

Pf - P

10

$Pb(PbO_2)_2$ (х)
(Т_м)

797-1

4391-IV-ТКВ

Покорев Б.С.

Температура плавления метафосфата свинца,
1 с.

3 PbO · P₂O₅ (к)

~~2577~~

(T_{l2}, T_m)

4394-IV-ТХВ

Покорев Б.С.

Температуры плавления и фазового перехода
ортофосфата свинца, 1 с.

$Pb_3 P_4 O_{13}$ (к)
(T_m)

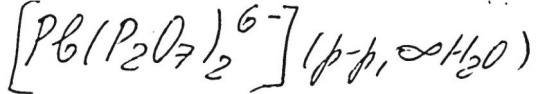
1971

4395^a-IV-ТХВ

Покорев Б.С.

Температура плавления тетрафосфата свинца,

1 с.



~~1977~~

(сфн)

4392-IV-ТХВ

Поленова Н.В.

Стандартная энтальпия образования пирофос-
фатного комплекса свинца,

,3 с.

$Pb(P_2O_7)^{6-}$ (р-р, ∞H_2O)
(дф 6, 8)

~~1977~~

4392^a-IV-ТКВ

Полехова Н.В.

Стандартный изобарный потенциал образования
гидрофосфатных комплексов свинца $Pb(P_2O_7)^{2-}$ и
 $Pb(P_2O_7)^{6-}$. Стандартная энтропия комплекса
 $Pb(P_2O_7)^{6-}$ в водном растворе, ? г.

$PbP_2O_7^{2-}$

(sf6)

~~1571~~
4392^a - IV - ТХВ

Поленова Н.В.

Стандартный изобарный потенциал образования
пирофосфатных комплексов свинца $Pb(P_2O_7)^{2-}$ и
 $Pb(P_2O_7)^{6-}$. Стандартная энтропия комплекса
 $Pb(P_2O_7)^{6-}$ в водном ● растворе, 7 с.

$Pb_3(PbO_4)_2$ (х)
(термод. ф.)

~~1974~~

4394-IV-ТХВ

Резницкий Л.А.

Теплоемкость, теплосодержание. и энтропия
фосфата свинца, 1 с.

3РВТ₂ · РТ₃ · 12Н₂О (х)
(сфн)

~~1977~~
4387-IV-ТХВ

Тимофеев Б.И.

Темлоты образования / 10 соединения, 8 с.

3 РвТ₂. РТ₃ (к)
(Δ/и)

4387-IV-ТКВ

Тимофеев Б.И.

Теплоты образования 10 соединений, 8 с.

$PbHPO_3$ (х)
(дфн)

~~4397~~
4398-IV-ТКВ

Видавский Л.М.

Теплота образования фосфита свинца, 4 с.

7460

1878

Carnelley

2. J. Chem. Soc. 33, 273 (1878)

PbCl_2 , $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (Tm)

$\text{P}_6\text{P}_2\text{O}_6$

Be

7138

1891

Anat

1. Ann. chim. phys. 24, 289 (1891)

PbHPO_3 , kp, Hf^{O}

1897

8470

SnI_2 , $3\text{PbI}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{I}$, $3\text{PbI}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{I} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
 $3\text{PbI}_2 \cdot \text{PI}_3$, $3\text{PbI}_2 \cdot \text{PI}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $3\text{PbI}_2 \cdot \text{AsI}_3$,
 $3\text{PbI}_2 \cdot \text{AsI}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $3\text{PbI}_2 \cdot \text{SbI}_3$, $3\text{PbI}_2 \cdot \text{SbI}_3 \cdot 12$.
 H_2O (cr) (Hf⁰)

Mosnier A.

1. Ann. chim. phys., 1897, 12, 374-426

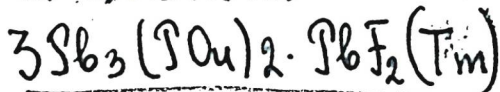
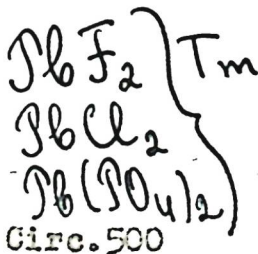
M, W

 Pb_3PI_9

7189

1918

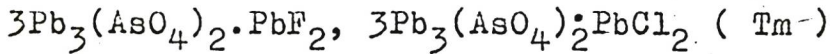
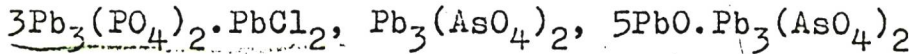
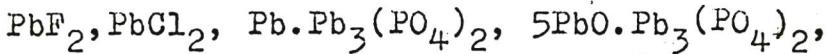
Amadori

18. Atti accad. nazl. Lincei. Classe sci.
fis. mat. e nat. 27 I, 143 (1918)

Be

7134

1919



Amadori

14. Gazz. chim. ital. 49 1, 38 (1919)

Circ. 500

5

$\text{Pb}_{10}\text{P}_6\text{Cl}_2\text{O}_{24}$

1933

8513

VOSO_4 (P, Hf), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ p-p. H, . . .

$4\text{PbO} \cdot 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $5\text{PbP} \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Hf)

Neumann B., Sonntag A.

Z. Elektrochem. 1933, 39, 799-806

"Decomposition pressure of ...

W, M

$\text{Pb}_6\text{P}_5\text{N}_2\text{O}_6$

8632

1938

Pitzer V.S.

4. J. Am. Chem. Soc. 60, 1828 (1938)

 $Pb(NO_3)_2$; p-p. ~~Kp~~ $Pb_3(PO_4)_2$; kp. p-p ΔH_f } ΔH_{aq} $RbClO_4$; $RbClO_3$; C_2ClO_4 p-p, kp ($\Delta H_f, \Delta H_{aq}$)

Circ. 500

 $Pb_3P_2O_8$

$Pb_3(PO_4)_2$; BaF_2 ; $OsClO_4$ (Cp.; S^0_{298}) 1958

~~6871~~

Editor K. S. Pitzer, W. V. L. Lattimer W. M.
J. Am. Chem. Soc. 60, 1926 (1938)

BP-1563-IX

Circ. 500

5

1957

9377

Pr_2HPO_4 (Pr)

Жаровский Ф.Г.

Труды Комиссии аналит. химии
АН СССР, 1951, 3, 101-15,

Растворимость фосфатов...

М

Pb(PO₃)₂

Вар-5161-V

1953

И.Н. Беляев, А.А. Ходаков
М.А. Молохович.

(Tm)

М. физ. химия, 1953,
XXVII, вып 8, 1157-1162

Pb₃P₄O₁₃

Pb₂P₄O₁₂

B90-1519-IX 1955.

Osterheld R
Langguth R.

(Tm) J. Phys. Chem., 1955,
59 N1, 76-80.

$Pb_3(PO_4)_2$

Bd.-6932-IV

1956

Paetsch H.H., Dietzel A.

T_2

Glastechn. Ber., 1956, 29,
No 9, 345-356

$P_6(P_2O_4)_2^{6-}$ Бр-6870-IV 1956

Дисциплина К
Васильев В.

(Кс, АНф, АЕ, Р)

Жл. пруж. Химии
1956, 30, 901-911.

РБ - профессор

Бор - 2251 - III

1957.

Thilo E; Grunze J.

"Z. anorg. allg. Chem."

1957, 290, 223-237.

1967

 $Pb_8(PO_4)_5J$

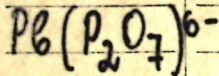
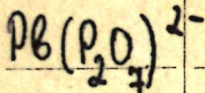
13 Б449. О соединении $Pb_8(PO_4)_5J$ со структурой эвлитина. Merker L., Wondratschek H. Über eine Verbindung $Pb_8(PO_4)_5J$ mit Eulytin—Struktur. «Z. Kristallogr.», 1967, 125, 266—271 (нем.; рез. англ.)

Проведены синтез и предварительное рентгенографическое исследование (методы порошка, прецессии и Вейссенберга) нового соединения $Pb_8(PO_4)_5J$ (I). Кристаллы устойчивы при обычной атмосфере, не растворяются в воде и разлагаются в неорг. к-тах. Параметры кубич. решетки: a 10,397 Å, ρ (эксп.) 6,69, ρ (выч.) 6,70, $Z=2$, ф. гр. $J43d$. Установлено, что I изоструктурен с силикатом эвлитинном, $Bi_4(SiO_4)_3$ (II). Из хим. состава и кубич. симметрии обоих соединений следует, что в I ионы $(PO_4)^{3-}$ и J- распределены статистически в позициях, занимаемых ионами $(SiO_4)^{4-}$ в структуре II. Для подтверждения сделанного вывода предпринимается полное исследование структур I и II. А. А. Воронков

X. 1968. 13

XIV-9868

1968



$$K_{\text{cras.}}$$

7077j Complex stability constants for lead and zinc pyrophosphates. Costley, B. D.; Farr, J. P. G. (Univ. Birmingham, Birmingham, Engl.). *Chem. Ind. (London)* 1968, (42), 1435-7 (Eng). The complexes $\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$ and $\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ were formed by complexing between Na and pyrophosphate and Pb and nitrate at controlled ionic strengths in a NaNO_3 electrolyte and the stability consts. of the 2 complexes β_1 and β_2 were detd. by measuring the emf. values of concn. cells. Conductance titrns. were carried out by using solns. contg. $5 \times 10^{-4} M$ metal ions and from 2×10^{-4} to $10^{-1} M$ Na pyrophosphate with a 0.1% gelatin, and enough NaNO_3 to give an ionic strength of 1. The half-cell potentials were sep. measured. The following stability consts. and stepwise formation consts. K_2 were calcd. from the results, (metal, medium, $\log \beta_1$, $\log \beta_2$, and K_2 given): Pb, nitrate, 6.4, 9.4, 3; Pb, perchlorate, 7.3, 10.15, 2.9; Zn, nitrate, 5.1, 7.19, 2.11. The $\text{p}K_4$ values for pyrophosphoric acid in nitrate and perchlorate media were 7.45 and 6.96, resp. FSJN

C.A. 1969. 70. 2

1968

Рв -

фосфаты

термич.
разложение

22 В13. Получение октаметафосфатов $M_8^I(P_8O_{24})$.
 Schülke U. Darstellung von Oktametaphosphaten,
 $M_8^I(P_8O_{24})$. «Angew. Chem.», 1968, 80, № 2, 80—81 (нем.)
 Методами БХ и ДТА исследовано разложение
 $Pb_2[P_4O_{12}] \cdot 4H_2O$ (I) при нагревании до 350° . Установле-
 но, что вначале образуется $Pb_2[P_4O_{12}] \cdot 2H_2O$, затем анион
 $[P_4O_{12}]^{4-}$ гидролитически расщепляется на моно-, ди- и
 трифосфаты $Pb(2+)$, и наконец, происходит конденсация
 продуктов гидролиза с образованием высокомолекуляр-
 ного кристаллич. полифосфата Pb I (выход 30%) и без-
 водн. кристаллич. тетраметафосфата Pb , к-рый переходит
 в $Pb_4[P_8O_{24}]$ (II), выход 70%. Если нагревание прово-
 дить в присутствии Na_2S (или Na_2CO_3), то из смеси мож-
 но выделить $Na_8[P_8O_{24}] \cdot 6H_2O$. Аналогично получены К-,
 Ag- и Са-соли. Циклич. природа анниона $[P_8O_{24}]^{8-}$ под-
 тверждена хим. анализом, к-тно-основным титрованием,
 ионным обменом (на смоле в H^+ -форме), снятием спектра
 ЯМР P^{31} и методом БХ. Т. Б. Ильина

2. 1968. 22

1970

 $Pb_3(PO_4)_2$

15 Б309. Структура низкотемпературной формы фосфата свинца $Pb_3(PO_4)_2$. Kerpler Ulrich. Die Struktur der Tieftemperaturform des Bleiphosphates, $Pb_3(PO_4)_2$. «Z. Kristallogr.», 1970, 132, № 3, 228—235 (нем.; рез. англ.)

Рентгенографически (методы порошка, прецессии и Вейсенберга, λCu) изучены 2 полиморфные модификации $Pb_3(PO_4)_2$ — низкот-рная (I), устойчивая при т-рах до $171,5^\circ$, и высокот-рная (II), устойчивая при более высоких т-рах (съемка II при т-ре 200° в атмосфере N_2). Параметры решеток: I монокл. a 13,816, b 5,692, c 9,429 Å, β $102,36^\circ$, ρ (эксп.) 7,38, ρ (выч.) 7,45, $Z=4$, ф. гр. $C2/c$; II ромбоэдрич., a 7,48 Å, α $43,4^\circ$, ρ (выч.) 7,53, $Z=1$, ф. гр. $R\bar{3}m$. Для II подтверждена изоструктурность с $Ba_3(PO_4)_2$ и $Sr_3(PO_4)_2$. Определение и уточнение ранее неизвестной структуры I выполнено до $R=8,8\%$ (637 отражений, изотропное приближение). На элементарную

 T_{t2}

стр-ра

X.1971.15

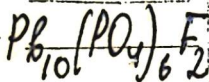
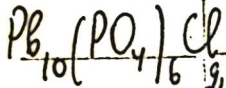
15-649-1679-15

ячейку I приходится 2 слоя, параллельных (100) и проходящих на уровнях: $x=0$ и $1/2$. Атомы Pb, расположенные в серединах слоев находятся в октаэдрич. окружении из атомов O (Pb—O 2,62) и также в гексагон. окружении лежащих с ними в одной плоскости атомов O, не входящих однако, как в случае II, в первую координац. сферу Pb (Pb—O 3,07; 3,52). Другой кристаллографически независимый атом Pb находится в окружении из 10 атомов O (Pb—O 2,43—3,38). Слоистый характер структуры I хорошо объясняет спайность кристаллов. Сравнительный анализ структур I и II выявил их сходство, к-рое нарушается главным образом за счет смещения в I атомов Pb на 0,56 Å в направлении $ссн$ с по сравнению с их положением в II, а также смещением тетраэдров в направлении, перпендикулярном слоям на 0,72 Å.

С. В. Рыкова

XIV - 4129

1981



30229t Synthesis, x-ray, and infrared studies of lead phosphates. Bhatnagar, Vijay M. (Fac. Sci. Toulouse, Toulouse, Fr.). *Rev. Roum. Chim.* 1971, 16(10), 1513-28 (Eng). Pb phosphate, Pb hydroxyapatite, Pb fluorapatite, and Pb chlorapatite were prepd. from aq. solns. by various methods. $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ and $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ were best prepd. by sintering $\text{Pb}_9(\text{PO}_4)_6$ and PbX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) in a 1:1 ratio at 300° in Pt boats. The x-ray powder diffraction patterns showed that the water stable compds. have the apatite structure; there is a slight tendency for the unit cell vol. to shrink as the Pb/P ratio decreases. For $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, a 9.79 and c 7.30 Å; and for $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, a 9.97 and c 7.32 Å. The ir spectra and the m.ps. of the prepd. apatites are given.

T_m

C.A. 1972. 76-6

XIV-4129

1971

 $Pb_9(PO_4)_6$

Tm

9 B23. Синтез, рентгенографическое и ИК-спектроскопическое изучение фосфатов свинца. Bhatnagar Vijay Mohan. Synthesis, X-ray and infrared studies of lead phosphates. «Rev. roum. chim.», 1971, 16, № 10, 1513—1528 (англ.)

Взаимодействием водн. р-ров $Pb(MeCOO)_2$ (I) с N_2HPO_4 (II) при различных условиях получен $Pb_9(PO_4)_6$ (III). Аналогично, но с применением K_2HPO_4 выделен $Pb_{10}(OH)_2(PO_4)_6$ (IV). При смешении I, II и PbX_2 в водн. р-ре выделены $Pb_{10}X_2(PO_4)_6$, где $X=Cl$ (V) или F (VI). V и VI могут быть получены также спеканием III с PbX_2 в мол. отношении 1:1 при 300° . III—VI относятся к гексагон. сингонии и имеют струк-

РЖХ, 1972, №9

туру типа апатита. Приведены значения параметров решеток III—VI в зависимости от условий получения. Показано, что в отличие от Са-apatитов параметр решетки c увеличивается в ряду III < VI < V < IV, а параметр a имеет максим. значение для V. Установлено также, что III образует с V и VI непрерывный ряд тв. р-ров; III нер-рим в H_2O , EtOH, эфире C_6H_6 , MeCOOH, мало р-рим в HCl и HNO_3 . Т. пл. III 1019; IV 1000; V 1005; VI 1021°. ИК-спектроскопич. исследованиями подтверждена изоструктурность III—VI; установлено отсутствие OH-групп в III; ион PO_4 в III—VI имеет симметрию C_{2v} .

М. Б. Варфоломеев

ВЗР - XII - 452 1971

$Pb_{10}(PO_4)_6F_2$

13В15. «Фтороапатит» свинца, $Pb_{10}(PO_4)_6F_2$.
Bhatnagar Vijay Mohan. Lead fluorapatite,
 $Pb_{10}(PO_4)_6F_2$. «Mater. Res. Bull.», 1971, 6, № 1, 1—3
(англ.).

Реакцией водн. р-ров $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4F и $Pb(OAc)_2$
получен $Pb_{10}(PO_4)_6F_2$ (I), слабо р-римый в HNO_3 . I
плавится неконгруэнтно при 1021° , в ИК-спектре в-ва
наблюдаются поглощения иона PO_4^{3-} . Приведены d и
I рентгенограммы порошка I; a 9,78, c 7,30 Å.
И. В. Никитин

T_m

X. 1971. 13

$Pb_5P_4O_{15}$

2 E701. Выращивание монокристаллов и свойства фосфата свинца $Pb_5P_4O_{15}$. Brixner L. H., Bierstedt P. E., Foris C. M. Crystal growth and properties of the lead phosphate $Pb_5P_4O_{15}$. «Mater. Res. Bull.», 1972, 7, № 9, 883—889 (англ.)

парам.
решетки

Монокристаллы фосфата свинца $Pb_5P_4O_{15}$ выращивались методом Чохральского. Соединение предварительно синтезировали из $PbCO_3$ и $(NH_3)H_2PO_3$ путем двукратного обжига при 300 и 700° С. Определена т-ра плавления $Pb_5P_4O_{15} \approx 920^\circ$ С. Затравкой служила платиновая проволока, вращающаяся со скоростью 10 об/мин. Скорость вытягивания кристаллов составляла 0,5—0,8 см/ч. По окончании процесса выращивания кристаллы охлаждались со скоростью 40 град/ч. На этой стадии прозрачные, бесцветные кристаллич. буллы довольно часто растрескивались на мелкие фрагменты. С помощью рентгенографич. методов определена пространственная группа $Pb_5P_4O_{15}$: $P2_1/C$, параметры кристаллич. решетки $a=12,405$, $b=18,441$, $c=24,752$ Å, $\beta=90,26^\circ$.

ФЭП-73-2

(см. н.д.)

1972

XIX-89CH-dg

Диэлектрич. исследования кристаллов проводились в температурном интервале $25-300^{\circ}\text{C}$ на частоте 10^9 гц. в направлении $\langle 010 \rangle$. При комнатной т-ре величина диэлектрич. проницаемости составляла 30, а величина тангенса угла диэлектрич. потерь 0,001. С увеличением т-ры оба параметра монотонно возрастали до т-ры 250°C , при которой наблюдалась их резкая аномалия. Такое поведение объясняется структурным фазовым переходом в $\text{Pb}_5\text{P}_4\text{O}_{15}$ при 250°C . В. Д. Сальников

$Pb(PO_3)_2$

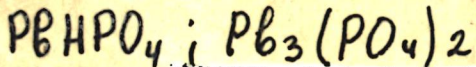
Bp-4100-IX
Längt M.

