

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

---

На правах рукописи

Ю. Я. ХАРИТОНОВ

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ  
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ  
VIII ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  
С НИТРО- И СУЛЬФИТОГРУППАМИ

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель —  
доктор химических наук,  
профессор А. В. БАБАЕВА

Москва — 1962 год

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации Ю. Я. Харитонова, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете «Вечерняя Москва».

Предварительно защита назначена на 18-19 1962 г.  
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОХН.

Дата отправки автореферата 28 апреля 1962 г.

Ученый секретарь  
кандидат химических наук  
*П. М. Евтеева*

Работа выполнена в Институте общей  
и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

За последние годы колебательные спектры молекул, в частности, ИК-спектры поглощения, все шире применяются для исследования комплексных соединений. Несмотря на ограниченные возможности ИК-спектроскопии, изучение ИК-спектров поглощения облегчает выяснение многих вопросов строения и свойств комплексных соединений.

В данной работе метод ИК-спектроскопии использован для исследования строения комплексных соединений (в кристаллическом состоянии) ряда элементов VIII группы периодической системы ( $\text{Co}^{(3+)}$ ,  $\text{Rh}^{(3+)}$ ,  $\text{Pd}^{(2+)}$ ,  $\text{Ir}^{(3+)}$ ,  $\text{Pt}^{(2+)}$ ,  $\text{Pt}^{(4+)}$ ), содержащих нитро- и сульфитогруппы во внутренней сфере.

Несмотря на значительное число работ, посвященных изучению ИК-спектров поглощения комплексных соединений металлов с нитрогруппами, полученные данные для соединений ряда элементов (четырехвалентная платина, трехвалентные родий, иридий и др.) являются явно недостаточными. Рентгеноструктурными работами доказано координирование нитрогруппы с центральным атомом комплекса через атом азота (в отличие от нитритогруппы), однако определение длин связей азот—кислород в нитрогруппах рентгеноструктурным методом трудоемко и часто проводится с недостаточной точностью. Поэтому была поставлена задача найти эмпириическую зависимость между колебательными частотами и длинами связей азот—кислород в нитрогруппах, которая позволила бы определять с удовлетворительной точностью длины связей азот—кислород в нитрогруппах на основании изучения ИК-спектров поглощения соответствующих соединений.

Что касается комплексных соединений с моно- и бидентатными сульфитогруппами, то структурные работы, посвященные изучению строения таких соединений, вообще отсутствуют. Также не изучались подробно и ИК-спектры поглощения комплексных соединений с сульфитогруппами. Существуют лишь предположения, исходящие еще от Вернера, что монодентатная сульфитогруппа координируется через атом серы, тогда

как бидентатная сульфитогруппа связана с одним и тем же центральным атомом комплекса через разные атомы—кислород и серу.

Предварительно была несколько упрощена методика прессования веществ с бромистым калием, применяемая в ИК-спектроскопии. Обычно прессование проводят в вакууме, часто — в специальных оправах, которые вместе с исследуемым образцом и помещают перед входной щелью спектрометра. Оказалось, что качество получаемых прессовок (их прозрачность к ИК-излучению) практически мало зависит от того, проводится ли прессование в вакууме или без вакуума, с оправами или без них, если исходный бромистый калий тщательно обезвоживается и затем переплавляется. Если же обезвоживание бромистого калия проводить не очень тщательно и соль не переплавлять, то при прессовании без вакуума из такой соли получаются диски, прозрачность которых часто с течением времени (от нескольких минут до нескольких часов) ухудшается: первоначально прозрачные по внешнему виду диски становятся матовыми. Диски же из тщательно обезвоженного и переплавленного бромистого калия, полученные прессованием без вакуума и без специальных оправ, могут сохраняться в эксикаторе в течение месяцев, заметно не ухудшая пропускаемость.

Для получения ИК-спектров поглощения всех исследовавшихся веществ применялись параллельно две методики приготовления образцов: прессование с бромистым калием и суспендирование в вазелиновом масле. Спектры получены с помощью однолучевых спектрометров ИКС-11 и ИКС-12 и двухлучевых спектрофотометров ИКС-14 и UR-10. Были исследованы спектры 91-го комплексного соединения и спектр сульфита аммония, для которого литературные данные оказались ошибочными.

