

ОКСОИОДИДЫ ЛАНТАНИДОВ

Н.С. Рукк[@], доцент, Р.М. Закалюкин^{*}, доцент, А.Ю. Скрыбина, аспирант

Кафедра неорганической химии им. А.Н. Реформатского

**Кафедра автоматики, электротехники и электроники им. А.В. Нетушила*

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва, 119571 Россия*

[@]Автор для переписки, e-mail: roukkn@inbox.ru

В обзоре рассмотрены и обобщены различные методы синтеза оксоиодидов РЗЭ, а также данные по их строению и термической устойчивости. Представлены имеющиеся в литературе фазовые диаграммы с участием оксоиодидов РЗЭ и иодидов щелочных металлов и серебра. Приведены и обобщены структурные данные для оксоиодидов РЗЭ, в том числе и для оксоиодидов, образованных атомами РЗЭ с различными степенями окисления (La, Sm, Eu). Рассмотрены спектры люминесценции оксоиодидов РЗЭ, допированных катионами Ce, Pr, Nd, Sm.

Ключевые слова: *редкоземельные элементы (РЗЭ), иодид, оксоиодиды, фазовые равновесия, кристаллическая структура.*

LANTHANIDE OXYIODIDES

N.S. Rukk[@], R.M. Zakalyukin, A.Yu. Skryabina

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: roukkn@inbox.ru

The present review is devoted to consideration and generalization of a number of synthetic methods for lanthanide oxoiodides preparation as well as to consideration of their structural particularities and thermal stability. Phase diagrams with the participation of REE oxoiodides, alkaline metal iodides or silver iodide are given and discussed. All the systems are characterized by the solid solution formation on the basis of the pure compounds, while the systems with the participation of alkaline metal iodides are characterized by the formation of incongruent melting compounds. Structural data concerning oxoiodides of lanthanides with different oxidation states and with the participation of some other elements (carbon, nitrogen, barium, osmium, etc) are present and overviewed. Possible areas of application (catalysis, X-ray detectors, medical diagnostics) including distinct luminescent properties of Ce-, Pr-, Nd-, Sm-doped REE oxoiodides are underlined.

Keywords: *rare earth elements (REE), iodide, oxoiodides, phase equilibria, crystal structure.*

Введение

Соединения лантанидов, прежде всего, их галогениды и оксогалогениды, в частности, иодиды, весьма перспективны для изготовления металлогалогенных ламп, более эффективных, по сравнению с лампами накаливания, и не имеющих альтернативы при мощности, превышающей 5 кВт. Металлогалогенные лампы обладают высокими значениями световой отдачи (до 100 лм/Вт) и индекса цветопередачи (~ 95), а их срок службы составляет около 20000 ч [1–3]. Ln³⁺-допированные (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) оксогалогениды редкоземельных элементов харак-

теризуются перспективными сцинтилляционными свойствами и, в отличие от соответствующих галогенидов, они менее гигроскопичны и более устойчивы [4–8]. Для практического применения кристаллов оксоиодидов лантанидов в качестве быстрых сцинтилляторов важны разрешенные 5d-4f-переходы, с которыми и связано наблюдаемое свечение [6–8]. Сцинтилляторы могут использоваться: в качестве детекторов рентгеновского излучения, для позитронно-эмиссионной томографии PET и однофотонной позитронно-эмиссионной компьютерной томографии SPECT. Сцинтилляционные кристаллы, активированные ионами РЗЭ, применяются в гамма-кар-

тажных детекторах для геологоразведки и медицины [5, 7].

Известно также [9, 10], что иодиды лантанидов, в частности, иодид самария(II), который в большинстве случаев используют в растворе тетрагидрофурана (THF) в виде $[\text{Sm}(\text{THF})_2\text{I}_2]$, являются сильными кислотами Льюиса и активными катализаторами в синтетической органической химии. Можно предположить, что и другие иод- и кислородсодержащие соединения РЗЭ смогут найти применение для получения соединений различного состава и с заданным набором свойств.

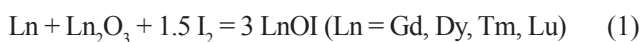
В свете вышесказанного большое значение приобретает установление оптимальных условий синтеза, структурных особенностей, фазового состава и устойчивости оксоиодидов и родственных соединений.

В литературе имеется достаточно много сведений, касающихся галогенидов лантанидов, хотя по-прежнему иодиды РЗЭ остаются наименее изученными [11–43]. Соответствующие оксогалогениды известны менее ста лет, активное изучение их началось только в 60–70-х годах прошлого столетия, причем наиболее изученными в настоящее время являются оксохлориды и оксобромиды РЗЭ.

Цель настоящего обзора – систематизация и обобщение разрозненных данных по условиям получения, строению, термической устойчивости и некоторым свойствам оксоиодидов лантанидов и других родственных соединений.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСОИОДИДОВ ЛАНТАНИДОВ СОСТАВА LnOI

I. Получение оксоиодидов лантанидов при взаимодействии металла, его оксида и кристаллического иода по суммарной реакции [14–16]:



Для снижения температуры протекания реакции и увеличения выхода продукта предварительно получают мелкодисперсные порошкообразные металлы

путем гидрирования и последующего дегидрирования слитков соответствующего лантанида. Гидрирование проводят в токе водорода в температурном интервале 600–650°C в течение 5 ч. Получившиеся хрупкие гидриды растирают в ступке и подвергают дегидрированию в вакууме при температуре 700–750°C в течение 3 ч [14–16]. Далее в атмосфере инертного газа готовят смеси стехиометрических количеств мелкодисперсного металла, иода и соответствующего оксида. Синтез проводят в предварительно вакуумированных и отпаянных кварцевых ампулах. Образование оксоиодида лантанида протекает в интервале температур 500–550°C как результат двух последовательных процессов:



Показано [14, 15], что при 155–160°C иод начинает взаимодействовать с мелкодисперсным порошком металлического лантанида, а при 180–190°C происходит бурное горение металла в иоде с образованием иодида и оксоиодида лантанида. При 250°C реакция несколько замедляется и практически прекращается уже при 300°C, но в интервале температур 350–420°C вновь происходит взаимодействие ранее получившегося иодида лантанида с его оксидом и образование конечного продукта – оксоиодида. На основании термографических исследований разработана методика синтеза оксоиодидов лантанидов, согласно которой синтез проводится в течение 3 ч при 500–550°C [14, 15].

Получение оксоиодидов РЗЭ, активированных другими лантанидами (празеодимом, неодимом, самарием и европием), проводят аналогично синтезу неактивированных образцов из предварительно полученных активированных оксидов, мелкодисперсных порошков металлов и элементарного иода [5]. Синтез проводят в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах при 500–550°C в течение 3 ч:



Все подготовительные операции выполняют в «сухом» боксе в инертной атмосфере.

Разновидностью метода является ударный синтез оксоиодидов, когда реакцию стехиометрической смеси оксида, порошкообразного металла и иода инициируют за счет двукратного подрыва [17, 18]. Состав полученных оксоиодидов LnOI ($\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Lu}$) точно соответствует стехиометрическому, однако низкий выход продукта и технологическая сложность процесса ударного синтеза препятствуют широкому распространению этого метода в лабораторной практике.

II. Взаимодействие оксидов лантанидов с иодидом аммония [17, 19–22]. Взаимодействие оксидов лантанидов с иодидом аммония начинается при 260–265°C и протекает в две стадии. На первой стадии образуется комплекс состава $\text{LnI}_3 \cdot 3\text{NH}_3$:



который далее взаимодействует с неизрасходованным оксидом Ln_2O_3 с образованием оксоиодида – это вторая стадия процесса:



Выявлены оптимальные условия синтеза LnOI (Ln = Gd): соотношение $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{NH}_4\text{I} = 1:4$, температура отжига 370°C , время выдерживания образца в печи 2 ч [22]. При меньшей температуре и большем содержании иодида аммония увеличивается время отжига. Показано [19, 22], что температура начала образования оксоиодидов лантанидов возрастает в ряду La–Gd–Ho и составляет: $300, 330$ и 345°C , соответственно, тогда как температура их разложения в том же ряду уменьшается от 440 (Ln = La) до 400 (Ln = Gd) и 390°C (Ln = Ho). Отмечено [21], что взаимодействие оксида иттрия и иодида аммония протекает бурно и в одну стадию, причем образующийся оксоиодид иттрия практически сразу же разлагается.

Описан синтез оксоиодида лантана при взаимодействии La_2O_3 и NH_4I , взятых в мольном отношении $1:2$, при нагревании [17, 19]. Оксоиодид лантана получается также при нагревании смеси La_2O_3 и LaI_3 при 750°C в течение 10 ч [23]. Реакции следует проводить в темноте, в вакуумированных кварцевых ампулах, а все манипуляции с исходными веществами и продуктами реакций – в инертной атмосфере (аргон).

III. Окисление иодидов лантанидов кислородом [17, 24].

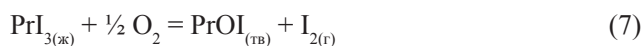
Однофазный оксоиодид празеодима получают по реакции:



Конечным продуктом является смесь состава $\text{YOI} + \text{Y}_2\text{O}_3$ [29]. Аналогично можно получить оксоиодиды самария, тулия и иттербия при нагревании кристаллогидратов их иодидов в потоке воздуха [28]. При обезвоживании гексагидрата иодида европия(III) в высоком вакууме сначала получают иодид европия(II), который выдерживают в потоке влажного воздуха при 100°C до прекращения выделения иода, а затем нагревают в вакууме, либо выдерживают при 750°C в течение 8 ч в атмосфере азота. В последнем случае получают микрокристаллы оксоиодида европия [28]. Аналогичным образом получают оксоиодид диспрозия (прокаливание иодида диспрозия в потоке воздуха с последующим выдерживанием его при 200°C в вакууме).

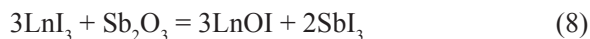
VI. Испарение водного раствора иодида лантанида

В некоторых случаях применяют водный раствор, насыщенный по отношению к иодиду аммония. Водные растворы испаряют досуха, а сухой остаток нагревают до 550°C для удаления летучих побочных продуктов. Так можно получить оксоиодиды самария, туллия и иттербия [17, 30].



Иодид празеодима расплавляют в графитовом контейнере (для предотвращения взаимодействия PrI_3 с кварцем), с последующим продуванием кислородом при его парциальном давлении около 0.133 Па [24].

IV. Взаимодействие иодидов лантанидов с оксидом сурьмы(III) [26–28]:

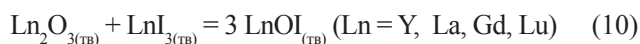


Стехиометрическую смесь безводного иодида лантанида и оксида сурьмы, приготовленную в боксе в отсутствие влаги и кислорода, помещают в кварцевый реактор, вакуумируют до остаточного давления около 1 Па и запаивают. Реактор медленно нагревают в трубчатой печи до 400°C , а затем выдерживают при этой температуре в течение нескольких часов для удаления летучего трииодида сурьмы, который конденсируется в холодной части кварцевой трубки. В ряде случаев для улучшения кристалличности образцов получившийся оксоиодид нагревают до 700°C без его дальнейшего разложения.

V. Термическое разложение кристаллогидратов иодидов лантанидов [29].

Процесс разложения можно представить в следующем виде:

VII. Твердофазный синтез путем взаимодействия оксида лантанида с его иодидом по реакции [4, 28]:



Смесь иодида и оксида соответствующего лантанида, полученную в «сухом» боксе в атмосфере аргона, нагревают в закрытой кварцевой ампуле при 1000°C в течение 10 ч. Оксоиодид эрбия получают аналогично в танталовой лодочке при 1050°C [30].