1972

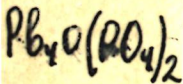
(Tm; Ttr)

C. T. Acad Sci., 1972,

C 275 N 20, 1197-200.



1972.

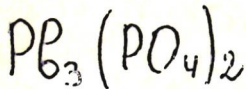


† 144342a Lead orthophosphates. I. Solubility and hydrolysis of secondary lead orthophosphate. Nriagu, Jerome O. (Canada Cent. Inland Waters, Burlington, Ont.). *Inorg. Chem.* 1972, 11(10), 2499-503 (Eng). The soly. of secondary Pb orthophosphate $[\text{PbHPO}_4(\text{c})]$ has been measured in dil. phosphoric acid solns. Interpretation of the data in terms of the formation of the soluble species $\text{PbH}_2\text{PO}_4^+$ and PbHPO_4^0 resulted in ΔG_f° for $\text{PbHPO}_4(\text{c})$ of $-281.8 \text{ kcal mole}^{-1}$. The assocn. consts. were $10^{3.1}$ and $10^{1.5}$, resp. for PbHPO_4^0 and $\text{PbH}_2\text{PO}_4^+$. From an investigation of the hydrolysis of secondary and tertiary Pb orthophosphates in the pH range 3-10, the ΔG_f° values for the solid phases $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, and $\text{Pb}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ were calcd. to be -565.0 , -902.0 , and $-617.3 \text{ kcal mole}^{-1}$, resp. The stability of these phosphates in the system $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ is discussed.

 ΔG_f°

C.A. 1972. 77. v 22.



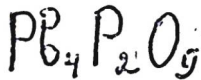


1973

(T₁+2)

†) 24362b α -Lead(II) phosphate. Pure ferroelastic. Brixner, I. H.; Bierstedt, P. E.; Jaep, W. F.; Barkley, J. R. (Cent. Res. Dep., E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.). *Mater. Res. Bull.* 1973, 8(5), 497-503 (Eng). Single crystals of $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ were grown by the Czochralski technique. Transparent oriented crystal sections exhibit a pattern of ferroelastic domains which are readily movable with applied external stress. The high-temp. parent phase, $\beta\text{-Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, transforms to the α modification at 180°C . This transformation corresponds to the Aizu (1) species, $3mF2/m$, which supports full ferroelasticity. The predicted number of domain walls were obsd.

C. A. 1973. 79 N 4



1973

Д 22 Б364. Выращивание кристаллов и рентгенографические данные по соединениям фосфатов свинца $\text{Pb}_4\text{P}_2\text{O}_9$ и $\text{Pb}_8\text{P}_2\text{O}_{13}$. Врихнер Л. Н., Форис С. М. Crystal growth and X-ray data of the lead phosphates $\text{Pb}_4\text{P}_2\text{O}_9$ and $\text{Pb}_8\text{P}_2\text{O}_{13}$. «J. Solid State Chem.», 1973, 7, № 2, 149—154 (англ.)

параметры
решетки

Описана методика выращивания кристаллов $\text{Pb}_4\text{P}_2\text{O}_9$ (I) и $\text{Pb}_8\text{P}_2\text{O}_{13}$ (II) (метод Чохральского). Проведено рентгенографич. (фотометод, съемка порошкового образца, определение параметров элементарной ячейки по 144 для I и 65 для II отражениям, уточнение данных МНК) определение параметров решетки. Кристаллы I

Х. 1973 №22

и II монокл., a 9,481, b 7,1303, c 14,390А, β 104,51°, ρ (выч.) 7,294, ρ (изм.) 7,31, $Z=4$ ф. гр. P 2₁/с для I; a 10,64, b 10,206, c 14,342А, β 98,634°, ρ (выч.) 8,29, $Z=4$, ф. гр. $C2/m$ для II. Установлено (тепловые измерения), что I имеет фазовый переход при t -ре 294°, а II характеризуется отсутствием какого-либо фазового перехода вплоть до 820°. Рентгенографич. данные (съемка монокристалла) указывают, однако, на наличие в решетке кристалла II подъячейки с параметрами: a 5,685, b 5,107, c 5,318А, β 92,36°. Высказано предположение о возможном отнесении I и II к типу слоесых структур: подчеркнута целесообразность проведения дальнейшего полного структурного исследования соединений.

И. Д. Датт

$Pb_3(PO_4)_2$

XIV-4883

1973

) 3 Б552. α - $Pb_3(PO_4)_2$ — чистый ферроэластик. Brixner L. H., Bierstedt P. E., Jaep W. F., Barkley J. R. α - $Pb_3(PO_4)_2$ — a pure ferroelastic. «Mater. Res. Bull.», 1973, 8, № 5, 497—503 (англ.)

(T_{t2})

Выращиванием из расплава по методу Чохральского получены монокристаллы $Pb_3(PO_4)_2$ (I). Методом дифференциально-сканирующей калориметрии установлено, что при 180° $Pb_3(PO_4)_2$ переходит из высокотемпературной β -(I) в низкотемпературную α -модификацию (II), кристаллизующуюся в монокл. сингонии с параметрами решетки, уточненными МНК из данных метода порошка, a 13,8076, b 5,6882, c 9,4315 Å, β 102,39°. Т. пл. I 981°. Приведены значения I , d и hkl рентгенограммы порошка II. Для II установлено наличие ферроэластичных свойств.

М. Б. Варфоломеев

x 1974
N3

$Pb_3P_2O_8$

В 90 - 4031 - XIV

1973

✓ 10 Б885. Фазовые переходы в ортофосфате свинца и твердых растворах ортофосфата и ортованадата свинца. Исупов В. А., Крайник Н. Н., Косенко Э. Л. «Изв. АН СССР. Неорган. материалы», 1973, 9, № 1, 154—155

T_{t2}

Изучен фазовый переход в $Pb_3P_2O_8$ (I) вблизи 200° . Предполагалось, что он аналогичен антисегнетоэлектрич. переходу в ортованадате свинца (II). Оказалось, что диэлектрич. проницаемость не имеет максимума в точке перехода. В тв. р-рах I и II т-ры переходов резко понижаются по сравнению с чистыми соединениями и при определенных конц-ях отсутствуют. Сделан вывод, что фазовый переход в I не имеет антисегнетоэлектрич. характера фазового перехода в II. Автореферат

X. 1973. N 10.

PbO. P₂O₅ Bsp-6434-XIV, 1973

Jeffes J. H. E et al.

Faraday Symp.

перуог.

св. вг

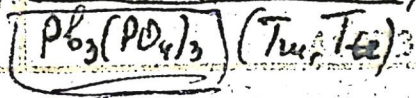
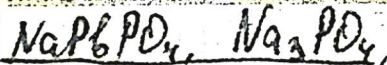
Chem. Soc, 1973 N 8,
34-39.

[номер 8823]

30725.8392

Ex-Ch/XXX-1

TE, CH



1973

X-7835

y-1165

Osterhold R.K., Hawthorne J.D.

Liquidus diagram for the sodium orthophosphate - lead orthophosphate system.

"J. Solid State Chem.", 1973, 7, N 1,

106-108

Б е с т (2 н е р л) ф.к)

0923 мм

906, 907

ВИНИТИ

1973

Pb₂ P₂ O₇

Pb₃ (PO₄)₂

Витина Е. М. Горбовская

Т.П. Вестн. Моск. Ун-та,

сер. химия, 1973, 14 (6) 738-40

Расчет теплоты плавления из

криоскопич. данных.

(1 H_m)

~~или PbMoO₄,~~

С.А. 1974. 80. N 18. 100799 п.

30321.9757

X

(PbO)₂ Pb₂ H (Тм)

02581

1973

1 Вр -

XIV 4612

Диселенфосфати и некоторые их химические свойства. Землянський М.І., Горак Р.Д., Колодій Я.П. Диселенофосфати та деякі їх хімічні властивості.

"Укр. хім. ж.", 1973, 39, № 1, 67-70/укр./;
"Укр. хим. ж.", 1973, 39, № 1, 68-72/рус./

Б

0036 БИЖ

814 815 829

ВИНИТИ

$Pb_2 PbO_7$
оценка $\Delta H_f(K)$

1974

Б. М. Безлов
Термод. свойства
двухвалентных
Дел. рукопись

переходящих
элементов.
ВЫНУТИ.

N 590-74 ●

$Pb_3(PO_4)_2$

Впр-5846-XIV

1974

(Ttr)

17 Б1058. Модификации в системе $Pb_3(PO_4)_2 - Pb_3(VO_4)_2 - Pb_3(AsO_4)_2$. H o d e n b e r g R e n a t e v. Zu den Modifikationen im System $Pb_3(PO_4)_2 - Pb_3(VO_4)_2 - Pb_3(AsO_4)_2$. «Ber. Dtsch. keram. Ges.», 1974, 51, № 3, 64—68 (нем.; рез. англ., франц.)

С применением методов ДТА, микроскопич. и рентгенофазового анализа изучена система $Pb_3(PO_4)_2$ (I) — $Pb_3(VO_4)_2$ (II) — $Pb_3(AsO_4)_2$ (III). Указано, что I имеет две крист. модификации — высокот-рную ромбоэдрич., ф. гр. $R\bar{3}m$ (модификация A) и низкот-рную монокл.

X. 1974 N 17

(42) ☒

ф. гр. С2/с (модификация В). II и III кроме модификаций А и Б имеют еще одну монокл. модификацию, ф. гр. Р2₁/с (модификация В). При комн. т-ре в системе I—II сосуществуют фазы А, Б и В, в системе I—II—Б и В, а в системе II—III — только В. Границы устойчивости фаз Б и А в системе II—III и А — в системе I—III лежат при более высоких т-рах. Определены также границы устойчивости фаз А, Б и В в системе I—II—III. Т-ры перехода $A \rightleftharpoons B$ I, II и III равны 168, ~328 и ~120°, а т-ры перехода $B \rightleftharpoons V$ II и III равны ~54 и ~96° соответственно. С. С. Плоткин



1975

Brixner L.H.

"Mater. Res. Bull."

1975, 10, N 12, 1327-1334 (en)

(см $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$; I)

получен
и св-ва

B90-6449-XIV 1975

$Pb_3(PO_4)_2$

(T_{tr})

22 B572. Эффект Бриллюэна в β -фазе фосфата свинца. Cao-Xuân An, Hauret Georges, Chapel-le Jean-Pierre. Effet Brillouin de la phase β du phosphate de plomb. «C. r. Acad. sci.», 1975, 280, № 17, B543—B546 (франц.; рез. англ.)

Исследован эффект Бриллюэна в β -фазе $Pb_3(PO_4)_2$, в к-рой это в-во существует при т-рах T выше 180° . Измерения проводились с использованием одномодового Аг-лазера мощностью 2 Вт и интерферометра Фабри—Перо. Установлено, что в интервале нескольких градусов в окрестности точки фазового перехода сосуществуют спектры α - и β -фаз. Т-рный гистерезис $\sim 0,2^\circ$ свидетельствует о том, что α — β -переход является переходом 1-го порядка. В интервале $T=180$ — 240° измерена т-рная зависимость упругих констант C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{33} , C_{44} и C_{66} . За исключением C_{11} , к-рая испытывает слабую аномалию вблизи фазового перехода, все упругие константы изменяются с т-рой линейно. Уширение

2. 1975 № 22

линий бриллюэновского спектра обусловлено только продольными и квазипродольными акустич. фононами, распространяющимися в плоскости, перпендикулярной оси 3-го порядка. Полуширина Γ спектральных линий не зависит от ориентации волнового вектора в указанной плоскости. Вблизи точки фазового перехода величина Γ определяется эмпирич. соотношением: $\Gamma = A \cdot (T - T_0)^n$ Гц, где $A = 1,15$, $T_0 = 177,8^\circ$, $n = 0,33 - 0,60$. Предполагается, что акустич. фононы, определяющие величину Γ , связаны с одной или несколькими мягкими оптич. модами. Волновые векторы этих мод распространяются в плоскостях симметрии и образуют с плоскостью, нормальной к тройной оси, угол в $13,3^\circ$. Концы этих векторов находятся на Пв 1-й зоны Бриллюэна β -фазы и в точке, эквивалентной центру зоны Бриллюэна α -фазы.

А. И. Коломийцев

$Pb_3(PO_4)_2$

BQ-6449-XIV-1975

51131q Brillouin effect of the lead phosphate β phase. Coa Xuan An; Hauret, Georges; Chapelle, Jean P. (Lab. Phys. Crist., Univ. Paris-Sud, Orsay, Fr.). *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. B* 1975, 280(17), 543-6 (Fr). The Brillouin scattering studies indicate that the purely ferroelastic phase transition of $Pb_3(PO_4)_2$ from the α (low-temp.) phase to the β -phase at $T_0 = 177.8^\circ$ is a 1st-order transition. The longitudinal acoustic phonons, which propagate perpendicular to the ternary axis, are damped over a wide temp. (T) range. In the vicinity of the transition, the damping coeff. is given by $A(T - T_0)^n$ where n is ~ 0.5 and $A = 1.15$.

(Ttr)

C.R. 1975, 83 IV 6

1975

 $Pb_3P_2O_8$

5 Б1142. Термодинамика фазового перехода в ортофосфате свинца. Гене В. В., Дудник Е. Ф. «Физ. твердого тела», 1975, 17, № 8, 2404—2406

Изучался фазовый переход $Pb_3P_2O_8$, к-рый является ферроэластиком с фазовым переходом $R\bar{3}mFC2/c$, причем происходит удвоение объема элементарной ячейки. Найдены два неприводимых представления, связанных с неприводимой звездой $1/2b_1$ (группа волнового вектора $2/m$). Определено, что при фазовом переходе возникают спонтанные деформации в трех эквивалентных системах координат, повернутых на углы 120 и 240° одна относительно другой. Показано, что предложенная теория фазового перехода в ортофосфате свинца находится в хорошем согласии с эксперим. данными.

М. С. Зухер

фазовый
переход

x 1976 N5



1975

Кушкис С. В. и др.

Вестн. Львов. политех. инст.
1975, 95, 34-8.

(ΔHf)

(или Cs_3PO_4) I

1975

 $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$

(Ttr)

163334u Electron paramagnetic resonance and x-ray studies of the phase transformation in lead(II) phosphate ($\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$). Ng, H. N.; Calvo, C. (Inst. Mater. Res., McMaster Univ., Hamilton, Ont.). *Can. J. Phys.* 1975, 53(1), 42-51 (Eng). $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$ has a low-temp. monoclinic phase, space group $C2/c$, and a high-temp. phase, space group $R-3m$, both with 2 crystallog. inequivalent cationic sites. X-ray data taken at five temps. indicated that an F -centered monoclinic cell developed prior to its transition to the rhombohedral phase. The EPR spectra at room temp. showed that Mn^{2+} substitutes only at the cationic site on the 2-fold axis. A phase transition occurs at 185° and on approaching this temp. from below, the magnetic axes in the ac plane rotate continuously by about 40° . At 185° the Z axis coincides with the c axis of the hexagonal cell. The crystal-field splitting parameter b_2^0 increases from -423 G to -222 G while b_2^2 goes from 280 G to zero. EPR parameters are related to the at. displacements.

C.A. 1975, 82 v 24

1975



структурн. исследование

7 Б374. Рентгеновское исследование метафосфата свинца. Обзненко Ю. В., Ефимов В. М., Строганова Л. А. «Тр. ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ», 1975, вып. 37, 219—222

Получены рентгеновские (дифрактометр, λ Cu) данные для идентификации поликрист. $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (I, d, hkl). Кристаллы монокл., a 7,29, b 7,95, c 17,38 Å, β 90,5°, $Z=8$, ф. гр. $P2_1/c$. Показано образование аморф. и крист. форм $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ в зависимости от условий термич. разложения.

Резюме

X.1577.N7

$Pb_3(PO_4)_2$

1975

8 E763. Дилатометрическое изучение сегнетоупругого перехода монокристаллического ортофосфата свинца. Tolédano J. C., Pateau L., Primot J., Aubrée J., Morin D., Etude dilatometrique de la transition ferroelastique de l'orthophosphate de plomb monocristallin. «Mater. Res. Bull.», 1975, 10, № 2, 103—112 (франц.; рез. англ.)

(ΔH_{tr})

Из монокристаллов $Pb_3(PO_4)_2$, выращенных методом Чохральского, вырезались монокристаллические области и в интервале 25—250°С (включающем переход из моноклинной фазы в ромбоэдрическую при 175°С) исследовалось тепловое расширение дилатометрическим и рентгеноструктурными методами. Удлинение вдоль моноклиных осей X, Y обнаруживает скачки при 175°С, а рассчитанные из опытных данных компоненты тензора

р. 1975. № 8

моноклинной деформации скачкообразно обращаются при этой t -ре в нуль. При 25°C деформация сдвига в плоскости (100) составляет $2,2 \times 10^{-2}$. Скрытая теплота в точке перехода, определенная методом дифференциального термич. анализа, составила 0,17 кал/г.

В. Х. Козловский

$Pb_3(PO_4)_2$

Впр - 7042 - XIV 1975

(Ttr)

7 Б1036. Симметрия параметра порядка перехода при сегнетоэластическом фазовом превращении в фосфате свинца. Torres J. Symétrie du paramètre d'ordre de la transition de phase ferroélastique du phosphate de plomb. «Phys. status solidi(b)», 1975, 71, № 1, 141—150 (франц.; рез. англ.)

Чечен

TR

X 1976 N7

Теоретически исследован сегнетоупругий фазовый переход при 180° в фосфате свинца $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Показано, что изменение в пространственной симметрии $R\bar{3}m \rightarrow B2/b$, к-рое происходит при превращении, включает удвоение числа атомов в элементарной ячейке, т. е. это сегнетоэластич. материал необычного типа. Симметрию его параметров порядка анализировали станд. теор. методом групп. Показано, что параметр порядка изменяется согласно трехмерному неприводимому представлению $R\bar{3}m$, соотв-щему L -точке границы зоны Бриллюэна ромбоэдрич. решетки. Однако, два различные неприводимые представления могут вызвать наблюдаемое превращение, что оставляет неопределенность в действительной симметрии параметра порядка. Увеличение свободной энергии, к-рое описывает изменение физ. св-в вблизи перехода имеет такую же форму в обоих случаях.

Резюме

$Pb_3(PO_4)_2$

XIV-7929

1976

Ttr

86: 81040p Raman effect of α - and β -trilead diphosphate.
Benoit, J. P. (Lab. Phys. Crist., Univ. Paris-Sud, Orsay, Fr.).
Ferroelectrics 1976, 13(1-4), 331-2 (Eng). The $\sim 350\text{--}\sim 1000\text{-cm}^{-1}$
Raman spectra of $Pb_3(PO_4)_2$ at 20 and 250°C agree with the
theor. predicted spectra of the α - and β -phases, resp. On
heating, there is a progressive change from the low- to the
high-temp. spectrum without there being a discontinuity at the
transition point.

