

ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ, РАССЕЯННЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

DOI: 10.26730/1999-4125-2019-2-51-57

УДК 54-386:546:[65.494.662.712.732.742.763]:547-318.544.2.826.3

БИЯДЕРНЫЕ РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

MIXED LIGAND BINUCLEAR COMPLEXES OF SOME TRANSITION AND RARE EARTH METALS

Черкасова Татьяна Григорьевна,

доктор хим. наук, профессор, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Tatiana G. Cherkasova, Dr. Sc. in Chemistry, Professor

Черкасова Елизавета Викторовна,

канд. хим. наук, доцент, e-mail: cev.htnv@kuzstu.ru

Elizaveta V. Cherkasova, C. Sc. in Chemistry, Associate Professor

Тихомирова Анастасия Владимировна,

канд. хим. наук, доцент, e-mail: tav.htnv@kuzstu.ru

Anastasia V. Tikhomirova, C. Sc. in Chemistry, Associate Professor

Буланова Татьяна Владимировна,

канд. хим. наук, доцент, e-mail: bulanovatv@kuzstu.ru

Tatiana V. Bulanova, C. Sc. in Chemistry, Associate Professor

Гиниятуллина Юлия Радиковна,

канд. хим. наук, старший преподаватель, e-mail: giniyatullinayur@kuzstu.ru

Yulia R. Giniyatullina, C. Sc. in Chemistry, Senior Lecturer

Татарина Эльза Семеновна,

канд. хим. наук, доцент кафедры, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Elza S. Tatarinova, C. Sc. in Chemistry, Associate Professor

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия,
г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация:

В работе исследованы двойные комплексные соединения (ДКС) марганца(II), кобальта(II), никеля(II), кадмия(II) и редкоземельных металлов(III) с родано-, йодомеркурат- и гексафторосиликат-ионами, на основе которых можно получать соединения с ионными и полимерными структурами, а также с различными физико-химическими свойствами. Разработаны условия синтеза указанных соединений при значениях pH, близких к нейтральному, из водных растворов при рассчитанных мольных соотношениях исходных компонентов. Строение полученных двойных комплексных солей изучено ИК-спектроскопическим, рентгенофазовым и рентгеноструктурным, термическим методами, определены плотности, электропроводности растворов, магнитные характеристики веществ. Полученные координационные соединения проявляют термохромные свойства. Окраска соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) с гекса(изо-тиоцианато)хромат(III)-ионом обратимо изменяется с розовой на темно-зеленую, остальные ДКС проявляют необратимый термохромизм. Кроме того, ДКС являются перспективными предшественниками для создания оксидных порошков высокой дисперсии путем термического разложения двойных комплексных соединений на воздухе при относительно невысоких температурах. Эти системы обладают улучшенными характеристиками и находят применение в различных отраслях техники. Кроме того, представляют интерес и магнитные свойства веществ, в состав которых входит два парамагнитных иона.

Ключевые слова: двойные комплексные соединения, марганец(II), кобальт(II), никель(II), кадмий(II),

ртуть(II), редкоземельные металлы(III), хром(III), диметилсульфоксид, ϵ -капролактam, никотиновая кислота.

Abstract:

Double complex compounds (DCC) of manganese(II), cobalt(II), nickel(II), cadmium(II) and rare-earth metals(III) are investigated with rodano - and iodomercuroate - and hexafluorosilicate ions, on the basis of which it is possible to obtain compounds with ionic and polymer structures, as well as various physical and chemical properties. The conditions for the synthesis of these compounds at pH values close to neutral from aqueous solutions at the calculated molar ratios of the initial components are developed. The structure of the obtained double complex salts was studied by IR spectroscopic, X-ray, thermal methods. The density, electrical conductivity of solutions, and magnetic characteristics of substances were determined. The obtained coordination compounds exhibit thermochromic properties. The color of compounds of rare earth elements (REE) with hexa(isothiocyanato)chromate(III)-ion reversibly changes from pink to dark green, the remaining DCS exhibit irreversible thermochromism. In addition, DCC are promising precursors for the creation of high dispersion oxide powders by thermal decomposition of double complex compounds in air at relatively low temperatures. These systems have improved performance and are used in various fields of technology. In addition, the magnetic properties of substances, which include two paramagnetic ions, are of interest.

