

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ЛАНТАНОИДОВ ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ И ХРОМА****Е.В. Черкасова, Т.Г. Черкасова**

Елизавета Викторовна Черкасова (ORCID 0000-0002-6192-8000)

Кафедра химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов, Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, ул. Весенняя, 28, Кемерово, Российская Федерация, 650000
E-mail: chev.htnv@kuzstu.ru

Татьяна Григорьевна Черкасова (ORCID 0000-0002-5337-1337)*

Институт химических и нефтегазовых технологий, Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, ул. Весенняя, 28, Кемерово, Российская Федерация, 650000
E-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru*

Изучены некоторые физико-химические характеристики гекса(тиоцианато-N)хроматных комплексов лантаноидов цериевой группы с 3 – пиридин-3-карбоновой кислотой. ИК-спектроскопически по смещению основных характеристических полос поглощения роданидных групп и органических веществ показано, что соединения являются N-тиоцианатными, органический лиганд бидентатен вследствие переноса протона карбоксильной группы к атому азота с образованием сопряженной системы: имино-аминная таутомерия органического лиганда приводит к возникновению пиридиний-3-карбоксилат-иона. Методом РСА монокристаллов установлено, что вещества имеют островное строение, кристаллизуются в одном структурном типе P21/n, их кристаллографические параметры закономерно изменяются в соответствии с изменением радиусов ионов Ln³⁺. Обнаружены межмолекулярные водородные связи между кристаллизационными молекулами воды и N–H группами координированных молекул органических лигандов. По составу вещества отличаются только содержанием кристаллизационной воды в кристаллогидратах. Представлены магнитные характеристики в диапазоне 80–360 К. Исследования магнитных свойств двойных комплексных солей выполнены с учетом их стабильности в диапазоне 80–360 К. Полученные расчетным путем значения эффективных магнитных моментов хорошо согласуются с экспериментальными. Значения магнитных моментов характеризуют антиферромагнитный характер взаимодействия между парамагнитными центрами. При температурах ниже 100 К наблюдаются расхождения экспериментальных и расчетных значений, что может быть обусловлено переходом соединений из парамагнитного в антиферромагнитное состояние. Термическое поведение веществ в инертной и окислительной атмосферах исследовано в интервале температур 293–1273 К. Установлена последовательность терморазложения веществ и составы продуктов термоллиза. Вещества являются перспективными прекурсорами для низкотемпературного получения гетерометаллических оксидных керамических материалов, молекулярных магнетиков, а также термоиндикаторов для визуального контроля температур и температурных полей.

Ключевые слова: новые материалы, координационные соединения, ИК-спектроскопия, кристаллографические характеристики, магнитные свойства, термоллиз, легкие лантаноиды, хром, 3 – пиридин-3-карбоновая кислота

Для цитирования:Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г. Физико-химические характеристики материалов на основе лантаноидов цериевой группы и хрома. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 10. С. 54–60. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6643.**For citation:**Cherkasova E.V., Cherkasova T.G. Physico-chemical characteristics of materials based on cerium and chromium lanthanoides. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 10. P. 54–60. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6643.

PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF MATERIALS BASED ON CERIUM AND CHROMIUM LANTHANOIDES

E.V. Cherkasova, T.G. Cherkasova

Elizaveta V. Cherkasova (ORCID 0000-0001-8699-5448)

Department of Chemistry, Technology of Inorganic Substances and Nanomaterials, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Vesenniyaya st., 28, Kemerovo, 650000, Russia
E-mail: chev.htnv@kuzstu.ru

Tatyana G. Cherkasova (ORCID 0000-0002-5337-1337)*

Institute of Chemical and Oil-Gaz Technologies, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Vesenniyaya st., 28, Kemerovo, 650000, Russia
E-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru*

