементов (при недоступности полного ряда  $5f$ -актиноидов) становятся единственным химическим семейством элементов в Периодической системе, позволяющим найти количественные характеристики полиморфизма, изоморфизма и морфотропии с точностью, недостижимой в любом гомологическом ряду соединений с последовательностями смены катионов по группам [22].

#### *Бинарные системы $\text{RF}_3\text{--R}'\text{F}_3$ в химии трифторидов РЗЭ*

Фазовые  $T$ – $x$  (температура–состав)–диаграммы конденсированного состояния систем  $\text{RF}_3\text{--R}'\text{F}_3$  – наиболее чувствительный индикатор химических различий  $\text{RF}_3$ . Химическая близость  $\text{RF}_3$  выражается фазовым составом систем  $\text{RF}_3\text{--R}'\text{F}_3$ , в которых не найдено двойных соединений. Это значит, что химические различия компонентов недостаточно велики, чтобы сформировать кристаллы с новой структурой. Поэтому фазовый состав систем  $\text{RF}_3\text{--R}'\text{F}_3$  определяется твердыми раствора-

ми  $R_{1-x}R'_xF_3$  со структурой компонентов. Химические взаимодействия  $RF_3$  переносятся на уровень изоморфизма  $R^{3+}$  и  $R'^{3+}$  в  $R_{1-x}R'_xF_3$ . Ими определяются области гомогенности (по составу) и термическая стабилизация (дестабилизация) структурных типов (область гомогенности фаз  $R_{1-x}R'_xF_3$  по температуре), задающие вид фазовой диаграммы.

Химические взаимодействия в системах  $RF_3-R'F_3$  выражаются в степени совершенства взаимного изоморфизма  $R^{3+}$  и  $R'^{3+}$ . Совершенный изоморфизм  $R^{3+}$  и  $R'^{3+}$  не охватывает все  $RF_3$ , иначе в ряду не было бы морфотропных переходов. МП возможны только в бинарной (и более сложной) системе, являясь неинвариантной фазовой реакцией при  $T = \text{const}$ .

Появление морфотропии меняет вид фазовых диаграмм систем  $RF_3-R'F_3$  и является индикатором роста химического различия компонентов, влекущим структурную перестройку твердых растворов  $R_{1-x}R'_xF_3$ .

Одним из условий МП (по определению) является постоянство температуры. В изученных бинарных  $T-x$ -системах  $RF_3-R'F_3$  ( $P = \text{const}$ ) обнаружены только два типа неинвариантных фазовых реакций: перитектическая (МП-I) и эвтектическая (МП-II). Они являются истинно морфотропными структурными превращениями, для изучения которых на необходимость перехода к бинарным системам указывал еще В.М. Гольдшмидт (1926) [29]. Только системы  $RF_3-R'F_3$  дали возможность экспериментально исследовать закономерности категорийного явления, каким является для кристаллохимии и неорганической химии морфотропия. Минералогических гомологических рядов для изучения истинной морфотропии оказалось недостаточно [22].

#### *Структурная систематика $RF_3$ и систем $RF_3-R'F_3$*

В основе новой классификации по  $\Delta Z$  лежат два уровня структурной систематики: соединенный  $RF_3$  [18] и систем  $RF_3-R'F_3$  [20], предложенных давно. На первом уровне классификации 16  $RF_3$  (без  $ScF_3$ ) делятся на 4 структурные подгруппы: А, В, С, D, различающиеся структурой и полиморфизмом. Соединения  $RF_3$  из СП А имеют тип тисонита  $t$ - $(LaF_3)$  во всем интервале температур. В СП В все  $RF_3$  диморфны с высокотемпературной формой типа  $t$ - и низкотемпературной ( $\beta$ ) типа  $\beta$ - $YF_3$ . В СП С  $RF_3$  с формой типа  $\beta$ - $YF_3$  до плавления. Наконец, D диморфны –  $\beta$ sss-предшествующей СП добавляется высокотемпературная ( $\alpha$ -) типа  $\alpha$ - $YF_3$  ( $\alpha$ - $UO_3$ ). Каждая СП состоит

из нескольких  $RF_3$ : А –  $RF_3$  с  $R = La - Nd$ , В – с  $R = Pm - Gd$ , С с  $R = Tb - Ho$  и D с  $R = Er - Lu, Y$ .