Основные способы получения оксоиодидов лантанидов представлены на рис. 1.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСОИОДИДОВ ЛАНТАНИДОВ В НИЗКИХ И/ИЛИ РАЗЛИЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Для получения указанных соединений в систему необходимо вводить восстановитель, например, металлический натрий или барий, органические соединения (например, тиокарбамид) и т.д. Реакции лучше протекают в присутствии катализатора, например, цианамида лития [31–34].

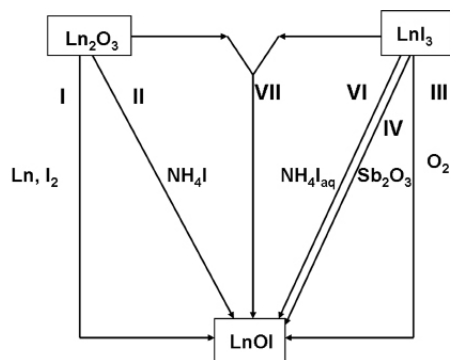


Рис. 1. Схема получения оксоиодидов лантанидов:

I – взаимодействием металла, его оксида и кристаллического иода; II – взаимодействием оксидов лантанидов с иодидом аммония; III – окислением иодидов лантанидов кислородом; IV – взаимодействием иодидов лантанидов с оксидом сурьмы(III); V – испарением водного раствора иодида лантанида, насыщенного иодидом аммония; VI – твердофазным синтезом путем взаимодействия оксида лантанида с его иодидом¹.

В работе [31] описан способ получения гексаиодида-оксида тетрасамария Sm_4OI_6 ($\text{SmO} \cdot 3\text{SmI}_2$) путем взаимодействия иодида самария(III), оксоиодида самария(III) (предварительно полученного из SmI_3 и Sm_2O_3), иодида натрия и металлического натрия, взятых в мольном отношении 3:1:1:4. Смесь заполняют танталовую трубку, которую герметизируют и помещают в кварцевую ампулу с последующим ее откачиванием и отпаиванием. Синтез проводят при 630°C в течение 96 ч, после чего смесь охлаждают до 500°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{ч}$ и далее до комнатной температуры при выключенной печи. Протекающие реакции могут быть записаны следующим образом:



В результате получают черные колончатые кристаллы Sm_4OI_6 .

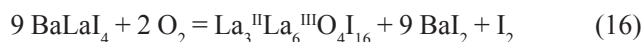
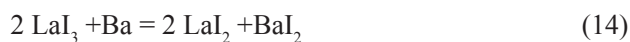
Синтез иодида-диоксида дисамария $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{I}$ ($\text{SmOI} \cdot \text{SmO}$) приведен в [33]. Предварительно взаимодействием металлического самария с иодом при медленном нагревании до 800°C в кварцевых ампулах получают иодид самария(II). Он содержит незначительные примеси кислорода, которых, как было показано, достаточно для образования иодида-диоксида дисамария. Иодид самария(II) смешивают со стехиометрическим количеством натрия (1:1) и помещают в танталовые контейнеры, герметизированные с помощью сварки в атмосфере аргона, а затем –

в кварцевые ампулы для предотвращения окисления тантала. Образец выдерживают при 650°C в течение семи суток, а затем медленно охлаждают на воздухе до комнатной температуры. Темно-красные с металлическим блеском игольчатые кристаллы $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{I}$ получают в смеси с SmI_2 , NaI и Sm .

Гексаиодид-оксид тетраевропия Eu_4OI_6 ($\text{EuO} \cdot 3\text{EuI}_2$) [32] синтезируют взаимодействием иодида европия(II) с цианамидом лития $\text{Li}_2(\text{NCN})$. Смесь стехиометрических количеств (1:1) готовят в боксе в атмосфере сухого аргона, помещают в танталовые ампулы, герметизированные в атмосфере аргона, а затем запаивают в кварцевые ампулы. Образец нагревают до 800°C в течение двух суток, а затем медленно охлаждают до комнатной температуры со скоростью $6^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Диiodид-оксид европия Eu_2OI_2 ($\text{EuOI} \cdot \text{EuO}$) [35] синтезируют из смеси (1:1) иодида европия(II) и Eu_4OI_6 , предварительно полученных из металлического европия и иода, с последующим добавлением металлического бария и иодида аммония. Все операции проводят в «сухом» боксе в атмосфере инертного газа. Смесью заполняют танталовые ампулы, которые герметизируют в инертной атмосфере с последующим откачиванием и запаиванием в кварцевые ампулы. Реакционную смесь нагревают до 780°C в течение 10 ч, а затем охлаждают до 500°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{ч}$, а далее – до комнатной температуры при выключенном нагревании. Предложен способ получения Eu_2OI_2 путем добавления к исходному, предварительно полученному из карбоната европия и иодоводородной кислоты, нонагидрату иодида европия(III) тиокарбамида (массовое соотношение иодид европия: тиокарбамид равно $(5.10 \div 5.30):1$), с дальнейшим нагреванием смеси со скоростью $8\text{--}12^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры $270\text{--}320^\circ\text{C}$ и с последующим выдерживанием в течение 1–2 ч, а затем охлаждением до комнатной температуры со скоростью $3\text{--}5^\circ\text{C}/\text{мин}$, что позволяет получать Eu_2OI_2 с высоким выходом [34].

При попытке синтеза BaLnI_4 металлотермическим восстановлением иодидов Ln(III) ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) металлическим барием за счет микропримесей кислорода (или азота) в исходных веществах выделены $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16} = \text{La}_3^{\text{III}}\text{La}_6^{\text{III}}\text{O}_4\text{I}_{16}$, $\text{Ce}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ и $\text{BaLa}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ [36, 37]:



Подобные соединения описаны в работе [37]: черные монокристаллы состава $\text{La}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ ($\text{Z} = \text{N}_{3.71}\text{O}_{0.29}$), $\text{Ce}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ ($\text{Z} = \text{N}_{3.01}\text{O}_{0.99}$) и оранжевые $\text{BaLa}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ ($\text{Z} = \text{N}_{1.07}\text{O}_{0.93}$), $\text{BaCe}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ ($\text{Z} = \text{N}_{1.96}\text{O}_{0.05}$) образуются в качестве побочных продуктов в процессе синтезе BaLnI_4 .

¹Способ V – термическое разложение кристаллогидратов иодидов лантанидов на рис. 1 не показан.

Попытка синтеза кластерных соединений лантанидов с эндоэдральными включениями переходных металлов привела к образованию соединения состава $\{(C_2)_2O_2Dy_{12}\}I_{18}$ [38]. Реакционную смесь, состоящую из DyI_3 , порошкообразных диспрозия, железа и графита, нагревают при $1000^\circ C$ в течение 8 суток в герметизированном танталовом контейнере. Близкое по составу соединение $\{(C_2)_2O_2Dy_{14}\}I_{24}$ [38] получают взаимодействием DyI_3 , порошкообразных диспрозия, оксида диспрозия(III), графита и иодида натрия, используемого в качестве флюса. Синтез проводят также при $1000^\circ C$ в течение 10 суток в герметизированном танталовом контейнере. После медленного охлаждения получается флюс с включениями, представляющими собой черные прямоугольные пластинки вышеуказанного состава. Все манипуляции с исходными веществами и продуктами проводятся в инертной атмосфере. Аналогично получают соединения состава $[M_9C_4O]I_8$ ($M = Y, Ho, Er, Lu$) [39] (исходные вещества: MI_3, M_2O_3, M, C ; температура $1050^\circ C$, танталовый контейнер). При нагревании смеси Os, Lu и LuI_3 , взятой в мольном отношении 2:4:5, в аналогичных условиях (нагревание до $1200^\circ C$ в течение 3 суток с последующим медленным охлаждением в течение 13 суток) получают гигроскопичные игольчатые кристаллы черного цвета $\{Os_5Lu_{20}\}I_{24}$ [40]. Заметим, что подобным же образом

можно получить оксоиодид лютеция $LuOI$ как побочный продукт при взаимодействии порошкообразных лютеция, рения, а также иодида лютеция LuI_3 в танталовом контейнере при $950^\circ C$.

Термическая устойчивость оксоиодидов

Оксоиодиды лантанидов состава $LnOI$ представляют собой твердые гигроскопичные, неустойчивые по отношению к свету и кислороду воздуха вещества, цвет которых близок к цвету соответствующих безводных иодидов [4, 5, 14, 17, 19]. Однако только в работе [24] отмечено, что годичная выдержка кристаллов чистого оксоиодида празеодима показала его устойчивость по отношению к влаге и воздуху. Гигроскопичность сохраняется при сплавлении с иодидами щелочных металлов, что установлено при исследовании диаграмм состояния $LnOI-MI$ ($M = Na, K, Rb, Cs$) [25] (рис. 2–4).

Термическая устойчивость оксоиодидов на воздухе уменьшается с ростом порядкового номера атома РЗЭ. Разложение оксоиодидов лантанидов протекает через промежуточные фазы [20], состав которых отвечает общей формуле $nLnOI \cdot Ln_2O_3$, и завершается образованием оксидов Ln_2O_3 . В табл. 1 приведены температуры разложения оксоиодидов лантанидов и области существования промежуточных фаз.

Таблица 1. Термическая устойчивость некоторых оксоиодидов лантанидов

LnOI	Начало разложения, $^\circ C$	Промежуточные фазы					Окончание разложения, $^\circ C$
		I $7 LnOI \cdot Ln_2O_3$	II $4 LnOI \cdot Ln_2O_3$	III $2 LnOI \cdot Ln_2O_3$	IV $LnOI \cdot Ln_2O_3$	V $LnOI \cdot 2 Ln_2O_3$	
LaOI	355 [20]	–	–	650-730 [20]	–	–	830 [20]
NdOI	340 [20]	460-515 [20]	–	630 [20]	720-805 [20]	–	875 [20]
SmOI	335 [20]	460-510 [20]	560-620 [20]	640-800 [20]	–	–	885 [20]
GdOI	315 [20]	–	–	430-560 [20]	–	–	–
	> 400 [22]	–	–	–	450-550 [22]	–	–
DyOI	280 [14]	–	–	–	–	440-610 [11]	940 [14]
HoOI	390-490 [17]	–	490-520 [17]	–	–	–	970 [17]

Как видно из данных табл. 1, термическая устойчивость оксоиодидов падает в ряду от лантана к гольмию: $LaOI$ начинает разлагаться при $355^\circ C$, тогда как $NdOI, SmOI, GdOI$ – при $340, 335$ и $315^\circ C$, соответственно [20]. В отличие от температур начала разложения, температуры окончания разложения имеют тенденцию к увеличению с ростом атомной массы лантанида, возможно, вследствие образования при разложении оксоиодидов тяжелых лантанидов довольно стабильных промежуточных фаз (табл. 1).

Известно [20], что оксоиодиды РЗЭ разлагаются при более низких температурах, чем соответствующие оксобромиды ($300-450^\circ C$) и оксохлориды ($500-$

$800^\circ C$). Термическая устойчивость изоструктурных оксогалогенидов в значительной степени уменьшается в ряду $LnOCl-LnOBr-LnOI$, что коррелирует со слоистой структурой этих соединений, поскольку межслоевое расстояние увеличивается при переходе от оксохлоридов к оксоиодидам.

