

ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

СОДАТДИНОВА АНДЖУМАН САДРИДДИНОВНА

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СЕРЕБРА (I)
С N,N-ЭТИЛЕНТИОМОЧЕВИНОЙ,
1-ФОРМИЛ - И 1-АЦЕТИЛ-3-ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ**

02.00.01-неорганическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

**доктор химических наук,
профессор**

Сафармамадов С. М.

Душанбе – 2016

1. ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
---------------	---

ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Комплексные соединения различных металлов с тиомочевинной, тиосемикарбазидом и некоторыми их производными.....	9
1.2. Комплексные соединения серебра (I) с неорганическими и органическими лигандами.....	20

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез исходных соединений.....	38
2.2. Методика проведения потенциометрического титрования и расчётные формулы для определения равновесной концентрации серебра (I) и используемых в работе лигандов.....	40
2.3. Синтез комплексных соединений серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной.....	42
2.4. Синтез комплексных соединений серебра (I) с 1-формил-3-тиосемикарбазидом и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом.....	43

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРА (I) С N,N-ЭТИЛЕНТИОМОЧЕВИНОЙ, 1-ФОРМИЛ И 1-АЦЕТИЛ-3-ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

3.1. Исследование комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной.....	48
3.2. Исследование комплексообразования серебра (I) с 1-формил-3-тиосемикарбазидом.....	73
3.3. Исследование комплексообразования серебра (I) с 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом.....	89

3.4. Общее о комплексообразовании серебра (I) с N,N-этилен-тиомочевинной, 1-ацетил и 1-формил-3-тиосемикарбазидом.....	103
--	-----

**ГЛАВА IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЕБРА (I) С N,N-ЭТИЛЕН-
ТИОМОЧЕВИНОЙ, 1-ФОРМИЛ И 1-АЦЕТИЛ-3-
ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ**

4.1. Исследование электрической проводимости растворов синтезированных комплексов.....	105
4.2. ИК спектроскопические исследования комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной, 1-формил-3-тиосемикарбазидом и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом.....	111
4.3. ПМР спектроскопические исследования комплексов серебра (I) с 1-формил-3-тиосемикарбазидом.....	125
4.4. Рентгенографические исследования комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной и 1-формил-3-тиосемикарбазидом.....	127
4.5. Реакции образования комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной, 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом.....	131
ВЫВОДЫ.....	134
ЛИТЕРАТУРА.....	136

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Соединения серебра (I) и коллоидное серебро благодаря уникальным антимикробным свойствам применяются при создании покрытий на диагностических приборах и протезах, вводимых внутрь организма. В последние годы проводятся интенсивные исследования для выявления антимикробной активности комплексов Ag (I) с аминокислотами, тетразолами, имидазолами и другими органическими лигандами. Перспективность комплексообразования с ионами Ag (I) как способа расширения спектра действия известных лекарственных средств отмечена в многих работах. Для создания эффективных лекарственных средств широкого спектра действия могут быть перспективными комплексы Ag (I) с производными тиомочевины и тиосемикарбазида, так как этот класс органических соединений проявляет антимикробные свойства.

Комплексные соединения серебра (I) с тиомочевинной, тиосемикарбазидом и некоторыми их производными в литературе описаны. Имеются отдельные сведения о способе координации этих органических лигандов к иону серебра, а также данные по константам образования комплексов серебра (I) с ними в водных и водно-органических растворах. Вместе с тем комплексообразование серебра (I) с тиомочевинной, тиосемикарбазидом и их производными изучен в узком интервале температур и ионной силы. Имеются противоречия в способе координации этого класса органических соединений к серебру (I). Неизученным остаётся комплексообразование серебра (I) с 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом. В этой связи изучение процесса комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной (имидазолин-2-тион), 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом, определение констант устойчивости и термодинамических функций, образующихся комплексных форм в средах с разным ионным составом, а также разработка оптимальных методик синтеза новых комплексных соединений серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной, 1-формил и

1-ацетил-3-тиосемикарбазидом и изучение их физико-химических свойств является актуальной научной задачей.

Постановка задачи и цели исследования. Цель работы состояла в изучении процесса комплексообразования серебра (I) с N,N-этилен-тиомочевинной, 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом, установлении влияния природы органического лиганда, температуры и ионной силы раствора на термодинамические характеристики образующихся комплексов, а также разработке оптимальных методик синтеза новых координационных соединений серебра (I) с указанными лигандами и изучении их физико-химических свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- определить количество комплексных частиц, образующихся при взаимодействии серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной, 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в интервале температур 288-328К при разных ионных силах методом потенциометрического титрования.
- определить общие и ступенчатые константы устойчивости комплексов серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной, 1-формил - и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в интервале температур 288-328К при разных ионных силах раствора.
- выявить закономерности в изменении величин константы устойчивости комплексов серебра (I) в зависимости от природы органического лиганда, ионной силы и температуры.
- определить термодинамические характеристики реакций комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной, 1-формил - и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом и выявить закономерности в их изменении в зависимости от природы и количества координированного лиганда.
- разработать методики синтеза новых координационных соединений серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной, 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом и изучить их физико-химические свойства.

Основные положения, выносимые на защиту:

- данные о количестве и составе комплексных частиц, образующихся при взаимодействии серебра (I) с N,N-этилентеомочевинной, 1-формил - и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в интервале температур 288-328К.
- общие константы устойчивости комплексов серебра (I) с N,N-этилентеомочевинной, 1-формил - и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в воде и водно-этанольных растворах в интервале температур 288-328К при разных ионных силах.
- закономерности в изменении общих констант устойчивости комплексов серебра (I) с N,N-этилентеомочевинной, 1-формил - и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в зависимости от природы лиганда, температуры и ионной силы раствора.
- термодинамические константы устойчивости комплексов серебра (I) с N,N-этилентеомочевинной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом.
- значения термодинамических функции (ΔS , ΔH , ΔG) реакций образования комплексов серебра (I) с N,N-этилентеомочевинной, 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом. Выявленные закономерности в измерении величины ΔG в зависимости от природы и количества присоединённых молекул органического лиганда.
- методики синтеза новых координационных соединений серебра (I) с N,N-этилентеомочевинной, 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом.

Научная новизна. На основании данных потенциометрического титрования установлено, что серебро (I) в интервале температур 288-328К независимо от ионной силы раствора и состава смещённого растворителя последовательно присоединяет три молекулы N,N-этилентеомочевинной, 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазида. Определены константы устойчивости комплексов серебра (I) с этими органическими лигандами в интервале температур 288-328К. Методом температурного коэффициента найдены величины ΔS , ΔH и ΔG реакций образования комплексов серебра

(I). Показано, что уменьшение констант устойчивости комплексов с увеличением температуры связано с экзотермичностью реакций комплексообразования. Выявлено, что большая разница в значениях констант образования моно - и двухзамещённого комплексов связана со стерическими факторами. Установлено, что введение формильной и ацетильной группы в молекулу тиосемикарбазида приводит к уменьшению общих констант устойчивости комплексов серебра (I). Показано, что в водно-этанольном растворе устойчивость комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевиной увеличивается с возрастанием концентрации этанола в растворе. Методом ИК и ПМР спектроскопии установлено, что молекулы N,N-этилентиомочевины, 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазида координированы серебром (I) посредством атома серы.

Практическая значимость работы. Полученные в работе данные по константам образования, термодинамическим функциям и закономерности изменения устойчивости комплексов в зависимости от температуры, ионной силы раствора и природы органического лиганда могут быть использованы при разработке учебных пособий по «Координационной химии». Водные растворы комплексов серебра(I) с 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом перспективны в качестве электролитов в процессах электрохимического покрытия различных изделий. Комплексы серебра (I) с N,N-этилентиомочевиной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом могут быть использованы в качестве биологически активных веществ при создании антимикробных препаратов.

Вклад автора. Поиск и анализ научной литературы по теме диссертации, экспериментальные исследования и обработка полученных результатов выполнены автором. Обсуждение результатов и подготовка статей проводились совместно с профессором Сафармамадовым С.М.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на ежегодных научно-теоретических конференциях профессорско-преподавательского состава и студентов Таджикского национального университета (Душанбе, 2012-2015); Международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2013); X Региональной студенческой научной конференции с международным участием «Фундаментальные науки специалисту нового века» (Иваново, 2014). Республиканской конференции «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды» (г. Душанбе, 2013).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации и 4 тезисов докладов.

ГЛАВА I

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Комплексные соединения различных металлов с тиомочевинной, тиосемикарбазидом и некоторыми их производными

Образование тиомочевинных и тиосемикарбазидных комплексов широко используется в аналитической химии для определения многих ионов металлов, кроме того этот класс соединений в настоящее время составляет основу многих лекарственных и биологически активных веществ. В литературе имеются отдельные сведения о комплексных соединениях ряда переходных металлов с тиомочевинной, тиосемикарбазидом и их производными. Так, в работе [1] изучены комплексные соединения окисной ртути с тиомочевинной, алилтиомочевинной и фенилтиомочевинной в водных растворах. Показано, что при небольшом избытке тиомочевинны в растворе образуется комплексный ион $[\text{Hg}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2]^{2+}$. В растворах, где равновесная концентрация тиомочевинны высокая, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, в основном присутствуют комплексные катионы $[\text{Hg}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4]^{2+}$. Определены общие и последовательные константы нестойкости комплексных соединений. Исследовано влияние температуры на устойчивость комплекса $[\text{Hg}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4]^{2+}$ и вычислена теплота реакции комплексообразования. Показана возможность амперометрического титрования ионов ртути раствором тиомочевинны. В работе [2] взаимодействием растворов хлоркомплексов осмия(IV) в HCl и растворов OsO_4 в H_2SO_4 с тиомочевинной синтезированы комплексы $[\text{Os}(\text{Thio})_6]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{H}_2\text{SO}_4(\text{Thio})_6]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Os}(\text{Thio})_6][\text{OsCl}_6]\text{Cl}$ (3), $[\text{Os}(\text{Thio})_6][\text{OsCl}_6]$ (4), $[\text{Os}(\text{Thio})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (5), $[\text{Os}(\text{Thio})_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$ (6). Методами ЭПР и ИК спектроскопии, электропроводности, РФА, термографии изучены свойства этих соединений. Показано, что в зависимости от концентрации HCl и соотношения Os:Thio образуются соединения различного состава. В ИК спектрах всех соединений наблюдались полосы поглощения в области $680\text{-}700 \text{ см}^{-1}$, обусловленные валентными колебаниями группы CS, что на $30\text{-}50 \text{ см}^{-1}$ ниже колебаний ν_{CS}

свободной Thio (730 см^{-1}). Интенсивные полосы поглощения в спектрах комплексов при 1620 см^{-1} , обусловленные $\delta_{(NH_2)}$ и при $3100\text{-}3400 \text{ см}^{-1}$, обусловленные $\nu(NH_2)$ практически не отличались от $\delta_{(NH_2)}$ и $\nu_{(NH_2)}$ свободной тиомочевина. Длинноволновые ИК спектры комплексов 1,2 и 5 имеют малоинтенсивные полосы поглощения валентных колебаний Os-S в области $263\text{-}278 \text{ см}^{-1}$, а для соединений 3,4 и 6 эти полосы перекрываются интенсивными полосами поглощения $\delta(Os - Cl)$ и $\nu(Os - Cl)$ в области $278\text{-}308 \text{ см}^{-1}$, поэтому частоты валентных колебаний $\nu_{(Os-s)}$ проявляются в виде плеча или асимметрии полосы Os-Cl. В работе [3] проведены ИК спектроскопические исследования комплексов металлов с тиомочевина и дейтеротиомочевина. Проведен приближенный анализ нормальных колебаний координированной тиомочевина и дейтеротиомочевина. На основании результатов анализа дана интерпретация ИК спектров координационных соединений металлов с тио-и дейтеротиомочевина. Во всех изученных спектрах полосы в области $3000\text{-}3450 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям NH, несколько смещены в более высокочастотную область по сравнению с полосами в спектре свободного лиганда, что указывает на отсутствие координационных связей металл-азот. Две интенсивные полосы, имеющиеся в спектре свободной тиомочевина около $3275\text{-}3375 \text{ см}^{-1}$, при координировании расщепляются на две компоненты. Высокочастотные компоненты отнесены к $\nu_{as}(NH)$, низкочастотные к $\nu_{as}(NH)$ для обеих систем полос. Полосы, соответствующие частотам 730 и 760 см^{-1} в спектре тиомочевина, смещаются в спектрах комплексов на $15\text{-}30 \text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область, что указывает на координацию тиомочевина к металлом через атом серы. В работе [4] потенциометрическим методом с использованием капельных металло-амальгамных электродов изучено комплексообразование ионов свинца (II) и кадмия с тиомочевина (Thio) и некоторыми её производными в водно-солевых и водно-спиртовых растворах при 289K . Определены значения термодинамических констант устойчивости тиомочевинных комплексов свинца(II) и кадмия(II) состава $Pb(Thio)_n^{2+}$ с $n=1\text{-}6$