На втором уровне классификации систем из четырех СП образуется 10 типов систем (парных комбинаций трифторидов из А–А', А–В, А–С и т.д. между и внутри СП). Типы систем различаются по принадлежности  $RF_3$  к СП. Четыре типа образованы  $RF_3$  из одних и тех же СП: А–А', В–В', С–С', D–D'. Остальные шесть – из  $RF_3$  разных СП. Между последними тоже есть различие: три типа (А–В, В–С, С–D) состоят из  $RF_3$  соседствующих СП, два типа (В–D и А–С) разделены одной СП, а один тип (А–D) – двумя СП. Эти различия отражаются на  $\Delta Z$  компонентов и важны для анализа.

Иттрий ( $Z = 39$ ) выпадает по  $Z$  из ряда PЗЭ, но лантаноидное сжатие дает ему структуру и свойства фторидов структурной подгруппы D.

#### *Форма представления систем $RF_3-R'F_3$*

Общее число 120 систем  $RF_3-R'F_3$  велико, и все системы трудно представить в форме, допускающей визуальный анализ топологии фазовых диаграмм. Максимальное число бинарных систем, приводимых в виде блоков, связанных компонентами из ряда  $RF_3$ , составляет 17 (с  $PmF_3$  и  $ScF_3$ ) и принадлежит системам  $MF_2-RF_3$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$ ) [1].

Координатный полуквадрат для одновременного отображения всех систем  $RF_3-R'F_3$  был предложен в [30] и опубликован в [19]. В периодической печати эта форма дается здесь впервые. Она компактна и дает возможность сопоставления множества закономерно расположенных фазовых диаграмм.

На рис. 1 показаны изменения  $\Delta Z$  для 105 систем, за исключением  $ScF_3$  и ряда систем  $RF_3-YF_3$  (иттрий с  $Z = 39$  выходит из последовательности  $Z$  для PЗЭ с  $Z = 59-71$ ). В нижней строке полуквадрата приведен ряд из фторидов 15 PЗЭ, включая не изученные  $PmF_3$ ,  $SmF_3$  и  $EuF_3$ .

В полуквадрате заложена структурная систематика компонентов [18]: оси координатного полуквадрата несут информацию об изменении  $Z$  и смене СП компонентов  $RF_3$ . Информация о СП представлена в левой колонке полуквадрата: СП А, В, С, D. Те же СП и в правой нижней строке, где над ними располагаются символы PЗЭ, фториды которых входят в эти СП. Плоскость полуквадрата состоит из 10 типов систем. Их номера даны цифрами в левых верхних углах полей, разделенных полужирными линиями.

Каждой системе в полуквадрате соответствует клетка. Системы формируются из пар  $RF_3$  на пересечениях строк и колонок. Первыми (левыми) компонентами систем  $RF_3-R'F_3$  являются фто-

A	2	Ce																
	2	1	Pr															
	3	2	1	Nd														
B	7	3	2	1	Pm													
	5	4	3	2	3	Sm												
	6	5	4	3	2	1	Eu											
	7	6	5	4	3	2	1	Gd										
C	8	7	6	5	5	3	2	1	Tb									
	9	8	7	6	5	4	3	2	1	Dy								
	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	Ho							
D	10	10	9	8	9	6	5	4	6	2	1	Er						
	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	4	Tm					
	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	Yb				
	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	Lu			
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
	A				B				C				D					

Рис. 1. Изменение  $\Delta Z$  для 105 систем  $RF_3-R'F_3$  (без  $ScF_3$  и  $YF_3$ ).

риды PЗЭ из второй (снизу) строки. Правые компоненты ( $R'F_3$ ) расположены в правых рядах строк, начинающихся с Ce и заканчивающихся Lu.

Деление  $RF_3$  по Z PЗЭ не является новым. Для координатного полуквадрата можно выбрать разную шкалу. Атомные номера PЗЭ как целые числа, однозначно привязанные к химическому элементу, наиболее естественны и часто используются при описании разных свойств  $RF_3$ .

Новым является использование Z PЗЭ и  $\Delta Z$  для цифровой характеристики систем по химической близости компонентов. Место типа системы и самой системы определяется величиной максимальной разницы  $\Delta Z_{\max}$ . Величины Z – атомные номера PЗЭ компонентов – определяют  $\Delta Z_{\max}$  и последовательность типов систем по шкале химической близости.