Key words: double complex compounds, manganese(II), cobalt(II), nickel(II), cadmium(II), mercury(II), rare earth metals(III), chromium (III), dimethyl sulfoxide, ϵ -caprolactam, nicotinic acid.

Получение новых материалов, в том числе двойных комплексных соединений (ДКС), которые образованы комплексными катионами и анионами с неорганическими и органическими лигандами, определяет развитие современных технологий. [1-9]. В связи с этим представляет интерес изучение физико-химических свойств ДКС.

В работе исследованы двойные комплексные соединения (ДКС) марганца(II), кобальта(II), никеля(II), кадмия(II) и редкоземельных металлов(III) с родано-, гексафторосиликат- и йодомеркуратами, на основе которых можно получать соединения с ионными и полимерными структурами, а также различными физико-химическими свойствами. В качестве органических лигандов в комплексах использованы: диметилсульфоксид (DMSO, C_2H_6SO), ϵ -капролактam (Cpl, ϵ - $C_6H_{11}NO$), никотиновая кислота (Hniic, C_5H_5NCOO).

Синтез двойных комплексных соединений осуществлялся при pH = 4-7,5 смешением водных растворов солей металлов, гекса(изотиоцианато)хромат(III)-, тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III)-, тетрайодомеркурата(II) и гексафторосиликат(II)-анионов и органических лигандов. Исходные вещества брали в определенных мольных соотношениях. В результате получены ДКС, содержащие:

$[M(DMSO)_4(H_2O)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 6DMSO \cdot 2H_2O$,
O, M = Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ,
 $[\{ Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_5 \}_2 Cr(NCS)_6] [Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_4 Cr(NCS)_6]$,
 $[Co(Cpl)_6][Hg_2I_6]$,
 $[Co(DMSO)_6][SiF_6] \cdot 2H_2O$, $[Ln(Cpl)_8]_2 [Hg_2I_6]_3$, Ln =
 La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} ,
 $[Lu(Cpl)_4(H_2O)_4][Cr(NCS)_6] \cdot 1,5H_2O$,
 $[Lu(Cpl)_6][Cr(NCS)_6] \cdot 2(Cpl)$, $[Ln(Cpl)_8][Cr(NCS)_6]$,
 $[Ln(Hniic)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6] \cdot nH_2O$, n = 1-2,
Ln = La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} ,
 Tm^{3+} , Yb^{3+} . Все ДКС изучены методами

химического, ИК-спектроскопического, рентгенофазового (РФА), рентгеноструктурного (РСА), термogravиметрического (ДТА) анализов, определены плотности, электропроводности растворов, магнитные характеристики веществ.

Координационные соединения имеют низкую растворимость в воде, ацетоне, этиловом спирте, толуоле, хорошо растворимы в DMSO и DMFA, устойчивы на воздухе.

Выполнены химические анализы на содержание металлов, углерода, водорода, серы и азота. По данным ИК спектроскопического анализа, выполненного на ИК Фурье спектрометре Cary 630 FTIR фирмы Agilent в интервале $4000-400\text{ см}^{-1}$ с использованием матрицы KBr, установлено, что DMSO и Cpl являются монодентатными O-донорными лигандами, а никотинат-ион, который координируется с металлом-комплексобразователем через кислород карбоксильной группы – бидентатным. В большинстве ДКС с анионами $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ и $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ роданидные группы являются изотиоцианатными, о чем свидетельствует положение частот валентных колебаний групп CN, CS и деформационных колебаний NCS [10-12]. Комплекс кадмия имеет полимерную структуру за счет тиоцианатных мостиков [13].

Кристаллические структуры веществ изучены методом РСА монокристаллов. Анализ выполнен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD детектором, при температуре 100-150K с использованием молибденового излучения и графитового монохроматора. Кристаллографические характеристики ДКС вошли в Кембриджскую базу структурных данных. Внесенные сведения имеют практическую и теоретическую значимость для изучения и расчетов кристаллических структур.

