



УДК 541.49:547.796.1

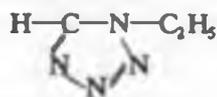
А. Н. БОГАТИКОВ, П. Н. ГАПОНИК, М. М. ДЕГТЯРИК,
В. Н. НАУМЕНКО, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТОВ Cu(II), Ni(II), Co(II) И Cd(II) С 1- И 2-ЭТИЛТЕТРАЗОЛАМИ

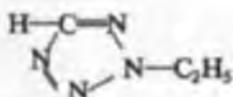
It was studied the complexation of nitrates of Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II) with 1- and 2-ethyltetrazoles. It was shown that the composition of the formed complexes essentially depends on the metal nature and the position of alkyl radical in the tetrazole cycle. The formed substances were studied by methods of IR-spectroscopy, complex thermal analysis.

Ранее на серии солей меди (II) и N-алкилтетразолов было показано, что способность к образованию комплексных соединений, а также состав последних зависит от положения заместителя в гетероцикле (1- и 2-изомеры) и природы аниона соли [1, 2]. Найденные различия в склонности реакций комплексообразования 1- и 2-изомеров по отношению к солям меди (II), а также некоторые специфические особенности этого процесса позволили предложить новый способ разделения и очистки N-замещенных тетразолов путем их комплексообразования с CuCl_2 [3].

Данная работа посвящена изучению влияния природы металла на процесс комплексообразования, состав и свойства комплексных соединений (КС) нитратов Cu(II), Ni(II), Co(II) и Cd(II) с 1- и 2-этилтетразолами как наиболее характерными представителями ряда N-алкилтетразолов [1]:



1-ЭТ



2-ЭТ

Экспериментальная часть

Для синтеза использовали кристаллогидраты нитратов металлов марки «чда». Этилтетразолы получали алкилированием тетразола иодистым этилом в ацетоне или этиловом спирте в присутствии K_2CO_3 по методике [4]. Константы 1- и 2-ЭТ соответствовали данным [5]. ИК спектры снимали на спектрометре «Specord-75-IR» ($4000-500 \text{ см}^{-1}$; в случае КС суспензии в вазелиновом масле между окнами KBr), защищенным полиэтиленом; для жидких ЭТ тонкие пленки в кювете из KBr и «Perkin-Elmer-180» ($500-200 \text{ см}^{-1}$; суспензии в вазелиновом масле для КС или пленки между полиэтиленовыми окнами в случае жидких ЭТ). Элементный анализ проводили на однолучевом фотометре «Specol-21» и СНН-анализаторе фирмы «Hewlett-Packard» (модель-185), термоанализ — на дериватографе ОД-102 системы «Paulik-Paulik-Erdey» в условиях воздушной атмосферы со скоростью нагревания $5^\circ/\text{мин}$. Чувствительность гальванометров: ДТА = 1/5; ДТГ = 1/15; ТГ = 100 мг. Навески 0,05—0,07 г размещались тонким слоем в платиновом тигле. В качестве эталона служил Al_2O_3 , прокаленный до 1000° . Растворители очищали по общепринятым методикам [6]. Данные по свойствам КС приведены в табл. 1.

Таблица 1

Некоторые свойства комплексных соединений N-этилтетразолов

Соединение	Обозначение в тексте	Выход, %	Т плавления °С	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
				M ²⁺	С	Н	N		M ²⁺	С	Н	N
$\text{Cu}(1\text{-ЭТ})_3(\text{NO}_3)_2$	I	93	110	13,7	22,3	3,7	40,4	$\text{CuC}_3\text{H}_{18}\text{N}_{14}\text{O}_6$	13,2	22,4	3,7	40,7
$\text{Ni}(1\text{-ЭТ})_6(\text{NO}_3)_2$	II	95	180	7,8	27,7	4,8	46,8	$\text{NiC}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_{26}\text{O}_6$	7,6	28,0	4,7	47,2
$\text{Co}(1\text{-ЭТ})_6(\text{NO}_3)_2$	III	95	115	7,9	27,5	4,9	47,2	$\text{CoC}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_{26}\text{O}_6$	7,6	28,0	4,7	47,2
$\text{Cd}(1\text{-ЭТ})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	IV	81	145	24,5	16,6	3,1	31,0	$\text{CdC}_6\text{H}_{16}\text{N}_{10}\text{O}_8$	23,9	15,4	3,4	29,9
$\text{Cu}(2\text{-ЭТ})_2(\text{NO}_3)_2$	V	96	**)	16,4	—	—	—	$\text{CuC}_6\text{H}_{12}\text{N}_{10}\text{O}_6$	16,6	—	—	—
$\text{Ni}(2\text{-ЭТ})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	VI	86	150	12,8	15,0	3,5	30,4	$\text{NiC}_6\text{H}_{20}\text{N}_{10}\text{O}_{10}$	13,1	16,0	4,4	31,0
$\text{Co}(2\text{-ЭТ})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	VII	67	140	—	14,6	3,1	29,8	$\text{CoC}_6\text{H}_{20}\text{N}_{10}\text{O}_{10}$	—	16,0	4,4	31,0
$\text{Cd}(2\text{-ЭТ})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	VIII	78	***)	22,8	14,0	2,1	27,6	$\text{CdC}_6\text{H}_{16}\text{N}_{10}\text{O}_8$	23,9	15,4	3,4	29,9