Цифры  $\Delta Z_{\max}$ , приведенные для каждой системы в ее клетке (рис. 1), показывают направления роста химического различия между компонентами систем по осям полуквадрата и направлению, перпендикулярному большой диагонали. Все три направления сходятся в вершине полуквадрата на системе  $LaF_3-LuF_3$  типа 10 из фторидов СП A–D, являющихся крайними членами ряда  $RF_3$ . Компоненты этой системы обладают ожидаемой максимальной разницей в химических свойствах, что

подтверждает и топология немногих изученных фазовых диаграмм этого типа.

#### Химическая характеристика компонентов систем

Шкала атомных номеров Z семейства PЗЭ определяет химические свойства любого гомологического ряда соединений PЗЭ, в том числе и  $RF_3$ . Различие в химическом поведении компонентов систем  $RF_3-R'F_3$  при фиксированном анионе будет выражаться как  $\Delta Z = Z(R) - Z(R')$  катионов.

Тип системы, включающий несколько систем, не может характеризоваться одним  $\Delta Z$ . На рис. 1 тип определяется наибольшим для него значением  $\Delta Z_{\max}$ , расположенным в нижнем левом углу. Каждый из компонентов типа систем (в символике букв от A до D), формируемых сочетаниями  $RF_3$  из СП (A–A', B–B', C–C' и т.д.), включает участок ряда из нескольких  $RF_3$ , и  $\Delta Z$  внутри одного типа систем меняется и зависит от комбинации PЗЭ (рис. 1).

$\Delta Z_{\max}$  определяется как разница Z первого компонента СП с низшим Z и последнего в данной СП с высшим Z (если оба фторида из одной СП, например A–A') или последующих, если система  $RF_3-R'F_3$  образована фторидами разных СП. Так, для систем A–B величина  $\Delta Z_{\max} = 57(La) - 64(Gd) =$

**Таблица 1.** Деление 120 систем  $RF_3-R'F_3$  по четырем группам систем (ГС) и 10 типам в порядке роста  $\Delta Z_{\max}$ 

№ типа	Тип систем $RF_3-R'F_3$ (сочетания СП и R)	$ Z_{\max}/Z_{\min} $	Число систем/в т.ч. изученных
ГС-1 из $RF_3$ одной структурной подгруппы (СП) – 25 систем			
1	C–C' (R = Tb, Dy, Ho)	2/1	3/1
2	A–A' (R = La, Ce, Pr, Nd)	3/1	6/4
3	B–B' (R = Pm, Sm, Eu, Gd)	3/1	6/0
4	D–D' (R = Er, Tm, Yb, Lu, Y)	3/1	10/4
ГС-2 из $RF_3$ соседствующих СП – 43 системы			
5	B–C	6/1	12/3
6	C–D	6/1	15/5
7	A–B	7/1	16/4
ГС-3 из $RF_3$ , разделенных одной СП – 32 системы			
8	A–C	10/5	12/1
9	B–D	10/4	20/5
ГС-4 из $RF_3$ , разделенных двумя СП – 20 систем			
10	A–D	14/8	20/7

$= |7|$  (по модулю) вычисляется из того, что  $RF_3$ , входящие в А, имеют  $R = {}^{57}\text{La}–{}^{60}\text{Nd}$ , а входящие в В –  $R = {}^{61}\text{Pm}–{}^{64}\text{Gd}$ .  $\Delta Z_{\max}$  задает предельную степень химических различий  $RF_3$  в типе систем. Значения  $\Delta Z_{\max}$  для 105 систем приведены на рис. 1.

По колонкам и строкам массив величин  $\Delta Z_{\max}$ , приведенный на рис. 1, меняется монотонно, представляя непрерывную последовательность целых чисел от 1 до 14 (число электронов в 4f-подоболочке). Колонки и строки эквивалентны. По диагоналям полуквадрата сверху–вниз направо  $\Delta Z_{\max}$  (цифры в нижних левых углах типов систем) типы систем распределяются по шкале Z неравномерно.

$\Delta Z_{\min}$  (в правом верхнем углу) задается разницей Z ближайших компонентов: последнего в первой СП и первого в последующей СП. В системах из  $RF_3$  одной СП принимается  $\Delta Z_{\min} = 1$  (бинарная система из одного компонента не образуется). Для той же системы из СП А–В  $\Delta Z_{\min} = 60(\text{Nd}) - 61(\text{Pm}) = |1|$ . Между  $\Delta Z_{\max}$  и  $\Delta Z_{\min}$  находятся  $\Delta Z$  систем с промежуточным химическим “родством”  $RF_3$ .

