

## ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕНТРОВ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ $K_3[Rh(SCN)_6]$ В КАЧЕСТВЕ ХИМИЧЕСКОГО СЕНСИБИЛИЗАТОРА

для эмульсий с различным содержанием ионов  $Rh^{3+}$ .

Из рисунка 2 видно, что с увеличением количества ионов родия используемых в процессе сенсibilизации увеличивается и прирост светочувствительности в темновой стадии. Прирост наблюдается в течение 30 мин. после чего чувствительность остается примерно на одном уровне. Больше количество ионов родия увеличивает дисперсность центров и субцентров СИ, а значит и активнее протекает темновая стадия перераспределения и укрупнения ЦСИ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили установить, что ионы  $Rh^{3+}$  используемые в процессе сенсibilизации эмульсионных МК AgBr приводят к снижению значения светочувствительности в диапазоне концентраций от  $10^{-6}$  до  $10^{-9}$  мольRh/мольAg. Установлено, что в темновой стадии происходит интенсивное перераспределение продуктов фотохимической реакции в течение 30 мин., возрастающее с увеличением концентрации ионов  $Rh^{3+}$ . Полученные результаты убедительно

подтверждают, что ионы родия способны образовывать центры на поверхности МК AgBr являющиеся центрами концентрирования продуктов химической сенсibilизации и фотохимического разложения AgBr.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Gahler, G. Roewer, E. Berndt Metallionen in photographischem Silberhalogenids systemen. – Journal of Information on Recording Materials, 1986, p. 427-431.
2. М.А. Горяев Полупроводниковые свойства фотографических материалов Успехи научной фотографии Т.24. 1986. С. 109-119.
3. S. Takada J. Soc. Photogr. Sci. Tehnol. Jpn., 1979, v. 42, p. 112.
4. И.К. Азизов, Я.З. Зайденберг, А.Л. Картужанский, Л.П. Яхонтова ЖНиПФик. 18. 203. 1973.
5. R.S. Eachus, R.E. Graves ESR Spectroscopic Investigation of Metal Halides Doped with Transition-Metal Ions. Rhodium(III)-Doped AgBr J. Chem. Phys. 61. 1974. P. 2860-2067

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА (III) И САМАРИЯ (III) С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

Д.В. Харитохин, Е.Г. Гумбрис

*Изучены условия синтеза тетраизотиоцианатодиаминоксидов (III) комплексов лантана, самария и гекса(изотиоцианато)лантаната (III) комплексов висмута (III) с диметилсульфоксидом. Проведены физико-химические исследования соединений.*

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все большее значение в современной координационной химии уделяется полиядерным комплексам. Соединения такого типа находят широкое применение в аналитической практике и могут служить основой для создания полифункциональных материалов.

В Кембриджской базе структурных данных (КБСД) [1] отсутствуют сведения по изучаемым полиядерным комплексам. Соль Рейнеке содержит стабильный анион хрома – тетраизотиоцианатодиаминоксид (III) - ион  $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ . Сведения о соединениях, содержащих данный анион, достаточно огра-

ничены, несмотря на то, что тетраизотиоцианатодиаминоксиды (III) металлов обладают рядом специфических свойств.

Цель работы заключалась в получении тетраизотиоцианатодиаминоксидов (III) комплексов лантана, самария и гекса(изотиоцианато)лантаната (III) комплекса висмута (III) с диметилсульфоксидом (ДМСО) и проведении физико-химических исследований полученных соединений.

Используемый в качестве органического лиганда, ДМСО содержит два донорных атома, что способствует образованию разнообразных, в том числе полимерных структур.

Исходными веществами являются: соль Рейнеке, нитраты лантана (III) и самария (III), гексатиоцианатовисмутат (III) натрия и ДМСО.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов  $[\text{LaNO}_3(\text{DMCO})_4]\text{[Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_2$  (1) и  $[\text{SmNO}_3(\text{DMCO})_6]\text{[Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_2$  (2) проводили в две последовательные стадии. На первом этапе синтеза: осуществили взаимодействие 30 %-го водного раствора соли Рейнеке с ДМСО, в мольном соотношении реагирующих компонентов 1:1. На втором этапе синтеза к полученному раствору добавляли соль соответствующего металла. При этом pH среды поддерживается близкой к нейтральной, чтобы не допустить образования комплекса с ионом диметилсульфоксония. В результате получены мелкокристаллические порошки светлосиреневого цвета, которые промывали водой и высушивали на воздухе.