Примечания: * — соответствует максимуму эндотермического пика на кривой ДТА;

Синтез комплексных соединений 1-этилтетразола. В 10—15 мл смеси этилового спирта и диэтилового эфира (1:2) (в случае нитрата кадмия спирт:эфир = 1:1) растворяли 1-ЭТ и при перемешивании добавляли соль соответствующего металла. Оптимальные количества исходных компонентов при этом равны: 0,88 г (0,009 моль) 1-ЭТ и 0,72 г (0,03 моль) нитрата меди; 2,94 г (0,03 моль) 1-ЭТ и 1,45 г (0,005 моль) нитрата никеля и кобальта; 1,96 г (0,02 моль) 1-ЭТ и 1,54 г (0,05 моль) нитрата кадмия. Комплексы меди и никеля выпадают из реакционной смеси соответственно через 3—5 и 1—2 мин. Для получения КС нитрата Co(II) реакционную смесь перемешивали 2 ч с последующим концентрированием раствора. КС Cu(II) , Ni(II) и Co(II) отделяли фильтрованием и промывали комплекс нитрата меди смесью этиловый спирт: диэтиловый эфир (1:2), а комплексы нитратов никеля и кобальта сухим диэтиловым эфиром. В случае нитрата кадмия раствор исходных компонентов нагревали до 70° в течение 2 ч, затем концентрировали в вакууме и сушили при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 .

Синтез комплексных соединений 2-этилтетразола. *Комплекс нитрата меди.* К 0,62 г (0,0063 моль) 2-ЭТ, растворенного в 3 мл ТГФ, ацетона или этилового спирта добавляли 0,72 г (0,003 моль) нитрата меди и нагревали 15—20 мин при $55-60^\circ$. Растворитель упаривали и остаток вакуумировали на кипящей водяной бане в течение 45—60 мин. Получили 1,1 г вязкого продукта.

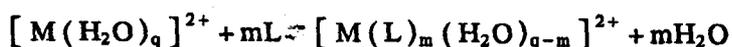
Комплекс нитрата никеля. К 1,67 г (0,017 моль) 2-ЭТ добавляли при перемешивании 2,47 г (0,0085 моль) нитрата никеля и нагревали на кипящий водяной бане 2 ч ($P = 2,7-3,3$ кПа), затем сушили на воздухе при комнатной температуре. Получили 2,3 г комплекса.

Комплексы нитратов кобальта и кадмия. Растворяли 0,88 г (0,003 моль) нитрата кобальта в 10 мл толуола, нагревали на кипящей водяной бане, удаляя азеотроп. Затем охлаждали до $20-25^\circ$ и добавляли 1,77 г (0,018 моль) 2-ЭТ. Полученный раствор нагревали при $95-100^\circ$ 3 ч, затем охлаждали до -100° . Образовавшуюся массу промывали охлажденным ($-90...-100^\circ$) диэтиловым эфиром и сушили при пониженном давлении над P_2O_5 . Получили 0,91 г порошкообразного комплекса. Аналогично из 0,93 г (0,003 моль) нитрата кадмия и 1,18 г (0,012 моль) 2-ЭТ получили 1,1 г $\text{Cd(2-ЭТ)}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Результаты и их обсуждение