C.H. 1977 86 N12

$\beta\text{-Pb}_3(\text{PO}_4)_2$

XIV-7924

1976

10 Б508. Комбинационное рассеяние света в α - и $\beta\text{-Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Benoit J. P. Raman effect of α and β $(\text{PO}_4)_2\text{Pb}_3$. «Ferroelectrics», 1976, 13, № 1—4, 331—332 (англ.)

(T+r)
При T -рах 20—290° измерены спектры КР монокристалла $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ (β -фаза выше 180° и α -фаза ниже 180°). В точке фазового перехода в спектрах не отмечено резких изменений как в области внешних, так и внутренних колебаний. Эксперим. результаты не удается объяснить в рамках гипотезы мягкой оптич. моды; однако, они указывают на существование монокл. доменов в β -фазе. Вопрос о том, являются ли домены статич. или имеют место крит. флуктуации, локально приводящие к симметрии низкот-рой фазы, требует дальнейшего выяснения.
Б. В. Рассадин

ж, 1977, №10

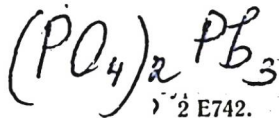
$Pb_3(PO_4)_2$

1976

($T \pm \alpha, \Delta G$)

85:100132t Free energy of lead(II) phosphate around the transition point. Chapelle, J. P.; Cao Xuan An; Benoit, J. P. (Lab. Phys. Crist., Univ. Paris-Sud, Orsay, Fr.). *Solid State Commun.* 1976, 19(6), 573-5 (Eng). The structures of α and β $Pb_3(PO_4)_2$ [7446-27-7] show that there is a condensation of an Au type soft mode at the ferroelastic transition point (180°). Since only the C_{11} elastic const. has a strong discontinuity at the transition point, the interaction term in the free energy is $\Delta W_3 = 2b_{\epsilon 11} Q^2$ where W_3 is the interaction energy, ϵ_{11} is the strain and Q is an order parameter. The calcd. discontinuities of the spontaneous deformations are in good accordance with the exptl. results.

C. H. 1476 85 N/14



1976

2 E742. Свободная энергия $(PO_4)_2 Pb_3$ вблизи точки фазового перехода. Chapelle J. P., Cao Xuan An, Benoit J. P. Free energy of $(PO_4)_2 Pb_3$ around the transition point. «Solid State Commun», 1976, 19, № 6, 573—575 (англ.)

Рассматривается фазовый переход (ФП) ромбоэдрич. структуры в моноклинную ($T_c = 180^\circ C$) в соединении $(PO_4)_2 Pb_3$. Полагая, что ФП связан с конденсацией моды A_u норм. колебаний, записывают разложение свободной энергии системы в окрестности T_c в форме: $F = \Delta W_1 + \Delta W_2 + \Delta W_3$, где $\Delta W_1 = 1/2 \alpha Q^2 + 1/4 \beta Q^4 + 1/6 \gamma Q^6$, ΔW_2 — упругий член, ΔW_3 — учитывает взаимодействие между мягкой модой и деформацией ϵ_{ij} . С использованием эксперим. данных о температурной зависимости упругих постоянных в окрестности T_c получен член взаимодействия в виде $\Delta W_3 = 2b \epsilon_{11} Q^2$, что согласуется с результатами дилатометрич. измерений. И. М. Р.

 $\Delta G, T_c$

Ф 1977 N2

4-8 - 14190

1976

$Pb_3(PO_4)_2$

1 Б727. Термические свойства фосфата свинца. Gilletta F., Chabin M., Cao-Xuan A. Thermal properties of lead phosphate. «Phys. status solidi(a)», 1976, 35, № 2, 545—549 (англ.; рез. франц.)

С помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-2 в интервале $100-730^\circ$ измерена теплоемкость монокристаллов фосфата свинца $Pb_3(PO_4)_2$ (I). Результаты представлены графически. Обнаружена аномалия λ -типа при $180,5 \pm 0,1^\circ$, связанная с ферроэлектрич. переходом в I. Энтальпия этого превращения равна $0,175 \pm 0,005$ кал/г. Вычислена энтропия ферроэлектрич. перехода в интервале $120-190^\circ$. Рассчитаны энергия Гиббса и энтропия перехода и параметр упорядочения I. Установлено хорошее соответствие результатов теор. расчетов с экспериментом. П. М. Чукуров

Ср, Ттх, $\Delta H_{тх}$

5167-734/5

22 1977 № 1

$Pb_3(PO_4)_2$

4-74190

1976

XIV-7345

($C_p, T_{tr}, \Delta H_{tr}$)

85:100120n Thermal properties of lead phosphate. Gilletta, F.; Chabin, M.; Cao Xuan An (Inst. Rech. Mater. Miner., Univ. Orleans, Orleans, Fr.). *Phys. Status Solidi A* 1976, 35(2), 545-9 (Eng). The specific heat of $Pb_3(PO_4)_2$ [7446-27-7] was measured between 100 and 730° and exhibits a strong anomaly in the vicinity of the ferroelastic transition at $T_c = (180.5 \pm \pm 0.1)^\circ$. This transition is first-order, with a latent heat of transition $L = (0.175 \pm \pm 0.005)$ cal/g. Tests of the phenomenol. theory of ferroelasticity are made on the exptl. excess entropy and on spontaneous strains. This theory provides a good description of the behavior of lead phosphate near the transition. The temp. dependence of the order parameter is detd.

C.A. 1976 85N14

$Pb_3(P_4)_4$

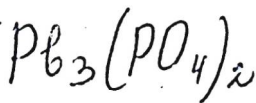
$T \propto x$

1977

7 Б273. Ферроэластичный переход ортофосфата свинца и структурные параметры этого соединения. (Guimaraes D. M. C. A., Glazer A. M. The ferroelastic transition of lead orthophosphate and structural parameters. В сб. «Четвертая Международ. конф. по сегнетоэлектричеству МКС-4, Ленинград, 1977 г. Тезисы.» Л., «Наука», 1977, 169, (англ.)

Рентгенографическое исследование ортофосфата свинца в интервале t -р $20-312^\circ$ подтвердило наличие для этого соединения ферроэластич. фазового перехода при t -ре 180° и показало, что это превращение является фазовым переходом 1-го рода. С. В. Соболева

2, N7, 1978



1977

86: 81946p X-ray diffraction and scattering study of the ferroelastic phase transition of lead phosphate: $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Joffria, C.; Benoit, J. P.; Deschamps, L.; Lambert, M. (Lab. Leon Brillouin, Gif-sur-Yvette, Fr.). *J. Phys. (Paris)* 1977, 38(2), 205-13 (Fr). Thermal modifications of $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ as a function of temp. were studied by x-ray scattering. The α phase is monoclinic, space group $C2/c$, below the transition point. The β phase considered as rhombohedral has, above the transition temp., a local monoclinic structure. Monoclinic microdomains become undetectable at higher temps.

 T_{tr} C. A. 1977 86 N12

PbHPO_4

PbHAsO_4

$T \pm \tau$

(+1) $\boxtimes$

22, № 6, 1978

1974
Дисперсия диэлектрической проницаемости в далекой инфракрасной и субмиллиметровой области для сегнетоэлектрических PbHPO_4 и PbHAsO_4 . Кго-ура J., Petzelt J., Kozlov G. V., Volkov A. A. Far infrared and submillimeter dielectric dispersion in ferroelectric PbHPO_4 and PbHAsO_4 . В сб. «Четвертая Международ. конф. по сегнетоэлектричеству МКС-4, Ленинград, 1977 г. Тезисы.» Л., «Наука», 1977, 51 (англ.)

Исследована т-рная ($T=100-350^\circ\text{K}$) зависимость поляризац. спектров отражения в далекой ИК-области ($10-450\text{ см}^{-1}$) и спектров поглощения в субмиллиметровой области ($6-18\text{ см}^{-1}$) монокристаллов PbHPO_4 ($T_c=310^\circ\text{K}$) и PbHAsO_4 ($T_c=313,5^\circ\text{K}$). Спектры отражения регистрировались на фурье-спектрометре. С помощью соотношений Крамерса-Кронига рассчитана, а в субмиллиметровой области непосредственно измерена дисперсия диэлектрич. проницаемости (ϵ' и ϵ''), показателя преломления и коэф. поглощения. Сильная дисперсия ϵ' и ϵ'' наблюдается в микроволновой области. Это указывает на то, что туннелирование не играет существенной роли в динамике протонов (в отличие от кристаллов типа КДР). Динамика протонов имеет сложный характер и не может быть объяснена

в рамках простой спиновой модели. Делаются попытки
привлечения представления о «мягкой моде».

А. В. Бобров

НИИ
ОЦ

PbHPO_4

ВФ - ХИ - 9773 1977

10 Б753. Изучение комбинационного рассеяния при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в PbHPO_4 и PbHAsO_4 . Lavrenčič B. B., Petzelt J. Raman study of the ferroelectric phase transition in PbHPO_4 and PbHAsO_4 . «J. Chem. Phys.», 1977, 67, № 9, 3890—3896 (англ.)

Т+ч

В интервале т-р 80—350 К изучены спектры КР PbHPO_4 (I) и PbHAsO_4 (II). Получены также спектры PbDPO_4 (III) при комн. т-ре. Выше и ниже т-р сегнетоэлектрич. переходов изменений в спектрах I и II не наблюдается. Из изучения слабых мягких мод в области 100 см^{-1} сделан вывод о важной роли туннельного эффекта при перемещении протона, из положений, соотв-щих двум потенциальным минимумам в сегнетоэлектрич. фазах I и II. Показано, что при комн. т-ре I и III не изоморфны, на основе чего сделано заключение о наличии фазового перехода в III в интервале т-р от комн. до 435 К. Ж. Г. Василенко

2. 1978, N10

РЕНРО₄

1977

У 8 Б347. Нейтронографическое исследование структуры PbHPO₄ в сегнетоэлектрической фазе при комнатной температуре. N e l m e s R. J., Choudhary R. N. P. A neutron diffraction study of the structure of PbHPO₄ in its ferroelectric phase at room temperature. В сб. «Четвертая Международ. конф. по сегнетоэлектричеству МКС-4, Ленинград, 1977 г. Тезисы.» Л., «Наука», 1977, 54 (англ.)

T+x

Нейтронографически (четырекружный дифрактометр, λ 1,045Å, $(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 0,77\text{Å}^{-1}$, 615 отражений) исследована структура PbHPO₄ (I) при комн. т-ре, т. е. в сегнетоэлектрич. фазе ($T_c = 37^\circ$). Показано, что фаза имеет монокл. структуру, ф. гр. *Pc*. В PbDPO₄ (II) сегнетоэлектрич. переход (типа порядок-беспорядок) происходит при 179° , а полный порядок достигается при $T = T_c - 80^\circ$. Координаты атомов в II использованы в кач-ве исходных при уточнении структуры I. Оказалось, что смещения атомов Рb и Р из частных положений ф. гр. *P2/c*, занятых в параэлектрич. фазе, ока-

2, 18, 1978

зались вдвое меньше, чем в полностью упорядоченной фазе II. Это согласуется с тем, что при комн. т-ре фаза I (в отличие от II) упорядочена не полностью, поскольку исследование проведено при т-ре, к-рая лишь на $\sim 20^\circ$ ниже точки перехода. Проводится дальнейшее уточнение структуры I с учетом частичного упорядочения атомов водорода.

С. Ш. Шильштейн

PbHPO_4

1974

7 Б465. Диэлектрические свойства монокристаллов моногидрофосфата свинца, PbHPO_4 . Smutný F., Fousek J., Dielectric properties of lead monohydrogen phosphate single crystals PbHPO_4 . В сб. «Четвертая Международ. конф. по сегнетоэлектричеству МКС-4, Ленинград, 1977 г. Тезисы.» Л., «Наука», 1977, 50 (англ.,

Измерены ненулевые компоненты тензора начальной диэлектрич. проницаемости (ϵ_{11} , ϵ_{13} , ϵ_{33} , ϵ_{22}) при t -рах $10-400^\circ\text{K}$ и спонтанная поляризация (P_x , 0 , P_y) при t -рах $10-310^\circ\text{K}$ для монокристаллов PbHPO_4 (I). Изучено влияние электрич. поля на сегнетоэлектрич. фазовый переход, $2/m \rightarrow m$, к-рый имеет место при 310°K . Полученные результаты, а также данные по влиянию гидростатич. давления на поведение I, обсуждены в рамках теории фазовых переходов. И. Д. Белова

$Tt\alpha$

Х, № 7, 1978



Ттх

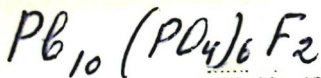
ж., № 6, 1978

1977

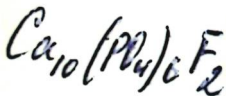
6 Б563. Диэлектрические аномалии в сегнетоупругом ортофосфате свинца. Torres J., Aubree J. Dielectric anomalies in ferroelastic lead orthophosphate. В сб. «Четвертая Международ. конф. по сегнетоэлектричеству МКС-4, Ленинград, 1977 г. Тезисы.» Л., «Наука», 1977, 167 (англ.)

Исследована т-рная зависимость диэлектрич. проницаемости ортофосфата свинца $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ (I), обладающего сегнетоупругим переходом $3m \rightarrow 2/m$ при 180° . Исследование диэлектрич. св-в I проводилось в направлениях, перпендикулярных монокл. осям $[001]$ и $[010]$. Вдоль направления $[010]$ обнаружено два четливых пика ϵ при 180 и 280° . Вдоль оси $[001]$ на т-рной зависимости ϵ обнаружен максимум при 180° , плато при $180-280^\circ$, а затем наблюдалось понижение ϵ . Полученные эксперим. данные интерпретированы в рамках феноменологич. теории фазового перехода при 180° . Выявлена микроскопич. природа диэлектрич. аномалий. Предложено объяснение аномалий, наблюдавшихся в рентгенографич. исследованиях и при излучении нейтронного рассеяния при т-рах $180-400^\circ$.

И. Д. Белова



1978



90:110.321 Lead fluoroapatite - calcium fluoroapatite system. Berak, Jozef; Lis, Halina (Inst. Technol. Przem. Chem. Spozyw., Akad. Ekon., Wroclaw, Pol.). *Pr. Nauk. Akad. Ekon. im. Oskara Langego Wroclawiu* 1978, 132(Ref. Komun. Zjazd Nauk.; Nicorg. Związki Fosforowe, 6th), 333-4 (Pol). The system Pb fluoroapatite $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (I) - Ca fluoroapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (II) consists of solid solns. of the components over the entire concn. range, as indicated by the continuous change of the lattice constns. when passing from I to II (a from 9.75 to 9.38 Å; c from 7.30 to 6.89 Å). I and II were prepd. by sintering mixts. of the resp. orthophosphates and fluorides in Ar atm. at 850 and 1100°, resp. Both components melt congruently, I at 1098° and II at 1710°. I exhibits 2 polymorphic transitions at 590 and 780°, and pure II only 1 transition at 800°, whereas in the presence even of small amts. of I, a 2nd transition of II occurs at 300°.

L. Kuca

(Tm)

(41) 

C.A. 1979, 90, N14

1948

 PbHPO_4 PbDPO_4

Tt2

88: 82539m Theory of the phase transition in the quasi-one-dimensional hydrogen-bonded ferroelectric crystal lead monohydrogen phosphate. De Carvalho, A. V.; Salinas, S. R. (Dep. Fis., Univ. Fed. Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil). *J. Phys. Soc. Jpn.* 1978, 44(1), 238-43 (Eng). A Slater-Takagi basic model is constructed for the protonic order-disorder transition in the ferroelec. crystal PbHPO_4 . The essential feature of the structure of PbHPO_4 and its isomorphs is the existence of infinite chains of H bonds with no protonic contacts between chains. A weak long-range interaction between chains is added to the basic model in order to obtain spontaneous polarization, and the model was fit to data for PbDPO_4 and PbHPO_4 by varying 2 parameters. The agreement between the predicted value of the dielec. susceptibility and that derived from exptl. data was better for PbDPO_4 than it was between the corresponding values for PbHPO_4 .

C.A., 1948, 82, N12

PbHPO_4

PbHAsO_4

ommuca 7103

1978

90: 175572y Specific heat of ferroelectric schultenites. Fouskova, A.; Brezina, B. (Inst. Phys., Prague, Czech.). *Ferroelectrics* 1978, 19(3-4), 119-21 (Eng). The heat capacities of PbHPO_4 [15845-52-0], PbHAsO_4 [7784-40-9], PbDPO_4 [53563-27-2], and PbDAsO_4 [58973-93-6] single crystals were detd. at 200-500 K, the temp. range which includes the ferroelec. phase transitions. The entropy changes at the onset of spontaneous polarization were estd. and compared with the values calcd. from dielec. measurements. The thermal properties of PbHPO_4 are independent of the method of growth.

$(C_p, \Delta H, \Delta S)$

(+1) $\boxtimes$

C.A. 1979, 20, N22

PbHPO₄

оттиск 7103

1978

PbHAsO₄

5 E1437. Теплоемкость сегнетоэлектрических шультенитов. Fousková A., Březina B. Specific heat of ferroelectric schultenites. «Ferroelectrics», 1978, 19, № 3—4, 119—121 (англ.)

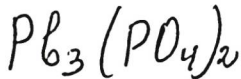
В диапазоне т-р 200—500° K, включающем в себя точку сегнетоэлектрического фазового перехода (T_c), с использованием дифференциального сканирующего калориметра измерены теплоемкости монокристаллов PbHPO₄, PbHAsO₄, PbDPO₄ и PbDAsO₄ со структурой шультенита. Полученные значения теплоты перехода, изменения энтропии и скачка теплоемкости при T_c для всех изученных кристаллов сравниваются с величинами, рассчитанными из диэлектрич. измерений. Показано, что тепловые свойства кристаллов PbHPO₄ не зависят от метода выращивания: регулируемой химич. реакцией в гели или из водного раствора.

С. А. Гринев

(Cp)

(+1) ✕

ф. 1979
N 5



1978

93: 123169q EPR study of manganese(2+) and gadolinium(3+) around the ferroelastic transition point of lead(II) phosphate. Houlier, B.; Razeghi, M. (Lab. Phys. Cristalline, Univ. Paris-Sud, 91405 Orsay, Fr.). *Magn. Reson. Relat. Phenom., Proc. Congr. AMPERE, 20th* 1978 (Pub. 1979), 379 (Eng). Edited by Kundla, E.; Lippmaa, E.; Saluvere, T. Springer: Berlin, Fed. Rep. Ger. EPR spectra of Mn^{2+} and Gd^{3+} probes in $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ show that these ions substitute for a Pb ion. They are strongly influenced by the phase transition occurring at 180° .