и $\text{Cd}(\text{Thio})_n^{2+}$ с $n=1-4$. Анализ ступенчатых констант устойчивости показывает, что как для $\text{Pb}(\text{Thio})_n^{2+}$, так и для $\text{Cd}(\text{Thio})_n^{2+}$ наблюдаются отклонения от закономерностей ступенчатого комплексообразования в растворах, выражающиеся в более высоких значениях некоторых последующих ступенчатых констант присоединения по сравнению с предыдущими. Так, для тиомочевинных комплексов свинца вторая молекула тиомочевины при малых значениях ионной силы раствора присоединяется с большей константой присоединения, чем первая молекула тиомочевины. Константа присоединения шестой молекулы Thio при всех μ больше, чем для пятой молекулы, что по мнению авторов работы является следствием диспропорционирования комплексных соединений в растворе.

В работе [5] полярографическим методом исследовано комплексообразование меди (I) с тиомочевиной в 0,2н растворе серной кислоты. Установлено образование комплексных соединений состава $\text{Cu}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_n^+$, где $n=1-4$. В [6] получены координационные соединения марганца (II) с фенилтиокарбамидом состава $\text{MnL}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnL}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{MnL}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnL}_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Охарактеризованы свойства комплексов, процессы их термического разложения. Полосы, отнесенные к $\nu(\text{CS})$, в спектрах комплексов смещены в низкочастотную область по сравнению со спектром фенилтиокарбамида, что свидетельствует о координировании молекулы этого лиганда через атом серы. В ИК спектре сульфатного соединения обнаружено сильное расщепление полос поглощения сульфатных групп: $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4)=1110, 1165$ и 1210 см^{-1} . Неактивная в ИК спектре для тетраэдрического сульфат-иона частота полно - симметричных валентных колебаний проявляется с заметной интенсивностью около 1010 см^{-1} в спектре сульфатного комплекса марганца (II) с фенилтиокарбамидом. Такой характер ИК спектра сульфатной группы свидетельствует о том, что она находится во внутренней сфере комплекса и бидентатно связывается с атомом марганца(II). В ИК спектре тиоцианатного соединения марганца (II) не обнаружены полосы

внешнесферного тиоцианат-иона, но найдены полосы внутрисферных изотиоцианатных групп: $\nu(\text{CN})_{\text{CNS}}=2044, 2085, 2113\text{см}^{-1}$ $\nu(\text{CS})_{\text{NCS}}=800\text{см}^{-1}$. Полоса $\nu(\text{NCS})$ маскируется полосами фенил-тиокарбамида. Координация групп NCS^- осуществляется через атом азота. Появление полос $\nu(\text{COO}) \approx 1580\text{см}^{-1}$, $\nu(\text{COO}) \approx 1405\text{см}^{-1}$, $\delta(\text{CH}_3) \approx 1351\text{см}^{-1}$, $\rho(\text{CH}_3) \approx 1035\text{см}^{-1}$, 1055см^{-1} , $\nu(\text{C-C}) \approx 900\text{см}^{-1}$, 940см^{-1} и 960см^{-1} в спектрах ацетатного комплекса также свидетельствует о том, что ацетатогруппа находится во внутренней сфере комплекса. В ИК спектре нитратного комплекса обнаружены полосы внутрисферной нитратогруппы около $\sim 1490, 1335, 1350$ и 835см^{-1} . Также проявляется с заметной интенсивностью полоса около 1040см^{-1} , соответствующая частоте полносимметричного валентного колебания исходного нитрат иона, неактивной в ИК поглощении для неискаженного нитрат иона. Такие особенности ИК спектров обычно указывают на вхождение нитратных групп во внутреннюю сферу комплексов и на их искажение.

В [7] сообщается о комплексообразовании тиомочевинны с рением (V) в растворе 8моль/л HCl. В зависимости от соотношения $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]:\text{Thio}$ предложено образование комплексов состава: $\text{H}[\text{ReO}(\text{Thio})\text{Cl}_4]$; $[\text{ReO}(\text{Thio})_2\text{Cl}_3]$; $[\text{ReO}(\text{Thio})_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$; $[\text{ReO}(\text{Thio})_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Авторам работы [8] удалось разработать метод синтеза двух и четырёхзамещённых комплексов рения (V) с тиомочевинной и N,N-этилентиомочевинной. Изучены ИК спектры комплексов и установлено, что молекула N,N-этилентиомочевинны координирована к рению (V) монодентатно посредством атома серы. В работе [9] исследованы процессы комплексообразования рения (V) с N,N-этилентиомочевинной в растворах галогеноводородных кислот разной концентрации. Установлено, что процесс комплексообразования между рением (V) и N,N-этилентиомочевинной протекает ступенчато с образованием четырёх комплексных форм. Методом Бьеррума определены ступенчатые константы образования комплексов и выявлена закономерность влияния концентрации галогеноводородных кислот на устойчивость комплексов. В [10] исследован процесс ступенчатого

комплексообразования рения (V) с ацетилтиомочевинной. Авторы этой работы, используя ацетилтиомочевину и её окисленную форму в качестве окислительно-восстановительного электрода, определили константы устойчивости ацетилтиомочевинных комплексов рения (V), которые оказались следующими: $K_1=1,95 \cdot 10^3$, $K_2=5,12 \cdot 10^2$, $K_3=1,41 \cdot 10^2$.

Авторам работы [11] удалось разработать методики синтеза двух - и четырехзамещенных оксохлоридных комплексов рения(V) с N,N-этилен-тиомочевинной. Условия образования двух-, трех - и четырехзамещенных комплексов рения (V) с фенилтиомочевинной, этилфенилтиомочевинной и дифенилтиомочевинной предложены в [12]. По данным ИК спектроскопических исследований установлено, что координация фенилтиомочевинной, этилфенилтиомочевинной и дифенилтиомочевинной к рению (V) осуществляется посредством атома серы, так как частота валентных колебаний связи C=S, при координации понижается от 735 до 725 см^{-1} и от 1420 до 1412 см^{-1} . Авторами [13] разработаны оптимальные условия синтеза комплексных соединений рения (V) с 2-пиридилтиомочевинной. Показано, что при взаимодействии рения (V) с 2-пиридилтиомочевинной в среде 7 моль/л HCl в зависимости от соотношения исходных реагентов образуются комплексы составов $[\text{ReOLCl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ReOL}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а при концентрации HCl, равной 6 моль/л, получены димерные комплексы составов $[\text{Re}_2\text{O}_3(\mu\text{-L})\text{Cl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В [14] изучен процесс ступенчатого комплексообразования меди (II) с ацетилтиомочевинной. Установлено образование четырёх комплексных форм в растворе и оценены значения приближённых ступенчатых констант образования комплексов. Показано, что значения ступенчатых констант устойчивости уменьшаются с возрастанием числа молекул ацетилтиомочевинной во внутренней сфере комплексов. В [15] получен и охарактеризован новый комплекс кадмия с ацетилтиокарбамидом состава CdLCl_2 , где L – молекула ацетилтиокарбамида $\text{CH}_3\text{CONHCSNH}_2$. В ИК спектре поглощения ацетил-

тиокарбамида частоты 835,733 и 620 см^{-1} относятся к колебаниям с наибольшим вкладом связи CS. В ИК спектре комплекса полоса около 732 см^{-1} смещается в низкочастотную область, интенсивность полос 835 и 620 см^{-1} уменьшается по сравнению со спектром некоординированного лиганда. В области 200-500 см^{-1} в ИК спектре поглощения комплекса обнаружена неидентифицированная полоса при 428 см^{-1} , отсутствующая в ИК спектре ацетилтиокарбамида. На основании полученных данных сделан вывод, о том, что ацетилтиокарбамид в рассматриваемом соединении, по-видимому, монодентатен и координируется через атом серы. На такой способ координации также указывает и повышение частот $\nu(\text{CN})$ в ИК спектре комплекса по сравнению со спектром ацетилтиокарбамида. В [16] при взаимодействии тетрахлорплатината (II) триэтиламмония или трихлорпиридин платината (II) с N-ацетилтиомочевинной получены ионные комплексные соединения состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{CSNHCOCH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})(\text{NH}_2\text{CSNHCOCH}_3)]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})(\text{NH}_2\text{CSNHCOCH}_3)_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Методом ИК спектроскопии показано, что в полученных соединениях N-ацетилтиомочевина является монодентатным лигандом и координируется через атом серы. Обнаружено, что в водных растворах синтезированные комплексные соединения испытывают гидролитическое превращение с образованием уксусной кислоты и соответствующих тиомочевинных комплексов. В [17] спектрофотометрическим методом при ионной силе 2 моль/л и 298К определены константы устойчивости монокоординированных комплексов Вi(III) с тиомочевинной (Tu), N-фенилтиомочевинной (Ptu), N-фенил-N-пропилтиомочевинной (Pptu), N,N-дифенилтиомочевинной (Bptu), N – пропилтиомочевинной (APtu), а также константы протонирования этих лигандов в растворах хлорной кислоты. Установлено, что устойчивость комплексов изменяется в ряду лигандов: APtu > Tu > Pptu > Ptu > Bptu. Работа [18] посвящена исследованию процессов комплексообразования ртути (II) с тиомочевинной (L₁), фенил(L₂), о-толил-(L₃), 1-нафтилом-(L₄), N,N-дифенилом-(L₅), S-бензил-(L₆), N-ацетилом - (L₇) тиомочевинной, 1-фенил-4,5-диокси-имидазол-идинтионом-2

(L₈), 5,7-диметил-4а-7а-дифенил-октагидро-имидазол (4,5-е)-1,2,4-триазинон-6-тионом-3 (L₉), 4,5-диметокси-имидазолиндитионом-2 (L₁₀), 2,4-диметил-2,4,6,8-тетрозобицикло (3,3) октанон-3-тионом-7 (L₁₁) в водно-диметилформаamidных, водно-формаamidных и водно-диметил сульфоксидных растворах. Анализ полученных данных показывает, что природа лиганда несколько влияет на устойчивость изученных комплексных соединений ртути (II). По прочности образуемых координационных соединений с ионами ртути (II), изученные лиганды располагаются в ряд:



Введение фенил -, о-толил-, бензил-, ацетил-, нафтил-радикалов приводит к уменьшению электронной плотности на атоме серы и понижению устойчивости комплексов.