Исследования показали, что 1-ЭТ взаимодействует с нитратами некоторых металлов довольно быстро в широком круге растворителей уже при комнатной температуре. КС нитратов Cu(II) и Ni(II) с 1-ЭТ с достаточно высоким выходом (см. табл. 1) выпадают в осадок через короткий промежуток времени, в то время как для выделения КС нитрата кобальта с 1-ЭТ требуется длительное перемешивание (2 ч), а в случае нитрата Cd(II) — нагревание и концентрирование раствора. Согласно качественным наблюдениям такого рода, способность к образованию КС изученных солей с 1-ЭТ изменяется в порядке $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ и не коррелирует с расположением ионов металлов в ряду Ирвинга — Вильямса ($\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$), характеризующем изменение устойчивости комплексов [7]. Следует отметить, что способность кристаллогидратов солей изученных металлов хорошо растворяться в 1-ЭТ позволила нам использовать лиганд в качестве реакционной среды. При этом оказалось, что состав и строение КС, синтезированных как в среде соответствующего лиганда, так и в других растворителях, идентичны. Независимо от соотношения металл: лиганд (от 1:1 до 1:6) выделенные КС имели постоянный состав.

В отличие от 1-ЭТ, 2-ЭТ образуют с солями изученных металлов в растворителях самого различного типа, а также в их отсутствие устойчивые гомогенные растворы, из которых выделить комплекс обычными приемами не удается. Очевидно, процесс замещения молекул растворителя в сольватированных ионах металлов протекает в случае 2-ЭТ, имеющего меньшую основность, чем 1-ЭТ, очень медленно, поэтому для увеличения скорости образования конечных продуктов требуется нагревание смеси компонентов, а для смещения равновесия



— концентрирование их с последующим вакуумированием и т. д. Применение глубокого охлаждения также ускоряет процесс выделения КС в кристаллической форме и позволяет получить соединения постоянного состава.

В табл. 1 приведены данные для КС 2-ЭТ, которые синтезированы с двух- и более кратным воспроизведением результатов. Полученные комплексы нерастворимы в углеводородах, хлороформе (кроме соединения II) и диэтиловом эфире (кроме VIII). В ацетоне и тетрагидрофуране КС хорошо растворимы. При растворении в воде комплексы легко разлагаются (за исключением II), что позволяет количественно извлекать из водных растворов соответствующие лиганды.

Таблица 2

Основные максимумы полос поглощения в ИК спектрах комплексных соединений 1-этилтетразола (L, см⁻¹)

L	CuL ₂ (NO ₃) ₂	NiL ₂ (NO ₃) ₂	CoL ₂ (NO ₃) ₂	CdL ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	Отнесение
—	—	—	—	3462 ос (ш)	ν(H ₂ O)
3130 ос	3118 ос	3090 ос	3074 с	3110 ос	ν(CH) _к
2987 с	2975 с	2987 с	2978 с	2978 с	ν(CH) _а
2940 ср	2868 сл	2940 сл	2938 сл	2937 сл	
2880 осл	2836 ср	2880 осл	2880 осл	—	
—	—	—	—	1642 сл	δ(H ₂ O)
—	—	1503 с	1500 с	—	ν(CN), ν(NN), ν(C=N), ν(N=N), δ(CH) _а
1438 с	1498 сл	1442 сл	1455 пл	1488 пл	
1437 ос	—	—	1441 сл	—	
1378 ср	—	—	—	—	
1350 с	—	—	—	—	ν _{ас} (NO ₃)
1250 с	—	1283 пл	1277 пл	—	
—	1470 ос	—	—	1470 ос	
—	1370 ос	1340 (ш)	1350 ос (ш)	—	ν _{ас} (NO ₃)
—	1280 ос (ш)	—	—	1280 ос (ш)	
1165 ос	1167 с	1172 ос	1163 ос	1169 ос	валентно-деформационные колебания тетразольного кольца
1107 ос	1085 с	1110 с	1109 с	1109 с	
—	—	1100 с	1093 с	1095 с	
1025 ср	1010 пл	1000 с	995 с	998 с	
967 ос	960 ср	960 сл	960 сл	970 пл	
870 с	885 ср	905 ср	905 ср	875 с	
—	1000 с	—	—	1015 ср	
—	840 ср	825 ср	825 ср	820 ср	ν _с (NO ₃)
800 ср	794 ср	795 сл	790 сл	795 сл	ν(N _к -Ca)
725 сл	720 сл	720 сл	719 сл	716 осл	
678 ос	665 ср	677 с	670 с	665 с	κ _к
640 ос	640 с	642 ос	639 ос	640 ос	
426 с	420 сл	434 сл	423 сл	436 ср	δ(C-C) _а
—	—	415 пл	—	425 пл	
342 ср	355 пл	360 сл	350 сл	343 сл	β(N _к -Ca)
—	322 с	—	—	210 ср	ν(M ²⁺ -ONO ₂)
—	268 с	260 ос	230 ос	<200	ν(M ²⁺ -N _к)

Примечания: здесь и в табл. 3: ос—очень сильная, с—сильная, ср—средняя, сл—слабая, осл—очень слабая, пл—плечо, ш—широкая, к—кольцо, а—алкил.