Some physical and chemical characteristics of hexa(thiocyanate-N)chromate complexes of cerium lanthanides with 3-pyridine-3-carboxylic acid are studied. It was shown by IR spectroscopy for displacement of the main absorption bands that the compounds are N-thiocyanate, the organic ligand is bidentate due to the proton transfer of the carboxyl group to atom nitrogen with the formation of a conjugate system: imino-amine tautomerism of organic ligand leads to the occurrence of pyridinium-3-carboxylic ion. It was established by X-ray diffraction analysis of monocrystals that substances have an isle structure, crystallize according the same structural type, and their crystallographic parameters change regularly in accordance with the change in the radii of Ln³⁺ ions. The obtained substances of the isle type are isostructural. Intermolecular hydrogen bonds between crystallization water molecules and N-H groups of coordinated molecules of organic ligands are found. The compositions of the substances differ only in the content of crystallization water in the molecules. Studies of the magnetic properties of the samples were carried out taking into account their stability in the range of 80-360 K. The decomposition sequence is established and composition of thermolysis products. The experimental and calculated values effective magnetic moments is in agreement. Values effective magnetic moments characterize the antiferromagnetic nature of the interaction between paramagnetic centers. At temperatures below 100 K, discrepancies between the experimental and calculated values are observed, which may be due to the transition of compounds from the paramagnetic to antiferromagnetic state. The thermal behavior of substances in an inert atmosphere and oxidizing atmospheres to interval of temperatures 293-1273 K are presented. Compounds obtained determine the promising magnetic and thermal properties of substances as precursors for the low-temperature production of heterometallic oxide ceramic materials, as well as molecular magnets and thermoindicators for visual control of temperatures and temperature fields.

Key words: new materials, coordination compounds, IR spectroscopy, crystallographic characteristics, magnetic properties, thermolysis, light lanthanides, chromium, 3-pyridine-3-carboxylic acid

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к гетерометаллическим комплексам d-f-элементов обусловлен огромными возможностями получения на их основе разнообразных полифункциональных, в том числе наноразмерных, материалов с различными структурными и физико-химическими характеристиками [1-5]. Установлено, что гекса(тиоцианато-N)хроматные комплексы лантаноидов цериевой группы с 3-пиридин-3-карбоновой кислотой, являясь устойчивыми к воздействию атмосферы твердыми кристаллическими веществами, обладают рядом уникальных

свойств: термочувствительностью [6-8], низкими температурами термолиза с образованием наноразмерных гетерометаллических тугоплавких оксидных материалов [9-11], магнитными свойствами, обусловленными наличием двух парамагнитных ионов. Данное исследование физико-химических свойств соединений предпринято с целью изучения веществ как предшественников для дальнейшего практического использования в современных наукоемких химических технологиях для создания новых функциональных материалов с заданными свойствами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтезы и элементные анализы веществ выполнены по методикам, представленным в работах [12, 13]. Аппаратура, условия измерений и используемые базы данных для ИК, РСА и ДТГ представлены в работах [14-17].

Исследования магнитных свойств образцов проведены на установке для измерения магнитной восприимчивости типа «Весы Фарадея». Напряженность магнитного поля при исследовании температурных зависимостей магнитной восприимчивости χ составляла 7,3 кЭ. Точность стабилизации напряженности поля составляла 2%. Температурная стабилизация образца с точностью не хуже 1 К во время измерения осуществлялась с помощью терморегулятора ДТВ 9696. Во время измерений образец располагался в открытой ампуле в инертной атмосфере гелия при давлении 5 мм.рт.ст.

Дифрактограммы образцов продуктов термолитиза получены на дифрактометре ДРОН-8 (Россия) с острофокусной медной трубкой в излучении Cu-K α (1,5406 Å); напряжение 34 кВ, ток 10 мА. Отбор спектральной линии (монохроматизация) осуществляется одномерным параболическим зеркалом Гебеля (Германия), обеспечивающим формирование пучка плос-копараллельных лучей шириной около 0,6 мм. Для уменьшения рассеяния на элементах коллиматора применены щели 1 мм. Гониометр вертикальный, схема измерений θ - θ . Сбор интенсивностей осуществляется линейным стриповым позиционно-чувствительным детектором Mythen 2R 1D (Швейцария); число каналов 640, линейный размер стрипа 50 мкм (угловой – 0,0144°). Шаг детектора 0,5° (по 2 θ), время набора импульсов 8 с. Образцы помещались в кюветы из аморфного оргстекла (ПММА), не дающего дифракционных рефлексов кристаллического типа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение ИК спектров кристаллических мелкодисперсных порошков веществ показало, что они являются N-тиоцианатами ($\nu(\text{CN}) = 2090 \text{ cm}^{-1}$) [18, 19], 3-пиридин-3-карбоновая кислота ведет себя как бидентатный лиганд, образуя пиридиний-3-карбоксилат-ион в процессе синтеза (группа полос в интервале 1630-1180 cm^{-1}) [20-22].