Взаимодействие оксоиодидов лантанидов с иодидами щелочных металлов и серебра

С целью поиска новых соединений на основе оксоиодидов лантанидов изучены фазовые диаграммы

$\text{LnOI} - \text{MI}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) (рис. 2, 3) [17, 19]. Все рассмотренные системы относятся к эвтектическому типу и характеризуются образованием твердых растворов на основе оксоидид лантанида, и иодида щелочного металла (IV, V тип систем по Розебому). Для всех систем характерно образование инконгруэнтно плавящихся соединений состава $\text{LnOI}:\text{MI} = 1:2$. В системах $\text{LaOI}-\text{MI}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) в твердой фазе при температуре, ниже эвтектической, образуются соединения состава $\text{LnOI}:\text{MI} = 3:2$, тогда как в системах $\text{LnOI}-\text{MI}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) – инконгруэнтно

плавящиеся соединения состава $\text{LnOI}:\text{MI} = 1:1$ (рис. 3). Кристаллооптическое исследование соединений показало [17], что все вещества состава $\text{MI} \cdot \text{LnOI} = 2:1, 1:1, 2:3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Ho}$; $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) являются оптически анизотропными. Исключение составляют лишь оптически изотропные кристаллы $\text{MI} \cdot \text{GdOI}$, $\text{RbI} \cdot \text{HoOI}$, $\text{CsI} \cdot \text{HoOI}$. Кристаллы всех соединений имеют показатель преломления $n > 1.63$ [17].

В системах с участием иодида серебра (IV, V тип систем по Розебому, рис. 4 [16]) образование тройных соединений не наблюдается.

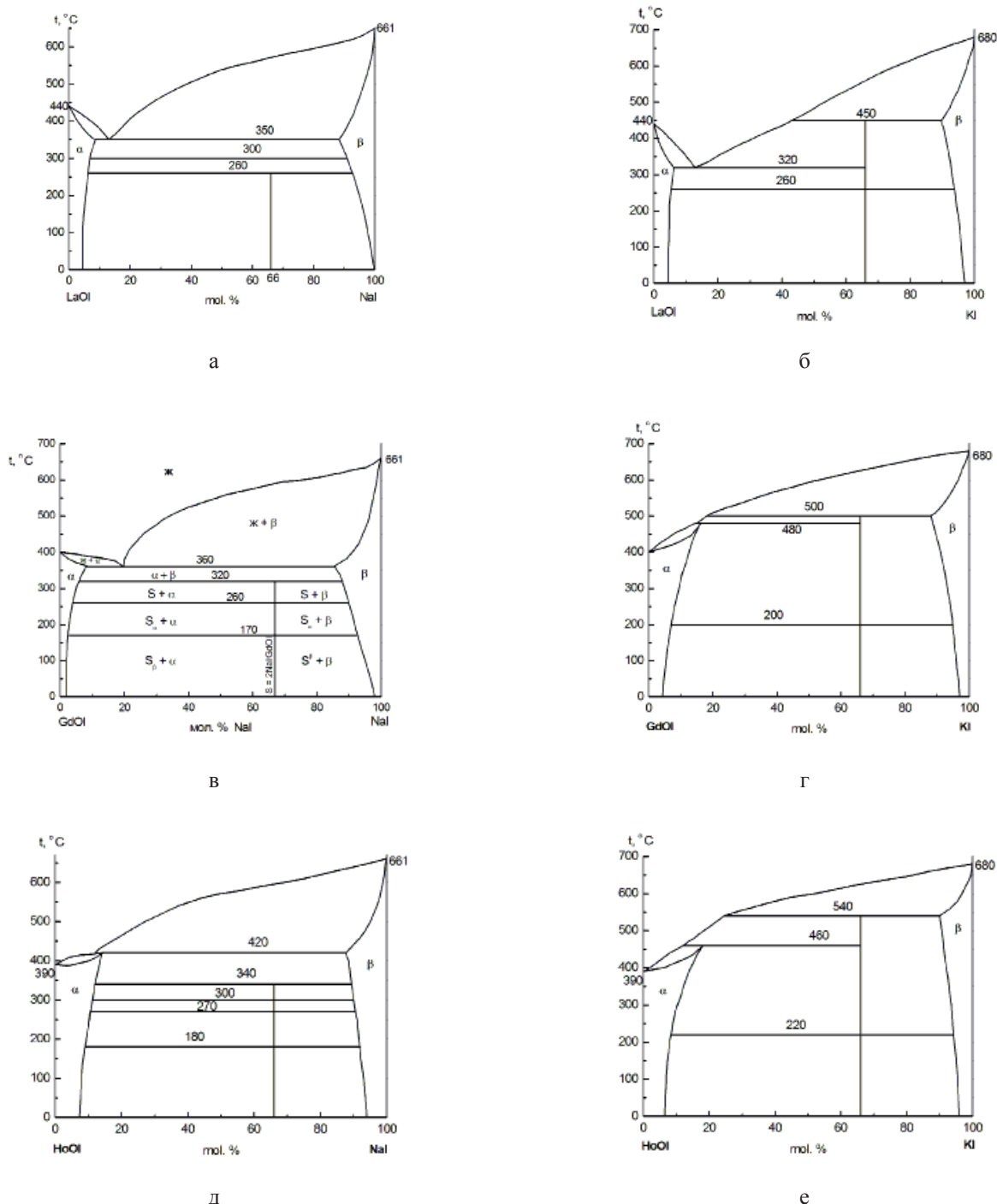


Рис. 2. Фазовые диаграммы для систем: $\text{LaOI}-\text{MI}$ (а-б), $\text{GdOI}-\text{MI}$ (в, г), $\text{HoOI}-\text{MI}$ (д, е). $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ [17, 19].

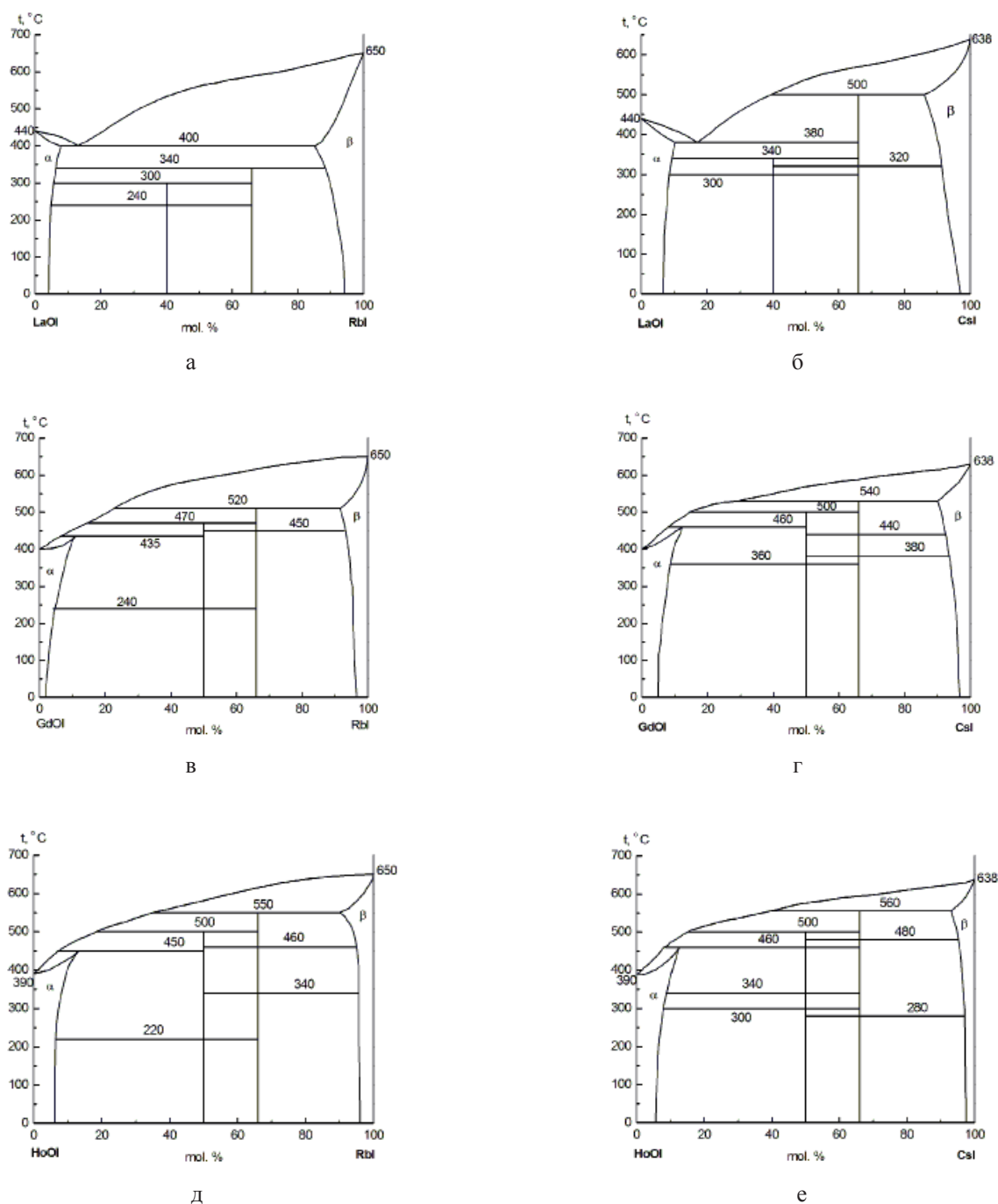


Рис. 3. Фазовые диаграммы для систем: а) LaOI– RbI, б) LaOI– CsI, в) GdOI– RbI, г) GdOI– CsI, д) HoOI– RbI, е) HoOI– CsI [17, 19].

Как видно из рис. 2 и 3, наличие довольно широких областей твердых растворов (от 3 до 7% мол.) указывает на то, что иодиды щелочных металлов способны эффективно встраиваться в кристаллическую структуру оксоиодида лантанида, причем с ростом температуры указанная область может расширяться вплоть до 25% мол. Вероятнее всего, происходит образование твердого раствора состава $\text{Ln}_{(1-x)}\text{M}_{(x)}\text{O}_{(1-x)}\text{Vo}_{(x)}\text{I}$ с кислородными вакансиями Vo в анионной подрешетке, что способно оказывать существенное влияние на увеличение подвижности катионов и

анионов и рост ионной проводимости. Последняя, вследствие слоистого строения оксоиодидов, должна иметь анизотропный характер. Кроме того, структурные нарушения только в кислородной подрешетке оксоиодидов могут приводить к искажению плоского строения кислородного слоя и уменьшению связности катионных тетраэдров из атомов РЗЭ. Следует отметить, что в наибольшей степени отмеченные эффекты проявляются в системах с участием иодида серебра, поскольку в этих системах обнаружены наиболее широкие области твердых растворов (рис. 4).