Спектры изученных соединений, содержащих нитрогруппы, имеют полосы поглощения в нескольких узких областях, независимо от строения комплекса (квадрат, октаэдр, комплексный катион или анион, комплекс-нейтролит), взаимного расположения нитрогрупп и других лигандов, природы остальных лигандов. Это — следующие четыре области ( $\text{в см}^{-1}$ ): 1368—1516, 1250—1370, 815—858 и 547—650  $\text{см}^{-1}$ ; частоты относятся соответственно к антисимметричным и симметричным валентным, внутренним и внешним деформационным колебаниям координированных нитрогрупп. Относительно малое изменение колебательных частот нитрогрупп при самых различных изменениях в составе и строении комплексов свидетельствует о том, что координаты остальных атомов

практически не изменяются при колебаниях атомов нитрогрупп.

У комплексов, содержащих только две нитрогруппы во внутренней сфере (наряду с другими лигандами), эти нитрогруппы могут находиться или в транс- или в цис-положении по отношению друг к другу. Симметрия таких группировок различна, различно должно быть и число частот, активных в ИК-поглощении. И действительно, оказалось, что в спектрах комплексов октаэдрического строения (четырехвалентная платаина) имеются отчетливые и экспериментально легко уловимые закономерности: в спектрах комплексов, содержащих две нитрогруппы в цис-положении, проявляются две частоты, относящиеся к внутренним деформационным колебаниям нитрогрупп, тогда как в спектрах комплексов с двумя транс-расположенными нитрогруппами — одна частота. Эта закономерность строго выполняется для комплексов-неэлектролитов. У октаэдрических комплексов, имеющих внешнесферные ионы, закономерность в расщеплении частот деформационных колебаний нитрогрупп проявляется менее строго (в одном случае — для комплекса транс- $K_2[Pt(NO_2)_2 Br_4]$  — обнаружено исключение: в спектре найдены две полосы деформационных колебаний нитрогрупп, вместо ожидаемой одной). Частичное нарушение закономерности для комплексов с внешнесферными ионами объясняется, по-видимому, возмущающим действием силовых полей внешнесферных ионов, вследствие чего симметрия силового поля внутри иона, находящегося в кристаллической решетке, отличается от симметрии силового поля самого комплексного иона, что может привести к частичному нарушению правил отбора, действительных для изолированных молекул, и проявлению запрещенных частот в ИК-поглощении.

Спектры комплексов октаэдрического строения, содержащих во внутренней сфере 3 или 4 нитрогруппы, также облашают характерными особенностями, зависящими от взаимного расположения нитрогрупп.

При исследовании зависимости между упругими постоянными ( $k_{NO}$ ) и длинами связей ( $r_{NO}$ ) азот—кислород в самых различных молекулах (по литературным данным) была найдена общая зависимость между  $k_{NO}$  и  $r_{NO}$ . Эта зависимость выражается плавной кривой и в аналитической форме (по участкам) имеет следующий вид (если длины связей выразить в  $\text{\AA}$ , а упругие постоянные — в мдн/ $\text{\AA}$ ):

$$\begin{aligned} \text{при } 1,06 < r_{NO} < 1,22 \text{ и } 9 < k_{NO} < 25 \\ r_{NO} = 1,309 - 0,010 k_{NO} \end{aligned} \quad (1),$$

$$k_{NO} = 130,9 - 100 r_{NO} \quad (1');$$

при  $1,20 \leq r_{NO} \leq 1,45$  и  $4,3 \leq k_{NO} \leq 11$

$$r_{NO} = (5,267/k_{NO}^2) + 1,157 \quad (2),$$

$$k_{NO} = 2,29/(r_{NO} - 1,157)^{1/2} \quad (2'),$$

при  $1,36 \leq r_{NO} \leq 1,48$  и  $4 \leq k_{NO} \leq 5$

$$r_{NO} = 1,997 - 0,129 k_{NO} \quad (3),$$

$$k_{NO} = 15,48 - 7,75 r_{NO} \quad (3').$$

Для тех молекул, для которых известны соответствующие данные, разность между вычисленными по формулам (1), (2), (3) и найденными  $r_{NO}$  не превышает  $\pm 0,02 \text{ \AA}$  (в большинстве случаев—меньше  $\pm 0,01 \text{ \AA}$ ). Выведенные формулы (1)—(3') могут быть использованы на практике как для определения неизвестных длин связей по известным значениям упругих постоянных, так и для определения упругих постоянных по известным значениям длин связей азот-кислород.