Значения  $\Delta Z_{\max}$  и  $\Delta Z_{\min}$ , описывающие типы систем, включены в табл. 1 (графа 3) и приведены на рис. 2 в фигурных скобках рядом с буквенной символикой типов систем.  $\Delta Z_{\max}$  – абсолютная величина, и ее расчет для систем  $RF_3-R'F_3$  не требует знания фазовых диаграмм.

#### *Классификация по четырем группам систем на основе $\Delta Z_{\max}$ компонентов*

Деление систем  $RF_3-R'F_3$  по четырем группам систем (ГС) и 10 типам систем в порядке роста  $\Delta Z_{\max}$  (колонка 3) показано в табл. 1. Выделение ГС основано на резких различиях  $\Delta Z_{\max}$ , проявляющихся между ними. Они свидетельствуют о “скачкообразных” изменениях химической близости  $RF_3$ , формирующих разные ГС: ГС-1 имеет  $\Delta Z_{\max} = 2–3$ , ГС-2 с  $\Delta Z_{\max} = 6–7$ , ГС-3 с  $\Delta Z_{\max} = 10$  и ГС-4 с  $\Delta Z_{\max} = 14$ .

ГС-1 состоит из  $RF_3$  одной СП и включает четыре типа систем: А–А', В–В', С–С', D–D'. ГС-2 состоит из  $RF_3$  соседствующих СП, образующих три типа систем: А–В, В–С, С–D. ГС-3 состоит из СП  $RF_3$ , разделенных одной СП. Таких типов систем две: А–С и В–D. ГС-4 образовано из СП  $RF_3$ , разделенных двумя СП. Его составляет один тип систем 10 А–D.

Группы систем 1–4 образуются из разного числа типов, уменьшающихся (с ростом  $\Delta Z_{\max}$ ) по ряду 4–3–2–1 тип. В табл. 1 номера 10 типов систем (арабские цифры в колонке 1) приведены в порядке возрастания  $\Delta Z_{\max}$  (колонка 3), число систем в каждой ГС и типе систем, в том числе изученных, дано в колонке 4 для 120 систем.

Новый принцип классификации типов систем по абсолютной характеристике  $\Delta Z_{\max}$  компонентов связан с их химизмом. Поэтому порядок типов систем отличается от составленного в некоторых наших работах алфавитной последовательности СП, которая не совсем формальна, так как задана сменой структурных подгрупп по ряду  $RF_3$ . Порядок типов систем в табл. 1 отличается (в