Данные термического анализа показывают, что разложение КС 1-ЭТ проходит экзотермично в одну стадию с высокой скоростью тепловыделения. Как правило, началу разложения предшествует плавление с

небольшим эндотермическим эффектом. Максимум потери веса исследуемых образцов (165°—соединение I; 220°—II; 210°—III; 200°—IV) соответствует пику экзотермического эффекта на кривой ДТА. Термолитз заканчивается при 380—400° небольшим экзоэффектом окисления первичных продуктов разложения. Терморазложение соединения IV начинается с отщепления молекул воды в интервале температур 80—110°, о чем свидетельствует слабый минимум на кривой ДТА и убыль массы исследуемого образца в данном интервале температур на 6—7 %.

Таблица 3

Основные максимумы полос поглощения в ИК спектрах комплексных соединений 2-этилтетразола (L , см^{-1})

L	$\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{NiL}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\text{CdL}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Отнесение
—	—	3344 ос (ш)	3344 ос (ш)	3500 ос (ш)	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
3131 ср	3135 ср	3134 осл	3124 осл	3139 ср	$\nu(\text{CH})_k$
2984 с	3000 сл	—	—	—	$\nu(\text{CH})_a$
2940 с	2976 сл	—	2979 осл	2976 сл	
2800 с	2935 осл 2800 сл	2943 осл	—	2936 осл	
—	—	1627 ос	1628 ос	—	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1445 с	—	—	—	—	$\nu(\text{CN}), \nu(\text{NN}),$ $\nu(\text{C}=\text{N}),$ $\nu(\text{N}=\text{N}),$ $\delta(\text{CH})_a$
1440 ос	—	—	—	—	
1363 ос	—	—	—	—	
1276 ос 1210 с	—	1215 сл	1215 осл	1210 осл	
—	1480 с 1280 ос (ш)	1460 с 1295 ос (ш)	1470 с 1300 ос (ш)	1460 с 1280 ос (ш)	$\nu_{as}(\text{NO}_3)$
1167 с	1183 с	—	1170 ср	1168 ср	валентно- деформаци- онные коле- бания тет- разольного кольца $\nu_s(\text{NO}_3)$
1130 ос	1124 с	1128 с	1133 с	1130 с	
1060 с	1070 ср	1080 ср	1083 сл	1090 сл	
1020 с	1040 ср	1036 пл	1034 ср	1065 ср	
1000 ср	1007 с	1020 ос	1015 с	1027 с	
—	—	—	—	1010 ср	
967 ос	965 ср	967 ср	967 ср	965 с	
877 с	873 с	887 ср	894 ср	890 ос	$\nu(\text{N}_k-\text{Ca})$
—	810 с	815 с	805 ср	807 с	$\delta(\text{NO}_3)$
692 с	680 с	688 ос	680 с	680 с	κ_k
659 с	648 ос	652 с	648 ос	644 ср	
—	—	520 ср	587 с	—	$\omega(\text{H}_2\text{O})$
418 с	448 ср	465 сл	450 сл	425 ср	$\delta(\text{C}-\text{C})_a$
357 ср	390 осл	375 ср	373 ср	350 пл	$\beta(\text{N}_k-\text{Ca})$
—	339 ср	350 пл	365 пл	200 ср (ш)	$\nu(\text{M}^{2+}\text{ONO}_2)$
—	290 ср	245 ср	220 с	< 200 с	$\nu(\text{M}^{2+}-\text{N}_2)$

Процесс термического разложения КС 2-ЭТ в отличие от аналогичных комплексов 1-ЭТ проходит в несколько стадий и в эндотермическом режиме. Описанные различия в характере терморазложения КС 1- и 2-ЭТ естественно связать с большей энергией связи металл — лиганд в КС 1-ЭТ, благодаря чему данные соединения разлагаются до распада комплекса по этим связям. Более низкий интервал температур разложения (см. табл. 1), а также многостадийность процесса термического разложения с плохо разрешенными отдельными стадиями (в случае КС 2-ЭТ) можно объяснить тем, что при нагревании происходит их ступенчатая диссоциация, в результате чего молекулы лиганда, благодаря их относительно высокой летучести, удаляются из зоны нагревания не разлагаясь.