Для  $\text{NO}_2$ -групп в самых различных молекулах найдены эмпирические зависимости, связывающие непосредственно частоты антисимметричных ( $v_{as}$ ) и симметричных ( $v_s$ ) валентных колебаний этих групп и длины связей  $r_{NO}$

$$v_{as} = 19630 - 14930 r_{NO} \quad (4),$$

$$r_{NO} = 1,315 - 0,67 \cdot 10^{-4} v_{as} \quad (4');$$

$$(v_s + v_{as})/2 = 11420 - 8290 r_{NO} \quad (5),$$

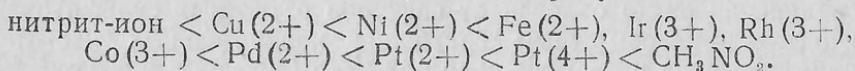
$$r_{NO} = 1,377 - 1,21 \cdot 10^{-4} (v_s + v_{as})/2 \quad (5').$$

В формулах (4)—(5') частоты выражены в  $\text{см}^{-1}$ , а длины связей—в  $\text{\AA}$ . Для тех молекул, для которых имеются соответствующие данные, разность между найденными экспериментально и вычисленными, по формулам (4') и (5') значениями  $r_{NO}$  не превышают  $\pm 0,02 \text{ \AA}$ . Формулы (4) и (4') позволяют определять с удовлетворительной точностью упругие постоянные и длины связей азот-кислород в  $\text{NO}_2$ -группах только из одной частоты антисимметричных валентных колебаний.

С использованием соотношения (4') были вычислены длины связей азот-кислород в нитрогруппах нескольких десятков комплексных соединений. При этом в тех случаях, в которых

обнаружено несколько частот  $\nu_{as}$  (у соединений, содержащих больше одной нитрогруппы), для вычислений использовалось усредненное значение  $\nu_{as}$ . В результате найдено, что  $\tau_{NO}$  в комплексных соединениях изменяется несущественно и лежит в пределах  $\tau_{NO} = 1,21 - 1,22 \text{ \AA}$ .

Сравнительное рассмотрение полученных и имеющихся в литературе данных по колебательным частотам нитрогрупп показывает, что частоты антисимметричных валентных колебаний  $NO_2$ -групп в общем возрастают в ряду:



С другой стороны, чем больше смещается электронное облако от атома азота нитрогрупп к атому металла-комплексообразователя, т. е. чем больше прочность связи металл-азот, тем больше должна быть частота антисимметричного валентного колебания нитрогруппы. Поэтому вышенаписанный ряд является рядом увеличения прочности связи  $NO_2$ -групп с металлами. Этот ряд в общем совпадает с рядом устойчивости комплексов, выводимым на основании изучения химических реакций в растворах. Конечно, при переходе комплексов из кристаллического состояния, для которого составлен вышенаписанный ряд, в раствор отдельные, стоящие рядом, члены ряда (например,  $Cu(2+)$  и  $Ni(2+)$ ) могут меняться местами, но общая последовательность должна сохраняться, что и обнаруживается в действительности.

Полученные спектральные данные позволяют проследить, как изменяется прочность связи металл-нитрогруппа на координате  $X-Pt-NO_2$  с изменением транс-активности лиганда  $X$ . Если с увеличением транс-активности лиганда  $X$  действительно происходит существенное уменьшение прочности связи металл-азот нитрогруппы, то это должно сопровождаться уменьшением частоты антисимметричного валентного колебания нитрогрупп. Сопоставление этих частот у соединений транс-[ $Pt(NH_3)_2NO_2X$ ], где  $X = NO_2, Cl, Br, SCN$ , и цис-[ $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ ] показывает, что изменение частот невелико и в некоторых случаях лежит в пределах ошибки измерения. Из малого смещения частот можно сделать вывод, что хотя трансвлияние и оказывается на изменении прочности связи нитрогруппы с центральным атомом комплекса, однако это изменение мало и вряд ли может быть основным определяющим фактором при проявлении транс-влияния в реакциях замещения. К такому же выводу можно прийти и на основании рассмотрения литературных данных по колебательным частотам и меж-