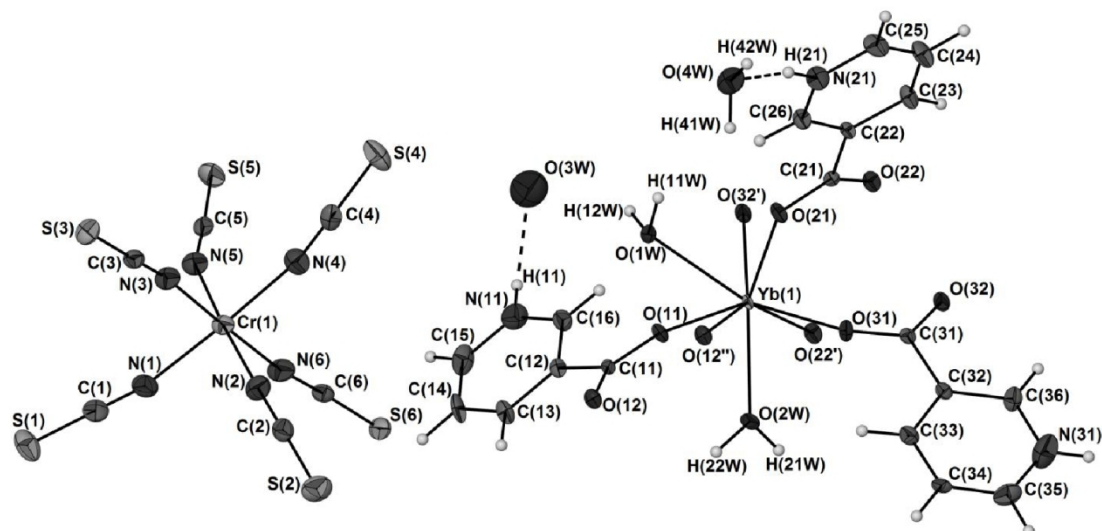


Рис.1. Структура и нумерация атомов в комплексном соединении состава $[Yb(Hniic)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6] \cdot 2H_2O$.