(Tr)

CA 1980 93 n12

$PbHPO_4$

Ттс

1978
12 Б868. Оптические свойства монокристаллов моногидрофосфата свинца $PbHPO_4$. Коňák С., Smutný F., Březina B., Budík L. Optical properties of lead monohydrogen phosphate single crystals, $PbHPO_4$. «Ferroelectrics», 1978, 21, № 1—4, 361—363 (англ.)
В диапазоне т-р 25—50°, т. е. вблизи сегнетоэлектрич. структурного фазового перехода $2/m \rightarrow m$ ($\approx 38^\circ$) измерено двойное лучепреломление и угол между главными осями эллипсоида поляризации с монокл. осью a в тонких монокрист. пластинках $PbHPO_4$, вырезанных параллельно плоскости $a-c$. Найдено спонтанное дупреломление в сегнетофазе. Величины эффективного квадратичного и линейного электрооптич. коэф. (соотв-щих обратному электрооптич. эффекту, когда электрич. поле приложено так, что результирующая наведенная поляризация параллельна направлению спонтанной поляризации $P_i \parallel P_s$) вычислены из данных по $P_s(T)$. Нек-рое откл-ение от линейности вблизи т-ры перехода объяснено влиянием несовершенства решетки реальных образцов.
Г. Л. Апарников

2. 1979, N12

PbHPO_4
 PbHAsO_4

1948
14 Б613. Диэлектрическая дисперсия в сегнето-
электрических PbHPO_4 и PbHAsO_4 в далеком инфра-
красном и субмиллиметровом диапазонах. Коз-

lov G. V., Volkov A. A., Kroupa J., Petzelt J.
Far infrared and submillimetre dielectric dispersion in
ferroelectric PbHPO_4 and PbHAsO_4 . «Ferroelectrics»,
1978, 21, № 1—4, 387—389 (англ.)

Монокристаллические пластинки PbHPO_4 (I) и
 PbHAsO_4 (II) получены осаждением из водн. р-ров. На
образцах I и II при t -рах $90\text{—}400^\circ\text{K}$ проведены из-
мерения спектров отражения поляризованного излуче-
ния в далекой ИК-области ($20\text{—}450\text{ см}^{-1}$) и спектров
пропускания в области $6\text{—}20\text{ см}^{-1}$. Т-рный интервал
измерений включал точки фазовых переходов 310°K и
 $313,5^\circ\text{K}$ для I и II соотв. Установлено, что для I и II
мягкая мода имеет релаксац. характер. Для I время
релаксации $\tau \approx 5,3 \cdot 10^{-11} (T - 310)^{-1}$ при $T > 310^\circ\text{K}$ и
 $\tau \approx 1,3 \cdot 10^{-11} (310 - T)^{-1}$ при $T < 310^\circ\text{K}$. Коэф. отражения
I и II при поляризации $E \perp P$, обладают аномально
сильной т-рной зависимостью, природа к-рой не выяс-
нена. И. Я. Цвейбак

(Т+ч)

(+1) $\square$

2.1049N14

PbHPO₄

1978

12 Б869. Исследование сегнетоэлектрического фазового перехода в PbHPO₄ методами спектроскопии Бриллюэна и комбинационного рассеяния. Lavrenčič B. B., Čopič M., Zgonik M., Petzelt J. Brillouin and Raman study of the ferroelectric phase transition in PbHPO₄. «Ferroelectrics», 1978, 21, № 1—4, 325—327 (англ.)

Т_{тх}

С целью исследования динамики представителей новой серии сегнетоэлектриков получены спектры КР и спектры Бриллюэна PbHPO₄ в параэлектрич. и сегнетоэлектрич. фазах. Проведено отнесение мод в спектрах. Слабую затухающую мягкую моду наблюдали при частоте ниже 100 см⁻¹. В спектрах Бриллюэна обнаружена низкочастотная дисперсия ниже T_c, к-рая может быть хорошо описана простой ф-лой релаксац. типа. При сопоставлении полученных данных с результатами по отсегнетоэлектрич. переходу предполагается, что за релаксац. мода, а не мода, к-рую наблюдали в спектрах комбинац. рассеяния.

Резюме

2. 1979, № 12

$PbHPO_4$

Ттх

1978
У) 13 Б479. Нейтронографическое исследование структуры $PbHPO_4$ в сегнетоэлектрической фазе при комнатной температуре. Nelmes R. J., Choudhary R. N. P. A neutron diffraction study of the structure of $PbHPO_4$ in its ferroelectric phase at room temperature. «Ferroelectrics», 1978, 21, № 1—4, 467—468 (англ.)

Нейтронографически (λ 1,045 А, 4-кружный автоматич. дифрактометр, УМНК, $R=0,058$ по 615 независимым отражениям) исследована структура $PbHPO_4$ (I) при комн. т-ре, то есть на 20° ниже т-ры сегнетоэлектрич. перехода. Расположение атомов Н по позициям, эквивалентным выше T_c и неэквивалентным ниже T_c , характеризуется степенью порядка $\sim 0,5$, что согласуется со значением спонтанной поляризации I при комн. т-ре. I и изоструктурные соединения представляют собой удобные модельные системы для детального изучения механизма фазового перехода в сегнетоэлектриках типа KN_2PO_4 .

С. Ш. Шильштейн

2. 1979, N 13

PbHPO₄

(T_{tr})

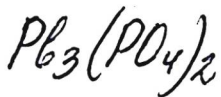
1978
13 B575. Диэлектрические свойства монокристаллов
кислого фосфорнокислого свинца, PbHPO_4 . S m u t n ý F.,
F o u s e k J. Dielectric properties of lead monohydrogen
phosphate single crystals, PbH_2PO_4 . «Ferroelectrics»,
1978, 21, № 1—4, 385—386 (англ.)

Для монокристаллов PbHPO_4 (I) исследованы ди-
электрич. проницаемость (ϵ), спонтанная поляризация
(P_s) и эффект поляризац. смещения диэлектрич. прони-
цаемости на постоянном токе. Получены т-рные зависи-
мости $\epsilon^{\text{эфф}}(T)$ и $P_s(T)$. На зависимости $\epsilon^{\text{эфф}}(T)$ от-
мечен пик, соотв-щий фазовому переходу при $\sim 310^\circ \text{K}$.
Других фазовых переходов в диапазоне $4,2—400^\circ \text{K}$ не
обнаружено. Максим. значение спонтанной поляризации,
измеренной при 50 гц, найдено в направлении, состав-
ляющем угол 25° с кристаллографич. осью a^* монокри-
сталла. Построены зависимости поляризац. смещения
диэлектрич. проницаемости $\epsilon_{E \neq 0}(T)$ для значений E
от 0 до 5700 в/см. Найдено, что гидростатич. давл. по-
вышает т-ру фазового перехода на $\sim 13^\circ \text{K/кбар}$. На
основании полученных эксперим. данных рассчитана ве-
личина энтропии для I, составляющая 0,18 кал/моль.
град.

Н. С. Шумилкин

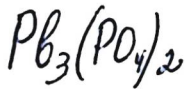
2. 1979, N 13

1978

(T₁₂)

91: 31343x Interpretation of the anomalous behavior of lead phosphate $[\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2]$ above 180°C . Torres, J.; Aubrec, J. (Cent. Natl. Etud. Telecommun., Bagneux, Fr.). *Ferroelectrics* 1978, 21(1-4 (Proc. Fourth Int. Meet. Ferroelectr., Leningrad, USSR, September 1977)), 589-90 (Eng). Recent Raman, x-ray, and neutron scattering measurements have thrown doubt on the accepted symmetry change $C2/c \rightarrow R\bar{3}m$ at the 180° transition in $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. These results can be interpreted satisfactorily using existing phenomenol. theory by assuming the occurrence of a new monoclinic phase involving an 8-fold unit-cell expansion at $180-300^\circ$. Dielec.-const. measurements were made at $30-380^\circ$ to search for the 2nd transition but were inconclusive.

C.A. 1979, 91, N4



(Ttr)

14 Б912. Интерпретация аномального поведения $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ выше 180° . Torgès J., Aubrée J. Interpretation of the anomalous behaviour of $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ above 180°C . «Ferroelectrics», 1978, 21, № 1—4, 589—590 (англ.) 1978

Предложено новое объяснение аномальных эффектов, наблюдающихся в $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ (I) при t -рах выше 180° . Проведен крит. анализ результатов по КР спектроскопии, рентгеновскому и нейтронному рассеянию. Высказано сомнение в справедливости общепринятой схемы превращений $C2/c \rightarrow R3m$ при фазовом переходе в I при 180° . На основе существующей феноменологич. теории, предполагающей возникновение новой моноклинной фазы, сопровождающейся 8-кратным расширением элементарной ячейки между 180 и 300° , получено удовлетворительное объяснение эксперим. результатов. Справедливость предложенной модели проверена диэлектрич. измерениями. При t -рах $30-380^\circ$ изучена t -ная зависимость емкости образцов I вдоль $[001]$ и $[010]$ монокл. осей. Установлено, что I претерпевает изменения симметрии $C2/c(2) \rightarrow C2/c(8)$ при 180° и $C2/c(8) \rightarrow R3m(1)$ при 300° . И. Н. Бекман

2. 1979 N 14

PbHPO_4
 PbHAsO_4

1978

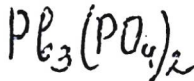
8 E929. Влияние гидростатического давления на фазовые переходы в PbHPO_4 и PbHAsO_4 . Yasuda Naohiko, Okamoto Motohide, Shimizu Hiroyasu, Fujimoto Sanji, Yoshino Katsumi, Inui-shi Yoshio. «Jap. J. Appl. Phys.», 1978, 17, № 2, 437—438 (англ.)

T_{tr}

Исследована зависимость T_{tr} перехода в сегнетоэлектрич. фазу от давления для PbHPO_4 и PbHAsO_4 в интервале до 2 кбар. T_{tr} перехода для обоих соединений линейно падает с давлением и $dT_{tr}/dp = -14^\circ \text{C}/\text{кбар}$ для PbHPO_4 и $dT_{tr}/dp = -12,5^\circ \text{C}$ для PbHAsO_4 .
Е. С. Алексеев

(+1) B

Ф. 1978 № 8



XIV-974

1979

18 B952. Электронно-микроскопическое наблюдение доменной структуры в сегнетоэластической фазе фосфата свинца $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Ayroles R., Torres J., Aubree J., Roussau C., Tanaka M. Electron-microscope observation of structure domains in the ferroelastic phase of lead phosphate, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. «Appl. Phys. Lett.», 1979, 34, № 1, 4—6 (англ.)

Доменная структура в сегнетоэластич. фазе $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$
(I) исследована методом электронной микроскопии с

Tcz

разрешением в 10 А. Переход I в сегнетоэластич. состояние происходит при 180° и сопровождается изменением симметрии от $R\bar{3}m$ (ромбоэдрич.) к $C2/c$ (монокл.). В моноклинной фазе кристалл содержит три типа доменов с различной пространственной ориентацией. Домены смещены вокруг оси, перпендикулярной плоскости (100) монокл. ячейки. Толщина стенок доменов менее 50 А, что значительно ниже сообщаемой ранее по лит. данным (1 μm).

Л. А. Резницкий

2.1979, N18

1979

фазовый
переход

12 E594. Сегнетоэластический фазовый переход в $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, вызванный давлением: изучение с помощью дифракции нейтронов. Pressure-induced ferroelastic phase transition in $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. A neutron-diffraction study. Decker D. L., Petersen S., Debray D., Lam.

bert M. «Phys. Rev.», 1979, B19, № 7, 3552—3555 (англ.)

Нейтроннографически исследована зависимость параметров решетки моноклинной α -фазы $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ от давления. Установлено, что при $P=20$ кбар происходит превращение α -фазы в β -фазу с ромбоэдрич. решеткой. Дифракционные линии β -фазы уширены, что связывается с образованием доменной структуры. И. М. Р.



P. 1979, N 12



И. К. спектр
(Tz)

24980. N5

1979

5 Б547. ИК-спектры отражения $\text{Pb}(\text{PO}_4)_2$ в α - и β -модификациях. Князев А. С., Поплавко Ю. М., Дудник Е. Ф. «9-е Всес. совещ. по сегнетоэлектричеству, Ростов-на-Дону, 1979. Тез. докл. Ч. 1». Ростов-на-Дону, 1979, 163

В области $4000-30 \text{ см}^{-1}$ исследованы ИК-спектры отражения монокристаллов $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ при $E \parallel c$ и $E \perp c$ и при T -рах 120, 300 и 455 К ($T_c = 453 \text{ К}$). В спектре низкот-рой α -фазы из 9 активных в ИК-спектре мод ($6A_{2u} + 3B_u$) обнаружено 8 при 1060, 1000, 955, 581, 562, 550 и 537 см^{-1} . В спектре внешних мод. α -фазы при $E \perp c$ ($T = 120 \text{ К}$) наблюдаются максимумы отражения 250, 225, 196, 154, 135, 125, 85 см^{-1} и при $E \parallel c$

(300 K) 245, 210, 170, 130, 83 см^{-1} . В ИК-спектре β -фазы активны моды $E_u(L)$ и $2A_{2u}(T) + E_u(T)$. При 45 K мода A_{2u} появляется из двух низкот-рных мод A_u : 220 и $185 \rightarrow 170 \text{ см}^{-1}$. Вторая мода A_{2u} возникает выше T_c как 130 и $85 \rightarrow 75 \text{ см}^{-1}$. Три моды E_u получают, по схеме, $245 \rightarrow 255$, 210 и $180 \rightarrow 168 \text{ см}^{-1}$, 130 и $83 \rightarrow 80 \text{ см}^{-1}$. Хотя частоты длинно-волновых ИК-мод уменьшаются при приближении к фазовому переходу, однако это уменьшение не столь существенно, чтобы их считать ответственными за фазовый переход.

Б. В. Рассадин

$Pb_3(PO_4)_2$

(Ттч)

№ - 9774 1979
3 Б950. Критическое поведение полярных мод в фосфате свинца вблизи сегнетоэластического фазового перехода. Luspín Y., Servoin J. L., Gervais F. Critical behavior of polar modes in lead phosphate near the ferroelastic phase transition. «J. Phys. and Chem. Solid», 1979, 40, № 9, 661—668 (англ.)

В интервале т-р от комн. до 430° исследованы отражательные ИК-спектры в области частот $15-4000\text{ см}^{-1}$ для монокрист. пластинок фосфата свинца $Pb_3(PO_4)_2$ расколотых вдоль монокл. плоскости (100). Получены т-рные зависимости мод A_u и B_u в α -фазе и E_u мод в β -фазе выше т-ры сегнетоэластич. перехода при 180° . Показано, что частоты, затухание и сила осциллятора для различных мод носят крит. характер в низкот-рной фазе. Проведено отнесение частот спектра для обеих фаз. Проведено сравнение полученных результатов с данными измерения КР и бриллюэновского рассеяния. Обнаружено, что полярные моды низкот-рной монокл. фазы (C_{2h}^6) существуют выше т-ры перехода. Полный переход в высокот-рную ромбоэдрич. (D_{3d}^5) β -фазу заканчивается только выше 193° .
Г. Л. Апарников

2:1080.113

$Pb_3(PO_4)_2$

XIV-9744

1979

2 E639. Критическое поведение полярных мод в фосфате свинца вблизи сегнетоэластического фазового перехода. Critical behavior of polar modes in lead phosphate near the ferroelastic phase transition. Lupin Y., Servoin J. L., Gervais F. «J. Phys. and Chem. Solid», 1979, 40, № 9, 661—668 (англ.)

Исследована температурная зависимость ИК-спектра отражения в интервале $15-4000 \text{ см}^{-1}$ A_u и B_u мод в α -фазе и E -мод в β -фазе в $Pb_3(PO_4)_2$ ($T_c = 180^\circ \text{C}$) с помощью фурье-интерферометра. В области фазового перехода наблюдались аномалии в поведении частот, затухания и интенсивности исследованных линий. Обнаружено, что т-ра, при которой моды теряют полярный характер, на 10° выше, чем т-ра фазового перехода. Высказывается предположение, что сосуществование фаз выше T_c вызвано ангармонич. взаимодействием между модами, включая мягкую моду. Данные рентгеноструктурного анализа и спектры комб. рас. также свидетельствуют о существовании моноклинной фазы выше 180°C .

С. Д. Прохорова

T+2

97.1050.N2

$Pb_3(PO_4)_2$

Тех,
Спектр К.Р.

18 Б582. Комбинационное рассеяние света на мягком колебании в несобственном ферроэластике $Pb_3(PO_4)_2$. Смирнов П. С., Струков Б. А., Горелик В. С., Дудник Е. Ф. «Физ. тверд. тела», 1979, 21, № 4, 1245—1247.

В области от -160 до $+205^\circ$ исследована т-р-н зависимость спектров КР (Ag^+ -лазер, λ 4880 А) в области низких частот ($0-250$ см $^{-1}$) для монокристалла $Pb_3(PO_4)_2$, (I), в к-ром наблюдается сегнетоупругий фазовый переход $S^6_{2h} \rightarrow D^5_{3d}$ при повышении т-ры с $T_c = 180^\circ$. В спектрах I при т-рах, близких к т-ре жидк. азота, наблюдается ряд резких пиков, один из к-рых с $\nu = 86$ см $^{-1}$ имеет очень большую интенсивность и предположительно относится к либрац. кол. типа A_g . Низкочастотный пик 37 см $^{-1}$ (A_g) при повышении т-ры от -160° смещается в сторону низких частот, сильно уширяется и уже при $T > 160^\circ$ сливается с возбуждающей линией. Высказано предположение, что в рассматриваемом случае проявляется мягкая мода, ответственная за сегнетоупругий фазовый переход.

Б. В. Рассадин

2.10.79, 10/18

$Pb_{10}(PO_4)_6F_2$

ВЭ-ХИВ-9463

$T_{\alpha\gamma}; T_m$

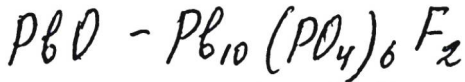
1980

18 Б904. Полиморфные переходы во фторапатите свинца. Berak Józef, Dąbrowiecka Halina. Polymorphic transitions of lead fluorapatite. «Pol. J. Chem.», 1980, 54, № 1, 137—139 (англ.)

Дилатометрическими, термич. и рентгеновскими методами анализа исследовано поведение до т. пл. фторапатита свинца $Pb_{10}(PO_4)_6F_2$ (I), полученного по схеме: $PbO + NH_4H_2PO_4 \rightarrow Pb_3(PO_4)_2$ (II), $PbCO_3 + H_2F_2 \rightarrow PbF_2$ (III), II + III $\rightarrow$ I. Заключительная р-ция проводилась при 850—900° в атмосфере Ar. Дилатометрич. и термич. методы анализа показывают наличие 4 фазовых переходов от комн. т-ры до т. пл., равной $1098 \pm 2^\circ$. Высоко-т-рные рентгеновские исследования указывают на отсутствие структурных изменений решетки. Последова-

тельность переходов выражается схемой: $1098^\circ \xrightleftharpoons{\alpha} \xrightleftharpoons{\beta} 970^\circ \xrightleftharpoons{\gamma} 750^\circ \xrightleftharpoons{\delta} 620^\circ \xrightleftharpoons{\epsilon} 450^\circ \xrightleftharpoons{\zeta} 20^\circ$. Все обнаруженные превращения обратимы и эндотермичны при охлаждении.
Г. Л. Апарников

ж 1980 № 18



1980

94: 91202x Lead(II) oxide-lead fluorapatite system. Berak, Jozef; Lis-Dabrowiecka, Halina (Inst. Technol. Przem. Chem. Spozyw., Akad. Ekon., Wroclaw, Pol.). *Pr. Nauk. Akad. Ekon. im. Oskara Langego Wroclawiu* 1980, 159, 395-6 (Pol). As a part of the investigation of the $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{PbF}_2$, the binary system $\text{PbO}-\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ was examd. in the entire region of concs. by thermal, microscopic, x-ray and dilatometric methods. A phase diagram is presented for the binary system, showing an eutectic at 780° contg. 40 wt.% Pb fluoroapatite. Z. Sterbacek

grazobas
quarz.