Образец микрофотографии кристаллов соединений представлен на рис. 1, кристаллические структуры некоторых гекса(тиоцианато-N)хроматных комплексов лантаноидов цериевой группы с 3-пиридин-3-карбоновой кислотой – на рис. 2.

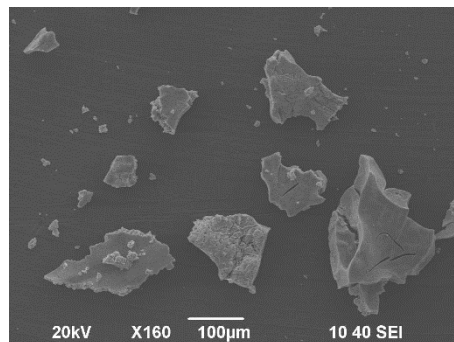


Рис. 1. Микрофотография кристаллов гекса(тиоцианато-N)хроматного комплекса неодиима с 3-пиридин-3-карбоновой кислотой

Fig. 1. Micrograph of crystals of hexa(thiocyanate-N) chromate complex of neodymium with 3-pyridine-3-carboxylic acid

Полученные вещества островного типа изоструктурны, обнаружены межмолекулярные водородные связи между кристаллизационными молекулами воды и N–H группами координированных молекул органических лигандов.

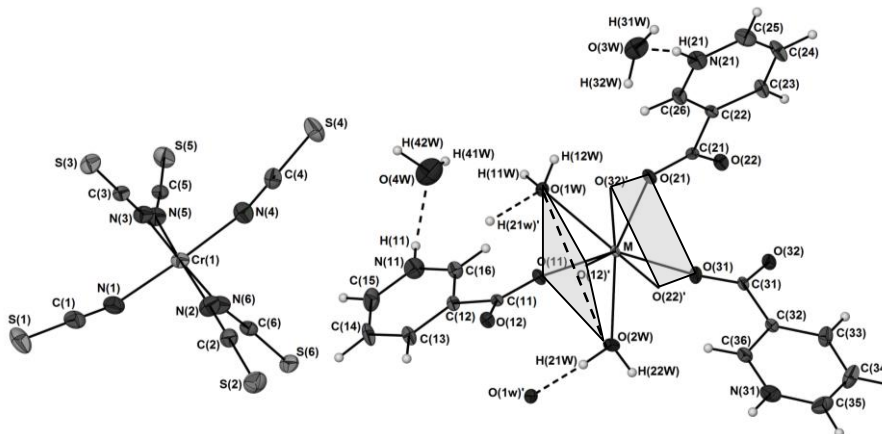


Рис. 2. Кристаллические структуры комплексов Pr и Sm
Fig. 2. Crystal structures of Pr and Sm complexes

Вещества кристаллизуются в одном структурном типе, по составу отличаются только содержанием кристаллизационной воды в кристаллогидратах:

- 1) La: $n = 2$, $a = 9,66800(10)$, $b = 25,7662(2)$, $c = 15,4843(2)$, $\beta = 106,4700(10)^\circ$, $V = 3698,99(7)$, $\rho_{\text{выч.}} = 1,761 \text{ г/см}^3$, $P2_1/n$, $Z = 2$;
- 2) Ce: $n = 2$, $a = 9,6559(2)$, $b = 25,8492(5)$, $c = 15,5303(3) \text{ Å}$, $\beta = 106,586(1)^\circ$, $V = 3715,0(1) \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{выч.}} = 1,756 \text{ г/см}^3$, $P2_1/n$, $Z = 4$;

3) Pr: $n = 2$, $a = 9,6052(5)$, $b = 25,6599(12)$, $c = 15,4631(8)$ Å, $\beta = 106,0380(10)^\circ$, $V = 3662,83$ Å³, пр.гр. $P2_1/n$, $Z = 4$;

4) Nd: $n = 1$, $a = 9,53120(10)$, $b = 25,5166(4)$, $c = 15,3843(3)$, $\beta = 104,9450(10)^\circ$, $V = 3614,96(10)$, $\rho_{\text{выч.}} = 1,779$ г/см³, $P2_1/n$, $Z = 2$;

5) Sm: $n = 2$, $a = 9,6163(3)$, $b = 25,7473(8)$, $c = 15,5197(4)$ Å, $\beta = 106,861(1)^\circ$, $V = 3677,39$ Å³, пр.гр. $P2_1/n$, $Z = 4$;

6) Eu: $n = 1,15$; $a = 9,5358(2)$, $b = 25,4871(5)$, $c = 15,4304(4)$, $\beta = 105,513(1)^\circ$, $V = 3613,6(1)$ Å³, $\rho_{\text{выч.}} = 1,799$ г/см³, $P2_1/n$, $Z = 4$.