Синтез комплексов  $\text{Bi}[\text{La}(\text{NCS})_6]$  (3) и  $[\text{Bi}(\text{DMCO})_8][\text{La}(\text{NCS})_6]$  (4) осуществляли в несколько этапов. На первом этапе синтеза получили соединение 3 взаимодействием ацетоновых растворов гексатиоцианатовисмутат (III) натрия и нитрата лантана, взятых в мольном соотношении 1:1, с последующим отделением осадка нитрата натрия. На втором этапе синтеза в ацетоновый раствор соединения 3 вносили ДМСО (мольное соотношение компонентов 1:8). Полученный раствор оставляли до образования желто-оранжевых кристаллов соединения 4.

Все соединения устойчивы на воздухе при стандартных условиях, вещества 1, 2 хорошо растворимы в воде, а комплексы 3, 4 под действием воды быстро гидролизуются. Вещества 1-4 хорошо растворимы в ацетоне, ДМСО, этиловом и бутиловом спиртах, в ацетонитриле. Комплексы 1, 2 плохо растворимы в хлороформе. Под действием кислотокислителей все соединения разрушаются.

ИК-спектры образцов регистрировали с помощью ИК-спектрометра фирмы Bruker в интервале частот 4000-400  $\text{см}^{-1}$ .

На полученных ИК-спектрах соединений 1, 2 хорошо видны характерные для тиоциано-комплексов частоты: валентные колебания  $\nu(\text{CN})=2120 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu(\text{CS})=650 \text{ см}^{-1}$  и деформационного колебания  $\delta(\text{NCS})=490 \text{ см}^{-1}$ . ИК-спектры комплексов представлены на рисунке 1. Также четко видны полосы поглощения ДМСО, возникающие в результате маятникового колебания метильной группы  $\delta(\text{CH}_3)=990 \text{ см}^{-1}$  и валентного колебания

$\nu(\text{SO})=950 \text{ см}^{-1}$ . [2] Координация ДМСО осуществляется через кислород, т.к. частота валентных колебаний  $\nu(\text{SO})$  этого иона ( $950 \text{ см}^{-1}$ ) лежит ниже, чем в свободном ДМСО, который поглощает при 1100-1050  $\text{см}^{-1}$ . [2]. При изучении ИК-спектров соединений 3, 4 были обнаружены следующие характеристические полосы поглощения: для роданид-ной группы:  $\nu(\text{CN})=2087 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CS})=824 \text{ см}^{-1}$ ;  $\delta(\text{NCS})=476 \text{ см}^{-1}$ ; координированного ДМСО:  $\nu(\text{SO})=954 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CS})=707 \text{ см}^{-1}$ , это указывает на координацию ДМСО с металлом комплексобразователем через атом кислорода в соединении 4. Значения частот валентных колебаний роданидной группы  $\nu(\text{CS})=824 \text{ см}^{-1}$  и  $\delta(\text{NCS})=476 \text{ см}^{-1}$  позволяют отнести полученное вещество к изотиоцианатным комплексным соединениям [3, 4].

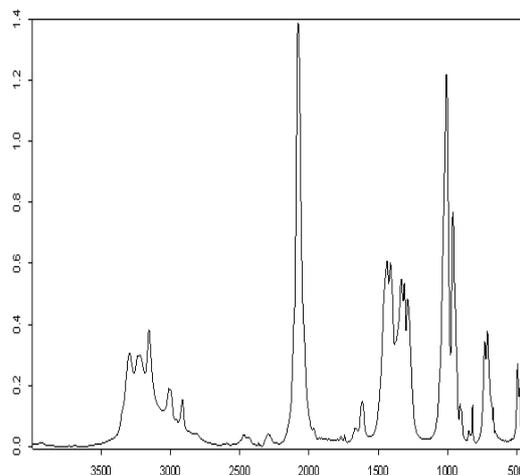


Рисунок 1. ИК-спектр комплексного соединения  $[\text{LaNO}_3(\text{DMCO})_4][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_2$

Элементный анализ образцов проводили на аналитическом сканирующем электронном микроскопе JSM 6490 LA фирмы JEOL оснащенный EDS-спектрометром JED 2300.

Для комплексного соединения 1 получили: Найдено, %: La – 13,20; Cr – 11,00; S – 32,80. Для  $[\text{LaNO}_3(\text{DMCO})_4][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_2$  вычислено, %: La – 13,3; Cr – 11,20; S – 33,10.