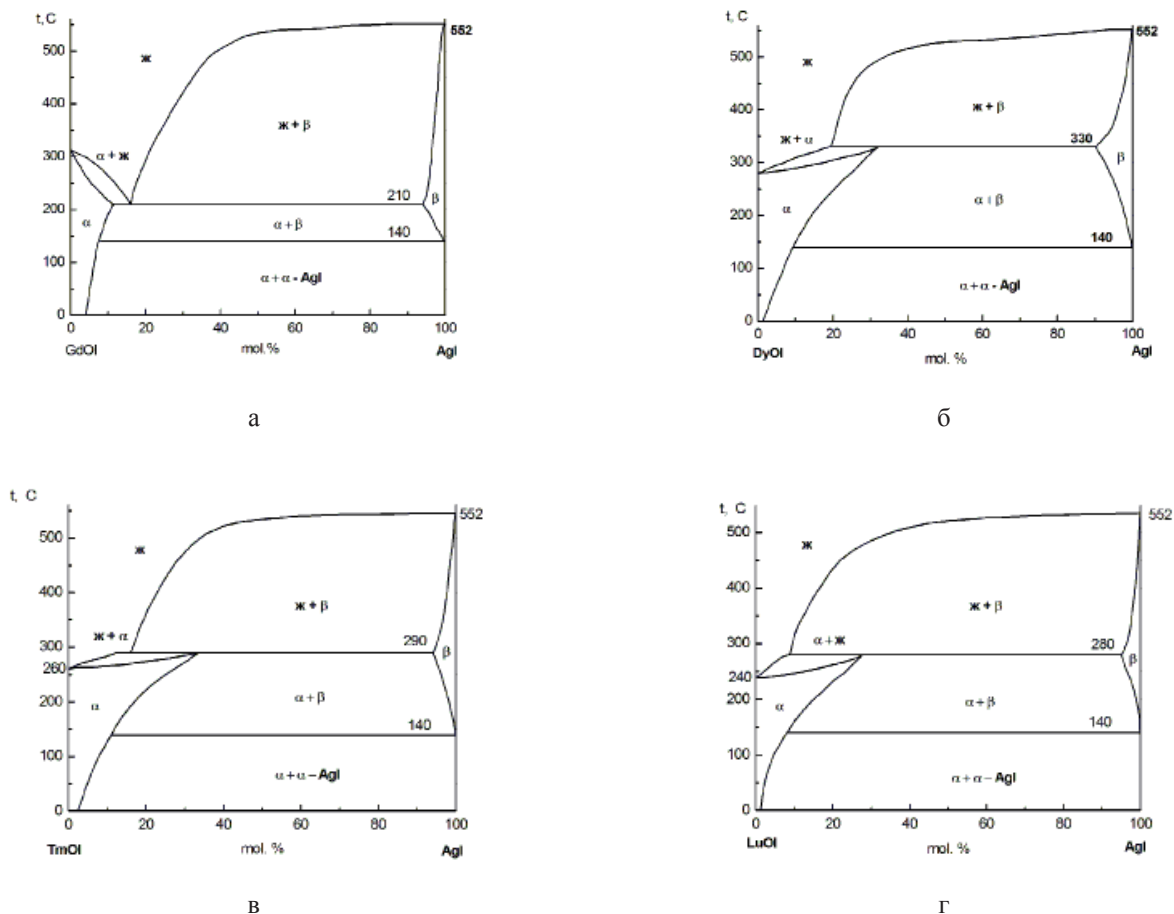


Рис. 4. Фазовые диаграммы для систем: а) GdOI–AgI, б) DyOI–AgI, в) TmOI–AgI, г) LuOI–AgI [16].

Особенности строения оксоиодидов

По данным [17], оксогалогениды РЗЭ относятся к соединениям со смешанными анионами, и их строение и свойства резко отличаются от таковых для соответствующих Ln_2O_3 и LnI_3 . Оксоиодиды LnOI кристаллизуются преимущественно в структурном типе PbFCl (тетрагональная сингония, пр.гр. $P4/nmm$) (табл. 2, 3). В строении оксоиодидов можно выделить параллельные слои, расположенные в следующем порядке: O–Ln–I–I–Ln–O. Расстояния Ln–O и Ln–I не претерпевают существенных изменений и остаются практически постоянными для всех оксогалогенидов. Напротив, длина связи Ln–X' (иодид-ион соседнего слоя) в следующем слое намного больше, чем длина связи Ln–X, причем эта разность увеличивается с уменьшением ионного радиуса иона Ln^{3+} . Это приводит к образованию слоистых структур, в которых каждый катион лантанида окружен четырьмя атомами кислорода и четырьмя иодид-ионами. Координационный полиэдр представляет собой квадратную антипризму, одна из четырехугольных граней которой образована иодид-ионами, а другая – атомами кислорода. Антипризмы окаймляют кислородный слой с обеих сторон, соединяясь друг с другом через общие кислородные ребра и треугольные грани IOI.

Сдвоенные слои антипризм разделены слоями пустых тетрагональных пирамид из иодид-ионов [19]. По данным [26], в строении LaOI выделяются двумерные слои, построенные из La_4O тетраэдров с общими ребрами и отделенные друг от друга двойными слоями из иодид-ионов. С другой стороны, строение LnOI может быть также представлено в виде слоев комплексных катионов $(\text{LnO})^+$, чередующихся со слоями иодид-ионов [17]. При этом связи Ln–I различаются. Например, для LuOI средняя длина связи Lu–O равна 2.2 Å, а расстояния Lu–I составляют 3.314 и 4.015 Å (во втором случае иодид-ион принадлежит соседнему слою) (рис. 5) [25, 41].

Из табл. 2 очевидно, что объем элементарной ячейки монотонно увеличивается с ростом ионного радиуса, тогда как параметры тетрагональных ячеек изменяются следующим образом: параметр a линейно возрастает с увеличением ионного радиуса ($a = 2.17 + 1.51r$; r – ионный радиус [42]), а параметр c практически не изменяется. Следовательно, межслоевые расстояния I–I–O практически не изменяются, тогда как внутри слоя катион «раздвигает» анионы по мере возрастания его размеров.

Небольшой интервал изменений параметра a элементарных ячеек в ряду LaOCl – LaOBr – LaOI (4.11–4.14 Å) в сравнении со значительным увели-

чением параметра c (направление, перпендикулярное плоскости слоев) от 6.87 до 9.13 Å отражает значительную жесткость системы M_2O_2 , состоящей из двух слоев атомов M по обе стороны от слоя из атомов кислорода. Такой тип тетрагональных слоев $M-O-M$ характерен в особенности для комплексных соединений оксогалогенидов [44]. В то же время для тетрагональных оксогалогенидов можно выявить следующую закономерность: с ростом размеров ионов параметр a увеличивается, а параметр c – уменьшается. Для оксохлоридов наблюдается наименьшее изменение параметра a и наибольшее – параметра c , тогда как у оксоиодидов изменение параметра a вы-

ражено в большей степени, а параметр c при переходе от $LaOI$ к $LuOI$ возрастает только на 0.063 Å.

Что касается оксоиодида скандия $ScOI$ [25], он кристаллизуется в структурном типе $FeOCl$, КЧ скандия равно 7: в вершинах координационного полиэдра находятся 4 атома кислорода и 3 атома иода. Координационное число 7 является промежуточным между КЧ = 6, характерным для $ScOBr$, кристаллизующегося в структурном типе $FeOCl$, и КЧ = 8, как для $LuOI$ [41] (рис. 5). Длины связей $Sc-I$ изменяются в пределах 2.89–3.26 Å, длины связей $Sc-O$ – в диапазоне 2.08–2.12 Å. Расстояние от атома Sc до следующего ближайшего слоя, образованного иодид-ионами, составляет 3.80 Å.

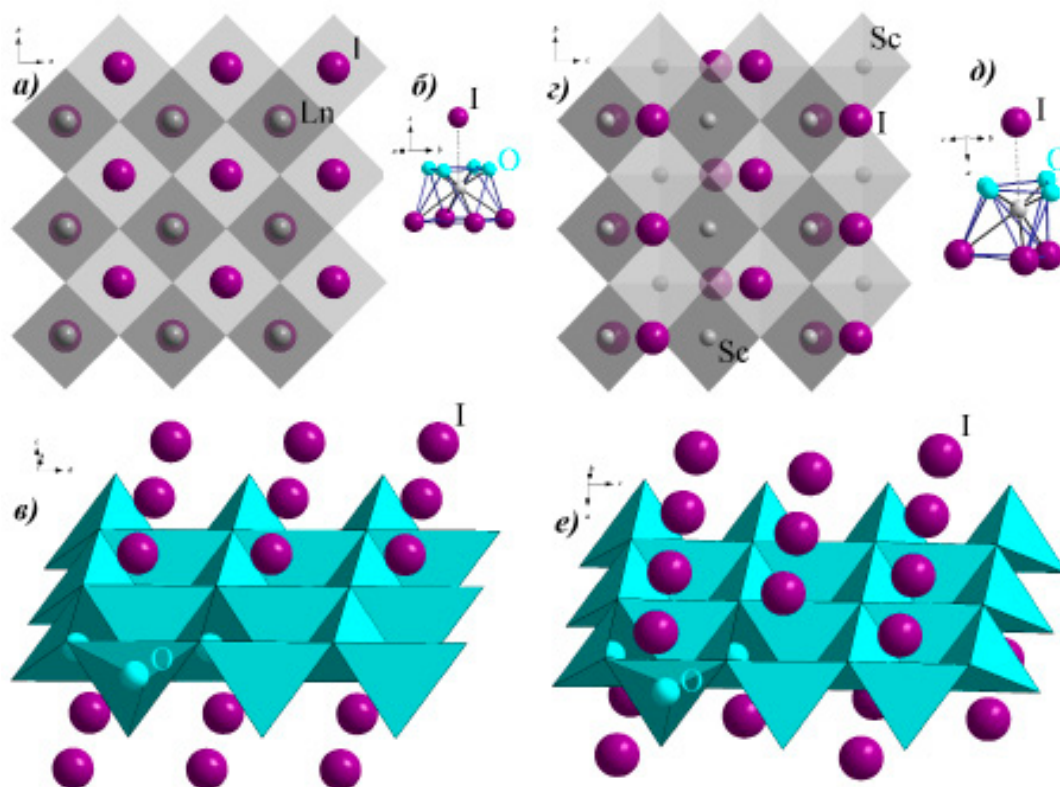


Рис. 5. Строение оксоиодидов РЗЭ [25, 41]): строение $LnOI$ (а, б, в); строение $ScOI$ (г, д, е); а), г): вид вдоль оси 4-го порядка на плоскость, образованную атомами кислорода; б), д): соответствующие координационные полиэдры; в), е) слои тетраэдров, построенных из атомов РЗЭ вокруг атомов кислорода; выше и ниже – слои из атомов иода.

Гексаиодид-оксид тетрасамария $Sm_{II}^{II}_4OI_6$, подобно многим оксогалогенидам металлов в степени окисления +II состава M_4OX_6 , кристаллизуется в структурном типе анти- K_6HgS_4/Na_6ZnO_4 с $K_6HgS_4 \sim I_6OSm_4$ (гексагональная сингония, пр. гр. $P6_{3mc}$) [31]. В центре тетраэдра из атомов самария расположен атом кислорода, а сам тетраэдр окружен 18 иодид-ионами, которые принимают участие в образовании трехмерной нецентросимметричной упаковки. Следует отметить, что три иодид-иона являются μ_3 -мостиковыми и располагаются над гранью тетраэдра, тогда как шесть μ_2 -мостиковых иодид-ионов находятся над его ребра-

ми, а остальные девять I -ионов – концевые [31, 35] (рис. 6). Аналогичное строение имеет гексаиодид-оксид тетраевропия [32]. Межатомные расстояния $Sm_{II}-Sm_{II}$ в Sm_4OI_6 составляют 3.9068(18) и 4.0133(14) Å, тогда как для подобного соединения европия они несколько меньше: 3.8900(16) и 3.9796(14) Å, что является следствием лантаноидного сжатия. Интересно, что межатомные расстояния $Ln-Ln$ в рассматриваемых оксоиодидах несколько меньше, чем в соответствующих металлах (например, межатомное расстояние $Eu-Eu$ в металлическом европии равно 3.99 Å), что указывает на образование слабой связи $Ln-Ln$ за счет

остаточной электронной плотности [32]. Особенностью упаковки данных соединений является наличие в структуре вытянутых вдоль оси *c* гексагональных каналов (приблизительный диаметр канала состав-

ляет около 4.86 Å (рис. 6б). Явление лантаноидного сжатия проявляется также и в длинах наиболее коротких связей Ln–O: 2.39(2), 2.436(7) Å (Ln = Sm) и 2.391(15), 2.416(5) Å (Ln = Eu) [31, 35].