Изучение термического поведения комплексов лантаноидов цериевой группы (NETZSCH STA 449 C Juriter, скорость нагрева 283 К/мин, навески 0,15-0,16 г) показывает их невысокую термическую устойчивость (рис. 3). Процессы терморазложения на воздухе и в инертной атмосфере имеют сходный характер и отражают многостадийные процессы потери массы. На начальном этапе термолиты (до 395 К на воздухе, до 403 К в аргоне) кривые ТГ регистрируют сравнительно небольшие потери массы, соответствующие процессу частичной дегидратации комплексов, сопровождающемуся двумя эндозффектами. Далее завершается отщепление внешнесферных молекул воды и происходит ступенчатое разложение катионной и анионной частей веществ. При 1173 К на воздухе методом РФА фиксируется образование преимущественно LnCrO_3 в смеси с небольшими количествами Ln_2O_3 и Cr_2O_3 . В интервале температур 383-393 К обнаружено обратимое изменение окраски образцов из розовой в зеленую. При многократном повторении процессов (до 100 циклов) нагревания-охлаждения свойства исходных образцов сохраняются.

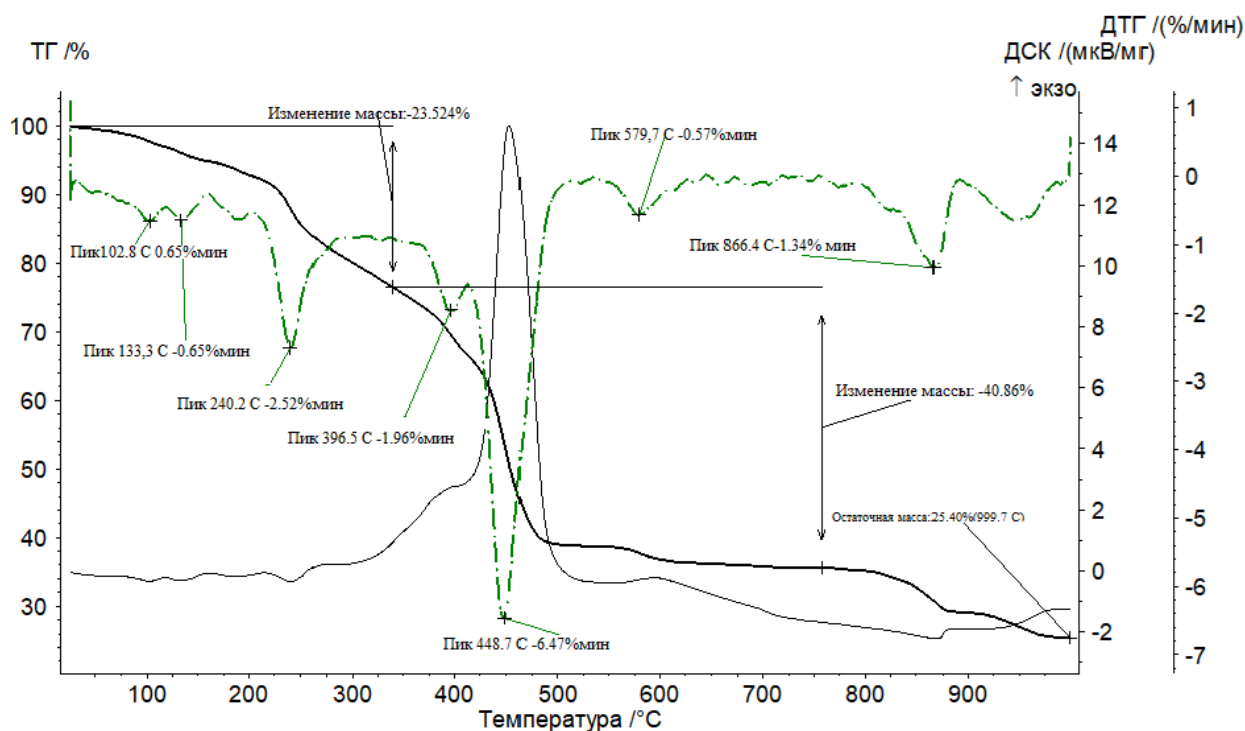


Рис. 3. Термограмма нагревания на воздухе комплекса европия
Fig. 3. Thermogram of the europium complex heating in air