атомным расстояниям. По-видимому, в действительности транс-влияние имеет более сложную природу, и уменьшение прочности связи в комплексе уже в кристаллическом состоянии является не единственным фактором, определяющим транс-направляющее действие лигандов: наиболее существенным в природе трансвлияния является, вероятно, сам процесс взаимодействия комплекса с атакующими лигандами.

При изучении спектров комплексов с сульфитогруппами предварительно был исследован ИК-спектр поглощения сульфита аммония, так как приведенный в литературе спектр этого соединения резко отличен от спектров остальных сульфитов, что делало невозможным сравнение колебательных частот сульфитогрупп и сульфит-иона под углом зрения структурных изменений. Оказалось, что колебательные частоты сульфит-иона в сульфите аммония в действительности полностью укладываются в частотные интервалы, обычные для сульфитов; в литературе же приведены ошибочные данные.

Монодентатная сульфитогруппа в принципе может быть связана с центральным атомом комплекса как через атом серы, так и через атом кислорода. В первом случае симметрия сульфитогруппы будет такая же, как и у исходного сульфит-иона  $C_{3v}$ ). Поэтому число внутренних колебательных частот и их активность в ИК-спектрах ( $2 A_1 + 2 E$ ) для сульфит-иона и сульфитогруппы должны быть одинаковы. Во втором случае симметрия сульфитогруппы понизится по сравнению с сульфит-ионом до  $C_s$  и в ИК-поглощении должны проявиться 6 частот ( $4 A' + 2 A''$ ) внутренних колебаний сульфитогруппы. Таким образом, если бы на колебания сульфитогруппы не действовали внешние возмущающие факторы, то на основании изучения спектров комплексов, содержащих только одну сульфитогруппу, можно было бы по числу найденных частот, относящихся к внутренним колебаниям сульфитогрупп, легко сделать вывод о том, через какой атом осуществляется координирование сульфитогруппы. Однако из-за проявления в кристаллическом состоянии различных возмущающих факторов число найденных частот может быть лишь вспомогательным критерием для выбора между двумя структурами сульфитогруппы. Для этой цели было использовано изменение самих частот при переходе от сульфит-иона к сульфитогруппе. Если сульфитогруппа координируется через атом серы, то не должно происходить существенного уменьшения величины частот валентных колебаний связей сера-кислород, а, по крайней мере, одна из частот валентных колебаний должна существенно увеличиться по сравнению с сульфит-ионом. Напротив, при координировании сульфитогруппы через атом кислорода, по крайней мере,

одна из частот валентных колебаний связей сера-кислород должна существенно уменьшиться (из-за ослабления той связи  $\text{SO}$ , кислородный атом которой связывается с металлом-комплексообразователем), тогда как другие частоты валентных колебаний могут несколько возрасти. Основанием для таких утверждений является, во-первых, аналогичное изменение частот валентных колебаний при координировании других групп и, во-вторых, элементарное качественное рассмотрение смещения электронных облаков.

Для сульфит-иона в простых сульфитах частоты симметричных и антисимметричных валентных колебаний (по литературным данным, отнесение частично наше) лежат соответственно в пределах 951—998 и 897—972  $\text{см}^{-1}$ , а для монодентатной сульфитогруппы в комплексах  $\text{Pt}(2+)$ ,  $\text{Co}(3+)$ ,  $\text{Rh}(3+)$  и  $\text{Ir}(3+)$ —в пределах 945—1012 и 1023—1175  $\text{см}^{-1}$ , причем в большинстве случаев частоты симметричных валентных колебаний превышают 951  $\text{см}^{-1}$ . Существенного уменьшения частот валентных колебаний, таким образом, не обнаружено, но найдено заметное возрастание частоты антисимметричных валентных колебаний. Следовательно, полученные данные отвергают предположение о координировании сульфитогруппы через атом кислорода и согласуются с представлением о координировании сульфитогруппы через атом серы. Для одного из комплексов— $(\text{NH}_4)_5[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_4]$ —не исключена возможность координирования сульфитогруппы и через атом кислорода, так как в спектре этого соединения обнаружена частота около 795  $\text{см}^{-1}$ , хотя ее отнесение к валентным колебаниям сульфитогруппы не обязательно.