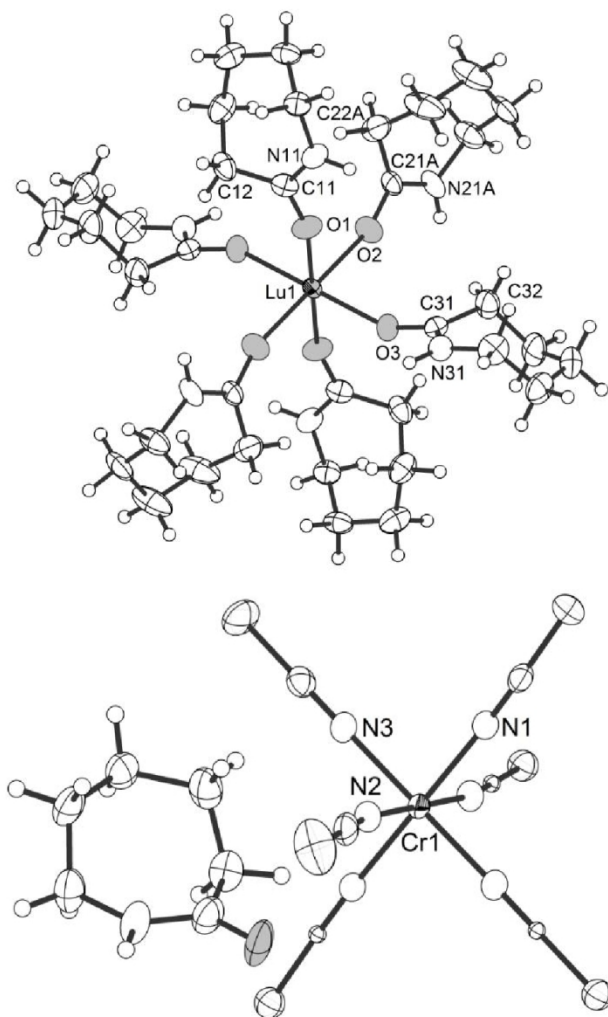


Рис.2. Структура катиона, аниона и сольватной молекулы в структуре

переходных металлов [17], за исключением ДКС

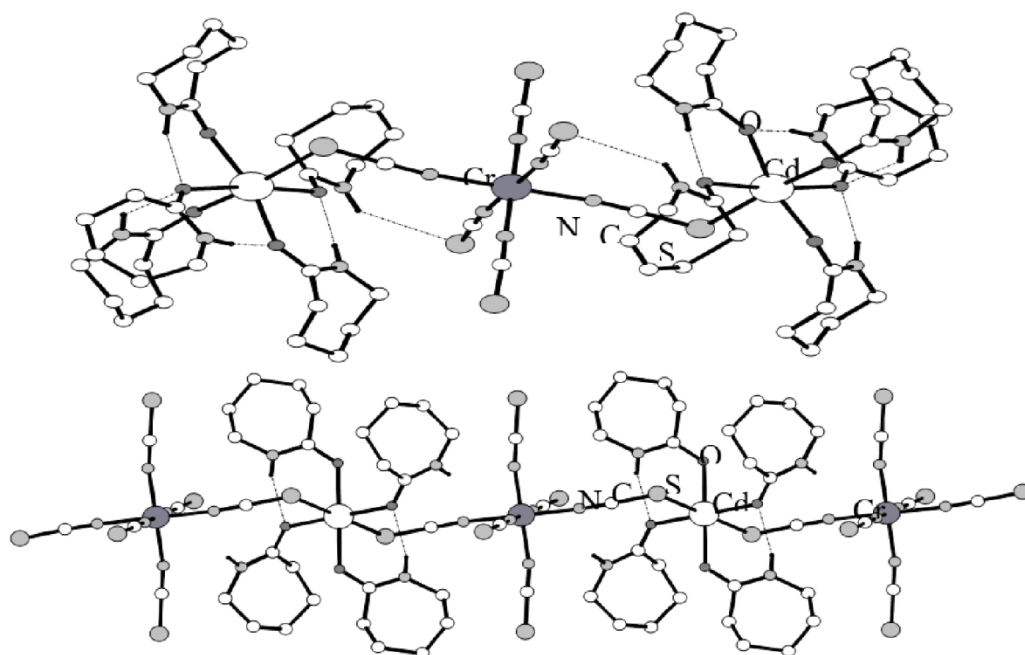


Рис.3. Структурные фрагменты в комплексе кадмия: $\{[Cd(Cpl)_4][Cr(NCS)_6]\}^-$ и $\{[Cd(Cpl)_2][Cr(NCS)_6]\}^+$.