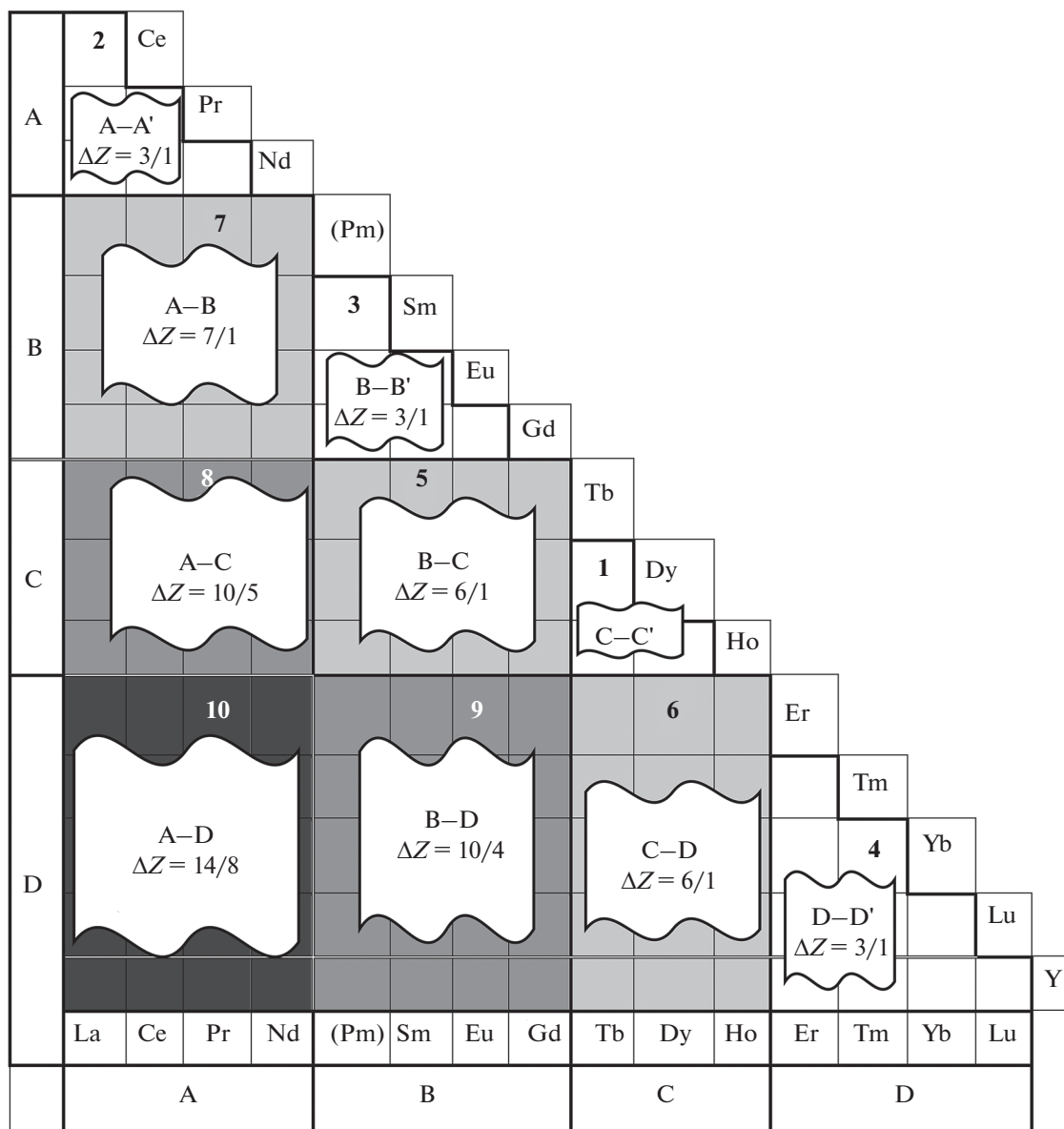


Рис. 2. Деление 120 систем  $RF_3-R'F_3$  на четыре группы систем (ГС) и 10 типов (нумерация по таблице) по  $\Delta Z_{\max}/\Delta Z_{\min}$  (схематически).

7 из 10 позиций) и от выстроенного по разнице ионных радиусов катионов  $\Delta r_R$  компонентов [1]. Деление по  $\Delta r_R$  можно полагать обоснованным, однако оно было сделано на не корректно выбранной системе ионных радиусов и КЧ = 6 для  $R^{3+}$  [23], не отвечающей семейству РЗЭ (система [11] только апробировалась).

Объединение типов систем  $RF_3-R'F_3$  в более крупные ГС из нескольких типов (кроме типа 10 А–D) показано в форме координатного полуквадрата на рис. 2. Распределение типов систем по  $\Delta Z_{\max}$  выделено тоном и размером номеров систем: бесцветные поля – ГС-1 (мелкий шрифт),

светло-серая – ГС-2 (средний шрифт), темно-серая – ГС-3 и черная – ГС-4 (крупный шрифт).

Первые три ГС расположены по диагоналям полуквадрата. Первая – самая длинная внешняя диагональ – охватывает четыре типа систем (1–4) из  $RF_3$  одинаковых СП. Это наиболее химически близкие  $RF_3$ . Все типы систем малочисленны (в сумме ГС-1 содержит 25 систем, из них изучено 9). Вторая диагональ короче – три типа систем (5–7) из  $RF_3$  соседствующих СП, соединенные двумя стрелками. ГС-2 – самый многочисленный тип, охватывающий 43 системы, из которых изучены 12. ГС-3 из двух типов систем (8 и 9) – более короткая диагональ. В ней 32 системы (изучено 6).