Из полученных данных по частотным уравнениям Лехнера были вычислены силовые коэффициенты  $f$ ,  $d$ ,  $f'$  и  $d'$  (5-й коэффициент обычно мал); при этом для угла  $\beta$  между высотой пирамиды  $\text{SO}_3$  и ее ребрами принято наиболее вероятное значение  $\sim 74^\circ$ , найденное на основании сравнения с сульфит-ионом с учетом изменений, происходящих при координировании. Силовые коэффициенты вычислялись для 4-х комплексов и найдены равными:  $f = 6,09 - 6,69$ ,  $d = 1,20 - 1,25$ ,  $f' = 0,43 - 0,51$  и  $d' = 0,51 - 0,56 \text{ мдн/А}$ . Кроме того, значения силовой константы связей сера-кислород вычислялись приближенно по формуле для двухмассовой модели при  $v = (v_1 + v_2)/2$ . Оказалось, что приближенные значения  $f$  повышенны на  $\sim 0,3 \text{ мдн/А}$ . Из найденных значений силовых констант по формуле Беджера определялись длины связей сера-кислород. В результате выяснилось, что при вхождении сульфит-иона во внутреннюю сферу и образовании монодентатной сульфитогруппы происходит некоторое увеличение прочности связей сера-кислород и возра-

стание межсвязевых углов. Строение и характер связей в сульфитогруппе в комплексах Pt(2+), Co(3+), Rh(3+) и Ir(3+) приблизительно одинаковы. Параметры монодентатной сульфитогруппы следующие:  $\beta \approx 74^\circ$  и  $r_{so} \approx 1,53-1,55$  Å (для сульфит-иона  $\beta \approx 64,5-68^\circ$  и  $r_{so} \approx 1,58$  Å). Найденные значения для  $r_{so}$  могут быть завышены на  $\sim 0,05$  Å ввиду приближений, вводившихся при вычислениях.

В комплексах, содержащих две монодентатные сульфитогруппы, последние могут находиться или в цис- или в транс-положении. На основании изучения спектров таких соединений было выяснено, что в спектрах соединений, содержащих только две сульфитогруппы в цис-положении, полосы, относящиеся к полносимметричным колебаниям, расщеплены на две компоненты, а в спектрах соединений, содержащих две сульфитогруппы в транс-положении, расщепление указанных полос на две компоненты не обнаружено. Таким образом, найден простой метод определения взаимного расположения двух сульфитогрупп во внутренней сфере комплексов.

Анализ спектров комплексов  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{SO}_3)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{SO}_3)_3]$  и  $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}(\text{SO}_3)_3]$  приводит к выводу о том, что в подобных соединениях наиболее вероятным для бидентатной сульфитогруппы является мостиковое строение с неравноценными связями металл-лиганд: связь металл-серы прочнее связи металл-кислород. В кристаллическом состоянии подобные структуры могут образовывать полимерные цепи, которые при переходе в раствор могут разрываться по месту связи металл-кислород; освободившееся место будет занято молекулами растворителя или другого вещества. Это представление не противоречит имеющимся химическим данным.

## ВЫВОДЫ

1. Получены ИК-спектры поглощения ( $400-2000$  см $^{-1}$ , в ряде случаев  $400-4000$  см $^{-1}$ ) 91-го кристаллического комплексного соединения элементов VIII группы периодической системы (Co (3+), Ni (2+), Rh (3+), Pd (2+), Ir (3+), Pt (2+), Pt (4+)).

2. Проведено отнесение основных внутренних колебательных частот нитро- и сульфитогрупп.