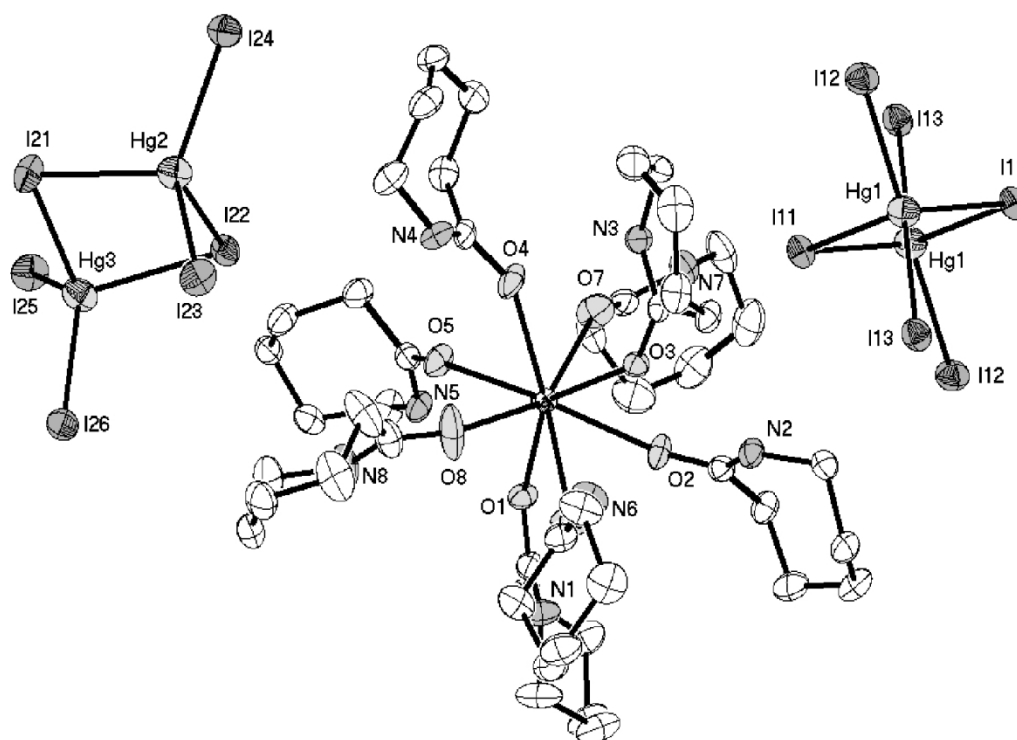


Рис. 4. Строение катиона и аниона $[La(\epsilon-C_6H_{11}NO)_8]_2[Hg_2I_6]$

Ионные кристаллические структуры комплексов РЗЭ состоят из катионов $[Ln(Cpl)_8]^{3+}$ или $[Ln(Hniic)_3(H_2O)_2]^{3+}$ и анионов $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ (рис.1,2) [14-16], что находится в полном соответствии с концепцией ЖМКО [11-12], такие же ионные структуры определены для комплексов

кадмия(II) [13]. Атом металла катиона $[Ln(Cpl)_8]^{3+}$ координирует восемь атомов кислорода Cpl, в то время как в кристаллических структурах $[Ln(Hniic)_3(H_2O)_2]^{3+}$ координационное окружение атома металла состоит из восьми атомов кислорода, принадлежащих шести молекулам

никотиновой кислоты и двум молекулам воды.

Комплекс $[\{Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_5\}_2Cr(NCS)_6][Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_4Cr(NCS)_6]$ (рис.3), образован бесконечными анионными цепочками $[(Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_4)(Cr(NCS)_6)]_n^{n-}$ и трехядерными катионными комплексами $[Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_5]_2[Cr(NCS)_6]^+$, которые расположены между анионными цепочками, образованными за счет мостиковой функции тиоцианатных групп октаэдров $Cr(NCS)_6$. Связь с катионами кадмия осуществляется через атомы серы, которые находятся в транс-положении (рис. 3).

Структура координационного соединения $[La(CrI)_8]_2[Hg_2I_6]_3$ островная, состоящая из сочетаний изолированных ионов $[La(\epsilon-CrI)_8]^{3+}$ и ионов $[Hg_2I_6]^{2-}$ (рис. 4). Строение аниона типичное – сочлененные по ребру тетраэдры. Расстояния Hg–I с терминальными атомами йода варьируют в пределах 2,68-2,71 Å. Связи Hg–I, отвечающие мостиковым атомам йода, относительно удлинены и составляют 2,83-3,03 Å. С атомом лантана координируется восемь молекул ϵ -капролактама. Координация органического лиганда к комплексообразователю происходит через атом кислорода, что соответствует результатам ИК-спектроскопического анализа. Координационная структура соединения с лантаном представляет искаженный тригональный додекаэдр, что характерно для комплексов лантаноидов с КЧ=8.

Получено соединение $[Co(CrI)_6][Hg_2I_6]$, имеющее сходные характеристики. В катионе ион кобальта(II) координирует шесть молекул ϵ -капролактама. Координационный полиэдр кобальта – искаженный гексаэдр. Молекулы органического лиганда упорядочены. Интервал длин связей Co–O в катионе составляет 2.068(7)-2.125(6) Å. В структуре реализуются слабые внутримолекулярные водородные связи N(H)...O, длина которых составляет 2.850-2.966 Å.