C. A. 1081.94 N/12



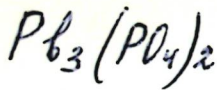
[Oimmeren 10913]

1980.

Clever H. L.; et al.

$(\Delta G_f^\circ; K_p)$

J. Phys. Chem. Ref. Data,
1980, 9(3), 751-84.



1980

3 E596. Диэлектрические и упругие свойства ортофосфата свинца. Дудник Е. Ф., Мнушкина И. Е., Непочатенко В. А., Волнянский М. Д. «Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики». Калинин, 1980, 24—32

Исследованы диэлектрические и упругие свойства монокристаллов ортофосфата свинца в широком интервале т-р. Обнаружены максимум диэлектрич. проницаемости при $T=300^\circ\text{C}$ и скачкообразное изменение упругих податливостей при ферроупругом фазовом переходе.

Автореферат

 $T \pm \tau$

ф. 1981 N 3

$Pb_9(PO_4)_6$

параметры
решетки

1980
6 Б377. Структура свинцового апатита $Pb_9(PO_4)_6$.
Hata M., Magumo F., Iwai S., Aoki H. Structure
of a lead apatite $Pb_9(PO_4)_6$. «Acta crystallogr.»,
1980, В 36, № 9, 2128—2130 (англ.)

Рентгенографически определена (методы порошка,
Вейсенберга, прецесси и дифрактометра, МНК, ани-
зотропное приближение, $R=0,043$ для 490 отражений)
структура кристаллов $Pb_9(PO_4)_6$ (I), выращенных гид-
ротермальным взаимодействием $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ и
 K_2HPO_4 при t -ре 473 К с послед. прокаливанием при
1363 К. Параметры гексагон. решетки I: a 9,826, c
7,357, $Z=1$, ф. гр. $P6_3/m$. Установлено, что структура
I полностью аналогична структуре апатита и характе-

ризуется почти правильным строением тетраэдров PO_4
($P-O$ 1,55, 1,56 Å) и 9-кратной координацией атомов
 Pb ($Pb-O$ 2,30—2,94 Å). По ИК-спектрам подтвер-
ждено отсутствие в структуре групп OH .
С. В. Соболева

2.1981. №6

1980

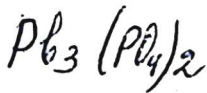
PbHPO_4

Nelmes R. F.,

Ferroelectrics, 1980, 24,
N1-4, 237-245.

фазовые
переходы.
кристал-
лограф

(См. PbH_2PO_4 ; I)



1980

З Е597. Электронно-микроскопическое исследование доменной структуры в сегнетоэластической фазе ортофосфата свинца $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Electron microscopy study of the domain structure in the ferroelastic phase of lead phosphate $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Torres J., Ayroles R., Roucau C., Takana M. «Ferroelectrics», 1980, 29, № 1—2, 65—66 (англ.)

крист.
структ.

С помощью электронномикроскопич. техники высокого разрешения установлено, что доменная стенка в ортофосфате свинца имеет малую толщину (~ 50 Å). Раньше в литературе называлась толщина $\sim 10^4$ Å. Геометрия доменной структуры (ДС) согласуется с условиями упругой совместности. Наблюдалась зигзагообразная ДС в виде цепочки доменов, пересекающей систему плоско-парал. доменов, уменьшающая упругую энергию системы.

В. Н. Федосов

Ф. 1981 №3

Pb(PO₄)₂

1980

11 Б607. Температурная зависимость спонтанного двупреломления в сегнетоэластике ортофосфате свинца. Wood I. G., Wadhawan V. K., Glazer A. M. Temperature dependence of spontaneous birefringence in ferroelastic lead orthophosphate. «J. Phys. C: Solid State Phys», 1980, 13, № 27, 5155—5164 (англ.)

Метод вращения анализатора использован для прецизионного измерения т-рной зависимости спонтанного двупреломления (Δn) в выращенных методом Чохральского монокристаллах сегнетоэластика Pb(PO₄)₂. Теоретически рассмотрена связь между двупреломлением и спонтанной деформацией. На полученной экспериментально зависимости $\Delta n(T)$ выделен участок от 160° до точки фазового перехода (177,5°), к-рый характеризует-ся хорошим согласием данных расчета с экспериментом. Ниже 160° теория дает несколько заниженные значения Δn .

И. А. Клейнман

Q.1981.N11

$Pb_3(PO_4)_2$

1981

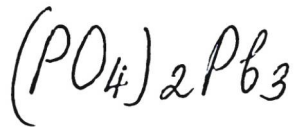
) 3 E561. Динамика сегнетоэластического фазового перехода в фосфате свинца $Pb_3(PO_4)_2$. Dynamics of the ferroelastic phase transition of lead phosphate $(PO_4)_2Pb_3$. Benoit J. P., Hennion B., Lambert M. «Phase Transit.», 1981, 2, № 2, 103—112 (англ.).

T_c .

Методом неупругого рассеяния нейтронов исследована моноклинная локальная симметрия в ромбоэдрич. параэластич. фазе кристалла $Pb_3(PO_4)_2$. Показано, что мягкая мода, являющаяся недодемпфированной при высоких т-рах, становится передемпфированной в интервале $180 \div 300^\circ C$ ($T_c = 180^\circ C$). Результаты эксперимента интерпретированы в рамках релаксационной модели. В предположении, что время жизни τ флуктуационных доменов зависит от т-ры как $\tau = \tau_0 / (T - T_0)$, найдено, что $T_0 = 175^\circ C$ и $\tau_0 = 1,5 \cdot 10^{-10}$ с. $^\circ C$. Н. Р. Иванов

ф. 1982, 18, № 3.

1981



$$T_{\text{tr}};$$

/ 95: 195425j Dynamics of the ferroelastic phase transition of lead phosphate $(\text{PO}_4)_2\text{Pb}_3$. Benoit, J. P.; Hennion, B.; Lambert, M. (Lab. Phys. Crist., Univ. Paris-Sud, Orsay, Fr.). *Phase Transitions* 1981, 2(2), 103-12 (Eng). The monoclinic local symmetry in the high-temp. rhombohedral phase of $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ was studied by inelastic neutron scattering at 180-300° ($T_c = 180^\circ$). The scattering is inelastic: it appears to be given by an "overdamped soft mode" below 300°. The frequency of this mode cannot be detd. absolutely. The exptl. results are interpreted in terms of a relaxation process; the variation with temp. of the life-time τ is well described by a $(T - T_0)^{-1}$ law which gives an extrapolated value of $\tau = 3 \times 10^{-11}$ s at T_c .

C.A. 1981, 95, N22.

1981

~~РБ~~РbHPO₄T_c

8 Э1629. Температурная зависимость параметров решетки монокристаллов PbHPO₄ и PbDPO₄. Temperature dependence of lattice parameters of PbHPO₄ and PbDPO₄ single crystals. Horváth J., Kucharczyk D. «Phys. status solidi», 1981, A63, № 2, 687—692 (англ.; рез. франц.)

Рентгенографически исследованы параметры решетки РbHPO₄ и РbDPO₄ при т-рах 273—373 К. Для параметра *b* замечен четкий минимум в точке фазового перехода в РbHPO₄ (T_c=310 К). У РbDPO₄ *b* убывает с ростом т-ры (в исследованном интервале т-р не достигается точка перехода, равная 440 К). Отмечается большое сходство в поведении постоянных решетки указанных соединений. В. Е. Зиновьев

9.1981.128

1981

PbHPO₄(K₂) T_c

94: 130598c Temperature dependence of lattice parameters of lead(II) hydrogen phosphate and lead(II) deuterium phosphate single crystals. Horvath, J.; Kucharczyk, D. (Inst. Phys., Czechoslovak Acad. Sci., Prague, Czech.). *Phys. Status Solidi A* 1981, 63(2), 687-92 (Eng). Lattice parameters of PbHPO₄ single crystals were measured in the vicinity of ferroelec. phase transition $T_c = 310$ K. Measurements of the deuterated form PbDPO₄ were performed only in the ferroelec. phase because of changes of defect structure at higher temps. This behavior of the defect structure is analogous in both the materials.

C.A. 1981, 24, N16

1981

PbHPO_4
 PbDPO_4

16 Б513. Температурная зависимость параметров решетки монокристаллов PbHPO_4 и PbDPO_4 . Horváth J., Kucharczyk D. Temperature dependence of lattice parameters of PbHPO_4 and PbDPO_4 single crystals. «Phys. status solidi», 1981, A63, № 2, 687—692 (англ.; рез. франц.)

Исследована (дифрактометр, λ_{Cu}) зависимость параметров кристаллов PbHPO_4 (I) и PbDPO_4 (II) вблизи точки фазового перехода из ферроэлектрич. (ф. гр. Rc) в параэлектрич. (ф. гр. $R2/c$) фазу. Для прецизионного

$\overline{R2c}$

X-1981.N/16

определения параметров использованы отражения 600, 080, 406 ($\text{CuK}\alpha$) и 008 ($\text{CuK}\beta$). Параметры I изменяются от a 0,468313, b 0,664426, c 0,577998 Å, β 97,1394° при t -ре 298 К до a 0,468500, b 0,664347, c 0,578404 нм, β 97,1611° при 330,7 К; причем a , c , β изменяются линейно, а b в точке перехода 309 К имеет минимум 0,664194 нм. Параметры II увеличиваются линейно в пределах от 293,5 до 364,4 К; a 0,468186—0,468593, b 0,667804—0,667567, c 0,578167—0,578960 нм, β 97,1386—97,1844°. Объем элементарной ячейки I в интервале t -р 298—308 К остается постоянным, при повышении t -ры монотонно увеличивается до t -ры перехода. Объем ячейки II постоянно увеличивается при нагревании от 293 до 374 К. Проведен анализ тензора термич. расширения.

И. С. Наумова

1981

$Pb(H_2PO_4)_2$

и др. пирофосфатные соединения

(Кс)

10 В52. Исследование устойчивости простых и протонированных пирофосфатных комплексов свинца (II). Кондратьев В. В., Кравцов В. И., Винокуров И. А. «Электрохимия», 1981, 17, № 2, 248—252

Потенциометрическим и спектрофотометрич. методами изучено комплексообразование $Pb(2+)$ с пирофосфат-ионами в 1 М $NaNO_3$ и $NaClO_4$ при рН 5,5—9,5. Показано, что при постоянных значениях рН (6,0—9,5) и конц-ии пирофосфата натрия ($5 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ М) потенциал электрода из насыщ. амальгамы свинца линейно зависит от $lg c_{Pb(2+)}$ с угловым коэф. около 30 мВ. В р-рах с рН 6—8 установлено образование протонированных пирофосфатных комплексов $Pb(H_2PO_4)_2^{4-}$, $(P_2O_7)^{5-}$ и $Pb(H_2PO_4)_2^{4-}$, а в р-рах с рН 8—9 — одноядерных $PbP_2O_7^{2-}$ и $Pb(P_2O_7)_2^{6-}$. Наблюдавшееся при рН < 6 изменение во времени потенциала амальгамы свинца и оптич. плотности р-ра объяснено протеканием в р-ре процесса полимеризации комплексов $Pb(2+)$.

Резюме

ж 1981 N 10

$P_6 HPO_4$

1981

Lefanckaux F., et al.

синтез
кристаллов

J. Cryst. Growth,
1981, 51, N3, 551-556.

● (св. $Ca HPO_4 \cdot 2 H_2 O$; 7)

PbHPO_4

Commuc 11522

1981

López-Echarri A.,
et al.

(Ter)

(Cp)

Solid State Commun,
1981, 38, 383-87.

PbHPO₄

1981

21 Б808. Поведение теплоемкости ферроэлектрика PbHPO₄. López-Echarri A., Tello M. J., Jubindo M. A. P. Specific heat behaviour of the ferroelectric PbHPO₄. «Solid State Commun.», 1981, 38, № 5, 888—895 (англ.)

В адиабатич. калориметре измерена теплоемкость C_p PbHPO₄ в интервале 50—330 К. Максим. значение C_p при фазовом переходе соответствует $T_c = 307,75 \pm 0,09$ К. В области 220—330 К решеточная часть C_p описана функцией Дебая с $Q_D = 700$ К. Для фазового перехода вычислены $\Delta H = 63,2 \pm 3$ кал/моль и $\Delta S = 0,221 \pm 0,007$ э. е. Последовательные измерения C_p вблизи фазового перехода выявили его т-рный гистерезис. Поведение C_p при фазовом превращении описано в рамках феноменологич. и статистич. теорий. Отмечено, что переход является фазовым превращением 2-го рода типа ферро-параэлектрик. Значения крит. постоянных теплоемкости α_+ и α_- соответствуют классич. в области $|(T - T_c)| < 0,1$ К. Г. К. Деменский

(C_p)

$\Delta H \pm \gamma$; $T \pm \epsilon$

Х.21.1981

PbHPO₄

1981

T_c, C_p^0

95: 13800x Specific heat behavior of the ferroelectric lead hydrogenphosphate. Lopez-Echarri, A.; Tello, M. J.; Jubindo, M. A. P. (Fac. Cienc., Univ. Pais Vasco, Bilbao, Spain). *Solid State Commun.* 1981, 38(5), 383-7 (Eng). Sp. heat measurements of PbHPO₄ confirm the 2nd order character for the Ferro-paralec. phase transition at $T_c = 307.75 \pm 0.09$ K. A comparison between the exptl. results and phenomenol. and statistical theories is carried out. The classical crit. behavior for both α^+ and α^- are shown to be valid up to $|T - T_c| < 0.1$ K.

C.A. 1981, 95, N^o 2.

$Pb_3(PO_4)_2$

1981

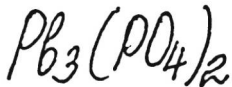
10 Б948. Модель Поттса и фазовый переход в фосфате свинца $Pb_3(PO_4)_2$. Salje E., Devarajan V. Potts model and phase transition in lead phosphate $Pb_3(PO_4)_2$. «J. Phys. C: Solid State Phys.», 1981, 14, № 33, L1029—L1035 (англ.)

T_{tr} ;

Сделана попытка объяснения сегнетоупругого фазового перехода 1-го рода при $T=180,4^\circ\text{C}$ и присутствии промежут. фазы ($180,4—300^\circ\text{C}$) в $Pb_3(PO_4)_2$ на основе трехмерной ренормированной модели Поттса. Введено три параметра порядка с двумя различными т. крит. Объяснено anomальное поведение спонтанной деформации между 160°C и 180°C , поведение упругих коэф. жесткости C_{11} и C_{22} и крит. поведение мягкой моды.

С. К. Карепанов

Х. 1982, 19, N 10.

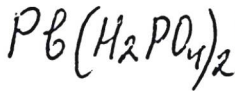

$$T_{\pm 2};$$

ф. 1982, 18, № 6.

1981

6 E537. Модель Поттса и фазовый переход в фосфате свинца $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Potts model phase transition in lead phosphate $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Salje E., Devagajan V. «J. Phys. C: Solid State Phys.», 1981, 14, № 33, L1029—L1035 (англ.)

В $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ (I) наблюдается фазовый переход первого рода при $t_{\text{ре}} 180,4^\circ \text{C}$. При t -рах от $180,4^\circ \text{C}$ до 300°C существует промежуточная (между ферро- и парафазой) фаза. Показано, что наличие промеж. фазы следует непосредственно из рассмотрения трехмерной перенормированной модели Поттса при введении трех вторичных параметров порядка, преобразующихся неэквив. образом. Скачкообразный характер структурного превращения в I обусловлен двумя процессами: а) при $\sim 290^\circ \text{C}$ начинают конденсироваться три моды на поверхности зоны Бриллюэна, вызывая статич. смещения ионов Pb вдоль трех симметрично-эквив. направлений, (б) при $187,4^\circ \text{C}$ два из трех параметров порядка становятся критическими, приводя к понижению симметрии от тригональной до моноклиной. Приведено объяснение аномального поведения спонтанной деформации и компонент упругой жесткости вблизи перехода. Библ. 31.
И. О. Майер



1981

21 Б468. Структура бис-(дигидрофосфата) свинца. Vasić P., Prelesnik B., Herak R., Curić M. Structure of lead bis(dihydrogenphosphate). «Acta crystallogr.», 1981, В37, № 3, 660—662 (англ.)

Растворением $\text{Pb}(\text{HPO}_4)$ в конц. H_3PO_4 при 453 К с последующим медленным охлаждением получены кристаллы $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (I). Проведено рентгеноструктурное исследование (дифрактометр, λ Мо, анизотропное приближение, 1730 отражений, $R=0,099$) кристаллов I. Параметры трикл. решетки I: a 9,029, b 5,863, c 7,815 Å, α 96,92, β 119,56, γ 104,92°, ρ (выч.) 4,03, $Z=2$, ф. гр. $P\bar{1}$ (тест на ацентричность не проводился по причине гигроскопичности кристаллов). Структуру I формируют H_2PO_4 -тетраэдры и несимм. семирешетчатые PbO_7 , к-рые, объединяясь по ребрам, образуют бесконечные цепочки. Основные межатомные расстояния в I: $\text{P}-\text{O}$ 1,507—1,597, $\text{Pb}-\text{O}$, 2,444—2,880, $\text{Pb}-\text{Pb}$ 3,917 Å, углы OPO 102,3—117,2°. Расстояния $\text{O}\dots\text{O}$ между соседними фосфатными группами (2,46—2,74 Å) четко указывают на положения H-атомов и систему H-связей. Соединение PO_4 -групп симметричными H-связями позволяет предположить существование у I сегнетоэлектрич. св-в. Проведено сравнение I со структурами кислых фосфатов Ca, Ba, Cs, Tl. В. Б. Калинин

кристал.
структура

X-21. 1981

Pb₈P₂O₁₃

1982

99: 201215s Octalcad phosphate-lead fluoroapatite system. Berak, Jozef; Lis-Dabrowiecka, Halina (Inst. Technol. Przem. Chem. Srozyw., Akad. Ekon., Wroclaw, Pol.). *Pr. Nauk. Akad. Ekon. in. Oskara Langego Wroclawiu* 1982, 200, 209-10 (Pol). The binary system $\text{Pb}_8\text{P}_2\text{O}_{13}$ - $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ was studied by thermal, microscopic, x-ray, and dilatometric methods and its phase diagram was constructed. The components form an eutectic contg. 10 wt.% fluorapatite at 810°. Polymorphic transitions of Pb fluorapatite at 970, 800, 620, and 460° were confirmed. Three new polymorphic transitions of the phosphate were obsd. at 700, 580, and 420°.

Tr;

⊗ (H)

C.A. 1983, 99, N 24

$Pb_8P_2O_{13}$

$Pb_{10}(PO_4)_6F_2$

1982

№ 10 Б943. Система фосфат октавинца—свинцовый фторапатит. Układ fosforan ośmiołowiawy-fluoroapatyt ołowiawy. Berak Józef, Lis-Dąbrowiecka Halina. «Pr. nauk. AE Wrocławiu», 1982, № 200, 209—213 (пол.; рез. англ.)

С помощью термич. анализа, микроскопии, рентгеновского анализа и дилатометрии изучена бинарная система $Pb_8P_2O_{13}$ (I) — $Pb_{10}(PO_4)_6F_2$ (II). Представлена фазовая диаграмма системы, в которой образуется эвтектика при 10% II с т. пл. 810 °С. Подтверждены полиморфные превращения II при 970, 800, 620 и 460 °С. Установлено наличие трех новых полиморфных превращений I при 700, 580 и 420 °С. — Резюме

T_{tr} ;

ж. 1983, 19, N 10



Om. 18644

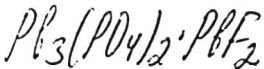
1982

Berak J., Dabrowiec-
ka H.,

полиморфн.
переходы

Pol. J. Chem., 1982,
56, N 7-9, 1165-1168.