В работе [19] синтезированы комплексы рения (V) с 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом. На основании ИК спектроскопических данных сделан вывод о бидентатности этого лиганда и координации его посредством атомов серы и кислорода карбонильной группы. Исследованы процессы замещения лигандов в полученных соединениях. В работе [20] получено коричневое соединение тиосемикарбазида с родием [Rh(Thios)₃], отличающееся по цвету от желтого соединения состава [Rh(Thios)₃]X₃. По мнению авторов, исходя из контуров ИК спектров поглощения и дебаеграмм, эти соединения родия являются изоморфными соединениям кобальта (III). Авторами [21] показано, что тиосемикарбазид, подобно тиомочевине, внедряется во внутреннюю сферу диоксиминов кобальта. При действии избытка тиосемикарбазида на галогено-бис-диметилглиоксиматоаквакобальт происходит разрушение комплекса, причем выделяется в свободном виде диметилглиоксим. Получены соли тритиосемикарбазидкобальта. При повышении pH раствора, содержащего катион [Co(thios)]₃³⁺, выделяется труднорастворимое внутрикомплексное соединение тритиосемикарбазидато кобальта. В работе [22] изучено

взаимодействие циркония и гафния с тиосемикарбазидом металл-индикаторным методом. В качестве индикатора использован эриохромцианин, который образует с цирконием и гафнием в интервале pH 0,3-1,5 комплексы состава $[M(OH)_3 \cdot HR]_2$, имеющие максимум поглощения при 520 нм для циркония и при 515 нм для гафния. На основании проведенных исследований установлено, что тиосемикарбазид ведет себя в растворах по отношению к цирконию и гафнию как бидентатный лиганд, координируясь металлом через атомы азота и серы с замыканием пятичленного цикла.

Работа [23] посвящена синтезу комплексных соединений Ir(III) с тиосемикарбазидом, сравнению их с комплексами Rh (III) и выяснению причины малой каталитической активности комплексов Ir(III). О координации лиганда через серу в комплексах свидетельствуют, во-первых, смещение в область более низких частот полосы валентного колебания связи C=S (от 805 до 693 cm^{-1}) и смещенного колебания $\nu(C=S) + \nu(CN) + \nu(NH_2)$ с большим вкладом $\nu C=S$ (от 1489 до 1430 cm^{-1}) вследствие ослабления связи (C=S) при координации, а во-вторых, смещение в область более высоких частот полос при 1540 cm^{-1} и 1316 cm^{-1} , отвечающих колебаниям $\nu(CN) + \delta(NH)$ и $\nu(CS) + \nu(CN) + \nu(NH_2)$ с большим вкладом $\nu(CN)$. Последний сдвиг вызван возрастанием $\nu(CN)$ вследствие увеличения кратности связей C-N при координации тиосемикарбазида через серу. В работе [24] приведены результаты спектрофотометрического исследования комплексообразования в различных растворителях, а также синтез, установление состава и термической устойчивости некоторых солей меди(II) с 4-фенилтиосемикарбазидом. Сравнение частот колебаний свободного лиганда и синтезированных комплексов с привлечением литературных данных показывает, что наиболее чувствительными к влиянию координации или межмолекулярного взаимодействия являются полосы поглощения валентных колебаний $\nu(NH)$, которые смещаются в высокочастотную область на 130-150 cm^{-1} . В спектрах всех соединений, выделенных из ацетона, присутствует полоса при 1760 cm^{-1} ,

соответствующая валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$, что свидетельствует о вхождении молекул ацетона в состав этих комплексов и хорошо коррелирует с данными химического и термогравиметрического анализов. Частота деформационных колебаний $\delta(\text{NH})$ в спектрах комплексов понижается на 8см^{-1} , если в состав комплекса входит ацетон, и на 13см^{-1} в остальных случаях. Полоса $\nu(\text{CN})$ смещается в сторону более высоких частот на $8\text{-}18\text{ см}^{-1}$ в присутствии ацетона и на $28\text{-}38\text{ см}^{-1}$ без него. Частота валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{S})$ понижается на 13 см^{-1} в комплексах с ацетоном и на $44\text{-}45\text{ см}^{-1}$ в остальных комплексах. Таким образом, если молекулы ацетона входят в состав комплексов, то лиганд координируется с медью монодентатно через атом серы, а в остальных случаях лиганд подвергается таутомерной перегруппировке и координируется медью через атомы серы и азота. Авторам [25] удалось разработать условия синтеза и исследовать комплексные соединения титана (IV), циркония (IV) и гафния(IV) с тиосемикарбазидом. В результате проведенных исследований установлено образования комплексов $\text{TiCl}_4 \cdot \text{TSK}$, $\text{ZrCl}_4 \cdot \text{TSK}$, $\text{HfCl}_4 \cdot \text{TSK}$. В ИК спектрах в области $3400\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ наблюдаются широкие полосы, относящиеся к валентными колебаниям связи NH. Положение и сложный характер этих полос, вероятно, связаны как с координацией аминогруппы, так и возможно с образованием водородных связей с участием атомов хлора. Несмотря на сложность спектра, среднее значение частот валентных колебаний NH в комплексах на 100 см^{-1} ниже, чем в некоординированном лиганде. Частотам маятниковых колебаний NH отвечают широкие полосы в области 590 и 800 см^{-1} . Полосы ножничных деформационных колебаний свободной аминогруппы NH_2 в ИК спектрах комплексов наблюдаются около 1620 см^{-1} . К веерным деформационным колебаниям NH_2 группы относятся малоинтенсивные полосы в области $1200\text{-}1120\text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения в области $740\text{-}710\text{ см}^{-1}$ отнесены к валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{S}$. Этим колебаниям в свободном тиосемикарбазиде отвечает полоса 810 см^{-1} . Понижение частоты валентных колебаний связи $\text{C}=\text{S}$

в аддуктах свидетельствует об ослаблении связи, что связано, по мнению авторов, с участием атома серы лиганда в координации. Снижение $\nu(\text{C}=\text{S})$ в ряду $\text{Hf} < \text{Zr} < \text{Ti}$ позволяет предположить усиление прочности связи $\text{M}-\text{S}$ при переходе от гафния к титану. В длинноволновой области спектров исследуемых соединений появляются полосы поглощения в области 290см^{-1} , которые отнесены к валентным колебаниям связей металл – хлор в комплексах с координационным числом металла равным шести.

В работе [26] изучены условия образования комплексов рения (V) с тиосемикарбазидом. Установлено, что в средах $\text{H}\Gamma$ (где $\Gamma-\text{Cl}, \text{Br}$) с концентрацией 6 моль/л образуются димерные комплексы с кислородным мостиком, а в средах с более высокой концентрацией $\text{H}\Gamma$ образуются мономерные оксокомплексы. Показано, что координация TSC с рением (V) независимо от условий синтеза осуществляется посредством атомов серы и азота гидразиного фрагмента. Аминджоновым А.А и Сафармамадовым С.М разработаны условия синтеза комплексов рения (V) с 1-формил-4-метилтиосемикарбазидом [27]. Установлено, что комплексообразование рения (V) с 1-формил-4-метилтиосемикарбазидом зависит как от природы и концентрации растворителя (HCl, HBr), так и от других условий. В растворах 5-7 моль/л HCl и HBr при соотношении реагирующих компонентов равном 1:0,5, из раствора выделены комплексы жёлтого цвета, которым соответствует формула $[\text{ReOL}_2\Gamma]$, где $\Gamma-\text{Cl}, \text{Br}$. В этом комплексе 1-формил-4-метилтиосемикарбазид заряжен отрицательно и координирован к рению (V) посредством атома серы и кислорода. В средах 5-7 моль/л HCl и HBr при соотношении 1:1 и выше не удаётся получить комплексы рения (V) с 1-формил-4-метилтиосемикарбазидом других составов. Выделяющиеся из раствора комплексы содержат в своём составе 4-метилтиосемикарбазид, то есть в процессе синтеза при больших соотношениях исходных реагентов происходит разрушение молекулы 1-формил-4-метилтиосемикарбазид и к рению (V) присоединяется 4-метилтиосемикарбазид. В работах [28-30] сообщается о

синтезе и изучении свойств комплексных соединений рения (V) с 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом, 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом и 1-ацетил-4-фенилтиосемикарбазидом в растворах галогеноводородных кислот разных концентраций. При этом установлено, что эти органические лиганды с рением (V) в растворах галогеноводородных кислот образуют комплексные соединения только при мольных соотношениях $Re:L \leq 1:1$. Сафармамадовым С.М [31] разработаны условия синтеза комплексных соединений рения (V) с 4-метил-3-тиосемикарбазидом в растворах HCl и HBr разной концентрации. Показано, что на состав образующихся комплексов существенное влияние оказывает как состав раствора, так и соотношения реагирующих компонентов. Найдены условия образования оксо-, гидрооксо и димерных комплексов. ИК и ПМР спектроскопическим методом установлен способ координации 4-метил-3-тиосемикарбазида к рению (V) посредством атома серы. Предложен механизм термического разложения комплексов и показано влияние природы ацидолиганда на термическую устойчивость комплексов.

Анализ литературных источников показал, что комплексообразование переходных металлов с тиомочевинной, тиосемикарбазидом и их производными в достаточной степени изучено. Установлено, что этот класс органических соединений в большинстве случаев с переходными металлами вступает в ступенчатое комплексообразование. Способ координации тиомочевины, тиосемикарбазида и их производных к металлам, относящимся к мягким кислотам, осуществляется посредством атома серы.

1.2. Комплексные соединения серебра (I) с неорганическими и органическими лигандами

В работе [32] проведено полярографическое и потенциометрическое исследование комплексных соединений ртути и серебра с тиосемикарбазоном ацетона в водно-спиртовых растворах. В аналогичных условиях изучено также комплексообразование тиосемикарбазида. Вычислены и сопоставлены

ступенчатые и общие константы нестойкости комплексных соединений Hg^{2+} и Ag^+ состава HgA_4^{2+} ($\lg\beta_3=27,3$) и AgA_3^+ ($\lg\beta=13,2$). Сопоставлены общие константы образования тиомочевинных, тиосемикарбазидных и тиосемикарбазон ацетонных комплексов ртути и серебра. При этом общая константа устойчивости тиомочевинных комплексов серебра (I) имеет следующее значение ($\lg\beta_3=13,2\pm 0,1$), а для тиосемикарбазидных комплексов эта величина оказалась равной ($\lg\beta_3=13,3\pm 0,1$). По мнению авторов работы, близость констант нестойкости комплексных соединений указывает на аналогичное их строение. Как для комплексов ртути, так и для комплексов серебра координация осуществляется через атом серы. На основании полученных данных авторы работы исключают участие гидразинового азота молекулы тиосемикарбазида в координации с серебром. Растворимость AgJ в йодидно-бромидных и хлоридных растворах при 298К и постоянной ионной силе 7 моль/л изучена в [33]. По данным растворимости установлено существование в растворах смешанных соединений состава $\text{AgJ}_3\text{Br}^{3-}$, $\text{AgJ}_2\text{Br}^{2-}$ и AgJBr_2^{2-} , а также однородных комплексов AgJ_4^{3-} , AgJ_3^{2-} и AgBr_4^{3-} . Определены константы нестойкости комплексов, а также константы равновесий реакций диспропорционирования смешанных соединений. Выявлено изменение прочности отдельных связей в процессах образования смешанных соединений из однородных комплексов. Установлено, что хлоробромо- и бромойодопроизводные серебра обладают повышенной устойчивостью в растворах по сравнению с однородными хлоридами, бромидами и йодидами. Авторы работы [34] потенциометрическим методом определяли константы образования комплексов Ag^+ с пиридином в пропиленкарбонате. Установлено образование комплексов AgL^+ и AgL_2^+ с общими константами $\beta_1=1,23\cdot 10^2$ и $\beta_2=1,0\cdot 10^5$. Показано, что в системе Ag^+ -пиридин не наблюдается образование комплексов с координационным числом, большим двух. Работа [35] посвящена синтезу координационного полимера $[\text{Ag}(\text{LL}^1)]\cdot\text{H}_2\text{O}$, где L - 2,3 -диэтилпиразин, L^1 - метансульфонат и определена его структура. В структуре этого комплекса