В известных комплексах кобальта с CrI связь металл-кислород несколько удлинена и лежит в интервале 2.146(1)-2.165(1) Å для комплекса $[Co(\epsilon-$

$CrI)_4(NCS)_2]$, а для ионного ДКС $[Co(\epsilon-CrI)_6][CoCl_4]$ длины связей Co–O варьируют в пределах 2.050(9)-2.207(13) Å, что согласуется со значениями, полученными в данной работе. Более широкий интервал значений в длинах связей может быть связан с разупорядоченностью в катионе.

По данным PCA, структура соединения $[Co(DMSO)_6][SiF_6] \cdot 2H_2O$ островная, состоящая из изолированных катионов $[Co(DMSO)_6]^{2+}$, и анионов SiF_6^{2-} , а также кристаллизационных молекул воды.

Координационный полиэдр атома кобальта и аниона в соединении – практически правильный октаэдр. Независимая кристаллизационная молекула воды заселяет позицию частично и имеет слабые межмолекулярные контакты O—H...F с атомами фтора SiF_6^{2-} .

В результате термического разложения ДКС при относительно невысоких температурах могут быть получены мелкодисперсные смешанные оксидные системы, которые находят применение в различных отраслях техники. Кроме того, представляет интерес изучение магнитных свойств полученных соединений, в связи с тем, что в состав ДКС входит два парамагнитных иона [23, 24].

Полученные координационные соединения проявляют термохромные свойства. Окраска соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) с гекса(изотиоцианато)хромат(III)-ионом обратимо изменяется с розовой на темно-зеленую, остальные ДКС проявляют необратимый термохромизм [19-22]. ДКС, которые обладают яркой окраской термоперехода, используются для получения тонких термохромных пленок, термочувствительных красок, а также в качестве добавок в полимерные композиции.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность за помощь в проведении рентгеноструктурных исследований и ценные консультации д.х.н. Вировцу А.В., к.х.н. Пересыпкиной Е.В., д.х.н. Подберезской Н.В., к.х.н. Куратьевой Н.В., к.х.н. Первухиной Н.В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков, Ю.Д. Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов // Успехи химии, 2004. – Т. 73. – С. 900-916.
2. Печенюк С.И. Свойства двойных комплексных соединений / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов // Журн. структ. химии, 2011. – Т.52. – № 2. – С. 419-435.
3. Металлокомплексы как прекурсоры самоорганизованных нанокомпозитов / Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. // Рос. хим. журн., 2009. – Т.53. – С.140-145.
4. Домонов Д.П. Исследование термического разложения двойных комплексных соединений металлов первого переходного ряда: дис....канд. хим. наук. – ИНХ СО РАН, Новосибирск, 2009.
5. Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокомпозитов / Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. // Успехи химии, 2011. –Т.80. – С.272-285.