1982



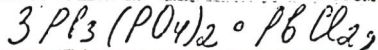
2 13 Б3084. Фазовые равновесия в тройной системе $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ — PbF_2 — PbCl_2 . Phase equilibria in the ternary system $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ — PbF_2 — PbCl_2 . Berak Józef. Dąbrowska Halina. «Pol. J. Chem.», 1982, 56, № 10—12, 1223—1235 (англ.; рез. пол.)

С помощью ДТА, ТГА, хим., микроскопич., рентгенографич. и дилатометрич. методов изучены фазовые соотношения в системе $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2(\text{I})$ — $\text{PbF}_2(\text{II})$ — $\text{PbCl}_2(\text{III})$. Образцы приготовлены нагреванием соотв. смесей I—III в вакуумированных ампулах или в среде аргона. Представлены фазовые диаграммы систем I—II, I—III и II—III, а также тройной системы I—II—III. В системе I—II подтверждено образование фторапатита свинца, 3I·II, к-рый плавится конгруэнтно при $1098 \pm 2^\circ \text{C}$. Установлено также образование эвтектик при 0,61% II с т. пл. 1000°C и 77,65% II с т. пл. 700°C . Полиморф. превращения 3I·II соответствуют $970, 800, 620$ и 450°C , II— $720, 560, 460$ и 340°C , I— $171, 540, 680$ и 850°C . В системе I—III

$$T_m, T_{\pm 1}$$

⊗ (+2)

x. 1984, 19; N 13



подтверждено образование хлорапатита свинца 3I·III
 к-рый плавится конгруэнтно при $1156 \pm 2^\circ \text{C}$, а также
 двух эвтектик при 0,69 и 86,69% III с т. пл. 996 и
 485°C соотв. Подтверждены лит. данные о наличии
 полиморфных превращений 3I·III при 990, 810, 650 и
 490°C , а также III при 420°C . В системе II—III
 образуются соединения I·II и 4II·III с т. пл. 600 и
 570°C соотв. Подтверждено наличие эвтектик при
 8,92 и 76,63% II с т. пл. 450 и 550°C соотв. Обнару-
 жены полиморф. превращения I·II при 480°C ,
 4II·III — при 440°C . В системе I—II—III не обна-
 ружено новых хим. соединений. Большую часть диа-
 граммы занимает поле кристаллизации 3I·III и его
 тв. р-ров с 3I·II.

Л. Г. Титов

$\text{UPbF}_2 \cdot \text{PbCl}_2$

ЛЬЦН
 ЛОВ

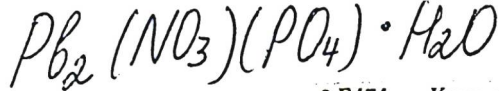


1982

100: 145780x Phase equilibria in the ternary system lead(II) phosphate-lead(II) fluoride-lead(II) chloride. Berak, Jozef; Dabrowiecka, Halina (Sch. Econ., Fac. Eng. Econ., 53345 Wroclaw, Pol.). *Pol. J. Chem.* 1982, 56(10-12), 1223-35 (Eng). The $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ - PbF_2 - PbCl_2 system was studied by thermal, microscopic, x-ray and dilatometric analyses and the corresponding phase diagram given. No new compds. are formed. New polymorphic transitions are given for $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$, and $\text{Pb}_5\text{Cl}_2\text{F}_8$.

Tr;

C.A. 1984, 100, N18



1982

6 Б474. Кристаллическая структура $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Kristallstruktur von $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Deppe B., Naschwitz W. «Z. Kristallogr.», 1982, 159, № 1—4, 31—32 (нем.)

Кристал.
структура

Рентгенографически определена (МНК, анизотропное приближение, R 2,0% для 2041 отражения) структура кристаллов $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I), полученных в качестве побочного продукта при синтезе PbHPO_4 . Параметры монокл. решетки: a 9,543, b 7,297, c 10,539, β 106,28°, Z 2, ф. гр. $P2_1/c$. Изолированные тетраэдры PO_4 и группировки NO_3 располагаются слоями, параллельными плоскости ab , при этом плоскости треугольников NO_3 ориентированы примерно перпендикулярно плоскости ab . Атомы Pb , соединяющие слои, находятся в 8-кратной координации ($\text{Pb}-\text{O}$ 2,39—3,14 Å).

С. В. Соболева

X. 1983, 19, N 6

$P_8 P_2 O_{13}$.

1982

Кюссе Т. А., Дуг-
рейгензор. Мик Е. Ф. и др.

и оптич.
исследования.

Кристаллогра-
фия, 1982, 24
№ 6, ● 1189-1190.
(см. $P_8 V_2 O_{13}$; I)

Pb₃(PO₄)₂

1982

9 E561. Исследование взаимодействия между сегнетоэластическими доменными границами и структурными переходами в фосфате свинца с помощью электронной микроскопии. I. Экспериментальные результаты. Investigation of the interactions between ferroelastic domain walls and of the structural transition in lead phosphate observed by electron microscopy. I. Experimental Results. Torrès J., Roucau C., Ayroles R. «Phys. status solidi», 1982, A70, № 2, 659—669 (англ.; рез. фр.)

T_{tr};

Методом ПЭМ исследована доменная структура фосфата свинца в температурной области 20—340°С. Вблизи пересечения границ сегнетоэластич. доменов обнаружено существование внутренних напряжений. Наблюдались пересечения трех доменных границ. Обнаружено существование двух типов игольчатых доменов и предложен механизм образования таких доменов. Исследовано влияние т-ры на доменную структуру и установлено, что выше т-ры перехода $T_c = 180^\circ\text{C}$ существует новая сегнетоэластич. фаза. Библ. 24. В. И. Петров

ф. 1982, 18, №9.

$Pb_3(PO_4)_3F$

1982

2 Б470. Кристаллическая структура синтетического фтор-пироморфита $Pb_3[PO_4]_3F$. Белоконова Е. Л., Тронева Е. А., Демьянец Л. Н., Дудеров В. Г., Белов Н. В. «Кристаллография», 1982, 27, № 4, 793—794

Кристал-
структура

Выполнено рентгеноструктурное исследование $Pb_{5-}(PO_4)_3F$ (λ Mo, 500 отражений, анизотропный МНК до R 0,049). Кристаллы гексагон., a 9,760, c 7,300 Å, ф. гр. $P6_3/m$. Координация атомов Pb сходна с координацией двухвалентных катионов в других апатитах: $Pb_{(2)}$ координирован по тригон. призме (Pb—O 2,475 и 2,756 Å); находящиеся над центрами боковых граней 3 атома O делают призму девятивершинником (Pb—O 2,926 Å). В двух тройках $Pb_{(1)}$ -восьмивершинников, развернутых вокруг оси 6_3 , расстояния Pb—O 2,567—2,840 Å, Pb—2F 2,961 Å. Три пары атомов P в структуре связаны 3 осями 2_1 в изолированных тетраэдрах (P—O 1,533—1,589 Å). Отмечены большие тепловые колебания атома F в структуре, особенно вдоль каналов (оси c).

И. Л. Ф.

X. 1983, 19, № 2

PbPO₃F(K)

[UM. 17454]

1983

Kp, A+H;

Bottomley G.A.,
Farrow J.B., et. al.,
Aust. J. Chem., 1983,
36, 649-64.

PbHPO₄

1983

/ 12 Б2053. Определение параметров решетки монокристаллов PbHPO₄ методом отношений. Lattice-parameter measurements of PbHPO₄ single crystals by the ratio method. Horváth J. «J. Appl. Crystallogr.», 1983, 16, № 6, 623—628 (англ.) Место хранения ГПНТБ СССР

Изучена температурная зависимость параметров решетки PbHPO₄ в интервале температур 158—421° К. Ниже ферроэлектрич. перехода (T 310 K) *b* нелинейно растет с уменьшением температуры, *a* и *c* линейно уменьшаются. Параметры решетки определены рентгенографически (Л. Су, цилиндрич. камера d 114 мм) методом отношений. Проведено сравнение метода отношений и метода Бонда определения параметров решетки. Первый метод более удобен для поликрист. материалов, 2-й позволяет получать более точные результаты. Э. П. Терентьев

$T_{\pm}$;

Х. 1984, 19, № 12

$Pb_3(PO_4)_2$

1983

12 Б1000. Электронномикроскопическое исследование структуры внутренних областей ферроупругой фазы фосфата свинца. Etude par microscopie électronique de la structure des parois de domaines dans la phase ferroélastique du phosphate de plomb. Roucau C., Ayroles R., Torres J. «J. phys. France», 1983, 44, № 2, 141—145 (фр.; рес. англ.)

$T_{1/2}$

Исследована с помощью просвечивающего электронного микроскопа структура ферроупругой фазы $Pb_3(PO_4)_2$. Подтверждено, что при ферроупругом превращении, происходящем при T -ре 180° , имеют место структурные изменения, заключающиеся в снижении крист. симметрии и переходе от пространственной группы $R-3m$ к $C2/c$. Определена локальная структура фаз. Оценена толщина стенок доменов, составившая $< 50 \text{ \AA}$, и показано, что упругие напряжения возникают, в основном, в соединениях стенок, что сопровождается значит. деформациями. Полученные результаты объяснены с позиций теории дислокаций.

Л. 1983, 19, № 12

А. Е. Вольпян

$Pb_3(PO_4)_2$

1983

5 E591. Измерения теплоемкости и критические показатели при сегнетоэластических фазовых переходах в $Pb_3(PO_4)_2$ и $Pb_3(P_{1-x}As_xO_4)_2$. Specific-heat measurements and critical exponents of the ferroelastic phase transition in $Pb_3(PO_4)_2$ and $Pb_3(P_{1-x}As_xO_4)_2$. Salje E., Wruck B. «Phys. Rev. B: Condens. Matter», 1983, 28, № 11, 6510—6518. (англ.)

Сегнетоэластические фазовые переходы в $Pb_3(PO_4)_2$ и $Pb_3(P_{1-x}As_xO_4)_2$ сопровождаются аномальной теплоемкости, которая характеризуется наличием большого избыточного вклада выше т-ры перехода T_c и критич. кроссовером в области выше и ниже T_c . Критич. показатели теплоемкости, составляющие $\alpha' = 0,363, 0,360$, и $0,361$ для $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_3(P_{0,97}As_{0,03}O_4)_2$ и $Pb_3(P_{0,2}As_{0,8}O_4)_2$ соответственно согласуются с теоретически предсказанными в модели Поттса при $q=3$ и $d=2$. Поведение теплоемкости выше T_c с учетом результатов экспериментов по рассеянию нейтронов и комб. рас. све-

Gr;

(11)



фр. 1984, 18, N5

$Pb_3(P_{1-x}As_xO_4)_2$

та указывает на существенную роль динамич. флуктуаций. в $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ и наличие статической промеж. фазы в смешанных кристаллах. В $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ наблюдается прямая пропорциональность энтропии ΔS и спонтанного двупреломления $\Delta n_{\text{вс}}$ вплоть до 415 К. Нелинейность этой зависимости, проявляющаяся в окрестности фазового перехода (453,6 К), интерпретируется в рамках теории, использующей многокомпонентный параметр порядка. Библ. 31. А. Отко

$Pb_3(PO_4)_2$

1983

9 БЗ011. Измерения теплоемкости и критических экспонент в области сегнетоэлектрических фазовых переходов в $Pb_3(PO_4)_2$ и $Pb_3(P_{1-x}As_xO_4)_2$. Specific-heat measurements and critical exponents of the ferroelastic phase transition in $Pb_3(PO_4)_2$ and $Pb_3(P_{1-x}As_xO_4)_2$. Salje E., Wruck B. «Phys. Rev. B: Condens. Matter», 1983, 28, № 11, 6510—6518 (англ.)

Теплоемкость C_p сегнетоэлектриков $Pb_3(PO_4)_2$ (I), $Pb_3(P_{0.97}As_{0.03}O_4)_2$ (II) и $Pb_3(P_{0.2}As_{0.8}O_4)_2$ (III) измерена в интервале 350—650 К в калориметре DSC-2C. Измерения проводились при скорости нагревания 10 К/мин, отклонения от сглаженных значений $< 0,2\%$. В области т-р Кюри T_c , равных в К $453,6 \pm 0,1$ для I, $442,3 \pm 0,1$ для II и $424,5 \pm 0,1$ для III, обнаружены λ -аномалии C_p , указывающие на фазовый переход 2-го рода. Регулярная составляющая C_p аппроксимировалась уравнениями типа $C_p = a + bT^{-1}$, a и b вычислялись из опытных данных при $T > T_c$. Энтропия превращения

$C_p, T_c, \Delta H_{tr}$

(1) X

X. 1984, 19, № 9

вычислялась по уравнению $\Delta S = \Delta H/T_c + \int_{T_c}^{T_c} \rho C_p/T dT$, где ΔH — скрытая теплота перехода, составляющая наибольшую часть общей энтальпии превращения. Значения ΔH (кал/г), a (кал/моль·К), b (кал/моль) составляют для I 0,26; 84,92 и —8687; для II 0,24; 84,47 и —8586; для III 0,03; 88,25 и —9055. C_p в области T_c описывается экспоненциальной зависимостью с показателями экспонент 0,363 (I), 0,360 (II) и 0,36 (III), что согласуется с теорет. анализом Поттса.

Л. А. Резницкий

$Pb_3(PO_4)_2$

1983

100: 26653y Specific-heat measurements and critical exponents of the ferroelastic phase transition in lead(II) phosphate and lead(II) phosphate arsenate $Pb_3(P_{1-x}As_xO_4)_2$. Salje, E.; Wruck, B. (Inst. Kristallogr. Petrogr., Univ. Hannover, D-3000 Hannover, 1 Fed. Rep. Ger.). *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 1983, 28(11), 6510-18 (Eng). The ferroelastic phase transitions in $Pb_3(PO_4)_2$ [7446-27-7] and $Pb_3(P_{1-x}As_xO_4)_2$ are accompanied by large excess sp. heats in a wide temp. range above T_c and crit. crossover above and below T_c . Crit. exponents of the sp. heat $\alpha' = 0.362(4)$, $0.360(5)$, and $0.36(1)$ for $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_3(P_{0.97}As_{0.03}O_4)_2$, and $Pb_3(P_{0.2}As_{0.8}O_4)_2$, resp., agree with theor. predictions of a $q = 3$, $d = 2$ Potts model. Along with other exptl. results of neutron and Raman scattering, the specific-heat behavior above T_c indicates dynamical fluctuations in $Pb_3(PO_4)_2$ and a static intermediate phase in the mixed crystals. A strict proportionality between the transition entropy "S" and the spontaneous birefringence Δn_{sp} was obsd. in $Pb_3(PO_4)_2$ <415 K. Nonlinear behavior was found close to the transition point (453.6 K), which is interpreted in terms of a multicomponent order-parameter theory.

C_p, T_{tr}

(H) 

c. A. 1984, 100, NY

$Pb_3(P_{1-x}As_xO_4)_2$

PbHPO₄

1983

11 Б787. Изучение методом ЯКР на ядрах ¹⁷O сегнетоэлектрического фазового перехода в PbHPO₄. ¹⁷O NQR study of the ferroelectric phase transition in PbHPO₄. Seliger J., Zagar V., Blinc R. «Phys. Lett.», 1983, A93, № 3, 149—154 (англ.)

В диапазоне т-р —110+50°С методом двойного резонанса ¹⁷O—протон определена т-рная зависимость спектров цепочек O—H...O в образцах природного PbHPO₄. При T_c=37°С наблюдается сегнетоэлектрич. фазовый переход 2-го рода. Выше T_c в спектре присутствовали только три линии с частотами 980, 1470 и 2455 кГц, что говорит об эквивалентности связей ¹⁷O—H...O и ¹⁷O...H—O и динамич. разупорядочении протона между двумя возможными положениями. Ниже T_c каждая линия расщепляется на две компоненты, что говорит о замораживании протона в одном из возможных равновесных сегнетоэлектрич. состояний. Определен параметр порядка низкот-рой фазы. В. А. Ступников

T_{tr};

X, 1983, 19, N 11

$Pb(H_2PO_4)_2$ 1983
Tjarkin N.,
Solid State Commun.,
Cp; Ttz; 1983, 45, N2, 133-135.

(Cen. $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$; I)

$Pb_2P_2Se_6$

1984

19 Б2037. Кристаллическая структура и спектры колебания $Pb_2P_2Se_6$. Kristallstruktur und Schwingungsspektren des Di-Blei-Hexaselenohypodiphosphates $Pb_2P_2Se_6$. Becker Robert, Brockner Wolfgang, Schäfer Herbert. «Z. Naturforsch.», 1984, A39, № 4, 357—361 (нем.; рез. англ.)

Осуществлен синтез (взаимодействием элементов в вакууме при t -ре $750^\circ C$), РСТА (λ Мо, анизотропный МНК, R 0,085 для 1388 отражений), спектроскопич. (спектры ИК и КР) и ДТА исследование кристаллов $Pb_2P_2Se_6$. Параметры монокл. решетки: a 9,742, b 7,662, c 6,898 Å, β 91,44°, ρ (выч.) 6,13, Z 2, ф. гр. Pn ; t -ра плавления $785^\circ C$. Для I установлена изотипность $Pb_2P_2S_6$. Структура содержит изолированные анионы $P_2Se_6^{4-}$, образованные двумя тригон. пирамидами PSe_3 ($P-Se$ 2,127—2,245 Å), соединенные контактом $P-P$ (2,228 Å). Анионы связаны между собой катионами Pb^{2+} , находящимися в неправильном 8-кратном окружении из атомов Se ($Pb-Se$ 3,032—3,380 Å). Дана подробная интерпретация спектроскопич. данных, подтвердивших найденное строение структуры I.

С. В. Соболева

Кристал. стр.,
параметры
решетки.

х. 1984, 19,
N 19



1984

T_{tr}



(T_{tr}, T_m)

102: 120801m Lead phosphate-lead fluorapatite system. Berak, Jozef; I. Is-Dabrowiecka, Halina (Inst. Technol. Przem. Chem. Spozyw., Akad. Ekon., Wroclaw, Pol.). *Pr. Nauk. Akad. Ekon. im. Oskara Langego Wroclawiu* 1984, 267, 464-5 (Pol). The phase diagram of the $\text{Pb}_4\text{P}_2\text{O}_9 - \text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ system was detd. by thermal, microscopic, x-ray, and dilatometric examn. The components formed simple eutectic mixt. at 960° contg. 5 wt.% of Pb fluorapatite. The solid-solid phase transformations and m.p. were at $460, 620, 800, 970,$ and 1098° for Pb fluorapatite and at $260, 480, 600, 760, 880,$ and 980° for $\text{Pb}_4\text{P}_2\text{O}_9$, resp. A. W. Jackowski

C.A. 1985, 102, N 14.

$Pb_3(PO_4)_2$

1984

Дудник Е. Ф., Коле-
сов И. С., и др.

T_{tr} ;

Физ. твёрд. тела (Пе-
нзенград), 1984, 26, №
1168 - 1172.