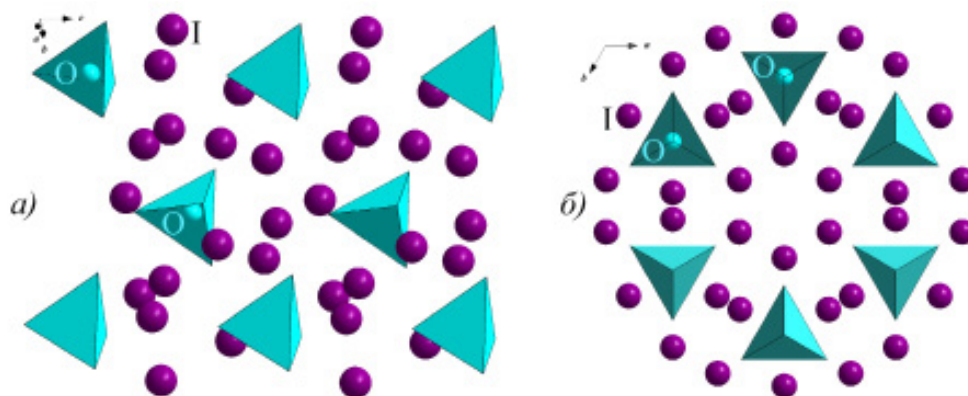


Рис. 6. Строение Sm_4OI_6 : а) тетраэдры Sm_4O , окруженные иодид-ионами различного типа; б) фрагмент структуры Sm_4OI_6 (вид вдоль оси *c*) [31].

В структуре $\text{Eu}^{\text{II}}_2\text{OI}_2$ [35] можно также выделить несколько искаженные тетраэдры Eu_4O , связанные друг с другом в цепочки посредством общих ребер, расположенных в *транс*-положении (рис. 7а). Цепочки окружены иодид-ионами, которые, в свою очередь, объединяют их в слой. Напротив, для кристаллической структуры $\text{Sm}^{\text{II}}\text{Sm}^{\text{III}}\text{O}_2\text{I}$ [33] характерно формирование слоев, образованных соответствующими тетраэдрами, связанными через вершины и общие ребра, расположенные в *цис*-положении относительно друг друга. Они

отделены друг от друга слоями из иодид-ионов (рис. 7б). Атомы Sm^{II} ($\text{Sm}2$) располагаются в центре двухшапочной тригональной призмы, построенной из атомов кислорода и иода, тогда как атомы Sm^{III} ($\text{Sm}1$) – в центре одношапочной тригональной призмы. Длины связей $\text{Sm}^{\text{II}}\text{--O}$ составляют 2.40(2)–2.435(2) Å и сопоставимы с длиной связи $\text{Sm}^{\text{II}}\text{--O}$ в Sm_4OI_6 (2.39(2), 2.436(7) Å) [31]. Длины связей $\text{Sm}^{\text{III}}\text{--O}$ составляют 2.26(2)–2.35(2) Å и сопоставимы с суммой ионных радиусов Sm^{III} (1.02 Å, КЧ = 7) и O^{2-} (1.38 Å) [42].

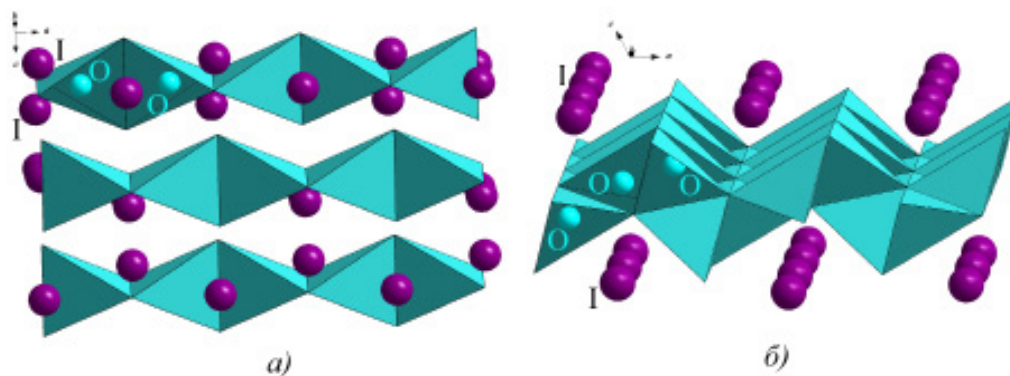


Рис. 7. Сочетания тетраэдров, построенных из атомов РЗЭ: а) цепочки из тетраэдров Eu_4O , связанных друг с другом посредством общих ребер, расположенных в *транс*-положении (фрагмент структуры Eu_2OI_2 [35]); б) гофрированные слои из тетраэдров Sm_4O (фрагмент структуры $\text{Sm}^{\text{II}}\text{Sm}^{\text{III}}\text{O}_2\text{I}$) [33].

Кристаллическое строение соединений $\text{La}_9\text{N}_{3.71}\text{O}_{0.29}\text{I}_{16}$, $\text{BaLa}_4\text{N}_{1.07}\text{O}_{0.93}\text{I}_8$, $\text{Ce}_9\text{N}_{3.01}\text{O}_{0.99}\text{I}_{16}$, $\text{BaCe}_4\text{N}_{1.96}\text{O}_{0.05}\text{I}_8$ [37] характеризуется наличием Ln_4 -тетраэдров, в центре которых располагаются атомы кислорода или азота (табл. 3). Расстояния Ln–Ln составляют 3.42 и 3.95 Å для $\text{La}_9\text{N}_{3.71}\text{O}_{0.29}\text{I}_{16}$ и $\text{BaLa}_4\text{N}_{1.07}\text{O}_{0.93}\text{I}_8$, соответственно, тогда как для аналогичных соединений церия они равны 3.69 и

3.87 Å. Расстояния Ln–O(N) изменяются в более узких пределах: 2.39 Å для $\text{La}_9\text{N}_{3.71}\text{O}_{0.29}\text{I}_{16}$ и 2.38 Å для $\text{BaLa}_4\text{N}_{1.07}\text{O}_{0.93}\text{I}_8$. Для $\text{Ce}_9\text{N}_{3.01}\text{O}_{0.99}\text{I}_{16}$ и $\text{BaCe}_4\text{N}_{1.96}\text{O}_{0.05}\text{I}_8$ они составляют 2.34 и 2.36 Å, что хорошо коррелирует со значениями сумм кристаллических радиусов [42] для атома РЗЭ (КЧ = 6) и кислорода (КЧ = 4): La–O = 2.41 Å и Ce–O = 2.39 Å.

Строение $\text{Ln}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ (Ln = La, Ce) характеризует-

ся наличием цепочек из Ln_4Z ($\text{Z} = \text{O}, \text{N}$) тетраэдров, имеющих общие ребра в *транс*-положении друг относительно друга. Цепочки, в свою очередь, через иодид-ионы объединяются в слои, параллельные плоскости [010] и повернутые друг относительно друга на 45° . Следует отметить наличие стэкинг-взаимодействия между этими слоями [36, 43]. Девятый атом лантанида (в соответствии с формулой $\text{Ln}[\text{Ln}_8\text{Z}_4]\text{I}_{16}$) располагается в центре находящейся между этими слоями квадратной антипризмы.

Строение $\text{BaLn}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ ($\text{Z} = \text{O}, \text{N}$) взаимосвязано со строением соединений $\text{Ln}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$. Отличие заключается в том, что добавляются полиэдры $[\text{BaI}_8]$, которые объединяются в цепочки, повернутые относительно цепочек Ln_4Z . Расстояния $\text{Ba}-\text{I}$ (3.60 Å) существенно превышают расстояния $\text{La}-\text{I}$ (3.46 Å) из-за различий размеров ионов. В целом, объем элементарной ячейки для не содержащих барий соединений примерно в четыре раза превышает таковой для $\text{BaLn}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ [37].

В структуре $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{12}\}\text{I}_{18}$ и $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{14}\}\text{I}_{24}$ [38] можно выделить кластерные тетрамеры $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{14}\}$, состоящие из последовательности полиэдров октаэдр–тетраэдр–тетраэдр–октаэдр, в вершинах которых находятся атомы диспрозия, причем в центре октаэдров находятся гантелеобразные фрагменты из двух атомов углерода, тогда как атомы кислорода располагаются в центрах тетраэдров. В строении $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{12}\}\text{I}_{18}$ обнаружены цепочки из тетрамеров с общими ребрами. Соединение $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{14}\}\text{I}_{24}$ ха-

рактеризуется наличием изолированных тетрамеров (рис. 8). Соответствующие слои располагаются перпендикулярно оси c , а между ними реализуется стэкинг-взаимодействие за счет сил Ван-дер-Ваальса. Стоит подчеркнуть, что благодаря альтернативной электронной конфигурации $4f^95d^1$ атомы диспрозия способны образовывать кластеры (длины связей $\text{Dy}-\text{Dy}$ изменяются в пределах 3.19–3.93 Å) и химические связи с эндоэдральными атомами. В указанных соединениях длины связей $\text{Dy}-\text{O}$ составляют 2.1690(3)–2.2273(4) Å и сопоставимы с длинами связей $\text{Ln}-\text{O}$ в тетраэдрах Ln_4O : 2.39(2), 2.436(7) Å ($\text{Ln} = \text{Sm}$) и 2.391(15), 2.416(5) Å ($\text{Ln} = \text{Eu}$) [31, 35]. Подобные тетраэдрические и октаэдрические кластеры с общими ребрами характерны и для $[\text{M}_9(\text{C}_2)_2\text{O}]\text{I}_8$ [36]. В качестве эндоэдральных атомов могут быть не только атомы р-элементов с достаточно высокой электроотрицательностью, но и атомы переходных элементов, например, осмия в $[\text{Os}_5\text{Lu}_{20}]\text{I}_{24}$ [40]. Строение $[\text{Os}_5\text{Lu}_{20}]\text{I}_{24}$ отличается тем, что цепочки образуются из имеющих общие квадратные грани четырех квадратных антипризм и кубов, внутри которых находятся атомы осмия (рис. 9а). Цепочки окружены иодид-ионами (рис. 9б), причем межатомные расстояния $\text{Lu}-\text{I}$ изменяется в достаточно широком интервале: 3.015(3)–3.886(3) Å и сопоставимы с длиной связи $\text{Lu}-\text{I}$ в LuOI (3.314(1) Å) [25, 41]. Средние значения длин связей $\text{Lu}-\text{Lu}$ составляют 3.340–3.467 Å, а $\text{Lu}-\text{Os}$ – 2.819–2.933 Å, что превышает длины свя-

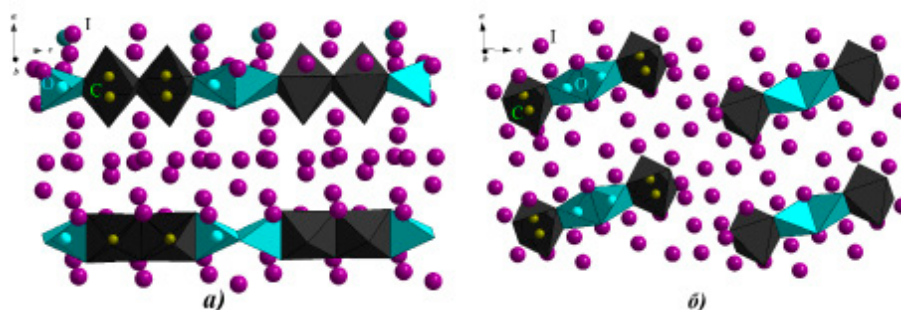


Рис. 8. Сочетания тетраэдров Dy_4O и октаэдров $\text{Dy}_6(\text{C}_2)_2$: а) цепочки $(\text{O}-\text{T}-\text{T}-\text{O}-\text{O}-\text{T}-\text{T}-\text{O})_\infty$ из тетрамеров $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{14}\}\text{I}_{32}$ с общими ребрами в структуре $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{12}\}\text{I}_{18}$ [38]; б) тетрамеры $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{14}\}\text{I}_{32}$ в структуре $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{14}\}\text{I}_{24}$ [38].