$\Delta Z_{\max}$	Группы систем, типы систем и структурные подгруппы															Группы систем	
14	Тип 10		A		↔										D		ГС-4
13																	
12																	
11																	
10	Тип 8		A		↔										C		ГС-3
9																	
9																	
8																	
7	Тип 7		A ↔		B		Тип 6		C ↔		D				ГС-2		
6																	
6																	
5																	
4																	
3	Тип 2		A–A'		Тип 3		B–B'				Тип 4		D–D'		ГС-1		
2																	
2																	
1	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	PЗЭ
	A				B				C				D				СП

Рис. 3. Классификация 120 систем  $RF_3-R'F_3$  ( $R = Y, La$  и 14 Ln) по группам систем, типам систем и структурным подгруппам  $RF_3$  на основе химической близости  $\Delta Z_{\max}$  компонентов. Стрелки связывают комбинации СП  $RF_3$ , образующие типы систем с 5 по 10.

ГС-4 представлена единственным типом 10, занимающим левый нижний угол полуквадрата (содержит 20 систем, изучено 7, о числе см. ниже).

Со шкалой  $Z(\Delta Z)$  форма полуквадрата становится информативнее. Теперь она ранжирует 10 типов систем  $RF_3-R'F_3$  по  $\Delta Z_{\max} = Z(R) - Z(R')$  – химической близости компонентов, впервые отчетливо делит 10 типов систем на четыре разновеликие ГС по величинам  $\Delta Z_{\max}$ , делает легким визуальное сравнение топологии всего массива фазовых диаграмм и их эволюции с изменением химической близости компонентов.

Приведем на рис. 3 в графическом виде таблицу с новой классификацией по ГС для массива из 120 систем (16  $RF_3$  с  $PmF_3$  и без  $ScF_3$ ).

Нас интересуют проявления наибольших химических различий  $RF_3$  при их высокотемпературных взаимодействиях, поэтому необходимо выбрать для сравнения величины  $\Delta Z_{\max}$  для каж-

дого типа систем, не обсуждая наличие другой величины  $\Delta Z_{\min}$ , дающей оценку химического родства  $RF_3$  внутри каждого типа систем. Отметим, что  $\Delta Z_{\min}$  для некоторых типов превышают  $\Delta Z_{\max}$  для других типов, т.е. различие компонентов внутри определенных типов систем может быть больше, чем между фторидами разных типов. Этот вопрос требует отдельного обсуждения на конкретных системах.

По способу формирования типы систем различаются: 1–4 сформированы из  $RF_3$  одинаковых СП, 5–7 – из  $RF_3$  соседствующих СП соединенных стрелками, 8 и 9 разъединены одной СП, и их связывают длинные стрелки, проходящие через черное поле промежуточной СП. Тип 10 (A–D) состоит из фторидов двух СП, разъединенных двумя промежуточными СП (B и C).

В колонке каждой СП трифторидов белые поля выделяют  $RF_3$ , соответствующие данной СП. На

каждую из четырех СП приходится по четыре белых поля, расположенных на разных уровнях  $\Delta Z_{\max}$ .

Выделяются четыре группировки горизонтальных строк с белыми полями СП трифторидов, участвующих в образовании систем. На рис. 3 они обозначены в последней графе как группы систем: ГС-1, ГС-2, ГС-3, ГС-4. Это и есть уровни новой классификации систем по  $\Delta Z_{\max}$ . Числа групп систем и СП совпадают, но они относятся к разным объектам: системам и трифторидам РЗЭ, на рис. 1 являющихся разными координатными осями.

Преимущество нового уровня классификации по  $\Delta Z_{\max}$  на ГС перед ранним (с более низким уровнем структурной систематики – разбиение на типы систем) в том, что между группами систем скачок  $\Delta Z_{\max}$  становится большим, и можно ожидать его более четкого проявления в изменении топологии соответствующих систем, а группировка систем производится по количественно определяемой величине  $\Delta Z_{\max}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новая классификация систем  $RF_3-R'F_3$  по значительным разрывам в  $\Delta Z_{\max}$  выделяет четыре группы систем, включающие по несколько типов систем (кроме ГС-4). Принадлежность к разным ГС отчетливо отражается на фазовом составе и фазовых диаграммах. Объединение типов систем по степени химической близости компонентов ( $\Delta Z_{\max}$ ) выявлено впервые. Распределение ГС и относительно большие “скачки”  $\Delta Z_{\max}$  между ними отражают различия химической близости  $RF_3$ .