пара атомов серебра связаны мостиковыми метансульфонатными анионами CH_3SO_3^- в димерные блоки $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$. Расстояние между атомами серебра в димере составляет $5,16\text{\AA}$. В координацию с ионами Ag^+ наряду с двумя атомами кислорода метасульфатного иона $(\text{CH}_3\text{SO}_3)^-$ входят также два атома азота нейтрального лиганда 2,3-диэтилпиразина. В результате образуются полимерные цепочки $[\text{Ag}(\text{Et}_2\text{Pyz})^+_\infty]$, попарно объединённые метансульфонатными анионами в бесконечные колонки. Молекулы воды образуют водородные связи с атомами кислорода соседних анионов CH_3SO_3^- . В работе [36] синтезированы координационные полимеры $[\text{AgPF}_6(\text{Me}_4\text{Pyz})_2]$ (I), $[\text{AgPF}_6(2,3\text{-Pyz})_2]$ (II) и определена их структура. Структура I построена из полимерных зигзагообразных цепочек $[\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2)^+_\infty]$ и октаэдрических анионов $[\text{PF}_6]^-$. Координационный полиэдр иона Ag^+ плоский треугольник. В структуре II реализуются 2-D катионные слои из сопряженных квадратных циклов, состоящих из четырёх ионов Ag^+ , объединённых четырьмя мостиковыми лигандами диэтилпиразина. Показано, что координационный полиэдр иона Ag^+ имеет форму нерегулярного четырехвершинника. Синтезу комплексных соединений $\text{Ag}(\text{ДТК})\text{NO}_3$ и $\text{Pd}(\text{ДТК})\text{X}_2$, где ДТК-4,7,13,16-тетраоксо-1,10-дитиоциклооктадекан, X-Cl, Br, J, SCN посвящена работа [37]. Методами ИК и ЯМР спектроскопии установлена координация лиганда к металлу в комплексах через атомы серы макроцикла. Полосы, относящиеся к колебанию $\nu(\text{C}=\text{O})$ группы макроцикла, не претерпевают изменения при комплексообразовании, что свидетельствует о неучастии в координации с серебром и палладием атома кислорода макроцикла. Работа [38] посвящена потенциометрическому исследованию комплексообразования ионов серебра с моно-, ди- и триэтаноламином в водно-этанольных растворах. Авторам работы удалось найти состав и рассчитать константы устойчивости образующихся комплексов. Обнаружено, что серебро с моно- и диэтаноламином во всех растворах от чистой воды до чистого спирта образует три комплекса, а с

триэтаноломином образует три комплекса только в 40% спирте, при концентрации спирта свыше 40% - образуются два комплекса.

В [39] был изучен процессе комплексообразования Ag(I) с некоторыми аминокислотами. В водных растворах потенциометрическим методом определены константы ионизации глицина, метионина, аспарагиновой кислоты, константы устойчивости комплексов этих аминокислот с Ag(I). Установлено, что в интервале концентраций аминокислот $(1 \div 10) \cdot 10^{-2}$ моль/л и $\text{Ag}^I (5 \div 9) \cdot 10^{-5}$ моль/л образуются комплексы AgL и AgL_2 . В случае глицина и аспарагиновой кислоты лигандом является анион, а в случае метионина, как молекула, так и анион. На основании анализа результатов авторы работы предполагают, что при взаимодействии серебра(I) с глицином и аспарагиновой кислотой координация осуществляется через кислород и азот в случае метионина в координации участвуют атомы серы, азота и кислорода. В работе [40] сообщается о синтезе многоядерных комплексов β -меркаптоэтиламина с никелем (II), серебром (I) и кадмием (II). Получены комплексные соединения состава $\{\text{Cd}[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]\}\text{NO}_3$ и $\{\text{Ag}[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]\}\text{NO}_3$.

В работе [41] был изучен процесс комплексообразования серебра с моноэтаноломином, 2-этил-и 2-диэтиламиноэтанолом методом растворимости и потенциометрии. Вычислены константы нестойкости комплексов, согласно которым в ряду моноэтанолмин, 2-этил-и 2-диэтиламиноэтанол устойчивость образующихся комплексов уменьшается. В [42] синтезированы координационные полимеры $[\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)]\text{ReO}_4$ (I) $[\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)]\text{PF}_6$ (II), где $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)$ - пиперазин, и определена их структура. В структуре I реализуются катионные полимерные цепочки $[\text{AgL}]^+_{\infty}$. Атом серебра связан с двумя атомами азота соседних лигандов пиперазина; $\text{Ag}-\text{N}_{\text{средн}}=2,137\text{\AA}$, угол $\text{NAgN}=169,4(3)^\circ$. Цепочки объединяются между собой слабыми взаимодействиями $\text{Ag} \dots \text{O}(\text{ReO}_4)$ $2,171(8)\text{\AA}$ и водородными связями $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}$. В структуре II также реализуются катионные полимерные цепочки $[\text{AgL}]^+_{\infty}$. Ион Ag^+ расположен в центре инверсии и имеет линейную координацию ($\text{Ag}-\text{N}=2,171(9)\text{\AA}$).

В [43] сообщается об установлении состава $[\text{AgNO}_3(\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_2)]$ и определение его структуры. В структуре реализуются центрo- симметричные циклы, образованные двумя ионами Ag^+ и двумя мостиковыми лигандами триметилендипепиридина. Ион Ag^+ имеет близкую к линейной координацию $\text{Ag}(1)\text{-N}(1)$ 2,192(5), $\text{Ag}(1) - \text{N}(2)$ 2,212(5) Å, угол $\text{N}(1) \text{Ag}(1) \text{N}(2)$ 162,7(2) $^\circ$. Анионы NO_3^- слабо связаны с ионами серебра ($\text{Ag}(1)\dots\text{O}(1)$ 2,783(5), $\text{Ag}(1)\text{-O}(3)$ $\text{N}(1) \text{Ag}(1) \text{N}(2)$ 162,7(2) $^\circ$ и объединяют циклы в супермолекулярные ленты вдоль диагонального направления ячейки. В работе [44] сообщается о синтезе и строении комплексных соединений палладия (II) и серебра (I) с диазоаминобензолом и его производными. В растворах метилового спирта и диметилформаида получены комплексы состава PdCl_2L ; PdL_2^{II} , AgL^{I} и AgL^{II} где L^{I} -диазоаминобензол, а L^{II} -2, 4, 5, 2¹,4¹,5¹-гексахлордиаминобензол. Установлены температуры разложения соединений 327-328 $^\circ\text{C}$ для PdL_2^{I} и 232 $^\circ\text{C}$ для PdL_2^{II} . Найдены спектральные критерии вхождения лигандов в состав комплексных соединений палладия(II) и серебра(I).

Работа [45] посвящена комплексообразованию Ag (I) и Hg (II) с этилтиосульфоновой кислотой. рН-метрически определена константа кислотной диссоциации этилтиосульфоновой кислоты которая оказалась равной $K=(2,71\pm 0,3)\cdot 10^{-2}$. Авторы работы для определения количества комплексных форм, образующихся при взаимодействии ионов Ag^+ и Hg^{2+} использовали метод, предложенный Яцимирским. При этом установлено, что в пределе изученных концентраций лиганда образуются для серебра двух и трехзамещенные комплексы, а для ртути (II) двух, трёх и четырёхзамещённые соединения. Для образующихся комплексов методом Ледена определены значения последовательных общих констант образования, которые оказались следующими:





Полученные значения констант неустойчивости этилтиосульфоновых комплексов серебра и ртути близко совпадают со значениями констант неустойчивости для тиомочевинных и этилентиомочевинных комплексов серебра и ртути, найденными другими авторами. Этот экспериментальный факт позволяет авторам работы предположить, что в изучаемых комплексах образование координационной связи идёт через атом серы. Байбарева Е.Я. и др. [46] потенциометрическим методом исследовали комплексообразование ионов серебра с тиомочевинной, фенилтиомочевинной и N-ацетилтиомочевинной в водно-диметилформамидных растворах при 289К и ионной силе 0,2. Найден состав и рассчитаны константы устойчивости соответствующих комплексов серебра в изученных смесях растворителей. Показано, что на устойчивость комплексов определенное влияние оказывает природа растворителя. Значения $\lg\beta_i$ комплексов серебра с тиомочевинной в зависимости от содержания воды в растворе (моль/л) изменяется следующим образом:

Содержание H ₂ O, моль/л	40	30	20	10
$\lg\beta_1$	10,35	10,45	10,91	11,30
$\lg\beta_2$	11,90	11,25	12,50	13,00
$\lg\beta_3$	13,34	13,43	14,20	14,54

Показано влияние замещающей группы в молекуле тиомочевинной на устойчивость комплексов. Для координационных соединений серебра с тиомочевинной наблюдается увеличение устойчивости комплексов с возрастанием концентрации неводного растворителя в смеси, для комплексов же с фенилтиомочевинной и ацетилтиомочевинной наблюдается противоположная тенденция. Зависимость устойчивости изученных комплексов от природы замещающей группы в молекуле тиомочевинной имеет

сложный характер. Фенилтиомочевинные комплексы при содержании ДМФ в смеси 28 и 46% устойчивее тиомочевинных, а при содержании ДМФ 82% устойчивость их падает. Константы устойчивости ацетилтиомочевинных комплексов серебра на несколько порядков ниже тиомочевинных и фенилтиомочевинных. Этот экспериментальный факт, по мнению авторов, связан с уменьшением электронной плотности у атома серы, происходящем под влиянием замещающей группы. В [47] потенциометрическим методом изучено взаимодействие ионов Ag^{I} и Hg^{II} с бензолтиосульфатом калия в водно-метанольных растворах. Определены общие и ступенчатые константы неустойчивости образующихся комплексных ионов при 25°C . Образование ионов $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{S})_3]^{2-}$ и $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{S})_4]^{2-}$, экспериментально исследовано при 30 и 40°C , на основании чего дана общая термодинамическая характеристика процесса комплексообразования. Проведены сопоставительные характеристики процесса комплексообразования серебра (I) и ртути (II) с бензолтиосульфатом и аналогичных комплексов серебра (I) и ртути (II) с тиосемикарбазидом и N,N-этилентиомочевинной. При этом установлено, что величины pK , ΔH , ΔS этих соединений близки друг к другу. На основании этих экспериментальных данных авторы работы предполагают, что в координации с серебром (I) и ртути (II) участвует атом серы молекулы бензолтиосульфата. В [48] приведены исследования системы $[\text{Ag}(\text{Thio})_3\text{SO}_4]$ -Thio- H_2SO_4 - H_2O и Ag_2SO_4 -Thio- H_2SO_4 - H_2O потенциометрическим методом. Установлено, что в широком интервале концентраций тиомочевинны в растворе доминирует комплекс $[\text{Ag}(\text{Thio})_3]^+$ с константой образования $\lg\beta=13$. На основании проведенных исследований показано увеличение степени полимеризации комплекса $[\text{Ag}(\text{Thio})_3]^+$ с ростом концентрации тиомочевинны в растворе. В [49] Буду Г.В, Тхорик А.П, исследовали комплексообразование нитрата серебра с имидазолом, 3-аминопиридином, никатиоамидом, 5-бром-2-амино-пиридином в водно-этанольных растворах. Используя значение ΔE гальванической цепи двумя независимыми методами, определены константы устойчивости

комплексов. Для имидазола, 3-аминопиридина и никотинамида с увеличением содержания спирта в растворе наблюдается увеличение общей константы устойчивости. В [50] потенциометрическим методом изучено комплексообразование серебра(I) с тиомочевинной (L^I), фенилтиомочевинной (L^{II}), о-толил- тиомочевинной (L^{III}), N-ацетилтиомочевинной (L^{IV}) и 1-фенил-4,5-диокси-имидазолидинтионом-2 (L^V) в водно-диметилсульфоксидных и водно-фармомидных растворах при 25⁰С и ионной силе 0,2 моль/л KNO₃. Методом Ледена рассчитаны константы образования комплексов. На основании полученных результатов обсуждено влияние растворителя и замещающих групп в молекуле тиомочевинны на состав и устойчивость образующихся координационных соединений. Показано, что для всех смесей растворителей устойчивость комплексов серебра с производными тиомочевинны уменьшается в ряду $L^I > L^{II} > L^{III} > L^V > L^{IV}$. Уменьшение устойчивости комплексов авторы работы объясняют уменьшением электронной плотности над атомом серы под влиянием электроноакцепторных замещающих групп. Работа [51] посвящена исследованию процесса комплексообразования серебра (I) с анионами флуоресцеина и его галогенпроизводных. Установлено, что единственным продуктом, который образуется при действии Ag (I) с флуоресцеином и его производными, является комплекс состава AgR. ИК спектроскопически установлено участие карбоксильной группы в координации с серебром (I). Миронова М.И. в [52], исследуя процесс комплексообразования серебра (I) с тиосульфат ионом и тиомочевинной, предлагает для определения равновесной концентрации лиганда использовать уравнение
$$d \lg [L] = \frac{C_M d \lg \phi}{C_L - [L]}$$

Использование этого уравнения позволяет определить в растворе кроме образования мономерных также и димерных комплексов. На основании приведенных исследований установлено, что в области $C_{Ag} > 10^{-3}$ образуются полимерные комплексы. Для равновесия $2Ag^+ + Ag_2tu_2^{2+} \leftrightarrow 2 Ag_2tu^{2+}$ константа равновесия оказалась равной $\lg K = 1,56$.