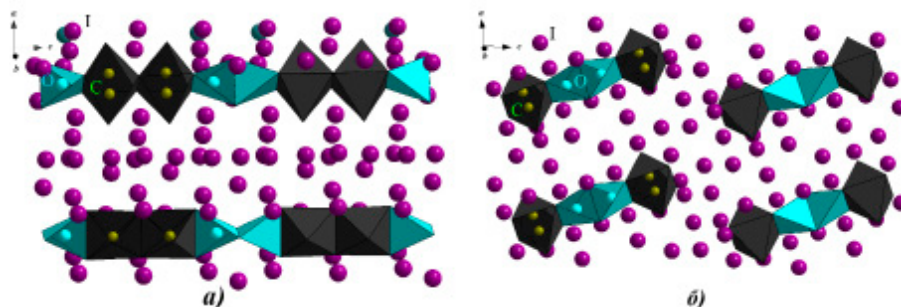


Рис. 9. Цепочки $\{\text{Os}_5\text{Lu}_{20}\}$ в $\{\text{Os}_5\text{Lu}_{20}\}\text{I}_{24}$: а) кластерные цепочки $\{\text{Os}_5\text{Lu}_{20}\}$, окруженные μ_2 - и μ_3 -мостиковыми атомами иода; б) взаимное расположение цепочек $\{\text{Os}_5\text{Lu}_{20}\}\text{I}_{24}$, проекция на плоскость (111) [40].

зей Lu–O в LuOI (2.2048(5) Å) [25, 41]. Кристаллическая упаковка $\{\text{Os}_5\text{Lu}_{20}\}\text{I}_{24}$ отвечает гексагональной плотнейшей упаковке цепочек $\{\text{Os}_5\text{Lu}_{20}\}$ за счет сил Ван-дер-Ваальса [40] (рис. 9б).

Заметим, что эндоэдральные атомы необходимы для стабилизации кластеров РЗЭ. Этими атомами (или группами атомов, например, C_2) могут быть электроотрицательные атомы р-элементов (кислорода, азота, углерода и т.д.) с КЧ = 4 и атомы переходных элементов с КЧ ≥ 6 , причем в кластерных комплексах $\{\text{Z}_n\text{R}_{4n}\}\text{X}_{(4n+4)}$ или $\{\text{Z}_n\text{R}_{4n}\}\text{X}_{4n}$ эндоэдральные атомы (Z) находятся внутри квадратных антипризм или куба (КЧ = 8) [40, 44]. Кластеры подобного типа можно рассматривать как комплексы анти-Вернеровского типа [40], в которых центральным атомом является эндоэдральный электроотрицательный атом Z, окруженный электроположительными атомами R, образующими первую координационную сферу, тогда как вторую координационную сферу образуют электроотрицательные атомы X (галогенид-ионы). Данное обстоятельство сближает подобного рода соединения с полиоксометаллатами различного строения, в которых координационный полиэдр эндоэдрального атома лантанида нередко представляет собой квадратную антипризму, в вершинах которой находятся атомы кислорода от $\{\text{MO}_6\}$ (M = Mo, W) октаэдров

[46]. Характерно, что тенденция образования кластеров сохраняется и в водных растворах, однако при наличии избытка воды либо ОН-ионов более устойчивыми оказываются большие по размеру октаэдрические кластеры $\{\text{Ln}_6\text{O}\}$, в которых атомы РЗЭ связаны между собой μ_3 -мостиковыми ОН-группами [47–49]. Регулируя pH раствора, состав исходной смеси реагентов (включая даже те вещества, которые не входят в состав продуктов), а также условия синтеза можно получить кластерные соединения, в которых большинство фрагментов (или некоторые из них) связаны между собой посредством водородной связи или сил Ван-дер-Ваальса и их можно рассматривать как прекурсоры для формирования супрамакросоединений с необычными свойствами [50, 51].

Таким образом, для оксоиодидов лантанидов состава LnOyIz (в расчете на один моль лантаноида) можно вывести следующие структурные закономерности: при мольном отношении I:O = 0–0.4 соединение характеризуется наличием трехмерного каркаса. Если это отношение меняется в пределах 0.5–1, то структура слоистая, при мольном отношении I:O = 2 кристаллы характеризуются цепочечным строением, которое трансформируется в островную структуру при I:O = 6, 10 (табл. 4). Протяженность областей, занятых иодид-ионами, при этом увеличивается.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики оксоиодидов лантанидов

Соединение	Пр. гр., Z	a, Å	c, Å	β°	V, Å ³	$\rho_{\text{выч.}}$ ($\rho_{\text{изм.}}$)
ScOI* [25]	C2/m, 8	19.333(6)	7.224(2)	93.51(3)	538.22	4.64
YOI [17]	P4/nmm 2	3.92	9.31	–	143.06	5.38
YOI [24]	P4/nmm 2	3.93	9.20	–	142.09	5.42
LaOI [19, 24, 26]	P4/nmm 2	4.144	9.126	–	156.72	5.97
LaOI [19]	P4/nmm 2	4.152	9.145	–	157.65	5.94
CeOI [19]	P4/nmm 2	4.098	9.157	–	153.78	6.11
PrOI [19, 24]	P4/nmm 2	4.086(2)	9.162(2)	–	152.96	6.16 (5.89 изм. [24] 6.19 выч. [17, 24])
NdOI [19]	P4/nmm 2	4.051	9.172	–	150.52	6.34
PmOI [19]	P4/nmm 2	4.010	9.180	–	147.62	6.48
SmOI [19, 24, 30]	P4/nmm 2	4.008(5)	9.192(8)	–	147.66	6.60 (6.59 [17])
EuOI [19, 24]	P4/nmm 2	3.993(1)	9.186(2)	–	146.46	6.69 (6.66 [17])
GdOI [19]	P4/nmm 2	3.968	9.191	–	144.71	6.89
TbOI [19]	P4/nmm 2	3.948	9.181	–	143.102	7.00
DyOI [14, 19]	P4/nmm 2	3.936	9.183	–	142.26	7.13
		3.935	9.180		142.15	(7.129 [17]) 7.14
HoOI [19]	P4/nmm 2	3.915	9.186	–	140.80	7.26
ErOI [19]	P4/nmm 2	3.902	9.172	–	139.65	7.38
TmOI [19, 24, 30]	P4/nmm 2	3.887(1)	9.166(2)	–	138.49	7.48
YbOI [19, 24, 30]	P4/nmm 2	3.870(6)	9.161(8)	–	137.20	7.65
LuOI [19]	P4/nmm 2	3.850	9.179	–	136.06	7.76
LuOI [25, 41]	P4/nmm 2	3.8585(7)	9.189(2)	–	136.81	7.717 [41]

* b = 3.8610(8)

Таблица 3. Кристаллографические характеристики смешанных оксоидов лантанидов

Соединение	Сингония Пр. гр., Z	a, Å	b, Å	c, Å	Угол, °	V, Å ³	ρ _{выч}
Sm ₂ O ₃ I [17, 33]	Монокл. C2/m, 4	12.639(2)	4.100(1)	9.762(3)	β = 117.97(2)	446.8(2)	6.833
Sm ₄ O ₆ I [13, 31]	Гекс. P6 ₃ /mc, 2	10.4415(8)	—	8.0464(7)	—	759.73	6.027
Eu ₂ O ₃ I [35]	Ромб. Imcb, 4	6.489(1)	7.429(1)	13.071(3)	—	630.1	6.048
Eu ₄ O ₆ I [32]	Гекс. P6 ₃ /mc, 2	10.404(2)	—	7.996(3)	—	749.5	6.138
La ₉ O ₄ I ₁₆ [36, 43]	Ромб. Fddd	22.893(3)	43.156(6)	8.988(1)	—	8879.88	—
La ₉ N _{3.71} O _{0.29} I ₁₆ [37]	Ромб. Fddd, 8	22.893(3)	43.156(6)	8.988(1)	—	8880(2)	4.992
Ce ₉ N _{3.01} O _{0.99} I ₁₆ [37]	Ромб. Fddd, 8	8.900(1)	22.641(2)	42.795(4)	—	8623.0(2)	5.160
BaLa ₄ N _{1.07} O _{0.93} I ₈ [37]	Монокл. C2/c, 4	8.975(1)	21.624(3)	12.293(2)	110.32(1)	2237.3(5)	5.160
BaCe ₄ N _{1.96} O _{0.05} I ₈ [37]	Монокл. C2/c, 4	8.902(1)	21.497(3)	12.151(1)	110.25(1)	2181.5(5)	5.301
{(C ₂) ₂ O ₂ Dy ₁₂ }I ₁₈ [38]	Гекс. P6/m, 8	20.2418(8)	—	12.9921(4)	—	4610.1(3)	6.158
{(C ₂) ₂ O ₂ Dy ₁₄ }I ₂₄ [38]	Трикл. P-1 1	9.7297(14)	10.3303(13)	16.770(2)	α = 101.424(11) β = 92.724(11) γ = 112.745(10)	1509.3(3)	5.942
[Y ₉ (C ₂) ₂ O]I ₈ [39]	Ромб. Pmmn, 2	29.127(6)	3.8417(4)	10.8029(9)	—	1208.81	—
[Ho ₉ (C ₂) ₂ O]I ₈ [39]	Ромб. Pmmn, 2	28.867(3)	3.8157(4)	10.748(2)	—	11.8387	—
[Er ₉ (C ₂) ₂ O]I ₈ [39]	Ромб. Pmmn, 2	28.818(2)	3.8037(3)	10.7381(8)	—	1177.06	—
[Lu ₉ (C ₂) ₂ O]I ₈ [39]	Ромб. Pmmn, 2	28.333(2)	3.7575(3)	10.6377(9)	—	1132.50	—
[Os ₃ Lu ₂₀]I ₂₄ [40]	Трикл. P-1 1	11.7330(17)	12.4841(17)	14.119(2)	α = 99.145(11) β = 107.663(11) γ = 108.844(11)	1787.7(4)	—

Таблица 4. Структурные характеристики оксоидов РЗЭ для различных мольных соотношений Ln:O:I

Мольное соотношение Ln:O:I	Общая формула, степени окисления	Соединение	Структура
1:1.5	M ₂ O ₃ Ln ^{+III}	Ln ₂ O ₃	Трехмерный каркас
1:1.25:0.5	M ₄ O ₅ I ₂ Ln ^{+III}	Не обнаружено	Вероятно, трехмерный каркас
1:1:0.5	M ₂ O ₂ I Ln ^{+II} Ln ^{+III}	Sm ₂ O ₂ I	Слоистая, гофрированные слои
1:0.75:0.5	M ₄ O ₃ I ₂ Ln ^{+II}	Не обнаружено	Вероятно, слоистая, гофрированные слои
1:1:1	MOI Ln ^{+III}	LnOI	Слоистая
1:0.5:1	M ₂ OI ₂ Ln ^{+II}	Eu ₂ OI ₂	Цепочечная
1:0.75:1.5	M ₄ O ₃ I ₆ Ln ^{+III}	Не обнаружено	Вероятно, цепочечная
1:0.25:1.5	M ₄ OI ₆ Ln ^{+II}	Sm ₄ OI ₆	Островная
1:0.25:2.5	M ₄ OI ₁₀ Ln ^{+III}	Не обнаружено	Вероятно, островная

Рассмотрим соединения $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$, $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{12}\}\text{I}_{18}$ и $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{14}\}\text{I}_{24}$ (табл. 4). Для $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$ мольные отношения $\text{Ln}:\text{O}:\text{I}$ и $\text{I}:\text{O}$ составляют 1:0.444:1.778 и 4:1. В соответствии с приведенными выше критериями структура этого соединения должна быть цепочечной и промежуточной между структурами Eu_2OI_2 (цепочечная) и Sm_4OI_6 (островная). При анализе строения соединений диспрозия следует учитывать, что в каркас входят октаэдры из атомов диспрозия вокруг пары атомов углерода (C_2). В этом случае можно считать, что $(\text{C}_2)_2$, образующие вокруг себя два октаэдра, координируют 12 атомов диспрозия, которые эквивалентны 3 тетраэдрам из атомов диспрозия вокруг атома кислорода (можно считать, что группа C_2 в структуре заменяет 1.5 атома кислорода). Для $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{12}\}\text{I}_{18}$ мольные отношения $\text{Ln}:\text{O}:\text{I}$ и $\text{I}:\text{O}$ составляют 1:0.417:1.5 и 3.6, т.е. данное соединение, как и $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$, относится к тому же диапазону значений мольных отношений и характеризуется наличием цепочечного каркаса (подобно структуре Eu_2OI_2). Структура $\{(\text{C}_2)_2\text{O}_2\text{Dy}_{14}\}\text{I}_{24}$ напоминает строение Sm_4OI_6 и имеет островной каркас (мольные отношения $\text{Ln}:\text{O}:\text{I} = 1:0.357:1.714$ и $\text{I}:\text{O} = 4.8$).