Таблица

Магнитные характеристики комплексов
Table. Magnetic characteristics of the complexes

№	Бруто-формула	S , К·см ³ /моль	θ , К	$\mu_{\text{эфф}}$, М.Б.	$\mu_{\text{эфф}}(\text{Cr})$, М.Б.	$\mu_{\text{эфф}}(\text{Ln})^*$, М.Б.
1	$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{CeCrN}_9\text{O}_{10}\text{S}_6$	2,62(3)	-20(2)	4,58(2)	3,81(2)	2,54
2	$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{SmCrN}_9\text{O}_{10}\text{S}_6$	2,25(3)	-26(2)	4,24(2)	3,97(2)	1,6

Примечание: *-теоретические значения
Note: *- theoretical values

Исследования магнитных свойств образцов выполнены с учетом их стабильности в диапазоне 80-360 К (рис. 3, 4). Полученные экспериментальные зависимости $1/\chi$ (χ -магнитная восприимчивость) были аппроксимированы прямыми линиями, по углу наклона которых, а также по координатам точки пересечения прямых с осью температур, были получены выражения в форме закона Кюри-Вейсса [23-25]: $\chi = C/(T-\theta)$, где C – постоянная Кюри, θ – постоянная Вейсса. Полученные значения констант C позволяют вычислить эффективный магнитный момент $\mu_{\text{эфф}} = (8 \cdot C)^{1/2}$, соответствующий $\lim_{T \rightarrow \infty} (\mu_{\text{эфф}} = (8 \cdot \chi \cdot T)^{1/2})$.

Отрицательные значения констант Вейсса характеризуют антиферромагнитный характер взаимодействия между парамагнитными центрами. При температурах ниже 100 К наблюдаются расхождения экспериментальных и расчетных значений, что может быть обусловлено переходом соединений из парамагнитного в антиферромагнитное состояние.

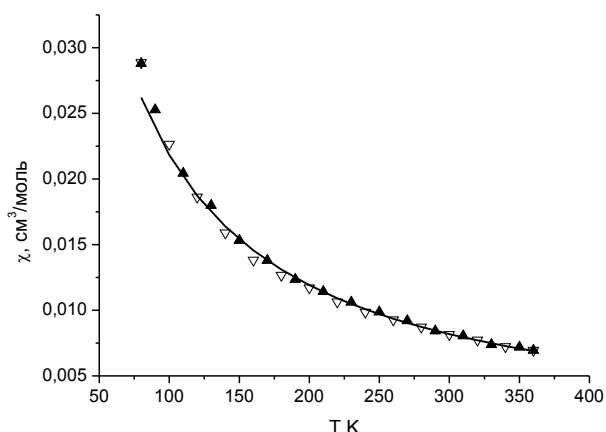


Рис. 4. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры соединения $C_{24}H_{23}CeCrN_9O_{10}S_6$ (Δ-нагревание, ▼-охлаждение, -аппроксимация Кюри-Вейсса)

Fig.4. Dependence of the magnetic susceptibility on the temperature of the $C_{24}H_{23}CeCrN_9O_{10}S_6$ compound (Δ- heating, ▼- cooling, - Curie-Weiss approximation)

В случае соединения церия величина эффективного магнитного момента 4,58 М.Б. хорошо согласуется с теоретическим значением 4,63 М.Б., полученным в приближении невзаимодействующих магнитных центров Cr^{3+} (3,87 М.Б.) и Ce^{3+} (2,54 М.Б.). Если принять эффективный магнитный момент Ce^{3+} 2,54 М.Б., то на ион хрома приходится 3,81 М.Б.

Полученное для соединения самария значение эффективного магнитного момента 4,24 М.Б. хорошо согласуется с теоретическим значением 4,19 М.Б., полученным для Cr^{3+} (3,87 М.Б.) и

Sm^{3+} (1,6 М.Б.). Если принять теоретический магнитный момент Sm^{3+} 1,6 М.Б., то на ион хрома приходится 3,93 М.Б.