(ср. $Pb_3(VO_4)$; I)

PbHPO_4

1985

№ 3 Б2066. Рентгенографическое исследование PbHPO_4 при высоком давлении. A high-pressure X-ray diffraction study of PbHPO_4 . Katrusiak A., Nelmies R. J. «9 Eur. Crystallogr. Meet., Torino, 2—6 Sept., 1985. Abstr. Vol. 2». [Torino], 1985, 489 (англ.)

С целью выяснения связи зависимости т-ры Кюри T_c от давл. и структуры PbHPO_4 (I) проведено рентгенографич. исследование I при высоком давл. с использованием камеры с алмазными наковальнями. I испытывает фазовый переход 2 рода при T_c 310 К. Структура I выше T_c не центросимметрична, как предполагалось ранее. С. С. Мешалкин

T_c ;

Х. 1986, 19, №3

PbHPO_4

1985

3 Б3168. Динамика и статика сегнетоэлектрического фазового перехода в PbHPO_4 . Dynamics and statics of the ferroelectric phase transition in PbHPO_4 . Lockwood D. J., Ohno N., Nelmès R. J., Arend H. «J. Phys. C: Solid State Phys.», 1985, 18, № 19, L559—L565 (англ.)

Изучены КР спектры в PbHPO_4 (I) в интервале т-р 10—320 К ($T_c \approx 310$ К). Определено, что мода B_u смягчается от 77 (10 К) до 45 см^{-1} (300 К). Т-рная зависимость частоты «мягкой» моды близка к изменениям протонного упорядочения и спонтанной поляризации, но при этом частота не достигает нуля при T_c . Интенсивности активных B_u решеточных мод (229 и 513 см^{-1}) и A_u (896 см^{-1}) внутр. моды фосфатного иона умень-

T_c ;

Х. 1986, 19, N 3

шаются, но остаются заметными при $T > T_c$. Сравнение со структурными данными показывает, что интенсивности этих линий КР и частота «мягкой» моды согласуются с т-рой зависимостью перемещения тяжелых атомов. Данные подтверждают, что в I сегнетоэлектрич. и параэлектрич. фазы имеют одинаковую симметрию. Сделано заключение, что фазовый переход включает в себя только упорядочение протонов, вероятно, сопровождающееся нек-рыми аномалиями в движениях фосфатных ионов.

В. Ф. Пономарев

PbHPO₄ (K)

1985

103: 202998n Raman spectrum of ferroelectric lead hydrogen phosphate (PbHPO₄). Ohno, N.; Lockwood, D. J. (Div. Microstruct. Sci., Natl. Res. Counc. Canada, Ottawa, ON Can. K1A 0R6). *J. Chem. Phys.* 1985, 83(9), 4374-81 (Eng). The Raman spectrum of ferroelec. PbHPO₄ ($T_c \approx 310$ K) was measured at 10-320 K at 10-3200 cm⁻¹. Mode assignments were made, which are consistent with the $m(C_s)$ point-group symmetry of the ferroelec. phase. Correlation field splittings indicate that the distortion of the PO₄ tetrahedron is relatively small. The Raman study confirms the acentric structure of the paraelec. phase as proposed from neutron and x-ray diffraction data. No drastic change in the Raman spectrum occurs at T_c . A soft mode with $A'(B_u)$ -type symmetry was obsd., which softens from 77 cm⁻¹ at 10 K to 50 cm⁻¹ at 300 K. The $A''(A_u)$ -type tunneling mode was tentatively assigned to a line at 164 cm⁻¹. A low-frequency wing appears near 200 K and its intensity grows with increasing temp. reaching a max. at ~ 290 K. The presence of the wing feature indicates the phase transition is of an order-disorder type.

T_c

(4) ☒

C.A. 1985, 103, N 24

PbHPO₄ (K)

(lek chekmp)

PbHPO₄

[Om. 23895]

1985

Ohno N., Lockwood D. J.

(T₁₂, CKP)

J. Chem. Phys., 1985,
83, N9, 4374-4381.

$Pb_3P_4O_{13}$

1986

УДК 547.42.01 Б2045. Синтез и кристаллографическое исследование тетраполифосфата свинца $Pb_3P_4O_{13}$. Préparation et étude cristallographique du tétrapolyphosphate de plomb: $Pb_3P_4O_{13}$. Averbuch-Pouchot M.-T., Durif A. «C. r. Acad. sci.», 1986, sér. 2, 303, № 7, 543—545 (фр.; рез. англ.)

Осуществлен синтез (взаимодействием PbO или $PbCO_3$ и $(NH_4)_2HPO_4$ при t -рах до $530^\circ C$) и рентгенографич. исследование (методы порошка и Вейсенберга) полифосфата $Pb_3P_4O_{13}$. Параметры трикл. решетки: a 7,826, b 7,338, c 10,206 Å, α $104,36^\circ$, β $101,77^\circ$, γ $94,31^\circ$, ρ (выч.) 5,732, Z 2, ф. гр. $P1$ или $P\bar{1}$. Приведены значения I , $d(hkl)$, рентгенограммы порошка.

С. В. Соболева

Х. 1987, 19, N 1.

$PbHAsO_4$

1986

3 Б2030. Шультенит, $PbHAsO_4$ и $PbHPO_4$: синтез и кристаллические структуры, включая обсуждение симметрии. Schultenit, $PbHAsO_4$, und $PbHPO_4$: syntheses und Kristallstrukturen nebst einer diskussion zur Symmetria Effenberger H., Pertlik F. «ТМРМ Tschermarks miner. und petrogr. Mitt.», 1986, 35, № 3, 157—166 (нем.; рез. англ.)

Соединения $PbHAsO_4$ — (минерал шультенит (I) $PbHPO_4$ (II)), являющиеся при комн. т-ре сегнетоэлектриками (ф. гр. Pc), претерпевают при повышении т-ры переход в параэл. высокот-рные фазы III и IV (с ф. гр. $P2/c$) при т-рах 310 и 315 К, соотв. Осуществлен синтез I и II взаимодействием р-ров $Pb(NO_3)_2$ и $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ или $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ при pH ~ 1 и т-ре 294 К и III и IV взаимодействием р-ра $Pb(NO_3)_2$ со смесью PbO и As_2O_3 или со смесью PbO и конц. H_3PO_4 при т-ре 510 К и их рентгенографич. исследование (λMo , анизотропный МНК, R 0,030 для ~ 1000 отражений). Пара-

17
1/22;

(41) 

х. 1987, 19, N 3.

метры решеток III a 4,859, b 6,756, c 5,843 Å, β 95,40°, ρ (изм.) 6,08; IV 4,6838, b 6,6451, c 5,7817, β 97,138°; Z 2, ф. гр. $P2/c$. Структуры I, II, III и IV содержат тетраэдры XO_4 ($\text{X}=\text{As}, \text{P}$), связанные между собой Н-связями в цепи, проходящие вдоль оси c . Между цепями располагаются атомы Pb в 6-кратной координации (искаженная тригон. антипризма, Pb—O в I 2,379—2,810, в II 2,349—2,859, X—O в I 1,681, 1,701, в II 1,534, 1,555). Структуры I, II, III и IV отличаются лишь характером расположения атомов Н — соотв. разупорядоченным и упорядоченным. С. В. Соболева

Рну.
 Ат'

$Pb_2P_2O_7$

1986

19 Б2043. Структура пирофосфата свинца $Pb_2P_2O_7$ типа дихромата. Structure of dichromate-type lead pyrophosphate, $Pb_2P_2O_7$. Mullica D. F., Perkins H. O., Grossie D. A., Boatner L. A., Sales B. C. «J. Solid State Chem.», 1986, 62, № 3, 371—376 (англ.)

Проведен РСТА (λ Mo, 2637 отражений, R 0,069) $Pb_2P_2O_7$. Кристаллы трикл., a 6,914, b 6,966, c 12,751 Å, α 96,82, β 91,14, γ 89,64°, ρ (выч.) 6,384, Z 4, ф. гр. $P\bar{1}$.

структура

Элементарная ячейка содержит 2 независимые пиро-

У. 1986, 19, № 19

фосфатные группы, из к-рых сформированы слои. Расстояния $P-O$ (мост.) 1,603—1,647, $P-O$ (конц.) 1,488—1,562 А, углы $OP-O$ 103,5—113,9, $PO-P$ 130—132,1°. Атом Pb окружен 8 (по типу тригон. двухшапочной призмы) или 9 атомами О (по типу одношапочной искаженной квадратной антипризмы), расстояния $Pb-O$ 2,454—3,299, 2,432—3,345 А. Проведен расчет баланса валентных усилий (Brown I. D. и др., «Acta Crystallogr.», 1976, В32, 1957). Все атомы Pb связываются друг с другом через μ -оксомостики: 2 (из 4 независимых атомов Pb) имеют 4 соседних атома Pb, 2 другие — 5 соседних атомов Pb на расстояниях 3,96—4,53 А. Такое расположение Pb может встречаться в свинцово-фосфатных стекла. В. Б. Калинин

PbDPO₄
PbHPO₄

1986

π
1/2;

105: 32155; Raman spectrum of ferroelectric lead deuterium phosphate (PbDPO₄): comparison with lead hydrogen phosphate (PbHPO₄). Ohno, N.; Lockwood, D. J.; Kuok, M. H. (Div. Microstruct. Sci., Natl. Res. Coun., Ottawa, ON Can. K1A 0R6). *J. Chem. Phys.* 1986, 84(12), 6599-608 (Eng). The Raman spectrum of ferroelec. PbDPO₄ ($T_c \approx 450$ K) was measured at 10-484 K at 8-2000 cm⁻¹. Mode assignments were made by comparison with similar Raman measurements on PbHPO₄ ($T_c \approx 310$ K). The lattice modes and PO₄ internal modes are scarcely affected by the isotope change, although the high-frequency H modes do show the expected shift to lower frequency in the D compd. The overall similarities in the spectra of the 2 compds. both above and below T_c indicate that PbDPO₄ has an acentric crystal structure above T_c , as was recently discovered for PbHPO₄. The Raman data indicate the phase transition in PbDPO₄ and PbHPO₄ are of the order-disorder type.

C.A. 1986, 105, N4

РФРОЗ(2) Селеменов Г. А.,

1986

Исследование структуры и
энергетики молекул.

ΔfH; Менделеевский сборник максим-
ных трудов Иванова-Иванова-
Иванова-Иванова-Иванова-
Иванова, 1986,
132-140. (сеть в картотеке)

PbHPO_4

1986

5 Б3130. Исследование методом ЯМР ^{207}Pb сегнето-электрического фазового превращения в PbHPO_4 . ^{207}Pb NMR study of the ferroelectric phase transition in PbHPO_4 . Topić B., Haeblerlen U., Blinc R., Arend H. «J. Phys. C: Solid State Phys.», 1986, 19, № 20, 3925—3932 (англ.)

Методом ЯМР ^{207}Pb исследована роль тяжелых атомов в процессе сегнетоэл. фазового превращения PbHPO_4 ($T_c = 37^\circ\text{C}$). Определены тензоры хим. сдвига ядер ^{207}Pb в интервале т-р $39,3\text{—}34,6^\circ\text{C}$ при охлаждении. Т-рная зависимость тензоров ниже T_c коррелирует с протонным упорядочением, что указывает на обусловленность смещения ядер Pb именно данным процессом, и согласуется с изменением симметрии $P2/c \rightarrow Pc$ в ходе превращения. Независимость тензоров от т-ры выше T_c и тот факт, что параэл. тензор является средн. величиной двух сегнетоэл. тензоров позволяет, в пределах погрешности эксперимента, рассматривать превращение как разупорядочение, подобное описываемым теорией средн. поля.

В. Е. Смирнов

T_c

х. 1987, 19, N.5

PbHPO_4

1987

7 E696. Дилатометрическое исследование PbHPO_4 .
Dilatometric investigations on PbHPO_4 . Kahrizi Moj-
taba, Steinitz M. O. «J. Phys. C: Solid State Phys.»,
1987, 20, № 1, L1—L5 (англ.)

На монокристаллах соединения с помощью емкост-
ного дилатометра с чувствительностью $\sim 10^{-10}$ м в ин-
тервале t -р 290—320 К измерено термич. расширение
вдоль трех кристаллографич. осей. Вблизи 309 К об-
наружен эффект, обусловленный фазовым переходом
второго рода. Значения ТКЛР вдоль осей a и b из-
меняются при переходе на $7,8 \cdot 10^{-6}$ и $4,4 \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$
соответственно и практически не изменяются вдоль оси
 c . Небольшое изменение относит. удлинения вдоль оси
 c зафиксировано вблизи 303 К. Предполагается, что
этот эффект связан с упорядочением протонов, тогда
как аномалии при 309 К вызваны незначительными
смещениями тяжелых ионов. Полученные результаты
сопоставлены с данными др. исследований PbHPO_4 и
его дейтероаналога.

Б. Г. Алапин

T_{tr}

ср. 1987, 18, № 7

PbHPO_4

1987

15 БЗ132. Дилатометрические исследования PbHPO_4 . Dilatometric investigations on PbHPO_4 . Kahrizi Mojtaba, Steinitz M. O. «J. Phys. C: Solid State Phys.», 1987, 20, № 1, L1—L5 (англ.)

Представлены результаты дилатометрич. исследований монокристаллов PbHPO_4 в интервале 290—320 К. Измерения проводились вдоль кристаллографич. осей a , b и c . Определены особенности изменения коэф. термич. расширения (α) в окрестностях фазового превращения 2-го рода при 309 К. Определена величина $\Delta\alpha = \alpha^+ - \alpha^-$, α^+ и α^- -коэф. выше и ниже т-ры превращения соотв., равная $7,8 \cdot 10^{-6}$, $4,4 \cdot 10^{-5}$ и ~ 0 вдоль, соотв., осей a , b и c . В окрестностях 303 К обнаружена небольшая аномалия α , проявляющаяся вдоль всех осей, наличие к-рой объясняется разницей между т-рными зависимостями протонного упорядочения и структурными смещениями тяжелых ионов. Исходя из полученных данных, сделан вывод о том, что превращение при 309 К сопровождается небольшими, но оказывающими существенное влияние, смещениями тяжелых ионов, что согласуется с лит. данными.

В. Е. Смирнов

T_{tr}

Х. 1987, 19, N 15

$PbPSe_3$

1987

11 Б2029. Структура $PbPSe_3$. Structure of $PbPSe_3$. Yun H., Ibers J. A. «Acta crystallogr.», 1987, C43, № 10, 2002—2004 (англ.)

Выполнен РСТА (λMo , анизотропный МНК по 1301 отражениям до R 0,070) соединения $PbPSe_3$ (I). Кристаллы I монокл. a 6,897, b 7,642, c 9,696 Å, β 91,51°, ρ (выч.) 6,174, Z 4, ф. гр. $P2_1/n$. Проведенный ранее «Zeischr. Naturforsch.», 1984, A39, 357—361) РСТА I ошибочен. В I ионы Pb^{2+} находятся в искаженной тригон. призме из атомов Se, $Pb-Se$ 3,096—3,298 Å, выделен ион $P_2Se_6^{4-}$. Обсуждено преимущество предложенной модели I перед ошибочной. С. С. Мешалкин

структура

Х. 1988, 19, № 11

PbHPO_4

1988

14 БЗ136. Динамика сегнетоэлектрического фазового превращения в PbHPO_4 и PbDPO_4 . Dynamics of the ferroelectric transition in PbHPO_4 and PbDPO_4 / Ohno N., Lockwood D. J. // 1st Eur. Conf. Appl. Polar Dielec. and Int. Symp. Appl. Ferroelec., Zürich, Aug. 29 — Sept. 1, 1988: ECAPD — 1 ISAF' 88: Abstr. Booklet. — [Zürich], 1988. — С. 238. — Англ.

Рассмотрены результаты обширных исследований методом спектроскопии КР динамики сегнетоэл. превращений в PbHPO_4 (I) и PbDPO_4 (II). Получены качественно сходные в ч. решеточных колебаний и внутр. мод. PO_4 данные для обоих соединений. При температурах превращений (T_c), равных 310 К для I и 452 для II, обнаружены аномалии частот, уширений и интенсивностей различных мод. Показано, что крист. структура выше

(T_c)

X. 1989, N 14

T_c остается ацентр. В обл. низких частот динамич. характеристики I и II отличаются. Зафиксировано появление мягкой моды и напоминающей крыло аномалии т-рной зависимости спектра КР I. Последняя вероятно обусловлена некой релаксац. модой и не связана с влиянием туннелирующей моды. Сделан вывод о том, что движущей силой превращений в I и II является протонное упорядочение.

В. Е. Смирнов

$Pb_3(PO_4)_2$

1989

11 БЗ168. Влияние скорости изменения температуры на процессы перестройки доменной структуры и фазовый переход чистого сегнетоэластика ортофосфата свинца / Большакова Н. Н., Некрасова Г. М., Рудяк В. М. // Свойства сегнетоэлектриков.— Минск, 1989.— С. 28—34.— Рус.

В диапазоне t -р $20-180^\circ\text{C}$ поляризационно-оптич. методом и методом теплового эффекта Баркгаузена исследованы процессы перестройки доменной структуры чистого сегнетоэластика $Pb_3(PO_4)_2$ при нагревании в отсутствие внешних механич. напряжений. В сегнетоэластич. фазе, имеющей три типа доменов, разделенных двумя видами границ, существенных изменений в доменной структуре вплоть 170°C (нагрев со скоростью $0,1\text{ K/сек}$) не выявлено. При 177 в образце возникает фазовая граница, движущаяся по Пв образца, и при 180°C кристалл переходит в параэластич. фазу. Этой t -рной обл. соотв.-ет наиболее интенсивное следование скачков деформации. Увеличение скорости нагрева до $0,6\text{ K/сек}$ сдвигает этот переход до 173°C .

В. А. Ступников

(T_r)

X. 1989, N 11

$Pb_3(PO_4)_2$

1989

4 В3095. Обнаружение несоизмерного предмартенситного превращения в $Pb_3(PO_4)_2$. Evidence for an incommensurate premartensitic behaviour in $Pb_3(PO_4)_2$ / Kiat J. M., Calvarin G. // Phase Transit. B.— 1989.— 14, № 1—4.— С. 209—216.— Англ.

Фазовое превращение в сегнетоэлектрике $Pb_3(PO_4)_2$ (I) исследовано дифрактометрич. методом на монокристалле I. Обнаружен фазовый переход I рода при $180^\circ C$. Анализ интенсивности сверхструктурных линий указывает на образование т. наз. предмартенситной фазы подобно превращениям в нек-рых мет. сплавах. Фазовый переход в I описывается моделью Ямада, разработанной для мартенситных превращений в сплавах.