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор глубоко благодарен своему учителю – академику А.В. Новоселовой, выражает признательность В.С. Сидорову и А.К. Галкину за вклад в изучение фазовых диаграмм и П.В. Костоглодову и Н.И. Сорокину за полезные обсуждения.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides, Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, Spain, 2000. 520 p. [www.books.google.ru/books/rare\\_earth\\_trifluorides](http://www.books.google.ru/books/rare_earth_trifluorides)
2. *Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 701. [*Sobolev B.P.* // Cryst. Rep. 2019. V. 64. № 5. P. 713.] <https://doi.org/10.1134/S0023476119050199>
3. *Бацанова Л.П.* // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 6. С. 945.
4. *Greis O., Haschke J.M.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. Gscheidner K.A. Amsterdam: Le Roy Eyring, 1982. V. 5. Ch. 45. P. 387.
5. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part II. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals. Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, Spain, 2001. 460 p.
6. *Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 3. С. 490.
7. *Соболев Б.П., Ипполитов Е.Г., Жигарновский Б.М., Гарашина Л.С.* // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1965. Т. 1. № 3. С. 362.
8. *Anji Reddy M., Fichtner M.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 43. P. 17059. <https://doi.org/10.1039/c1jm13535j>
9. *Соболев Б.П., Сорокин Н.И.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 889.
10. *Rongeat C., Anji Reddy M., Witter R., Fichtner M.* // J. Phys. Chem. 2013. <https://doi.org/10.1021/jp3117825>
11. *Rongeat C., Anji Reddy M., Witter R., Fichtner M.* // Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. P. 2103. <https://doi.org/10.1021/am4052188>
12. *Sorokin N.I., Sobolev B.P.* // Physics Solid State. 2019. V. 61. № 11. P. 2034. [*Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 11. С. 2064. <https://doi.org/10.1134/S1063783419110350>].
13. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 12. С. 2403. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.12.47346.181>
14. *Sorokin N.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. Т. 64. № 3. С. 351. [*Сорокин Н.И.* // Журн. неорганич. химии. 2019. Т. 64. № 3. С. 281.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619030197>
15. *Sobolev B.P., Sorokin N.I., Bolotina N.B.* // V. 1 “Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials” Международного сборника “Progress in Fluorine Science” / Eds. Tressaud A., Poeppelmeier K., Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 465.
16. *Spedding F.H., HendeRson D.C.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 6. P. 2476.
17. *Spedding F.H., Beaudry B.J., Henderson D.C., Moorman J.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 4. P. 1578.
18. *Sobolev B.P., Fedorov P.P., Steinberg D.V. et al.* // J. Solid State Chem. V. 1976. V. 17. № 2. P. 191. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90220-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90220-6)
19. *Sobolev B.P., Fedorov P.P., Ikrami D.D. et al.* // EU-CHEM Conference on the Chemistry of the Rare Earths. Helsinki. Abstracts. 1978. P. 134a.
20. *Соболев Б.П., Федоров П.П., Галкин А.К. и др.* Сб. Рост кристаллов. Т. 13. М.: Наука, 1980. С. 198.
21. *Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 2. С. 173.

22. *Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. (в печати).
23. *Templeton D.H., Dauben C.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 20. P. 5237.
24. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. 1976. V. A32. № 5. P. 751.
25. *Sobolev B.P., Ratnikova I.D., Fedorov P.P. et al.* // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. P. 999.  
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90176-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90176-8)
26. *Соболев Б.П., Сидоров В.С., Федоров П.П., Икрами Д.Д.* // Кристаллография. 1977. Т. 22. № 5. С. 1009. [*Sobolev B.P., Sidorov V.S., Fedorov P.P., Ikrami D.D.* // Soviet Physics – Crystallography. 1977. V. 22. № 5. P. 574.]
27. *Гарашина Л.С., Соболев Б.П., Александров В.Б., Вишняков Ю.С.* // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 2. С. 294. [*Garashina L.S., Sobolev B.P., Alexandrov V.B. et al.* // Cryst. Rep. 1980. V. 25. № 2. P. 171.]
28. *Greis O., Petzel T.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1974. Bd. 403. № 1. S. 1.
29. *Goldschmidt V.M., Lunde G., Zachariasen W.* // Skrift Norske Vid. Acad. Oslo. I. Mat.-Nat. klasse. 1926. V. 1. № 2. S. 1.
30. *Соболев Б.П.* Нестехиометрия в системах из фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: Ин-т кристаллографии РАН, 1978. 48 с.