В работе [53] обсуждается вопрос применения тиомочевины и её производных для определения ионов металлов и роль комплексообразования в этих процессах. По мнению авторов работы при выборе условий определения того или иного иона металла необходимо знание константы образования образующегося комплекса. Определены константы нестойкости тиомочевинных комплексов меди, серебра и ртути потенциометрическим методом. Величины найденных констант оказались следующими: $[\text{Cu}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_3]^{2+}$, $K=1,5 \cdot 10^{-13}$; $[\text{Ag}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_3]^+$, $K=7 \cdot 10^{-14}$; $[\text{Hg}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4]^2$, $K=1 \cdot 10^{-28}$. В [54] потенциометрическим методом изучено образование родано-тиомочевинных комплексов серебра в водных и водно-ацетоновых растворах, содержащих 20, 40, 60 и 80 масс % ацетона. Рассчитаны константы устойчивости указанных соединений, константы сопропорционирования и константы равновесия реакций обмена. Найдено некоторое упрочнение связей $\text{Ag}^+ \text{-SCN}^-$, $\text{Ag}^+ \text{-Thio}$ в смешанных комплексах по сравнению с индивидуальными. Обсуждаются вопросы, связанные со взаимным замещением SCN^- и тиомочевины в смешанных комплексах на основе величин констант устойчивости. Авторами [55] потенциометрическим методом с использованием серебряного электрода при 25°C и ионных силах 0,1, 0,3 и 0,5, создаваемых сульфатом натрия, изучены равновесия образования тиомочевинных комплексов серебра(I). Из зависимостей $\text{lg}\varphi$ от $\text{lg}[\text{Thio}]$ найдено, что в исследуемых растворах образуются комплексы $\text{Ag}(\text{Thio})^+$ и $\text{Ag}(\text{Thio})_2^+$. Вычислены константы устойчивости найденных комплексов при различных ионных силах. Показано, что для сульфатных растворов изменение ионной силы раствора мало влияет на устойчивость комплексов. Комплексообразование ртути и серебра с этилентиомочевинной и их амперометрическое определение приведены в [56]. Методом Яцимирского определены промежуточные константы равновесия и константы нестойкости при ступенчатом комплексообразовании. Показано, что ртуть с этилентиомочевинной образует четыре комплексные формы, а серебро три.

Установлено, что величины общих констант устойчивости этилентиомочевинных комплексов близки к тиомочевинным. На основании этих экспериментальных данных сделано предположение о координации этилентиомочевины к ртути(II) и серебру(I) посредством атома серы. Изучены условия амперометрического титрования ртути и серебра этилентиомочевинной. Показано, что по сравнению с тиомочевинной предлагаемым реактивом удастся титровать значительно меньшее количество ртути и серебра. В работе [57] кинетическим методом исследовано равновесие в системе ион серебра – ацетонитрил. Установлен состав образующегося комплексного иона AgCH_3CN^+ и определена его устойчивость. Константа устойчивости равна $7,7 \pm 0,6$ лог.ед. при 40°C . Методом растворимости подтверждено образование одного комплекса серебра с ацетонитрилом, отвечающего составу AgCH_3CN^+ . Константа устойчивости, определённая из данных по растворимости, составляет величину $5,6 \pm 0,6$ лог.ед. при 25°C . В [58] синтезированы разнолигандные трихлорацетат-тиооксинатные комплексы серебра (I) состава $[\text{Ag}(\text{CCl}_3\text{COO})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NSH})_m\text{H}_2\text{O}_{2-m}]$ $m=1,2$. Получены малорастворимые комплексы в 0,1-0,5 моль/л растворах CCl_3COOH . Изучены ИК спектры выделенных кристаллических тиооксинатов Ag (I). Рассчитаны условные константы устойчивости комплексов Ag-RSH_2^+ , существующих в трихлоруксуснокислых средах, $\text{CCl}_3\text{COOH} \geq 3$ моль/л. Обсуждается вероятное строение и химизм образования смешанолигандных комплексов Ag(I) с тиоксином и трихлоруксусной кислотой.

Работа [59] посвящена исследованию тиосульфатно - галогенидных (цианидных) комплексов серебра (I) в широком интервале концентраций галогенид и цианид-ионов. Показано образование тиосульфатно-галогенидных комплексов в системах $\text{Ag}^+ - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{J}^- - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ag}^+ - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{Br}^- - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ag}^+ - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ и тиосульфатно-цианидных в системе $\text{Ag}^+ - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{CN}^- - \text{H}_2\text{O}$. Методами Ледена и Фридмана определены состав и константы устойчивости найденных комплексов. В [60] исследовано взаимодействие серебра (I) с этилендиамином в

широком интервале рН раствора. Методом Эстерберта установлено формирование комплексных ионов $[\text{AgHEn}]^{2+}$, $[\text{AgHEn}]^+$, $[\text{AgEn}_2]^{2+}$, $[\text{AgEn}_2]^{2+}$. Приведен расчет распределительной диаграммы в зависимости от рН среды и установлена область преимущественного преобладания протонированных комплексов. Проведено сопоставление этилендиаминовых комплексов серебра (I) и меди (II). При этом установлено, что если протонированные комплексы серебра (I) существуют в широком интервале рН(5-9), то протонированные комплексы меди (II) образуются в узкой и преимущественно слабокислой области рН. В [61] потенциометрическим методом изучено комплексообразование нитрата серебра, нитрата кадмия с гексаметилентетрамином в водных, водно-этанольных и водно-ацетоновых растворах, содержащих 25, 50 и 75 объем % органического растворителя. Определены состав и константы устойчивости образующихся комплексов. В тех же условиях определены значения константы диссоциации (pK_a) гексаметилен-тетрамина. Показано, что при увеличении концентрации органического растворителя устойчивость комплексов возрастает. Значение константы кислотной диссоциации гексаметилентетрамина при этом незначительно понижается. На основании проведенных исследований авторы работы предполагают, что на устойчивость комплексов большое влияние оказывает химическая природа растворителя, а не величина его диэлектрической постоянной.

Электрохимическим методом и методом колебательной ИК спектроскопии изучено комплексообразование в водных растворах $\text{AgNO}_3\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{KBr, KI})\text{-CH}_3\text{COONa-C}_9\text{H}_6\text{NSH}$ в [62]. Установлено формирование при последовательном добавлении лигандов ряда сложных комплексов состава: $[\text{AgL}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})]\text{M}$, $[\text{Ag}_n\text{L}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})]\text{M}_n$ (где M-K^+ , Na^+). Найдены мольные соотношения Ag:L , при которых образуются малорастворимые координационные соединения постоянного состава. Состав комплексов подтвержден элементным микроанализом. На основании сдвига полос поглощения лигандов в ИК спектрах, с учётом взаимного их влияния в

координационной сфере центрального атома, высказано суждение о способах координации.

А.М. Голуб и др., методами растворимости и потенциометрии изучали образование смешанных роданидселеноцианатных и йодидо-селеноцианатных комплексов серебра в водных растворах. Установлено образование в водном растворе комплексных частиц $\text{AgJ}(\text{SeCN})_2^{2-}$, $\text{AgJ}(\text{SeCN})(\text{SCN})_2^{2-}$, $\text{Ag}(\text{SeCN})_3(\text{SCN})^{3-}$ и $\text{AgJ}_3(\text{SeCN})^{3-}$ и различными вариантами рассчитаны их константы диссоциации. Показано, что прочность смешанных комплексов выше, чем однородных. Из ацетонового раствора синтезированы комплексы состава: $\text{KAg}(\text{SeCN})\text{J}_3 \cdot 0,5\text{CH}_3\text{COCH}_3$, $\text{KAg}(\text{SeCN})\text{J}_2$, $\text{KAg}(\text{SeCN})(\text{SCN})$, $\text{KAg}(\text{SeCN})(\text{SCN}) \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ [63]. В работе [64] потенциометрическим методом изучено равновесие реакций образования π -комплекса фенилацетилен с Ag^+ и фенилацетиленидом серебра в водно-этанольных растворах при различных ионных силах в интервале $10 \div 35^\circ\text{C}$. Определены константы образования комплекса $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{HC})^+$ ($K=2,75$) и ацетиленид серебра состава $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CAg})_2 \cdot \text{AgNO}_3$, равная $K=2,65 \cdot 10^7$. Установлено, что фенилацетиленид, образующийся при $\text{pH} \leq 7$, имеет состав $(\text{phC}=\text{CAg})_2 \cdot \text{AgNO}_3$.

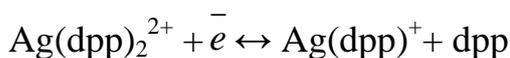
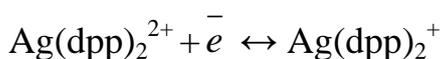
Потенциометрическим методом в [65] определен состав комплексных соединений серебра (I) с 2,2,6,2-трипиридином (L) в растворе пропиленкарбоната и вычислены константы образования комплексов AgL^+ и AgL_2^+ , равные $\beta_1=1,86 \cdot 10^5$, $\beta_2=4,57 \cdot 10^8$ соответственно. При помощи кулонометрии и циклической вольтамперметрии изучены окислительно-восстановительные процессы в растворах комплексов серебра (I) и серебра (II) с (L) и определены формальные потенциалы окисления-восстановления систем $\text{Ag}(\text{L})_2^{2+}/\text{Ag}(\text{L})^+$ и $\text{Ag}(\text{L})_2^{2+}/\text{Ag}(\text{L})_2^+$, равные 1,2 и 1,40В соответственно.