Люминесцентные свойства

Спектры возбуждения и люминесценции оксиоидидов РЗЭ, допированных и не допированных

активаторами, изучали в работах [4, 5, 15, 17, 23] (табл. 5). При возбуждении происходит переход электрона на более высокий энергетический уровень, а при последующем переходе на более низкий (основной) подуровень выделяется энергия излучения и наблюдается свечение – люминесценция. Поиск перспективных сцинтилляционных материалов предусматривает необходимость принимать во внимание значение плотности соединения и его $Z_{\text{эф}}$. Чем больше эти величины, тем лучше материал будет поглощать ионизирующее излучение [4] (табл. 6, 7).

Как известно [17], полосы поглощения ионов лантанидов можно классифицировать следующим образом:

- в далекой ультрафиолетовой области (210–300 нм) ионы некоторых элементов имеют полосы поглощения, соответствующие разрешенным переходам 4f–5d (молярный коэффициент поглощения $\epsilon = 300\text{--}700$);
- широкие интенсивные полосы поглощения ионов лантанидов в области длин волн 200–300 нм ($\epsilon = 400\text{--}750$), связанные с переносом заряда от O^{2-} к иону активатора в кислородсодержащих кристаллических решетках;
- узкие 4f–4f-полосы поглощения лантанидов, интенсивность которых для акваионов невелика ($\epsilon = 0.5\text{--}10$).

Таблица 5. Спектральные данные по спектрам возбуждения люминесценции и спектрам люминесценции для некоторых оксиоидидов РЗЭ

Элемент	Возбуждение люминесценции	Люминесценция	Соединение	Литература
Pr	$^3\text{H}_4\text{--}^1\text{D}_2$ (605 нм)	$^1\text{D}_2\text{--}^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_2$ (832–900 нм) $^1\text{D}_2\text{--}^3\text{F}_{3,4}$ (1015–1080 нм)	GdOI	[5]
Pr	$^3\text{H}_4\text{--}^1\text{D}_2$ (604 нм)	$^1\text{D}_2\text{--}^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_2$ (830–895 нм) $^1\text{D}_2\text{--}^3\text{F}_{3,4}$ (1012–1078 нм)	LuOI	[5]
Nd	$^4\text{I}_{9/12}\text{--}^2\text{G}_{7/2}$ (584 нм); $^4\text{I}_{9/12}\text{--}^4\text{G}_{5/2}$ (597 нм)	$^4\text{F}_{3/2}\text{--}^4\text{I}_{9/2}$ (890–930 нм); $^4\text{F}_{3/2}\text{--}^4\text{I}_{11/2}$ (1070–1110 нм)	GdOI	[5] [22]
Nd	$^4\text{I}_{9/12}\text{--}^2\text{G}_{7/2}$ (583 нм); $^4\text{I}_{9/12}\text{--}^4\text{G}_{5/2}$ (597 нм);	$^4\text{F}_{3/2}\text{--}^4\text{I}_{9/2}$ (885–923 нм); $^2\text{F}_{5/2}\text{--}^2\text{F}_{7/2}$ (993–998 нм); $^4\text{F}_{3/2}\text{--}^4\text{I}_{11/2}$ (1070–1090 нм)	LuOI	[5]
Nd		$^4\text{F}_{3/2}\text{--}^4\text{I}_{9/2}$ (900–930 нм); $^4\text{F}_{3/2}\text{--}^4\text{I}_{11/2}$ (1080–1110 нм)	LaOI	[22]
Sm	$^6\text{H}_{5/2}\text{--}^4\text{G}_{5/2}$ (564 нм)	$^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{7/2}$ (601–617 нм); $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{9/2}$ (647–660 нм); $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{11/2}$ (705–722 нм)	GdOI	[5]
Sm	$^6\text{H}_{5/2}\text{--}^4\text{G}_{5/2}$ (565 нм)	$^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{5/2}$ (560 нм) $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{7/2}$ (603–615 нм) $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{9/2}$ (648–662 нм); $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{11/2}$ (707–723 нм)	LuOI	[5]
Sm		$^4\text{G}_{7/2}\text{--}^6\text{F}_{3/2}$ (725 нм); $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{11/2}$ (708 нм); $^4\text{G}_{7/2}\text{--}^6\text{H}_{13/2}$ (665 нм); $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{9/2}$ (650 нм); $^4\text{G}_{7/2}\text{--}^6\text{H}_{11/2}$ (615 нм); $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{7/2}$ (608 нм); $^4\text{G}_{7/2}\text{--}^6\text{H}_{9/2}$ (578 нм); $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{5/2}$ (566 нм)	GdOI	[15]

Люминесценция ионов Ho^{3+} сосредоточена в основном в инфракрасной области спектра, Gd^{3+} – в ультрафиолетовой, остальных ионов – в видимой и инфракрасных частях спектра. В зависимости от состава основные линии спектра могут смещаться и расщепляться на отдельные компоненты [17].

Важно отметить перспективность использования допированных церием оксогалогенидов лантана для получения новых сцинтилляционных материалов (табл. 6) [23]. Как видно из табл. 6, во всех случаях при введении катионов церия(III) возрастает интенсивность люминесценции, причем наибольший эффект среди оксогалогенидов обнаружен для

оксобромида лантана [23]. Аналогичные явления обнаружены для оксоиодидов лантана и иттрия [4].

Данные табл. 7 демонстрируют, что наибольший световой выход, составляющий 11 и 10%, соответственно, относительно $\text{LaBr}_3:5\% \text{Ce}$, обнаружен у $\text{LaOI}:2\% \text{Ce}^{3+}$ и $\text{GdOI}:2\% \text{Ce}^{3+}$.

Таким образом, поиски новых материалов на основе оксоиодидов лантанидов, обладающих хорошими сцинтилляционными свойствами и не являющихся гигроскопичными, весьма перспективны. По-видимому, получение обладающих необходимыми спектральными характеристиками кластерных оксоиодидов сложного состава позволит решить эту задачу.

Таблица 6. Некоторые свойства допированных и недопированных оксогалогенидов лантана [23]

Соединение	Сингония	Плотность, г/см ³	Цвет	Светимость относительно BGO	Длина волны излучения, нм
LaOBr	Тетрагональная	6.13	белый	0.3	370, 426
LaOBr : Ce (1%)	Тетрагональная	6.13	белый	0.9	422
LaOCl	Тетрагональная	5.453	белый	0.3	362
LaOCl : Ce (1%)	Тетрагональная	5.453	белый	0.5	412
LaOI	Тетрагональная	5.914	бежевый	0.05	380 408
LaOI : Ce (1%)	Тетрагональная	5.914	желтоватый	0.3	370 408
$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO)	Кубическая	7.13	белый	1	480

Таблица 7. Некоторые свойства допированных оксоиодидов РЗЭ [4]

Соединение	Допант, мол. %	Плотность, г/см ³	$Z_{\text{эфф}}$	Эмиссия, нм	Люминесценция относительно $\text{LaBr}_3:5\% \text{Ce}^{3+}$	Среднее время жизни в возбужденном состоянии, нс ($\geq 10\%$ света)
YOI	Ce^{3+} , 1%	5.42	48	430, 480	0.07	23±0 (85%)
LaOI	Ce^{3+} , 2%	5.91	54	470	0.11	24±0 (86%)
GdOI	Ce^{3+} , 2%	6.85	56	440, 470	0.10	23±0 (67%)
LuOI	Ce^{3+} , 1%	7.71	59	430, 480	0.01	23±0 (82%) 73±1 (10%)

Список литературы:

1. Яровой А.А., Ревзин Г.Е., Петрова Л.М. // Неорган. материалы. 1971. Т. VII. С. 437–441.
2. Work D.E. // Lighting Res. & Technol. 1981. V. 13. P. 143–152.
3. Groen C.P. Dissertation. University of Amsterdam. Faculty of Science. The Netherlands, 2012. 178 p.
4. Eagleman Y.D., Bourett-Courchesne E., Derenzo S.E. // J. Lumin. 2011. V. 131. P. 669–675.
5. Тараров А.В., Дубаускас Г.Й., Дударева А.Г., Золин В.Ф. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. Вып. 5. С. 1141–1144.
6. Furuya Y., Yanagida T., Fujimoto Y., Yokota Y., Kamada K., Kawaguchi N., Ishizu S., Uchiyama K., Mori K., Kitano K., Nikl M., Yoshikawa A. // Nucl. Instrum. Meth. A. 2011. V. A 634. P. 59–63.
7. van Eijk C.W.E. // Phys. Med. Biol. 2002. V. 47. P. R85–R106.
8. Bessiere A., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Krämer K.W., Güdel H.U., de Mello Donega C., Meijerink A. // Nucl. Instrum. Meth. A. 2005. V. A 537. P. 22–26.
9. Collin J., Giuseppone N., Van de Weghe P. // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 178–180. P. 117–144.
10. Jaber N., Assie M., Fiaud J.-C., Collin J. // Tetrahedron. 2004. V. 60. P. 3075–3083.
11. Jantsch G., Skalla N. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1930. V. 193. P. 391–405.
12. Jantsch G., Skalla N., Grubitsch H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1933. V. 212. P. 65–83.

13. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. М.: Атомиздат, 1972. С. 222–223
14. Тараров А.В., Дударева А.Г. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. Вып. 1. С. 44–46.
15. Тараров А.В., Дударева А.Г., Головкова С.И. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. Вып. 7. С. 1658–1661.
16. Тараров А.В., Дударева А.Г., Туполева А.А. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. Вып. 5. С. 526–528.
17. Дударева А.Г. Химия бромидных и иодидных соединений лантаноидов. М: Изд-во Ун-та дружбы народов, 1991. 165 с.
18. Бацанов С.С., Копанева Л.И., Дорогова Г.В. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. С. 2150–2154.
19. Молодкин А.К., Туполева А.Л., Дударева А.Г. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. Вып. 5. С. 1295–1302.
20. Hölsä J.P.K. // J. Therm. Anal. 1982. V. 25. P. 127–133.
21. Hölsä J., Niinistö L. // Thermochim. Acta. 1980. V. 37. P. 155–160.
22. Молодкин А.К., Туполева А.Л., Дударева А.Г., Золин В.Ф., Ежов А.И. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. Вып. 5. С. 1289–1293.
23. Porter-Chapman Y.D., Bourret-Courchesne E., Taylor S.E., Weber M.J., Derenzo S.E. Systematic Search for New Lanthanum Scintillators // IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. 2006. V. 3. P. 1578–1582.
24. Потапова О.Г., Васильева И.Г., Борисов С.В. // Журн. структ. химии. 1977. Т. 18. № 3. С. 573–577.
25. Zimmermann S., Meyer G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2008. V. 634. P. 2217–2220.
26. Welberry T.R., Williams Z.B. // J. Appl. Crystallogr. 1985. V. 18. P. 362–364.
27. Brown D., Hall L., Hurtgen C., Moseley P.T. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1977. V. 39. P. 1464–1466.
28. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти т. Т. 4.: пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. Р. 1175–1177.
29. Швецова З.Н., Дробот Д.В., Игумнова Н.М. // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. Вып. 9. С. 2555–2558.
30. Kruse F.H., Asprey L.B., Morosin B. // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. P. 541–542.
31. Hammerich S., Pantenburg I., Meyer G. // Acta Crystallogr. E. 2005. V. E 61. P. i234–i236.
32. Liao W., Dronskowski R. // Acta Crystallogr. C. 2004. V. C60. P. i23–i24.
33. Ryazanov M., Hoch C., Mattausch H., Simon A. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. V. 632. P. 2385–2388.
34. Антоненко Т.А., Симоненко Н.П., Альбов Д.В., Симоненко Е.П., Аликберова Л.Ю. Способ получения оксида-дидиода диевропия Eu₂OI₂: пат. 2485050 Рос. Федерация. № 2012101943/05; заявл. 20.01.2012; опубл. 20.06.2013. Бюл. № 17, 6 с.
35. Hammerich S., Meyer G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. V. 632. P. 1244–1246.
36. Meyer G., Gerlitzki N., Hammerich S. // J. Alloy. Compd. 2004. V. 380. P. 71–78.
37. Gerlitzki N., Hammerich S., Pantenburg I., Meyer G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. V. 632. P. 2024–2030.
38. Daub K., Meyer G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2010. V. 636. P. 1716–1719.
39. Mattfeld H., Krämer K., Meyer G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1993. V. 619. P. 1384–1388.
40. Brühmann M., Mudring A.-V., Valldor M., Meyer G. // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. P. 4083–4088.
41. Zimmermann S., Meyer G. // Acta Crystallogr. E. 2007. V. E63. P. i193.
42. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. A. 1976. A32. P. 751–767.
43. Gerlitzki N., Meyer G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. V. 628. P. 2199.
44. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М: Мир, 1987. Т. 2. С. 181–185.
45. Rustige C., Bruhmann M., Steinberg S., Meyer E., Daub K., Zimmermann S., Wolberg M., Mudring A.-V., Meyer G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. V. 638. P. 1–11.
46. Bassil B.S., Kortz U. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2010. V. 636. P. 2222–2231.
47. Рукк Н.С., Альбов Д.В., Скрыбина А.Ю., Осипов Р.А., Аликберова Л.Ю. // Коорд. химия. 2009. V. 35. № 1. С. 14–16.
48. Wang R., Carducci M. D., Zheng // Inorg. Chem. 2000. V. 39. 1836–1837.
49. Zhang D.-S., Ma B.-Q., Jin T.-Z., Gao S., Yan C.-H., Mak T.C.W. // New J. Chem. 2000. V. 24. P. 61–62.
50. Lehn J.M. Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture) // Angew. Chem. Int. Ed. 1988. V. 27. P. 89–112.
51. Lehn J.M. Perspectives in Chemistry: from Supramolecular Chemistry towards Adaptive Chemistry // Plenary Lecture at the 4th EuCheMs Chemistry Congress. August 26–30, 2012. Prague, Czech Republic. S. 588.

References:

1. Yarovoj A.A., Revzin G.E., Petrova L.M. // Neorgan. Mater. (Inorganic Materials). 1971. V. VII. P. 437–441.
2. Work D.E. // Lighting Res. & Technol. 1981. V. 13. P. 143–152.
3. Groen C.P. Dissertation. University of Amsterdam. Faculty of Science. The Netherlands, 2012. 178 p.
4. Eagleman Y.D., Bourett-Courchesne E., Derenzo S.E. // J. Lumin. 2011. V. 131. P. 669–675.
5. Tararov A.V., Dubauskas G.J., Dudareva A.G.,

- Zolin V.F. // *Zh. Neorgan. Khimii*. (Russ. J. Inorg. Chem.). 1991. V. 36. № 5. P. 1141–1144.
6. Furuya Y., Yanagida T., Fujimoto Y., Yokota Y., Kamada K., Kawaguchi N., Ishizu S., Uchiyama K., Mori K., Kitano K., Nikl M., Yoshikawa A. // *Nucl. Instrum. Meth. A*. 2011. V. A 634. P. 59–63.
7. van Eijk C.W.E. // *Phys. Med. Biol.* 2002. V. 47. P. R85–R106.
8. Bessiere A., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Krämer K.W., Güdel H.U., de Mello Donega C., Meijerink A. // *Nucl. Instrum. Meth. A*. 2005. V. A 537. P. 22–26.
9. Collin J., Giuseppone N., Van de Weghe P. // *Coord. Chem. Rev.* 1998. V. 178–180. P. 117–144.
10. Jaber N., Assie M., Fiaud J.-C., Collin J. // *Tetrahedron*. 2004. V. 60. P. 3075–3083.
11. Jantsch G., Skalla N. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1930. V. 193. P. 391–405.
12. Jantsch G., Skalla N., Grubitsch H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1933. V. 212. P. 65–83.
13. Brown D. Halides of lanthanides and actinides name. M.: Atomisdat, 1972. P. 222–223. (in Russ.).
14. Tararov A.V., Dudareva A.G. // *Zh. Neorgan. Khimii*. (Russ. J. Inorg. Chem.). 1991. V. 36. № 1. P. 44–46.
15. Tararov A.V., Dudareva A.G., Golovkova S.I. // *Zh. Neorgan. Khimii*. (Russ. J. Inorg. Chem.). 1991. V. 36. № 7. P. 1658–1661.
16. Tararov A.V., Dudareva A.G., Tupoleva A.A. // *Zh. Neorgan. Khimii*. (Russ. J. Inorg. Chem.). 1991. V. 36. № 5. P. 526–528.
17. Dudareva A.G. *Khimiya bromidnykh i iodidnykh soedinenij lantanoidov* (The chemistry of bromine and iodide of lanthanide compounds: monograph). M.: Izd-vo Un-ta druzhby narodov, 1991. 165 p.
18. Batsanov S.S., Kopaneva L.I., Dorogova G.V. // *Zh. Neorgan. Khimii*. (Russ. J. Inorg. Chem.). 1982. V. 27. P. 2150–2154.
19. Molodkin A.K., Tupoleva A.L., Dudareva A.G. // *Zh. Neorgan. Khimii*. (Russ. J. Inorg. Chem.). 1989. V. 34. № 5. P. 1295–1302.
20. Hölsä J.P.K. // *J. Therm. Anal.* 1982. V. 25. P. 127–133.
21. Hölsä J., Niinistö L. // *Thermochim. Acta*. 1980. V. 37. P. 155–160.
22. Molodkin A.K., Tupoleva A.L., Dudareva A.G., Zolin V.F., Ezhov A.I. // *Zh. Neorgan. Khimii* (Russ. J. Inorg. Chem.). 1988. V. 33. № 5. P. 1289–1293.
23. Porter-Chapman Y.D., Bourret-Courchesne E., Taylor S.E., Weber M.J., Derenzo S.E. Systematic Search for New Lanthanum Scintillators // *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*. 2006. V. 3. P. 1578–1582.
24. Potapova O.G., Vasil'eva I.G., Borisov S.V. // *Zh. Struct. Khimii*. (Russ. J. Struct. Chem.). 1977. V. 18. № 3. P. 573–577.
25. Zimmermann S., Meyer G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008. V. 634. P. 2217–2220.
26. Welberry T.R., Williams Z.B. // *J. Appl. Crystallogr.* 1985. V. 18. P. 362–364.
27. Brown D., Hall L., Hurtgen C., Moseley P.T. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1977. V. 39. P. 1464–1466.
28. Brauer G. *Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu: v 6 t. T. 4.: per. s nem. (A guide to inorganic synthesis: in 6 vol. V. 4./ transl. from Germ.)* / Ed. by G. Brauer. M.: Mir, 1985. P. 1175–1177. (in Russ.).
29. Shvetsova Z.N., Drobot D.V., Igumnova N.M. // *Zh. Neorgan. Khimii* (Russ. J. Inorg. Chem.). 1973. V. 18. № 9. P. 2555–2558.
30. Kruse F.H., Asprey L.B., Morosin B. // *Acta Crystallogr.* 1961. V. 14. P. 541–542.
31. Hammerich S., Pantenburg I., Meyer G. // *Acta Crystallogr. E*. 2005. V. E 61. P. i234–i236.
32. Liao W., Dronskowski R. // *Acta Crystallogr. C*. 2004. V. C60. P. i23–i24.
33. Ryazanov M., Hoch C., Mattausch H., Simon A. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006. V. 632. P. 2385–2388.
34. Antonenko T.A., Simonenko N.P., Albov D.V., Simonenko E.P., Alikberova L.Yu. *Sposob polucheniya oksida-diiodida dievropiya Eu2O12: pat. 2485050 Russian Federation. № 2012101943/05; appl. 20.01.2012; publ. 20.06.2013.*
35. Hammerich S., Meyer G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006. V. 632. P. 1244–1246.
36. Meyer G., Gerlitzki N., Hammerich S. // *J. Alloy. Compd.* 2004. V. 380. P. 71–78.
37. Gerlitzki N., Hammerich S., Pantenburg I., Meyer G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006. V. 632. P. 2024–2030.
38. Daub K., Meyer G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010. V. 636. P. 1716–1719.
39. Matfeld H., Krämer K., Meyer G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993. V. 619. P. 1384–1388.
40. Brühmann M., Mudring A.-V., Valldor M., Meyer G. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. P. 4083–4088.
41. Zimmermann S., Meyer G. // *Acta Crystallogr. E*. 2007. V. E63. P. i193.
42. Shannon R.D. // *Acta Crystallogr. A*. 1976. A32. P. 751–767.
43. Gerlitzki N., Meyer G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002. V. 628. P. 2199.
44. Wells A.F. *Strukturnaya neorganicheskaya khimiya* (Structural Inorganic Chemistry). M.: Mir, 1987. V. 2. P. 181–185. (in Russ.).
45. Rustige C., Bruhmann M., Steinberg S., Meyer E., Daub K., Zimmermann S., Wolberg M., Mudring A.-V., Meyer G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2012. V. 638. P. 1–11.
46. Bassil B.S., Kortz U. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010. V. 636. P. 2222–2231.
47. Rukk N.S., Albov D.V., Skryabina A.Yu., Osipov R.A., Alikberova L.Yu. // *Koord. Khimiya* (Russ. J. Coord. Chem.) 2009. V. 35. № 1. P. 14–16.

48. Wang R., Carducci M.D., Zheng // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. 1836–1837.

49. Zhang D.-S., Ma B.-Q., Jin T.-Z., Gao S., Yan C.-H., Mak T.C.W. // *New J. Chem.* 2000. V. 24. P. 61–62.

50. Lehn J.M. *Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives Molecules, Supramolecules, and*

Molecular Devices (Nobel Lecture) // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1988. V. 27. P. 89–112.

51. Lehn J.M. *Perspectives in Chemistry: from Supramolecular Chemistry towards Adaptive Chemistry* // *Plenary Lecture at the 4th EuCheMs chemistry congress, August 26–30, 2012. Prague, Czech Republic. S. 588.*