Для комплексного соединения 2 получили: Найдено, %: Sm – 13,50; Cr – 12,00; S – 34,90. Для  $[\text{SmNO}_3(\text{DMCO})_6][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_2$  вычислено, %: Sm – 13,8; Cr – 12,40; S – 35,20.

Для комплексного соединения 3 получили: Найдено, %: La – 19,27; Bi – 29,43; S – 27,14. Для  $\text{Bi}[\text{La}(\text{NCS})_6]$  вычислено, %: La – 19,95; Bi – 30,01; S – 27,60.

Для комплексного соединения 4 получили: Найдено, %: La – 10,42; Bi – 16,32; S – 34,80. Для  $[\text{Bi}(\text{DMCO})_8][\text{La}(\text{NCS})_6]$  вычислено, %: La – 10,90; Bi – 16,40; S – 35,30.

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА(III) И САМАРИЯ(III) С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН-УН1 на  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении. При сопоставлении рентгенограмм исходных и полученных веществ подтверждается индивидуальность синтезированных комплексов. Соединения имеют достаточно сформированную кристаллическую структуру.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны методики и получены из растворов комплексные соединения  $[\text{LaNO}_3(\text{DMCO})_4][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_2$ ,  $[\text{SmNO}_3(\text{DMCO})_6][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_2$ ,  $\text{Bi}[\text{La}(\text{NCS})_6]$ ,  $[\text{Bi}(\text{DMCO})_8][\text{La}(\text{NCS})_6]$

2. Показано, что связь ионов металлов с органическими лигандами осуществляется через атомы кислорода.
3. Установлен состав полученных соединений.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cambridge Structural Database. Release 2007 (V5.28), Cambridge.
2. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991. – 483 с.
3. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. -М.: Высш.шк., 1985. – 455 с.
4. Голуб А.М., Келер Х., Скопенко В.В. Химия псевдогалогенидов. – Киев: Вища. шк., 1981. – 360 с.

## НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМ ЖЕЛЕЗО-КОБАЛЬТ И ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЬ

Ю.А. Захаров, А.Н. Попова, В.М. Пугачёв, В.Г. Додонов

*С целью определения зависимости свойств (фазовый состав, состояние поверхности, морфология) нанопорошков систем железо-кобальт и железо-никель от условий их получения выполнен цикл работ с многофакторным планированием условий синтеза. Фазовый состав и дисперсная структура образцов рассмотрены методами малоугловой и широкоугловой рентгенографии, морфология и форма частиц – электронной микроскопией, состав примесей – дериватографически с одновременной масс-спектрометрией выделяющихся продуктов. Результаты по фазовому анализу образцов и коэффициентам распределения компонент показали образование твёрдых растворов с верхними и нижними пределами смешиваемости. Деривато-масспектрометрически определены состав поверхностных примесей, характер и температуры термоиницируемых процессов. Типичными являются десорбция  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  (до 120 °С) и аномально низкотемпературный термораспад поверхностных гидроксидов и карбонатов. Термогравиметрический анализ показал слабую окисляемость наносистем  $\text{FeCo}$  и  $\text{FeNi}$ , богатых железом. Изображения, полученные на растровом электронном микроскопе, позволили определить размеры, форму и морфологические особенности частиц металлов, получаемых при синтезе в разных условиях.*

Одним из перспективных, но слабо изученных направлений физической химии и материаловедения наноразмерных металлов является изучение синтеза, свойств и перспектив практического использования многокомпонентных гомогенных (твёрдые растворы) или гетерогенных (наноккомпозиты) систем. Особый интерес при этом представляют переходные металлы группы железа.

Объектами исследования в настоящей работе являются наноразмерные металлоческие порошки (НРП) бинарных взаимных систем железо – кобальт ( $\text{FeCo}$ ) и железо – никель ( $\text{FeNi}$ ).

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2008

Применение НРП систем  $\text{FeCo}$  и  $\text{FeNi}$  может быть весьма разнообразным (магнитные материалы; катализаторы; магнетохимическое выделение радионуклидов; носители лекарственных веществ при направленной магнитно-управляемой доставке их в органмишень и т.д.). С точки зрения эффективного использования НРП они должны обладать требуемыми сочетаниями определённых физико-химических свойств, таких как минимальное разбавление диамагнитными примесями, требуемая дисперсность и моноразмерность (близкие или равные размерам единичных магнитных доменов), заданная

79