6. Polynuclear complexes of chromium(III), copper(II) or nickel(II) with thiocyanate as bridging ligand / Smekal Z. et al. // *Trans. Met. Chem.* 2010. – V.22. – No.3. – P.299-301.
7. Synthesis and Properties of thiocyanato-bridged heteropolynuclear Chromium(III)-Copper(II) Hydroxo Complexes / Dobrzanska L. et al. // *Polish J. Chem.* 2000. – V.74. – № 7. – P.1017-1021.
8. Synthesis and Characterization of thiocyanato-bridged heteropolynuclear Chromium(III)-Copper(II) Complexes / Dobrzanska L. et al. // *Polish J. Chem.* 2000. – V.74. – P.199-206.
9. Thiocyanato bridged bimetallic complexes (M-SCN-Co): Synthesis, characterization and biological studies / Nasir M., Rupa T.S. // *Modern Chem.* 2015. – V.3. – P.1-6.
10. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – М.: Высш. шк., 1985. – 455с.
11. Гарновский А.Д. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии / Гарновский А.Д., Садименко А.П., Осипов О.А., Цинцадзе Г.В. // Ростов Н/Д: Изд-во Ростовск. ун-та, 1986. – 272 с.
12. Химия псевдогалогенидов /Под ред. Голуба А.М., Келера Х.. Киев: Вища шк., 1981. – 360с.
13. Синтез и исследование физико-химических свойств комплекса $\{[Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_5]_2Cr(NCS)_6\}[Cd((\epsilon-C_6H_{11}NO)_4Cr(NCS)_6)]$ / Гиниятуллина Ю.Р. и др. // *Журн. неорган. химии.* – 2012. – Т.57. – № 7. – С.881-884.
14. Структурные типы гекса(изотиоцианато)хроматов(III) окта(ϵ -капролактама) лантаноидов(III). / Вировец А.В. и др. // *Журнал структ. химии.* 2009. – Т. 50. – № 1. – С. 144-155.
15. Hydrogen bonding induced polymorphism in the scandium(III) complex with ϵ -caprolactam / Virovets A.V. et al. // *Zeitschrift fur Kristallographie-Crystalline Materials (Z. Kristallogr.)* – 2015. – V.230. – № 8. – P.551-558.
16. Синтез, кристаллическая структура и особенности строения гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантана(III) и неодима(III) с никотиновой кислотой / Черкасова Е.В. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2013. – Т.58. – №9. – С.1165-1171.
17. Синтез и кристаллическая структура разнолигандных комплексов $[Cd(DMSO)_5(NCS)] [Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 3DMSO$ и $[Mn(DMSO)_4(H_2O)_2] [Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_2 \cdot 6DMSO \cdot 2H_2O$ / Герасимова Е. А. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2009. – Т.54. – №5. – С.751-755.
18. Синтез и кристаллическая структура иодомеркуратов(II) комплексов лантана(III) с ϵ -капролактамом / Тихомирова А.В. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2013. – Т.58. – №5. – С.607-615.
19. Thermochromic tetrachlorocuprate(II): an advanced integrated laboratory experiment / Choi S., Larrabee J. A. // *J. Chem. Educ.* 1989. – V. 66, – No. 9. – P. 774-776.
20. Inorganic Thermochromism / Sone K., Fukuda Y. // Springer-Verlag, Berlin. 1987. – 134p.
21. Кукушкин Ю.Н. Соединения высшего порядка // Л.: Химия. 1991. – С. 112.
22. Шакирова О.Г. Магнитно-активные координационные соединения Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с N,O-гетероциклическими лигандами: синтез, структура, свойства // Автореф. дисс. докт. хим. н. // Новосибирск. 2018. – 40 с.
23. Черкасова Т.Г. Структуры двойных комплексных солей с термохромными свойствами / Черкасова Т.Г., Черкасова Е.В., Черкасов В.С. // *Вестник КузГТУ.* 2017. – №3 – С.175-182.
24. Черкасова Т.Г. Двойные комплексные соединения – прекурсоры для создания новых материалов и нанокмполитов / *Вестник КузГТУ.* 2010. – №4 – С.110-113.

REFERENCES

- 1 Tret'yakov, Yu. D. Development of inorganic chemistry as fundamental basis of creation of new generations of the functional materials // *Progress of chemistry*, 2004. – V. 73. – P.900-916.
2. Pechenyuk S.I. Properties of double complex compounds / S.I. Pechenyuk, D.P. Domonov // *Zhurn. strukt. chemistries*, 2011. – V.52. – No. 2. – P. 419-435.
3. Metalcomplexes as precursors self-organized by Nanocomposites / Pomogaylo A.D., Rosenberg Ampere-second., Dzhardimaliyeva G.I. // *Grew. chemical журн.*, 2009. – V.53. – P. 140-145.
4. Domonov D. P. Research of thermal decomposition of double complex compounds of metals of the first transitional row: yew...kand. chemical sciences. – INH SO of RAS, Novosibirsk, 2009.
5. Thermolysis of metalpolymers and their predecessors as method of receiving Nanocomposites / Pomogaylo A.D., Rosenberg Ampere-second., Dzhardimaliyeva G.I. // *Achievements of chemistry*, 2011. – V.80. – P. 272-285.
6. Polynuclear complexes of chromium(III), copper(II) or nickel(II) with thiocyanate as bridging ligand / Smekal Z. et al. // *Trans. Met. Chem.* 2010. – V.22. – No.3. – P.299-301.
7. Synthesis and Properties of thiocyanato-bridged heteropolynuclear Chromium(III)-Copper(II) Hydroxo

Complexes / Dobrzanska L. et al. // Polish J. Chem. 2000. – V.74. – № 7. – P.1017-1021.