С целью выяснения особенностей состава КС были исследованы ИК спектры свободных и координированных ЭТ. Частоты максимумов полос поглощения представлены в табл. 2 и 3. Отнесение полос поглощения ЭТ проведено в соответствии с [8, 9]. Как и в спектрах ранее исследованных хлорида и роданида меди (II), наибольшие изменения при координации наблюдаются в области валентных и валентно-деформационных колебаний связей гетероцикла, что свидетельствует об участии тетразольного кольца в комплексобразовании и перераспределении при этом электронной плотности по связям цикла. Следует отметить, что область валентных колебаний связей C—N, N—N, C=N и N=N гетероцикла частично перекрывается сильными полосами поглощения валентных колебаний NO_3^- -иона, поэтому идентификация частот данных колебаний в спектрах обсуждаемых КС затруднена.

В соединениях (IV—VIII) группа NO_3^- координирована к металлу, на что указывает наличие в спектрах (область $320 - 260 \text{ см}^{-1}$) полос поглощения $\nu(\text{M—O—NO}_2)$, а также расщепление полосы валентных ассиметричных колебаний нитрат-иона на две компоненты: $1280 - 1300 \text{ см}^{-1}$ и $1460 - 1480 \text{ см}^{-1}$. В спектрах КС (II) и (III) в области $1340 - 1350 \text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая и интенсивная полоса, характерная для внешнесферных нитратных групп. В спектре КС (I) зарегистрированы полосы при $1280, 1370, 1470$ и 322 см^{-1} , обусловленные колебаниями координированных и некоординированных нитратных групп [10 — 12].

В спектрах КС, содержащих в своем составе воду, в области $3500 - 3200 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются широкие и сильные полосы поглощения валентных колебаний воды. Вода в КС является, по-видимому, кристаллизационной, так как в интервале частот $400 - 700 \text{ см}^{-1}$ регистрируется широкая полоса поглощения, характерная для либрационных колебаний молекул H_2O [10].

Наличие новых полос в области $200 - 290 \text{ см}^{-1}$, которые отсутствуют в спектрах свободных ЭТ и исходных солей и соответствуют валентным колебаниям связей металл — азот гетероцикла [2, 12—15], указывает на участие атомов азота тетразольного цикла в образовании координационной связи. Следует отметить, что в спектрах КС нитрата Cd с 1- и 2-ЭТ полоса $\nu(\text{M}^{2+} - \text{N})_{\text{кольца}}$, по-видимому, смещается в область частот ниже 200 см^{-1} в связи со значительной массой центрального иона. В спектрах исследуемых КС величины частот $\nu(\text{M}^{2+} - \text{N}_k)$ уменьшаются в порядке $\nu_{\text{Co}^{2+} - \text{N}} < \nu_{\text{Ni}^{2+} - \text{N}} < \nu_{\text{Cu}^{2+} - \text{N}}$, согласующемся с рядом устойчивости комплексов.

Полоса поглощения валентных колебаний связи $(\text{CH})_k$ в ЭТ наблюдается при 3130 см^{-1} . Координация 1-ЭТ с ионом металла приводит к существенному сдвигу этой полосы в область низких частот ($\Delta\nu$ достигает 50 см^{-1}), подтверждая тем самым образование донорно-акцепторной связи за счет соседнего с фрагментом СН, наиболее электроотрицательного атома азота в положении «4» тетразольного цикла. В спектрах координированного 2-ЭТ полоса $\nu(\text{CH})_k$ изменяется мало. Причиной этого может быть отмечавшаяся более слабая, по сравнению с 1-ЭТ, электронодонорная способность 2-ЭТ, приводящая к менее прочным КС.

Таким образом, нитраты Cu, Ni, Co, Cd реагируют в органических растворителях с 1- и 2-этилтетразолами с образованием КС, состав которых, независимо от соотношения исходных компонентов, определяется природой металла и электронодонорной способностью лиганда.