Авторы [66] потенциометрическим методом изучали образование комплексов меди(I) и серебра(I) с диизопропил-, диизоамил-, гептилизопропил-, октилбутил-, децилэтилсульфидами и 2-циклогексил-тиометил-1-фенил-1-пропаном в ацетоне и ацетонитриле. Из зависимости $\lg \frac{[\text{ML}\bar{n}]}{[\text{M}^+]}$ от $\lg C_L$

найденно максимальное число лигандов, присоединённых серебром(I) и медью (I), найдены последовательные общие константы устойчивости комплексов. Показано, что серебро (I) образует с указанными лигандами более прочные комплексы, чем медь (I). Обсуждается влияние природы растворителя и лигандов на устойчивость сульфидных комплексов меди и серебра. В работе [67] синтезированы комплексные соединения серебра (I) с рядом кислородсодержащих лигандов, такими как диметил и тетраметилкарбамид, гексаметилфосфорамид и пиридин-N-амид. Изучены термические свойства комплексов в воздушной атмосфере, ИК спектры поглощения и установлено, что изучаемые лиганды в полученных соединениях координированы с серебром через атом кислорода. В [68] изучено комплексообразование ионов серебра с арильными производными фосфина, арсина и стибина в этиловом спирте и его смесей с хлороформом и ацетоном, а также в ацетонитриле методами электропроводности, спектрофотометрии и потенциометрического титрования. Установлено наличие в этиловом спирте комплексных соединений состава $[AgL_n]^+$, где $n=1-4$. Для всех использованных лигандов рассчитаны методом Ледена общие последовательные константы устойчивости. При этом установлено, что в изученных растворителях вторая ступенчатая константа устойчивости больше, чем первая, и даётся теоретическое объяснение этому экспериментальному факту. Предложен ряд в изменении устойчивости комплексов данной группы лигандов с ионом серебра(I), которая имеет такую последовательность: $(C_6H_5)_3P > (C_6H_5)_3As > ((C_6H_5)_3Sb$. Работа [69] посвящена комплексным соединениям серебра(I) с 5-фторурацилом. Проведённые исследования показали, что взаимодействие нитрата серебра, с 5-фторурацилом в зависимости от соотношения реагентов приводит к образованию комплексов $Ag_2(ФУ-N)$, $K_2[Ag_2(ФУ-N)_2]$ и $[AgФУ_2]^+$. (где ФУ-нейтральная молекула, $(ФУ-N)^{2-}$ продукт отщепления двух протонов молекулы 5-фторурацила). Потенциометрическим методом с использованием серебряного электрода

определена общая константа неустойчивости комплекса $K[Ag(\Phi Y)_2]$, среднее значение которой оказалась равной: $\lg\beta=8,18\pm 0,05$.

В работе [70] потенциметрически с применением модифицированного метода Ледена определен состав комплексных соединений серебра (I) с 2,2-дипиридил-6-фенилом и вычислены константы образования комплексных частиц $Ag(dpp)^+ Ag(dpp)_2^+$ равные $\beta_1=2,4\cdot 10^3$ и $\beta_2=6,8\cdot 10^5$. Анодным окислением $Ag(dpp)NO_3$ получено комплексное соединение $Ag(dpp)(NO_3)_2$. С помощью циклической вольтамперметрии и амперостатической кулонометрии установлено существование редокс – систем



и определены их формальные потенциалы окисления-восстановления, равные 1,640 и 1,490В соответственно. Обсуждены различия устойчивости комплексов $Ag(dpp)_2^+$ и $Ag(dpp)^+$ в ацетонитриле и в воде.

В [71] по данным показателя преломления, растворимости и путем анализа осадков исследовано взаимодействие $Ag(I)$ с уротропином в водных растворах в системе $2AgNO_3-C_6H_{12}N_4-H_2O$ и $AgNO_3-C_6H_{12}N_4-H_2O$. Установлено образование малорастворимого соединения состава $2AgNO_3\cdot C_6H_{12}N_4$. Повышение растворимости $AgNO_3\cdot C_6H_{12}N_4$ при избытке уротропина обусловлено, по мнению авторов работы, процессами комплексообразования, протекающими по уравнениям:



Константы нестойкости комплексов равны соответственно $5,71\cdot 10^{-4}$ и $1,28\cdot 10^{-3}$.

Авторы работы [72] для решения вопроса несоответствия литературных данных о константах устойчивости этаноламиновых комплексов серебра (I), рН-потенциметрически и потенциметрически изучали процесс комплексообразования серебра (I) с моноэтаноламином. Вычисленные

константы устойчивости моноэтаноламинных комплексов серебра оказались равными $\lg K_1=3,15$ и $\lg K_2=3,50$. Разность в величинах констант устойчивости комплексов, имеющих в литературе, авторы работы объясняют неудачно выбранным интервалом концентраций металла и лиганда.

Потенциометрическим методом в [73] исследовано образование однородных и смешанных комплексов серебра с тиосульфатными и роданид-ионами в водно-ацетоновых растворах. В изученных системах обнаружены смешанные комплексы состава $\text{AgSCNS}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{Ag}(\text{SCN})_2\text{S}_2\text{O}_3^{4-}$, $\text{Ag}(\text{SCN})_2(\text{S}_2\text{O}_3)^{5-}$ и $\text{AgSCN}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{6-}$. Определены константы устойчивости и сопропорционирования комплексов. С увеличением концентрации неводного растворителя обнаружено увеличение устойчивости комплексов. Авторы работы на основе своих экспериментальных данных рассматривают влияние диоксана, ацетона и этанола на процесс смешанного комплексообразования серебра (I) с SCN^- и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ионами и указывают на то, что влияние неводного растворителя на устойчивость смешанных комплексов в системе $\text{Ag}^+ - \text{SCN} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ сказывается в основном через сольватационный эффект, а не через полярность растворителя. Это объясняется донорно-акцепторным характером связи иона серебра с молекулами указанных растворителей.

Авторы работы [74] изучали взаимодействие нитрата серебра с 8-азагуанином при различных соотношениях реагирующих веществ. Найдены значения констант кислотной диссоциации 8-азагуанина, которые оказались равными: $\text{p}K_1=6,44$, $\text{p}K_2=9,83$, $\text{p}K_3=10,5$ и $\text{p}K_4=10,9$. Потенциометрическое исследование взаимодействия нитрата серебра с 8-азагуанином показало, что в зависимости от соотношения реагентов молекула азагуанина может связывать один, два или три атома серебра. В [75] определены состав и константы устойчивости комплексов серебра с этаноламинами в растворах, содержащих 20, 40, 60, 70% диоксана, методом Ледена. Найдено некоторое упрочнение устойчивости комплексов и количества комплексных частиц при увеличении содержания диоксана в водно-диоксановых растворах. Влияние диоксана на

устойчивость этанол-аминовых комплексов серебра, по мнению авторов, сказывается через сольватационный эффект металл-иона. Не обнаружена корреляция между константами кислотной диссоциации лигандов и $K_{уст}$ комплексов. В [76] изучено комплексообразование серебра и меди (I) с шиффовыми основаниями типа $R-CH=N-CH_2-CH_2-N=CH-R$ и показано образование комплексов MeL^+ и MeL_2^+ . Рассчитаны константы устойчивости образующихся комплексов при $20^{\circ}C$ и ионной силе 0,1. Показано, что прочность комплексов зависит от природы радикала в шиффовых основаниях и увеличивается в ряду: фенил- < фурил- < тиенил- < пиридил. Дано объяснение изменению прочности комплексов в зависимости от природы лиганда и растворителя. Синтезированы соли CuL_2ClO_4 и AgL_2NO_3 и изучены некоторые их физико-химические свойства.

Цианистое соединение серебра с тиомочевинной состава $Ag(Thio)_2CN$ синтезировано в [77]. Соединение выделено в виде белых с сероватым оттенком и перламутровым блеском мелких пластинок, нерастворимых в воде и органических растворителях. Вещество идентифицировано по величинам показателей преломления и данным рентгенографии. Изучение ИК спектров поглощения позволяет авторам работы высказать предположение о координации тиомочевины серебром через атом серы, как и в случае Cu^I , а также упрочнении связи M-S от меди к серебру. Работа [78] посвящена исследованию устойчивости тиосемикарбазидного комплекса ртути $[Hg(TS)_4]^{2+}$ и серебра $Ag(TS)_3^+$ преобладающих в водных растворах при концентрации тиосемикарбазиды, превышающей $6,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $pK_4[Hg(TS)_4]^{2+}$ при $25^{\circ}C$ равен $26,25 \pm 0,07$. Вычислен тепловой эффект реакции комплексообразования. Определена константа нестойкости тио-семикарбазидного комплекса серебра $Ag(TS)_3^+$, которая при $25^{\circ}C$ оказалась равной $12,76 \pm 0,08$ лог.ед. Вычислен тепловой эффект реакции комплексообразования. Изучено комплексообразование иона серебра с тиомочевинной при различных значениях

температуры. Высказаны соображения о строении тиосемикарбазидных комплексных соединений ртути и серебра.

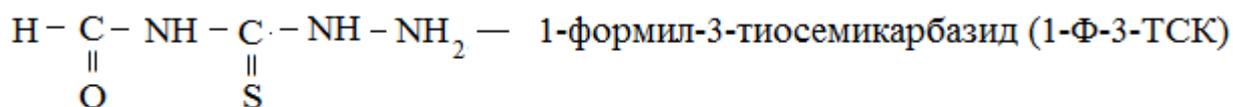
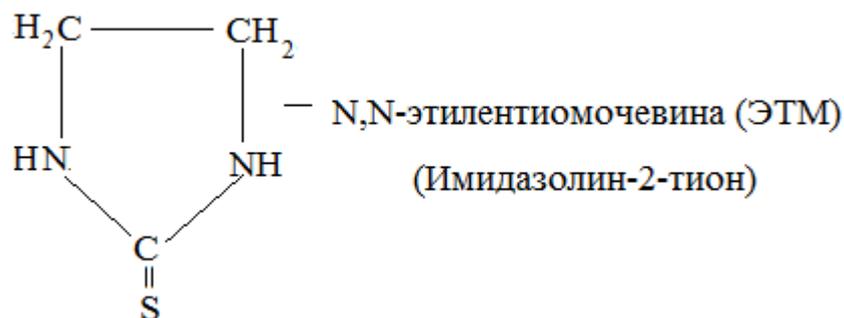
По данным показателя преломления и путем химического анализа жидких фаз и осадков исследовано взаимодействие в системе $\text{AgNO}_3\text{-Na}_3\text{X-}(\text{NH}_2)_2\text{CS-H}_2\text{O}$ (X-PO_4^{3-} , AsO_4^{2-}) в [79]. Констатируется осаждение соединений $\text{Ag}_3\text{PO}_4 \cdot 6(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ и $\text{Ag}_3\text{PO}_4 \cdot 6(\text{NH}_2)_2\text{CS} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, индивидуальность которых подтверждена рентгенографически. В работе [80] изучено комплексообразование нитрата серебра с тиомочевинной в водно-ацетоновых и водно - диоксановых растворах, содержащих 25, 50, 75 и 85% неводного растворителя. Состав комплексного соединения при избытке тиомочевинной во всех изученных растворителях $\text{Ag}(\text{Thio})_3$. Для $\lg\beta_3$ найдены следующие значения: в водно-ацетоновых растворах 14,11;14,67; 15,42; 15,77; в водно-диоксановых растворах-14,08; 14,70; 15,37; 15,65.

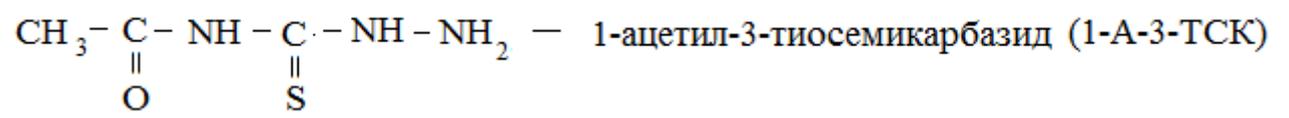
На основании проведенного литературного обзора показано, что комплексообразование серебра (I) с органическими и неорганическими лигандами в водных и водно-органических растворителях исследовано достаточно хорошо. При этом показано, что число молекул тиомочевинной, тиосемикарбазида и их производных, присоединяющихся к серебру (I) колеблется от двух до четырёх. Устойчивость комплексов серебра (I) с возрастанием количества присоединённых молекул органических лигандов уменьшается. В смешанных растворителях с возрастанием концентрации органического растворителя устойчивость комплексов серебра (I) возрастает. Вместе с тем проведенный нами литературный обзор показал, что имеются определённые сложности в определении количества частиц, образующихся при взаимодействии серебра (I) с производными тиомочевинной и тиосемикарбазида. Неточность в определении количества частиц сказывается на величинах общих констант устойчивости. Константы устойчивости комплексов серебра (I) с тиомочевинной, тиосемикарбазидом и их производными в большинстве случаев

определены при одной температуре и одной ионной силе. Очень мало сведений о термодинамических константах устойчивости и термодинамических функциях образования комплексов серебра (I) с производными тиомочевины и тиосемикарбазида. В литературе имеются ограниченные сведения о комплексообразовании серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной, а комплексообразование серебра (I) с 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом вовсе не изучено.