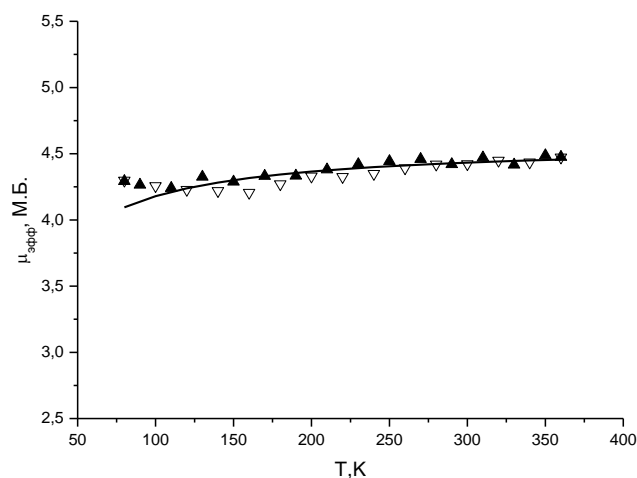


Рис.5. Зависимость эффективного магнитного момента от температуры $C_{24}H_{23}CeCrN_9O_{10}S_6$ (Δ-нагревание, ▼-охлаждение, -аппроксимация Кюри-Вейсса)

Fig 5. Dependence of the effective magnetic moment on temperature for the $C_{24}H_{23}CeCrN_9O_{10}S_6$ (Δ- heating, ▼- cooling, - Curie-Weiss approximation)

ВЫВОДЫ

Изучены некоторые физико-химические характеристики гекса(тиоцианато-N)хроматных комплексов лантаноидов цериевой группы с 3-пиридин-3-карбоновой кислотой. Полученные параметры определяют перспективные магнитные и термические свойства веществ как предшественников для низкотемпературного получения гетерометаллических оксидных керамических материалов, молекулярных магнетиков, а также термоиндикаторов для визуального контроля температур и температурных полей.

Авторы выражают благодарность за интерес, проявленный к работе, совместное проведение некоторых экспериментов и обсуждение результатов сотрудникам ИИХ СО РАН Е.В. Коротаеву, А.В. Первухиной и Н.В. Куратьевой.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors express their gratitude for the interest shown in the work, the joint performance of some experiments and the discussion of the results to the employees of the Institute of Inorganic Chemistry of the Siberian Branch of the RAS E.V. Korotaev, A.V. Pervukhina and N.V. Kurateva.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