3. Найдено, что спектры комплексов различных металлов октаэдрического строения с тремя или четырьмя нитрогруппами обладают особенностями (характер расщепления полос поглощения) в зависимости от взаимного расположения нитрогрупп, что может быть использовано для определения строения таких соединений.

4. Установлено, что для комплексов-неэлектролитов четырехвалентной платины, содержащих только две нитрогруппы, изучение ИК-спектров поглощения позволяет определить взаимное расположение нитрогрупп.

5. Найдена общая эмпирическая зависимость между силовыми константами и длинами связей азот-кислород в самых различных соединениях, позволяющая приближенно определять длины связей азот-кислород из известных значений силовых констант (и наоборот).

6. Найдена эмпирическая зависимость между частотами валентных колебаний и длинами связей азот-кислород в  $\text{NO}_2$ -группах, позволяющая приближенно определять из частоты антисимметричного валентного колебания длины и силовые константы связей азот-кислород.

7. Определены длины связей азот-кислород в нескольких десятках комплексных соединений с нитрогруппами.

8. Показано, что эффект транс-влияния слабо проявляется в изменении прочности связи платина (II)—нитрогруппа в кристаллическом состоянии. Сделан вывод, что наиболее существенным в природе транс-влияния является, по-видимому, сам процесс взаимодействия комплекса с атакующими агентами.

9. Установлено, что колебательные частоты сульфит-иона в сульфите аммония вопреки данным, имеющимся в литературе, укладываются в частотные интервалы для остальных простых сульфитов.

10. Определены параметры сульфит-иона в простых сульфитах. Для длин связей сера-кислород и угла  $\beta$  между высотой пирамиды  $\text{SO}_3$  и ее ребрами найдено:

$$r_{\text{so}} \approx 1,58 \text{ \AA} \text{ и } \beta \approx 64,5-68^\circ.$$

11. Установлено, что монодентатная сульфитогруппа в соединениях двухвалентной платины, трехвалентных кобальта, родия и в большинстве исследованных соединений трехвалентного иридия координируется через атом серы. При координировании сульфит-иона происходит упрочнение связей сера-кислород.

12. Определены параметры монодентатной сульфитогруппы. Найдено:  $r_{\text{so}} \approx 1,53-1,55 \text{ \AA}$  и  $\beta \approx 74^\circ$ .

13. Установлено, что по ИК-спектрам поглощения можно определить, находятся ли в комплексном соединении две монодентатные сульфитогруппы в цис- или транс-положении.

14. Показано, что для формально бидентатной сульфитогруппы наиболее вероятным является мостиковое строение, при котором одна связь осуществляется через атом серы, а вторая, менее прочная,—через атом кислорода.

15. Показано, что при изготовлении образцов из бромистого калия для получения ИК-спектров поглощения веществ в твердом состоянии прессование можно проводить без вакуума и специальных оправ, если только бромистый калий предварительно тщательно обезвоживается и переплавляется.

---

Основное содержание диссертации изложено в следующих статьях:

1. А. В. Бабаева, Ю. Я. Харитонов. Ж. неорган. химии. 5, 1196 (1960).
  2. А. В. Бабаева, Ю. Я. Харитонов, З. М. Новоженюк. Там же, 6, 2263 (1961).
  3. А. В. Бабаева, Ю. Я. Харитонов, З. М. Новоженюк. Там же, 6, 2281 (1961).
  4. Ю. Я. Харитонов. Там же, 6, 2601 (1961).
  5. А. В. Бабаева, О. Н. Евстафьевая, Ю. Я. Харитонов—Там же, 7, 34 (1962).
  6. А. В. Бабаева, Ю. Я. Харитонов. Там же, 7, вып. 1 (1962).
  7. А. В. Бабаева, Ю. Я. Харитонов, И. Б. Барановский—Там же, 7, вып. 6 (1962), (в печати).
  8. А. В. Бабаева, Ю. Я. Харитонов, Е. В. Шендерецкая—Там же 7, вып. 7 (1962), (в печати).
  9. А. В. Бабаева, О. Н. Евстафьевая, Ю. Я. Харитонов. Тезисы докладов XIII совещания по спектроскопии; 1960, стр. 10; Труды XIII совещания по спектроскопии (в печати).
-