Исходя из вышеизложенного, исследование комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной, 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в водных и водно-органических растворах при различных температурах и ионной силе раствора, определение общих концентрационных и термодинамических констант устойчивости комплексов, установление закономерности влияния температуры, ионной силы раствора и состава смешенного растворителя на константы устойчивости комплексов серебра (I), а также разработка условий синтеза комплексных соединений серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной, 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом является актуальной задачей, имеющей как теоретическое, так и практическое значение.

В качестве органических лигандов были использованы:

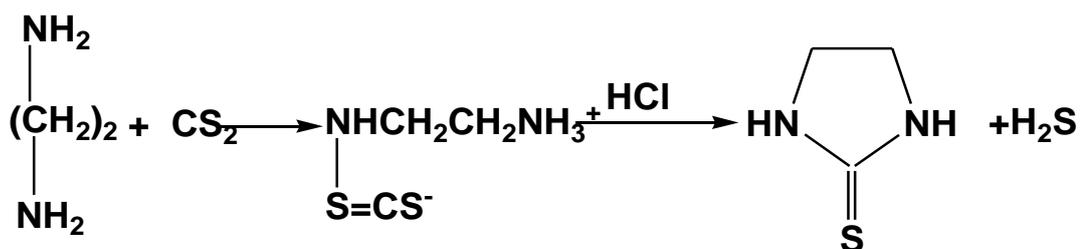




ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез исходных соединений

N,N-этилентиомочевину (ЭТМ) синтезировали по методике, описанной в [81], суть которой заключалась в следующем: в литровую круглодонную колбу помещали 60 г (1,83 моля) 92%-ного этилендиамина, предварительно перегнанного, 150 мл 95 %-ного этилового спирта и 150 мл воды. К колбе присоединяли обратный холодильник. В делительную воронку, соединённую при помощи пробки с вырезом с верхней частью холодильника, наливали 121 мл сероуглерода. К смеси прибавляли 7–10 мл этого реагента, после чего встряхивали, чтобы перемешать ее содержимое. Происходила бурная реакция, поэтому колбу приходилось периодически охлаждать. После того, как реакция началась, под колбу подставляли водяную баню, нагретую до 60⁰С, и остаток сероуглерода прибавляли с такой скоростью, чтобы пары его поднимались на одну треть обратного холодильника. На прибавление сероуглерода потребовалось около одного часа. К концу этого времени температуру бани повышали до 100⁰С и смесь кипятили в течение еще одного часа. Затем к содержимому колбы прибавляли 8мл концентрированной соляной кислоты и кипятили его в вытяжном шкафу с хорошей тягой (температура бани была около 100⁰С) в продолжение 9–10 часов. После этого смесь охлаждали в бане со льдом; препарат отфильтровывали с отсасыванием на воронке Бюхнера и промывали холодным ацетоном (100-150мл). Образовавшиеся бесцветные кристаллы высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым КОН до постоянной массы. Выход 60г. Температура плавления 197–198⁰С.



1-формил-3-тиосемикарбазид (1-Ф-3-ТСК)-и 1-ацетил-3-тиосемикарбазид (1-А-3-ТСК) синтезировали по методикам описанным в [82].

Синтез 1-формил-3-тиосемикарбазида

Для получения 1-Ф-3-ТСК в круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабжённую обратным холодильником, добавляли 50 мл муравьиной кислоты и при нагревании на водяной бане по порциям прибавляли 25 гр тиосемикарбазида. Реакционную смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 60 мин. При охлаждении раствора выпадает осадок белого цвета. Раствор с осадком охлаждали в ледяной воде и фильтровали осадок, многократно промывая его холодной водой. Полученный осадок сушили на воздухе при комнатной температуре. Температура плавления полученного вещества составляла-180⁰С.

Синтез 1-ацетил-3-тиосемикарбазида

Для получения 1-А-3-ТСК в круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабжённую обратным холодильником, добавляли 70 мл уксусной кислоты. Кислоту нагревали на водяной бане и прибавляли 25гр тиосемикарбазида. Реакционную смесь доводили до кипения и нагревали 40-60 мин. При охлаждении раствора выделяются кристаллы белого цвета. Образовавшиеся кристаллы фильтровали, многократно промывали холодной водой для удаления избытка кислоты и сушили на воздухе при комнатной температуре. Полученное вещество перекристаллизовали из воды. Температура плавления полученного вещества составила - 175⁰С.

AgNO_3 , AgBr , AgCl , и Ag_2SO_4 получали по методикам, описанным в [83].

Синтез AgNO_3

К 10 г стружки серебра пробы 99,9% при нагревании добавили 43 мл HNO_3 . После полного растворения жидкость фильтровали, фильтрат упаривали до образования кристаллической пленки и охлаждали при перемешивании. Выпавшие кристаллы AgNO_3 отсасывали на воронке Бюхнера и промывали 2 раза ледяной водой. Маточный раствор вместе с промывными водами

упаривали и кристаллизировали. Выпавшие кристаллы и кристаллизированные из маточного раствора смешивали и сушили при 100⁰С. Полученное вещество было перекристаллизовано из воды.

Синтез AgBr

В нагретый до 50⁰С раствор AgNO₃ при перемешивании добавляли раствор, содержащий 20 г KBr в 130 мл воды. Осадок AgBr отсасывали на воронке Бюхнера, промывали водой, сушили в эксикаторе над КОН.

Синтез Ag₂SO₄

К 10 г AgNO₃ в 15 мл горячей воды приливали раствор, содержащий 9 г (NH₄)₂SO₄ в 15 мл воды. Выпавший при охлаждении осадок Ag₂SO₄ отсасывали на воронке Бюхнера, промывали холодной водой и сушили в эксикаторе над КОН.

Синтез AgCl

К 10 г AgNO₃ приливали раствор соляной кислоты до прекращения выделения осадка. Соль фильтровали, промывали водой, сушили в темноте при комнатной температуре.

2.2. Методика проведения потенциометрического титрования и расчётные формулы для определения равновесной концентрации серебра(I) и лиганда

Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р-3003. Температура в ячейке поддерживалась с точностью ±0,1⁰С. Процесс комплексообразования исследовали в водных растворах со значениями ионной силы 0,1; 0,25; 0,5, и 1 моль/л, создаваемой NaNO₃ при разных температурах. При этом раствор AgNO₃, находящийся в ячейке, титровали растворами N,N-этилентиомочевины, 1-формил-3-тиосемикарбазида и 1-ацетил-3-тиосемикарбазида. Потенциометрические титрование проводили 3-4 раза. Равновесное значение потенциала на индикаторном электроде устанавливалось в течение 10-15 минут. Равновесную концентрацию иона серебра определяли по уравнению:

$$\lg[Ag^+] = \lg C_{Ag^+} - \frac{\Delta E}{1,834 \cdot 10^{-4} \cdot T}, \quad (1)$$

где: $[Ag^+]$ – равновесная концентрация ионов серебра в каждой точке титрования; $\Delta E = E_1 - E_2$; E_1 – начальный потенциал системы; E_2 – потенциал системы в каждой точке титрования; C_{Ag^+} – начальная концентрация серебра в каждой точке титрования с учетом разбавления.

Равновесную концентрацию органических лигандов рассчитывали по уравнению:

$$[L] = C_L - n(C_{Ag^+} - [Ag]), \quad (2)$$

где: C_L – концентрация лиганда в каждой точке титрования с учетом разбавления; n – координационное число серебра; C_{Ag^+} – концентрация серебра в каждой точке титрования с учетом разбавления; $[Ag^+]$ – равновесная концентрация ионов серебра в каждой точке титрования.

Все расчёты по определению и уточнению констант устойчивости, а также мольных долей, термодинамических функций образующихся в растворе комплексных частиц проводили на компьютере Pentium-4 с использованием программ «Excel» и «Borland Delphi».

2.3. Синтез комплексных соединений серебра (I)

с N,N-этилентииомочевинной

Синтез $[Ag(ЭТМ)_2(H_2O)NO_3]$. К 20мл H_2O , содержащей 0,5 г $AgNO_3$, при перемешивании по порциям добавляли раствор, содержащий 0,3 г N,N-этилентииомочевины. Образовавшийся осадок белого цвета после двухчасового перемешивания отфильтровывали, промывали водой и высушивали в вакуум-эксикаторе над твёрдым КОН до постоянной массы. Комплекс мало растворяется в воде, ДМФА, ДМСО, ацетоне, и этиловом спирте. Найдено, %: Ag–26,9; С–19,5; N–16,8; S–15,6; H–4,05. Для $[Ag(ЭТМ)_2(H_2O)NO_3]$ вычислено, %: Ag–27,6; С–18,4; N–17,8; S–16,3; H–3,6.

Синтез $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{NO}_3]$. К 25 мл H_2O , содержащей 0,5 г AgNO_3 , при перемешивании по порциям добавляли раствор, содержащий 1,5 г N,N-этилентииомочевины. При добавлении первых порций раствора N,N-этилентииомочевины к раствору нитрата серебра наблюдали образование осадка белого цвета, а затем растворение этого осадка при избытке N,N-этилентииомочевины. После трёхчасового перемешивания раствор оставляли для выделения кристаллов. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали в вакуум-эксикаторе над твёрдым КОН. Комплекс растворяется в воде, ДМФА, ДМСО, ацетоне и этиловом спирте. Найдено, %: Ag–21,9; С–21,5; N–20,1; S–19,8; H–3,64. Для $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{NO}_3]$ вычислено, %: Ag –22,6; С–22,6; N–20,6; S–20,2; H–3,78.

Синтез $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{Cl}]$. К смеси, содержащей 25 мл H_2O и 0,5 г AgCl , при интенсивном перемешивании добавляли 1,77 г N,N-этилентииомочевины. После двадцати минут перемешивания наблюдали полное растворение AgCl в избытке N,N-этилентииомочевины. Через час из раствора выпал осадок белого цвета. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали в вакуум-эксикаторе над твёрдым КОН. Комплекс растворяется в воде, ДМФА, ДМСО, ацетоне, этиловом спирте. Найдено, %: Ag–24,1; С–23,5; N–17,3; S–20,0; H – 4,9; Cl–8,0. Для $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{Cl}]$ вычислено, %: Ag–24; С–24,; N–18,7; S–21,3; H– 4,0; Cl–7,8.

Синтез $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{Br}]$. К смеси, содержащей 25 мл H_2O и 0,5 г AgBr , при интенсивном перемешивании добавляли 1,35 г N,N-этилентииомочевины. После перемешивания наблюдали полное растворение AgBr в избытке N,N-этилентииомочевины. Через час из раствора выпал осадок светло- жёлтого цвета. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали в вакуум-эксикаторе над твёрдым КОН. Комплекс растворяется в воде, ДМФА, ДМСО, ацетоне и этиловом спирте. Найдено, %: Ag–22,6; С–22,6;

N–18,4; S–18,9; Br–17,3; H–4,3. Для $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{Br}]$ вычислено, %: Ag–21,9; C–21,9; N–17,0; S–19,4; Br–16,2; H–3,6;

Синтез $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{HSO}_4]$. К 25 мл H_2O , в которой содержалось 0,5 г Ag_2SO_4 , при интенсивном перемешивании, добавляли 0,82 г N,N-этилентииомочевины. После нескольких минут перемешивания наблюдали полное растворение Ag_2SO_4 в избытке N,N-этилентииомочевины. Через час из раствора выпал осадок белого цвета. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали в вакуум-эксикаторе над твёрдым КОН. Комплекс растворяется в воде, ДМФА, ДМСО, ацетоне и этиловом спирте. Найдено, %: Ag –20,2; C–21,6; N–15,9; S–26,3; H–4,0. Для $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{HSO}_4]$ вычислено, %: Ag–21,1; C–21,1; N–16,4; S–25,0; H– 3,8.