- Печенюк С.И., Домонов Д.П.** Свойства двойных комплексных соединений. *Журн. структ. химии*. 2011. Т. 52. Вып. 2. С. 419-435. DOI: 10.1134/S0022476611020259.
- Неудачина Л.К., Лакиза Н.В.** Физико-химические основы использования координационных соединений. УрФУ: Екатеринбург. 2014. 126 с.
- Kablov E.N.** The function of fundamental studies in development of new generation materials Abs. XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Saint Petersburg. 2019. Book 3. P. 16.
- Третьяков Ю.Д.** Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания нового поколения функциональных материалов. *Усп. химии*. 2004. Т. 73. № 9. С. 899-916. DOI: 10.1070/RC2004v073n09ABEH000914.
- Хентов В.Я., Семченко В.В., Шачнева Е.Ю.** Процессы комплексообразования природного и техногенного происхождения. М.: SCIENCE. 2020. 266 с.
- Кукушкин Ю.Н.** Соединения высшего порядка. Л.: Химия. 1991. 110 с.
- Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresyphkina E.V., Podbezskaya N.V., Cherkasova T.G.** Octakis(ϵ caprolactam-kO)erbium(III)hexaisothiocyanatochromate(III). *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Comm.* 2007. V. 63. P. m195-m198. DOI: 10.1107/S0108270107015181.
- Черкасова Е.В., Патраков Ю.Ф., Трясунов Б.Г., Черкасова Т.Г., Татарнинова Э.С.** Термический анализ комплексов гекса(изотиоцианато)хроматов(III) редкоземельных элементов(III) с ϵ -капролактамом. *Журн. неорган. химии*. 2009. Т. 54. № 10. С. 1700-1704. DOI: 10.1134/S0036023609100192.
- Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Домонов Д.П., Михайлова Н.Л.** Синтез и свойства двойных комплексных солей $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]_2$. *Коорд. химия*. 2006. Т. 32. № 8. С. 597-600. DOI: 10.1134/S1070328406080070.
- Печенюк С.И., Домонов Д.П., Рогачев Д.Л., Беляевский А.Д.** О влиянии природы лигандов на процесс термолитиза двойных комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ and $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]_2$. *Журн. неорган. химии*. 2007. Т. 52. № 7. С. 1104-1109. DOI: 10.1134/S0036023607070108.
- Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И.** Термолитиз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокмозитов. *Усп. химии*. 2011. V. 80. № 3. P. 272-307. DOI: 10.1070/RC2011v080n03ABEH004079.
- Черкасова Е.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Черкасова Т.Г.** Синтез и кристаллическая структура комплексов эрбия(III) и лютеция(III) $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$. *Журн. неорган. химии*. 2016. Т. 61. № 2. С. 186-191. DOI: 10.1134/S0036023616020042.
- Вировец А.В., Черкасова Е.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Т.Г., Подберезская Н.В.** Структурные типы гекса(изотиоцианато)хроматов(III) окта(ϵ -капролактама)лантаноидов(III). Фазовый переход с обратимым двойникованием. *Журн. структ. химии*. 2009. Т. 50. № 1. С. 144-155. DOI: 10.1007/s10947-009-0018-y.
- Sheldrick G.M.** SADABS. Version 2.01. Bruker AXS Inc. Madison, 2004. Wisconsin. USA.
- Sheldrick G.M.** Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr.* 2015. V. 71. N 1. P. 3-8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
- Pechenyuk S.I., Domonov D.P.** Properties of double complexes compounds. *J. Struct. Chem.* 2011. V. 52. N 2. P. 419-435 (in Russian). DOI: 10.1134/S0022476611020259.
- Neudachina L.K., Lakiza N.V.** Physicochemical foundations of the use of coordination compounds. UrFU: Yekaterinburg. 2014. 126 p. (in Russian).
- Kablov E.N.** The function of fundamental studies in development of new generation materials Abs. XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Saint Petersburg. 2019. Book 3. P. 16.
- Tretyakov Yu.D.** Development of inorganic chemistry as a fundamental basis for the creation of new generations of functional materials. *Rus. Chem. Rev.* 2004. V. 73. P. 831-946. DOI: 10.1070/RC2004v073n09ABEH000914.
- Khentov V.Ya., Semchenko V.V., Shachneva Ye.Yu.** Complexation processes of natural and technogenic origin. M.: SCIENCE. 2020. 266 p. (in Russian).
- Kukushkin Yu.N.** Higher order compounds. L.: Khimiya. 1991. 110 p. (in Russian).
- Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresyphkina E.V., Podbezskaya N.V., Cherkasova T.G.** Octakis(ϵ caprolactam-kO)erbium(III)hexaisothiocyanatochromate(III). *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Comm.* 2007. V. 63. P. m195-m198. DOI: 10.1107/S0108270107015181.
- Cherkasova E.V., Patrakov Yu.F., Truasunov B.G., Cherkasova T.G., Tatarinova E.S.** Thermal analysis of rare-earth metal(III) hexa(isothiocyanato)chromate(III) complexes with ϵ -caprolactam. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 54. N 10. P. 1625-1629. DOI: 10.1134/S0036023609100192.
- Pechenyuk S.I., Semushina U.P., Domonov D.P., Mikhailova N.L.** Synthesis and properties of double complex nitrates $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ and $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]_2$. *Rus. J. Coord. Chem.* 2006. V. 32. N 8. P. 572-574. DOI: 10.1134/S1070328406080070.
- Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Rogachev D.L., Beluaevskiy A.T.** Of the influence of the anion nature to the thermolysis of double $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ and $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]_2$ complexes. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 52. N 7. P. 1110-1115. DOI: 10.1134/S0036023607070108.
- Pomogaylo A.D., Rosenberg A.S., Dzhardimalieva G.I.** The thermolysis of metal polymers and their precursors as the method for nanocomposite production. *Usp. Khim.* 2011. V. 80. N 3. P. 272-307 (in Russian). DOI: 10.1070/RC2011v080n03ABEH004079.
- Cherkasova E.V., Peresyphkina E.V., Virovets A.V., Cherkasova T.G.** Erbium(III) and Lutecium(III) Complexes $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Synthesis and Crystal Structure. *Rus. J. Inorg. Chemistry.* 2016. V. 61. N 2. P. 174-179. DOI: 10.1134/S0036023616020042.
- Virovets A.V., Cherkasova E.V., Peresyphkina E.V., Cherkasova T.G., Podbezskaya N.V.** Structural Types of Octa (ϵ -Caprolactam) lanthanide (III) Hexa(Isothiocyanato)Chromates (III). Phase Transition with Reversible Twinning. *Zhurn. Strukt. Khim.* 2009. V. 50. N 1. P. 144-155 (in Russian). DOI: 10.1007/s10947-009-0018-y.
- Sheldrick G.M.** SADABS. Version 2.01. Bruker AXS Inc. Madison, 2004. Wisconsin. USA.
- Sheldrick G.M.** Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr.* 2015. V. 71. N 1. P. 3-8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.