1. Дегтярик М. М., Гапоник П. Н., Лесникович А. И., Врублевский А. И. // ЖОХ. 1985. Т. 55. № 3. С. 516.
2. Гапоник П. Н., Дегтярик М. М., Лесникович А. И. и др. // Коорд. химия. 1986. Т. 12. № 11. С. 1478.
3. Гапоник П. Н., Дегтярик М. М., Каравай В. П. и др. // Докл. АН БССР. 1984. Т. 28. № 6. С. 543.
4. А. с. СССР № 742431 / П. Н. Гапоник, А. М. Звонок, А. Л. Верещагин, Н. И. Чернавина // Бюл. изобрет. 1980. № 23.
5. Finnegan W. G., Henry R. A. // Journ. Org. Chem. 1959. № 24. P. 1565.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. С. 437.
7. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М., 1985. С. 310.
8. Соколова М. М., Мельников В. В., Островский В. А. и др. // ЖОрХ. 1975. Т. 11. № 8. С. 1744.

9. Сушко Н. И., Макаревич Н. И., Матвеева Н. А. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 36. Вып. 5. С. 1220.
10. Володько Л. В., Комяк А. И., Умрейко Д. С. Ураниловые соединения. Мн., 1981. Т. 1. С. 403.
11. Ferraro J. R., Walker A. // Journ. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 4. P. 1278.
12. Ferraro J. R. // Analit. Chem. 1968. V. 40. № 4. P. 618.
13. Degtyarik M. M., Garonik P. N., Naumenko V. N. et al. // Spectrochim. Acta. 1987. V. 43A. № 3. P. 349.
14. Franke P. L., Groeneveld W. D. // Transit Metal. Chem. 1981. V. 6. № 1. P. 54.
15. Frank C. W., Rogers L. B. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. № 4. P. 615.

УДК 77.023.7 + 778.33

Г. М. КОРЗУН, Г. В. ШИШКО, С. К. РАХМАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ПОВЕРХНОСТНЫХ И ГЛУБИННЫХ ЦЕНТРОВ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ РЕНТГЕНОТЕХНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

The role of the surface and internal latent image centres in the standart and modified development process on the film RT-5 has been investigated by means of selective oxidizing treatment method.

It is shown, that the surface latent image centres, which are not developable in the common developers, contribute in the mane to efficiency enhancement of development by modified solutions.

Ранее [1—3] было показано, что эффективность фотографического процесса на черно-белых галогенсеребряных фотоматериалах различного назначения, оцениваемая значениями основных сенситометрических характеристик, может быть существенно повышена за счет использования химических проявителей, одновременно содержащих добавки аминов, полиэтиленоксидов и восстанавливающих веществ, обеспечивающих более отрицательное по сравнению со стандартным значение редокс-потенциала, модифицированного указанными добавками. Необходимым условием практического использования таких проявителей является наличие в их составе, кроме указанных компонентов, органических антиуалентов — производных тетразолов. Использование растворов, не содержащих антиуалентов, приводит к сильному росту уровня вуали и, как следствие, к очень низкой селективности процесса восстановления эмульсионных микрокристаллов галогенида серебра на экспонированных участках эмульсионного слоя.

Из результатов микроскопического исследования, а также оценки значений кроющей способности и массы серебра изображения следует, что эффект модифицированного проявления связан с вовлечением в процесс формирования видимого изображения дополнительного количества эмульсионных микрокристаллов на экспонированных участках фотослоя. В случае радиографических материалов, подвергнутых воздействию рентгеновского излучения, последнее может быть связано как с повышением активности поверхностных и глубинных малоатомных центров скрытого изображения (ЦИ) в процессе восстановления эмульсионных микрокристаллов, так и с облегчением доступа молекул восстановителя к глубинным ЦИ обычного размера, обладающих достаточно высокой активностью при стандартном проявлении.

Цель данной работы — выяснить роль указанных центров в процессе стандартного и модифицированного проявления с помощью метода селективной окислительной обработки поверхностных ЦИ.

Объектом исследования служила рентгентехническая пленка РТ-5 производства КПО «Тасма», которая наиболее широко используется в отечественной практике радиографического контроля качества изделий и конструкций из металлов. Экспонирование образцов пленки производилось по методике, рассмотренной в [4]. Окислительную обработку экспонированных образцов осуществляли по [5] в водном растворе гексацианоферрата калия (30 г/л), содержащем добавку феносафранина (12,5 мл 0,1 % раствора на 1 л). Указанный раствор, по данным [5, 6], разрушает только поверхностные ЦИ, не затрагивая глубинных. Время