Л. А. Резницкий

$\pi/2$;

Х. 1990, №4

$Pb_3(PO_4)_2$

1989

2 E631. Доказательство несоразмерного предмар-
тенситного поведения в $Pb_3(PO_4)_2$. Evidence for an in-
commensurate premartensitic behaviour in $Pb_3(PO_4)_2$ /
Kiat J. M., Calvarin G. // Phase Transit. B.— 1989.—
14, № 1—4.— С. 209—216.— Англ. Место хранения
ГПНТБ СССР

Рентгенографически (Си-излучение) изучены струк-
турные изменения, происходящие вблизи точки фазо-
вого перехода в монокристаллах соединения $Pb_3(PO_4)_2$
при изменении т-ры. На температурной зависимости
межплоскостных расстояний для сверхструктурных от-
ражений (330), (350) и (910) обнаружены аномалии
вблизи критич. т-ры фазового перехода T_k . Выше T_k
дифракционные пики смещены из соразмерных поло-
жений, и это смещение увеличивается при повышении
т-ры. При т-ре $>240^\circ C$ интенсивность пиков становит-
ся очень низкой. В точке фазового перехода не на-

(T_k)

сф. 1990, № 2

блюдается разрыв на температурной зависимости меж-
плоскостного расстояния, хотя переход 1 рода. Сделан
вывод об образовании несоразмерной фазы выше T_h с
параметром несоразмерности по оси b^* $\delta_2 = 5 \cdot 10^{-3}$ при
 210°C и $8,5 \cdot 10^{-3}$ при 240°C . Величина δ_2 зависит от
 hkl . Обсуждены природа аномального поведения меж-
плоскостного расстояния вблизи T_h и несоразмерного
состояния в данном соединении. В. Л.



$PbHPO_4$

1989

24 Б3191. Исследование $PbHPO_4$ в системе $PbO-P_2O_5-H_2O$ при 35, 40, 45 и 50°С. Studies on $PbHPO_4$ in the system $PbO-P_2O_5-H_2O$ at 35, 40, 45 and 50°С / Mahapatra P. P., Mishra B. // 11 Int. Conf. Phosphorus Chem., Tallinn, July 3—7, 1989: Abstr. Post. Vol. 2.— Tallinn, 1989.— С. 30.— Англ.

Синтезирован $PbHPO_4$ (I) в водн. среде и охарактеризован с помощью РФА и ИК-спектроскопии. Параметры монокл. I: a 5,772; b 6,635; c 4,672; β 97,21°; ρ 5,624 г/см³. Определена изотерма р-римости I при pH 3,5—7,2 и т-рах 35—50°С. I обладает отриц. термич. коэф. р-римости. Рассчитаны термодинамич. ф-ции р-рения I и константы ассоциации. По резюме



X. 1989, N 24

$Pb_3P_2S_8$

1989

111: 13179a Phase equilibria in the lead-phosphorus-sulfur-
(selenium) systems. Prita, I. P.; Potorii, M. V.; Voroshilov, Yu. V.
(Uzhgorod. Gos. Univ., Uzhgorod, USSR). *Ukr. Khim. Zh. (Russ.
Ed.)* 1989, 55(2), 135-7 (Russ). Phase diagrams were prep'd. for the
systems Pb-P-S and Pb-P-Se at 770 K. Three quasibinary
polythermal sections, PbS-P₂S₄, PbS-P₄S₁₀ and PbSe-P₂Se₄ are
defined. In the Pb-P-S system, two compds. are formed: Pb₂P₂S₆
and Pb₃P₂S₈; only one, Pb₂P₂Se₃ occurs in the Pb-P-Se system. The
compd. Pb₃P₂S₃ is formed within the PbS-P₄S₁₀ quasibinary system.
It m. incongruently at 928 K. It crystallizes in the cubic system with
a 10.927(2) Å. The compd. Pb₂P₂S₆ occurs in the PbS-P₂S₄
quasibinary system and m. congruently at 1193 K. With PbS it
forms a eutectic which crystallizes at 1055 K. Its lattice parameters
are given. The compd. Pb₂P₂Se₃ in the PbS-P₂Se₄ system forms an
eutectic with PbS for ~26 mol.% P₂Se₄, which m. at 1030 K. The
compd. is monoclinic and its crystal lattice parameters are given.

(Pm)

C.A. 1989, III, 42

Pb₃P₂S₈

1989

14 Б3085. Фазовые равновесия в системах Pb—P—S(Se) / Приц И. П., Поторий М. В., Ворошилов Ю. В. // Укр. хим. ж.— 1989.— 55, № 2.— С. 135—137.— Рус.

Методами РФА и ДТА исследованы фазовые равновесия в системах Pb—P—S(Se), а также изучены диаграммы состояния политермич. разрезов тройных систем, в к-рых существуют тройные фазы. Установлено, что в системе Pb—P—S существуют соединения Pb₃P₂S₈ (кубич. примитивная ячейка с периодом $a=10,927(2)$ Å, образуется по перитектич. р-ции при 928 К) и PbP₂S₆ (монокл. решетка, параметры: $a=6,57(2)$, $b=7,44(1)$; $c=11,56(2)$ Å; $\beta=126,2(1)^\circ$, конгруэнтно плавится при 1193 К), а в системе Pb—P—Se — только PbP₂Se₆ (монокл. решетка, параметры: $a=6,91(1)$; $b=7,66(1)$; $c=12,10(1)$ Å; $\beta=126,24(7)^\circ$, конгруэнтно плавится при 1057 К).

Автореферат

Лм

(11) X

X. 1989, N 14

1989

PbP_2Se_6 Тривц У. Я.,
Потопиц М. В.

Тм; Укр. хіміч. не. 1989. 55,
№ 2. С. 135-137.

(св. $Pb_3P_2S_8$; I)

$PbHPO_4$

1989

17 Б2032. Критические заметки об определении кристаллической структуры фосфата свинца. Critical remarks about lead phosphate crystal structure determination / Robert M. C., Lefaucheux F. // J. Cryst. Growth. — 1989.— 94, № 3.— С. 814—815.— Англ.

Подвергнуты критике «новые кристаллографич. данные» (G. R. Pandya и др. «Cryst. Res. Technol.», 1986, 21, 30, С. С. Desai и др. «J. Cryst. Growth», 1988, 91, 126), полученные на монокристаллах $PbHPO_4$ (I), выращенных из геля при взаимодействии H_3PO_4 и $Pb(NO_3)_2$. При выращивании монокристаллов из геля не достигается гомогенизация системы и возникает возможность роста различных фаз, поэтому нет серьезных причин для пересмотра кристаллографич. данных для I, полученных ранее («J. Horváth Appl. Cryst.», 1983, 16, 623) тем более, что данные хим. анализа I не соответствуют стехиометрич. составу, а ф. гр. сегнетов. эл. фазы центросимметрична. Сделан вывод о необходимости более тщат. описания кристаллов, полученных из геля.

В. Б. Калинин

структура

х. 1989, № 17

PbDPO_4

1990

16 Б2072. Нейтронографическое исследование в условиях высокого давления фазового перехода типа KH_2PO_4 . High pressure neutron diffraction studies of KH_2PO_4 -type phase transitions: [Pap.] 15th Congr. Int. Union Crystallogr., Bordeaux, 19—28 July, 1990 / Piltz R. O., McMahon M. I., Wright N. G., Nelmes R. J. // Acta crystallogr. A.— 1990.— 46, Suppl.— C. 356.— Англ.

(T_t)

Монокристалльное нейтронографич. исследование соединений $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, CsH_2PO_4 , PbHPO_4 и их дейтерированных аналогов при давл. до 1,9 ГПа показано, что т-ра характерного для них фазового перехода типа KH_2PO_4 , связанная с порядком-беспорядком в распределении протонов и соотв-щим изменением Н-связей, существенно падает с ростом давл. У PbDPO_4 при атмосферном давл. т-ра перехода 452 К, а при давл. 1,4 ГПа она понижается до 315 К. С. В. Соболева

Х. 1991, N 16

$Pb_8P_2O_{13}$ ugp.

1990

Podsiadło Halina.

(Tm) Pr. nauk AE Wrocławiu
1990. N 531. C. 1-109.

(cur.  $Pb_5Cl_2O_4$; I)

$Pb_{10}(PO_4)_6F_2$

1990

6 БЗ167. Полиморфные превращения в бинарной системе $Pb_{10}(PO_4)_6F_2$ — $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. Polymorphic transitions in the binary system lead fluorapatite [$Pb_{10}(PO_4)_6F_2$] — calcium fluorapatite [$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$] / Podsiadlo H. // J. Therm. Anal.— 1990.— 36, № 2.— С. 569—575.— Англ.; рез. нем.

В диапазоне т-р 400—1710°С методами ДТА, оптич. микроскопии, химанализа, РФА и дилатометрии исследовано фазовое поведение бинарной системы $Pb_{10}(PO_4)_6F_2$ (I) — $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ (II). I конгруэнтно плавится при 1098, II при 1710°С. В чистом I (при комн. т-ре это гексагон. фаза с a 9,75, c 7,30А) обнаружено четыре полиморфных перехода при 970, 800, 620 и 450°С. Эти переходы наблюдались во всей композиц. обл. системы (до 20% I), что подтверждает полную смешиваемость I и II (т. е. образование непрерывного ряда тв. р-ров) и предполагает существование соотв. переходов в II (они обнаружены при 1060, 800, 620 и 520°С). Переходы, подтверждаемые и дилатометрич. исследованиями, полностью обратимы и имеют характер превращений 2-го рода, без изменения крист. структуры.

В. А. Ступников

T_m, T_{t2}

⊗(H)

X.1991, № 6

$Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$

1990

10 Б3094. Полиморфные превращения в бинарной системе хлорapatит свинца $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ — фторapatит кальция $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. Polymorphic transitions in the binary system lead chlorapatite $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ — calcium fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ / Podsiadlo H. // J. Therm. Anal.— 1990.— 36, № 3.— С. 1205—1211.— Англ.; рез. нем.

Методами ДТА, ТГА, оптич., микроскопии, РФА и дилатометрии исследовано фазовое поведение системы $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ (I) — $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ (II). Чистый I плавится конгруэнтно при 1156, а II при 1710°С, поэтому система в виде расплава исследовалась только в обл. до 30% II, а в более богатой II обл. образцы получались методами спекания в атм. Ag. Обнаружено существование непрерывного ряда тв. р-ров с пост. а изменяющейся от 9,99 до 9,39 А и с пост. с изменяющейся от 7,34 до 6,89 А. В дополнении к известным фазо-

T_{t2}

(41) X

X. 1991, N 10

вым переходам в I при 990, 810, 650 и 490° С обнаружен новый неизвестный полиморфный переход при 1080° С и новый переход в II при 1240° С. Методом дилатометрии в образце с 20 мол.% I и 80 мол.% II переходы идут при 450—520 (пик при 500), 580—650 (пик при 600), 760—820 (пик при 800), 940—1030 (пик при 980) и при 1150—1220° С (пик при 1200° С).

В. А. Ступников

$Pb(N_3)_2$

Finch A., Fardnes P.J. 1991
et al.

Proc. Int. Pyrotech. Semin.
(4th) 1991, 17th (Vol. 1), 409.

(Chem. NaN_3 ; $\bullet$ I)

$Pb_3(PO_4)_2$

1992

1 E597. Повторное исследование сегнетоупругого фазового перехода в $Pb_3(PO_4)_2$. Reinvestigation of the ferroelastic phase transition of lead phosphate $(Pb_3(PO_4)_2)$ / Kiat J. M., Yamada Y., Chevrier G., Uesu Y., Boutrouille P., Calvarin G. // J. Phys.: Condens. Matter .— 1992 .— 4, № 21 .— С. 4915—4922 .— Англ.

Методами нейтронографии и спектроскопич. анализа вторичных оптич. гармоник исследована симметрия различных фаз, реализующихся в сегнетоупругом $Pb_3(PO_4)_2$. Результаты исследования свидетельствуют о том, что при сегнетоупругом переходе происходит изменение симметрии $C2 \rightarrow R3^-m$, а не $C2/c \rightarrow R3^-m$ ($C2$ — центросимметричная фаза, $C2/c$ — моноклинная, $R3^-m$ — ромбоэдрическая). Т-ра фазового перехода $T_c = 180^\circ C$ (453K). Переход от центросимметричной фазы $C2$ к нецентросимметричной $C2/c$ является следствием увеличения сме-

(T_c)

ф. 1993, № 1

щений атомов О, главным образом, в тетраэдрах PO_4 в $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, либо в VO_4 в соединениях $\text{Pb}_3\text{P}_{2x}\text{V}_{2(1-x)}\text{O}_8$, по сравнению с их смещениями в фазах С2. Смещение основных атомов Рb при T_c происходит в направлениях, параллельных слоям атомов кислорода. Фосфаты Рb не являются чистыми сегнетоупругими соединениями, их сегнетоупругость может быть связана не просто со смещениями атомов, но и с другими физич. свойствами, в частности с электронными состояниями.

$Pb_3(PO_4)_2$

1992

20 Б3089. Повторное исследование сегнетоэластического фазового перехода фосфата свинца $Pb_3(PO_4)_2$. Rein-vestigation of the ferroelastic phase transition of lead phosphate ($Pb_3(PO_4)_2$) /Kiat J. M., Yamada Y., Chevrier G., Uesu Y., Boutrouille P., Calvarin G. //J. Phys.: Condens. Mater. —1992.—4, № 21.—С. 4915—4922.—Англ.

В диапазоне T -р 20—180° С методом нейтронографии (четырёхкруговой гониометр, трехосный спектрометр, $\lambda=0,0831$ нм) исследована природа перехода. монокристаллов $Pb(PO_4)_2$ из параэластич. высокот-рной ромбоэдрич. фазы с пр. гр. $R\bar{3}m$ в низкот-рную сегнетоэластич. монокл. нецентросимметричную фазу с пр. гр. $C2$. Такая симметрия не совпадает с ранее найденной (лит. данные) методом рентгенографии симметрии $C2/c$. Для точного установления нецентросимметричности структуры монокл. фазы использован оптич. метод генерации вторичной гармоник. Параметры монокл. $C2$ -фазы: a 1,374(5), b 5,66(1), c 9,39(3), β 102,4(3)°. Наблюдаются только небольшие искажения тетраэдров PO_4 . Нецентросимметричность монокл. фазы приводит к возможности спонтанной поляризации.

В. А. Ступников

(T_2)

X. 1992, N 20.

$Pb_{10}(PO_4)_6 F_2$ 1994

$Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ Jemal M.,
Bencherifa A.

13th IUPAC Conf. ^{et al.} Chem.

ΔH_f Thermodyn. : Jt. Meet. 25
th AFCA-T Conf., Clermont
- Ferrand, July 17-22, 1994.

Programme and Abstr. [Clermont-Ferrand], 1994. c. 27.

(cur. $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$; I)

F: $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

P: 1

1995

2Б311. Стандартные энтальпии образования и смешения гидрокси- и фторапатитов. Standard enthalpies of formation and mixing of hydroxyand fluorapatites : [Pap.] 13th Int. Conf. Chem. Thermodyn. (IUPAC), Clermont-Ferrand, 17-22 July, 1994 / Jemal M., Ben Cherifa A., Khattech I., Ntahomvukiye I. // Thermochim. acta. - 1995. - 259, N 1. - С. 13-21. - Англ.

В изопериболическом калориметре измерены энтальпии р-рения гидрокси- и фторапатитов в р-ре азотной к-ты. С использованием этих результатов и некоторых вспомогат. данных определены станд. энтальпии образования исследованных апатитов. Получены следующие значения станд. энтальпий образования (в кДж/моль) при 298,15K:

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	-13,305;	$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	-13,373;
$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	-8,648;	$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	-8,261;
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	-13,545;	$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	-13,604;
$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	-8,795;	$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	-8,529.

Приведены также параметры крист. решетки и радиусы ионов. Кратко обсуждены энтальпии смешения тв. р-ров гидроксиапатитов.. DHf.

X. 1996, N2

Pb₁₀(PO₄)₆(OH)₂

1995

123: 124364z Synthesis and determination of the standard enthalpy of formation of lead hydroxyapatite. Ntahomvukiye, I.; Khattech, I.; Jemal, M. (Dep. Chimie, Fac. Sci. Tunis, Tunis, Tunisia 1060). *Ann. Chim. (Paris)* 1995, 20(1), 1-8 (Fr). Lead hydroxyapatite [Pb₁₀(PO₄)₆(OH)₂ or PbHAp] was prep'd. by hydrolysis of lead monoacid phosphate, and by double substitution of diammonium phosphate and lead nitrate. The std. enthalpy of formation of the product was deduced from calorimetric measurements. This value is: $\Delta_f H^\circ(298K) = -8258,4 \text{ kJ/mol}$ for hydrolyzed lead apatite and $-8261,4 \text{ kJ/mol}$ for pptd. lead apatite.

($\Delta_f H^\circ_{298}$)

C.A. 1995, 123, N10

PbPO₃ Semenov Berman, Lopatin ~~Sergey~~ ¹⁹⁹⁶

Thermodyn. Properties of the
Gaseous Phosphates of Bermani-
um, Tin and Lead determined
(ΔH_f° , K_p) by the high temperature
mass spectrometry method.

14th IUPAC Conference on
Thermodyn. Abstracts,
Osaka, 1996, 583

$Pb_3(PO_4)_2$

2000

F: $Pb_3(PO_4)_2$

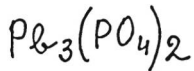
P: 1

2Б2189. Кристаллическая структура нового фосфата свинца $Pb_3[PO_4]_2$ / Гурбанова О. А., Белоконова Е. Л., Димитрова О. В. // 2-я ац. кристаллохи конф., Черногловка, 22-26 мая, 2000 : Тез. докл. - Черногловка, 2000. 74-75. - Рус.

T_{tz}

Кристаллы $Pb_3[PO_4]_2$ получены гидротермальным методом при температур 250pC и давлении 100 атм. в системе $NH_4(OH)-PbCO_3-B_2O_3-H_3PO_4$. Расшифровка структуры выполнена методом тяжелого атома без предварительно знания химической формулы. Параметры нашего соединения а 10,905, б 8,88, 8,870 А, ф. гр. B112/b. Структура $Pb_3[PO_4]_2$ представляет собой объединенные в каркас слои из $Pb(1)$ и $Pb(2)$ полиэдров.

Полиэдры $Pb(1)$, $KЧ$ может быть описан как сильно искаженный октаэдр или тригональная антипризма. Полиэдры $Pb(2)$, $KЧ=6+1$, весьма неправильны и сильно уплощены. Изолированные $[PO(4)]$ -тетраэдры закручены вокруг винтовой оси $2[1]$. а сегодняшний день известно 3 соединения, имеющих одинаковую химическую формулу с исследован нами: $Pb[3][PO(4)][2]$. Первое соединение $Pb[3][PO(4)][2]$ имеет параметры $a=13,810$, $b=5,710$, $c=9,310$ Å, 'гамма' $102,4^\circ$, ф. гр. $C12/c1$, второе является высокотемпературной модификацией первого (температура фазового перехода $180^\circ C$). Его пространственная группа $R3m(H)$, параметры $a=5,560$, $c=20,350$ Å оно является синтетическим аналогом витлокита. Третье соединение апатитоподобный синтетический $Pb[3][PO(4)][2]$, не содержащим ионов-компенсаторов в канале, его параметры $a=9,826$, $c=7,357$ Å, ф. гр. $R6[3]/m$.



2000.

Структура,
 Γ_2 F: $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$

P: 1

ЗБ257. Новая кристаллическая структура $\text{Pb}_3[\text{P}(\text{O})_4][2]$ и ее сопоставление формульными аналогами / Белоконева Е. Л., Гурбанова О. А., Димитрова О. В Ж. неорганической химии. - 2000. - 45, 9. - С. 1448-1452. - Рус.

В гидротермальных условиях синтезирована новая полиморфная модификация $\text{Pb}_3[\text{P}(\text{O})_4][2]$. Без предварительного знания химической формулы определен кристаллическая структура и проведено ее сопоставление со структурами формульных аналогов.