8. Synthesis and Characterization of thiocyanato-bridged heteropolynuclear Chromium(III)-Copper(II) Complexes/ Dobrzanska L. et al. // Polish J. Chem. 2000. – V.74. – P.199-206.

9. Thiocyanato bridged bimetallic complexes (M-SCN-Co): Synthesis, characterization and biological studies / Nasir M., Rupa T.S. // Modern Chem. 2015. – V.3. – P.1-6.

10. Kukushkin, Yu. N. Chemistry of coordination compounds. – M.: Higher. SHK., 1985. – 455 p.

11. Garnovskii A. D. Hard-soft interactions in coordination chemistry / A. D. Garnovskii, Sadilenko A. P., Osipov O. A., Tsintsadze G. V. // Rostov N/D: Izd-vo Rostov. UN-TA, 1986. – 272 p.

12. Chemistry pseudohalogens /Under the editorship of A. M. Golub, H. Köhler. Kiev: Vyscha SHK., 1981. – 360C.

13. Synthesis and study of physico-chemical properties of the complex $[\{Cd(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_5\}_2\text{Cr}(\text{NCS})_6][Cd((\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4\text{Cr}(\text{NCS})_6)]$ / Giniyatullina Y. R. et al. // J. inorg. chemistry - 2012. – Vol. 57. – № 7. – P. 881-884.

14. Structural types of hexa(isothiocyanato)chromates(III) OCTA(ϵ -caprolactam) of lanthanides (III). / Virovets A.V. et al. // J. struct. chemistries. 2009. – Vol. 50. – № 1. – P. 144-155.

15. Hydrogen bonding induced polymorphism in the scandium(III) complex with ϵ -caprolactam / Virovets A. V. et al. // Zeitschrift fur Kristallographie-Crystalline Materials (Z. Kristallogr.)- 2015. – V. 230. – № 8. – P. 551-558.

16. Synthesis, crystal structure and structural features of hexa(isothiocyanato)chromates(III) of lanthanum(III) and neodymium(III) complexes with nicotinic acid / Cherkasova E. V. et al. // J. inorgan. chemistries. 2013. – Vol. 58. – №9. – P. 1165-1171.

17. Synthesis and crystal structure of multi-ligand complexes $[\text{Cd}(\text{DMSO})_5(\text{NCS})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 3\text{DMSO}$ and $[\text{Mn}(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 6\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / Gerasimova E. A. et al. // J. inorgan. chemistries. 2009. – Vol. 54. – №5. – P.751-755.

18. Synthesis and crystal structure iodo-mercurate(II) complexes of lanthanum(III) with ϵ -caprolactam / A. V. Tikhomirova. // J. inorgan. chemistries. 2013. – Vol. 58. – №5. – P. 607-615.

19. Thermochromic tetrachlorocuprate (II): an advanced integrated laboratory experiment / Choi S., Larrabee J. A. // J. Chem. Educ. 1989. – V. 66. – No. 9. – P. 774-776.

20. Inorganic Thermochromism / Sone K., Fukuda Y. // Springer-Verlag. Berlin. 1987. – 134p.

21. Kukushkin, Yu. N. The connection of the highest order // L.: Chemistry. 1991. – P. 112.

22. Shakirova O. G. Magnetically active coordination compounds Fe(II), Co(II), Ni(II) and Cu (II) with N,O-heterocyclic ligands: synthesis, structure, properties//autoref. Diss. doctor. chem. n. // Novosibirsk. 2018. – 40 p.

23. Cherkasova T. G. Structures of double complex salts with thermochromic properties / Cherkasova T. G., Cherkasova E. V., Cherkasov V. S. // Bulletin of KuzSTU. 2017. – №3 – P. 175-182.

24. Cherkasova T. G. Double complex compounds – precursors for creation of new materials and nanocomposites / Bulletin of KuzSTU. 2010. – №. 4 – P. 110-113.

Поступило в редакцию 25.03.2019

Received 25 March 2019