16. Лавренова Л.Г., Дюкова И.И., Коротаев Е.В., Шелудякова Л.А., Варнек В.А. Спин-кроссовер в новых комплексах железа(II) с 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином. *Журн. неорганической химии*. 2020. Т. 60. № 1. С. 34-39. DOI: 10.1134/S0036023620010106.
17. Малько М.В., Василевич С.В., Митрофанов А.В., Мизонов В.Е. Новый метод анализа термогравиметрических данных. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 3. С. 24-32. DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6348.
18. Киселев Ю.М. Химия координационных соединений. М.: Юрайт. 2020. 746 с.
19. Голуб А.М., Келер Х., Скопенко В.В. Химия псевдогалогенидов. Киев: Вища. шк. 1981. 359 с.
20. Боровлев И.В. Органическая химия: термины и определения. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2010. 359 с.
21. Денисов В.Я., Мурышкин Д.Л., Чуйкова Т.В. Органическая химия. М.: Высш. шк. 2009. 543 с.
22. Clayden J., Greeves N., Warren S. Organic Chemistry. Oxford. 2012. 1234 p. DOI: 10.1007/978-3-642-34716-0.
23. Икорский В.Н., Богомяков А.С. Магнетохимия. Новосибирск: Междунар. томограф. центр Со РАН. 2013. 74 с.
24. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия. СПб.: Наука. 1994. 276 с.
25. Кудреватых Н.В., Волегов А.С. Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений. Екатеринбург: УрФУ. 2015. 198 с.
16. Lavrenova L.G., Dyukova I.I., Korotaev E.V., Sheludyakova L.A., Varnek V.A. Spin crossover in New Iron(II) Complexes with 2,6-bis(benzimidazole-2-yl)pyridine. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 60. N 1. P. 30-35. DOI: 10.1134/S0036023620010106.
17. Mal'ko M.V., Vasilevich S.V., Mitrofanov A.V., Mizonov V.E. An Innovate Method of Thermogravimetric Data Analysis. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 3. P. 24-32. DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6348.
18. Kiselev Yu.M. Chemistry of coordination compounds. M.: Yurite. 2020. 746 p. (in Russian).
19. Golub A.M., Keler A.M., Scopenko V.V. Chemistry of pseudohalogenides. Kiev: Vish. Sc. 1981. 359 c. (in Russian).
20. Borovlyov I.V. Organic Chemistry: terms and main reactions. M.: BINOM. Laboratoriya znaniy. 2010. 359 p. (in Russian).
21. Denisov V.Y., Myryshkin D.L., Chuykova T.V. Organic Chemistry. M.: Vyssh. shk. 2009. 543 p. (in Russian).
22. Clayden J., Greeves N., Warren S. Organic Chemistry. Oxford. 2012. 1234 p. DOI: 10.1007/978-3-642-34716-0.
23. Ikorsky V.N, Bogomyakov A.S. Magnetochemistry. Novosibirsk: Institute "International Tomographic Center" of SB of RAS. 2013. 74 p. (in Russian).
24. Rakitin Yu.V., Kalinnikov V.T. Modern magnetochemistry. SPb.: Nauka. 1994. 276 p. (in Russian).
25. Kudrevatykh N.V., Volegov A.S. Magnetism of rare earth metals and their intermetallic compounds. Yekaterinburg: UrFU. 2015. 198 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 18.04.2022

Принята к опубликованию 06.07.2022

Received 18.04.2022

Accepted 06.07.2022