2.4. Синтез комплексных соединений серебра (I) с 1-формил-3-тиосемикарбазидом и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом

Синтез $[\text{Ag}(\text{1-Ф-3-ТСК})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]$. К 25 мл H_2O , содержащей 0,5 г AgNO_3 , при перемешивании по порциям добавляли раствор, содержащий 0,35 г 1-формил-3-тиосемикарбазида. Из раствора выпал осадок белого цвета, который был промыт холодной водой и высушен в вакуум-эксикаторе над твёрдым КОН. Комплекс плохо растворим в воде и органических растворителях. Найдено, %: Ag–32,9; C–6,2; N–16,9; S–10,2; H–3,31. Для $[\text{Ag}(\text{1-Ф-3-ТСК})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ вычислено, %: Ag–33,2; C–7,4; N–17,2; S–9,8; H–3,21.

Синтез $[\text{Ag}(\text{1-Ф-3-ТСК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$. К 25 мл H_2O , содержащей 0,5 г AgNO_3 , при перемешивании по порциям добавляли раствор, содержащий 0,7 г 1-формил-3-тиосемикарбазида. Перемешивание реакционной смеси приводит к образованию белого осадка. Выпавший осадок белого цвета промывали холодной водой и высушивали в вакуум-эксикаторе над твёрдым КОН. Комплекс плохо растворим в воде и органических растворителях. Найдено, %: Ag–24,7; C–10,6; N–21,2; S–15,1; H–1,96. Для $[\text{Ag}(\text{1-Ф-3-ТСК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ вычислено, %: Ag –25,3; C–11,3; N–23; S–15,0; H–2,3.

Синтез $[\text{Ag}(\text{1-Ф-3-ТСК})_3\text{NO}_3]$. К 25 мл H_2O , в которой содержалось 0,5 г AgNO_3 , при интенсивном перемешивании по порциям добавляли 1,75 г 1-формил-3-тиосемикарбазида. При этом вначале наблюдали образование осадка белого цвета, который затем растворился в избытке 1-формил-3-тиосемикарбазида. Через час из раствора выпал осадок белого цвета. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали многократно холодной водой и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым КОН. Комплекс растворим в воде и органических растворителях. Найдено, %: Ag–21,0; С–13,6; N–27,0; S–17,9; H–3,0. Для $[\text{Ag}(\text{1-Ф-3-ТСК})_3\text{NO}_3]$ вычислено, %: Ag–20,5; С–13,7; N–26,6; S–18,2; H–2,8.

Синтез $[\text{Ag}(\text{1-Ф-3-ТСК})_3\text{HSO}_4]$. К 25 мл H_2O , в которой содержится 0,5 г Ag_2SO_4 , при интенсивном перемешивании, добавляли 0,95 г 1-формил-3-тиосемикарбазида. После нескольких минут перемешивания наблюдали полное растворение Ag_2SO_4 в избытке 1-формил-3-тиосемикарбазида. Через час из раствора выпал осадок белого цвета. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым КОН. Комплекс растворяется в ДМФА, ацетоне и этиловом спирте. Найдено, %: Ag–21,03; С–13,3; N–22,9; S–23,1; H–3,05;. Для $[\text{Ag}(\text{1-Ф-3-ТСК})_3\text{HSO}_4]$ вычислено, %: Ag–19,2; С–13,0; N–22,4; S–23; H–2,8.

Синтез $[\text{Ag}(\text{1-Ф-Т-3-ТСК})_3\text{Br}]$. К 25 мл H_2O , содержащей 0,5 г AgBr , при перемешивании по порциям добавляли раствор, содержащий 1,58 г 1-формил-3-тиосемикарбазида. При добавлении первых порций раствора 1-формил-3-тиосемикарбазида к смеси бромида серебра (I) наблюдали его растворение. Раствор перемешивали несколько минут, после чего выпал осадок белого цвета. Полученное соединение промывали холодной водой и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым КОН. Комплекс растворяется в ДМФА, ацетоне и этиловом спирте. Найдено, %: Ag –18,2; С–12,0; N–22,3; S–16,1; H–3,0; Br-15,2.

Для $[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-}3\text{-}\text{TCK})_3\text{Br}]$ вычислено, %: Ag–19,8; C–13,2; N–23,1; S–17,6; H–2,8; Br–14,7.

Синтез $[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-}3\text{-}\text{TCK})_3\text{Cl}]$. К 20 мл водного раствора, содержащего 0,5 г AgCl, добавляли раствор, содержащий 2,07 г 1-формил-3-тиосемикарбазида. При перемешивании реакционной смеси наблюдали растворение AgCl в раствора 1-Φ-3-ТСК. Через час перемешивания реакционной среды выпал осадок белого цвета, который был промыт холодной водой и высушен в вакуум-эксикаторе над твёрдым КОН. Комплекс растворяется в воде, ДМФА, ацетоне и этиловом спирте. Найдено, %: Ag –21,0; C–15,06; N–24,9; S–18,1; H–2,96; Cl–6,99. Для $[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-}3\text{-}\text{TCK})_3\text{Cl}]$ вычислено, %: Ag –21,6; C–14,4; N–25,2; S–19,2; H–3,0; Cl–7,2.

Синтез $[\text{Ag}(1\text{-}\text{A}\text{-}3\text{-}\text{TCK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]$. К 25 мл H_2O , содержащей 0,5 г AgNO_3 , при перемешивании по порциям добавляли раствор, содержащий 0,39 г 1-ацетил-3-тиосемикарбазида. Из раствора выпал осадок белого цвета, который был промыт холодной водой и высушен в вакуум-эксикаторе над твёрдым КОН. Комплекс плохо растворим в воде и органических растворителях. Найдено, %: Ag–30,8; C–10,1; N–17,9; S–10,2; H–3,3. Для $[\text{Ag}(1\text{-}\text{A}\text{-}3\text{-}\text{TCK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]$ вычислено, %: Ag –31,9; C–10,6; N–16,5; S–9,4; H–3,2.

Синтез $[\text{Ag}(1\text{-}\text{A}\text{-}3\text{-}\text{TCK})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$. К 25 мл H_2O , содержащей 0,5 г AgNO_3 , при перемешивании по порциям добавляли раствор, содержащий 0,78 г 1-ацетил-3-тиосемикарбазида. При этом из раствора выпадает осадок белого цвета, который плохо растворим в воде и органических растворителях. Полученное соединение многократно промывали холодной водой и сушили в вакуум-эксикаторе над твёрдым КОН. Комплекс мало растворяется в ДМФА, ацетоне и этиловом спирте. Найдено, %: Ag–22,8; C–15,6; N–20,7; S–13,7; H–3,0. Для $[\text{Ag}(1\text{-}\text{A}\text{-}3\text{-}\text{TCK})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ вычислено, %: Ag – 23,8; C–15,9; N–21,6; S–14,1; H–3,3.

Синтез $[\text{Ag}(1\text{-A-3-TCK})_3\text{NO}_3]$. К 25 мл H_2O , в которой содержалось 0,5 г AgNO_3 , при перемешивании по порциям добавляли раствор, содержащий 1,95 г 1-ацетил-3-тиосемикарбазида. При добавлении первых порций раствора 1-ацетил-3-тиосемикарбазида к раствору нитрата серебра (I) наблюдали образование осадка белого цвета, а затем растворение этого осадка при избытке 1-ацетил-3-тиосемикарбазида. Через час из раствора выпал осадок белого цвета, который был промыт холодной водой и высушен в вакуум-эксикаторе над твердым КОН. Комплекс растворяется в ДМФА, ацетоне и этиловом спирте. Найдено, %: Ag–18,7; C–20; N–24; S–15,8; H–3,45. Для $[\text{Ag}(1\text{-A-3-TCK})_3\text{NO}_3]$ вычислено, %: Ag –18,9; C–19,6; N–24,6; S–16,9; H–3,9.

Синтез $[\text{Ag}(1\text{-A-3-TCK})_3\text{HSO}_4]$. К 20 мл воды, содержащей 0,5 г Ag_2SO_4 , добавляли раствор, содержащий 1,07 г 1-ацетил-3-тиосемикарбазида. При перемешивании реакционной смеси на магнитной мешалке наблюдали растворение Ag_2SO_4 в избытке 1-А-3-ТСК. Через час после перемешивания из раствора выпал осадок белого цвета, который был промыт холодной водой и высушен в вакуум-эксикаторе над твердым КОН. Комплекс растворим в воде, ДМФА, ацетоне и этиловом спирте. Найдено, %: Ag–18,1; C–17,7; N–20,3; S–21,3; H–3,8. Для $[\text{Ag}(1\text{-A-3-TCK})_3\text{HSO}_4]$ вычислено, %: Ag–17,9; C–17,9; N–20,1; S–21,2; H–3,6.

Синтез $[\text{Ag}(1\text{-A-3-TCK})_3\text{Br}]$. К 25 мл воды, содержащей 0,5 г AgBr , добавляли 25 мл раствора, содержащего 1,77 г 1-ацетил-3-тиосемикарбазида. При перемешивании реакционной смеси наблюдали растворение AgBr в избытке 1-А-3-ТСК. Через час после перемешивания из раствора выпал осадок белого цвета, который был промыт холодной водой и высушен в вакуум-эксикаторе над твердым КОН. Комплекс растворяется в воде, ДМФА, ацетоне и этиловом спирте. Найдено, %: Ag –18,2; C–18,7; N–21,9; S–18,2; H–3,5, Br–13,5. Для $[\text{Ag}(1\text{-A-3-TCK})_3\text{Br}]$ вычислено, %: Ag–18,4; C–18,4; N–21,5; S–16,4; H–3,6, Br–13,6.

Синтез $[\text{Ag}(\text{1-A-3-TCK})_3\text{Cl}]$. К 20 мл воды, содержащей 0,5 г AgCl , добавляли раствор, содержащий 2,31 г 1-ацетил-3-тиосемикарбазида. При перемешивании реакционной смеси наблюдали растворение AgCl в избытке 1-А-3-ТСК. После двух часового перемешивания из раствора, выпал осадок белого цвета, который был промыт холодной водой и высушен в вакуум-эксикаторе над твёрдым КОН. Комплекс растворяется в ДМФА, ацетоне и этиловом спирте. Найдено, %: Ag–18,7; С–19,7; N–22,3; S–17,1; H– 4,1. Cl– 6,95. Для $[\text{Ag}(\text{1-A-3-TCK})_3\text{Cl}]$ вычислено, %: Ag –19,9; С–19,9; N–23,2; S–17,7; H–3,9; Cl–6,6.

Серебро в полученных комплексных соединениях определяли в виде AgCl . Хлор, бром определяли в виде AgBr . Азот, углерод, серу и водород определяли на элементном анализаторе «vario MICROCHNS». Электрическую проводимость комплексов измеряли на кондуктометре марки «HI 8733 Conductivity meter». ИК спектры N,N-этилентиомочевины, 1-формил-3-тиосемикарбазида, 1-ацетил-3-тиосемикарбазида и синтезированных комплексов в области $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ регистрировали на приборе «Спекорд-IR-75» и «SHIMADZU», Порошковые рентгенограммы снимали на дифрактометре «ДРОН-3» с использованием методов «просвет» и «отражения», Спектры ПМР снимали на спектрометре «TESLA BS 497G» с рабочей частотой 100 Мгц в дейтерированном $\text{DMSO} (d_0)$, используя в качестве внутреннего стандарта – ГМДС (гексаметилдисилоксан), при комнатной температуре.

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРА (I) С N,N-ЭТИЛЕНТИОМОЧЕВИНОЙ, 1-ФОРМИЛ И 1-АЦЕТИЛ-3-ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

3.1. Исследование комплексообразования серебра (I) с N,N- этилентиомочевинной

В научной литературе сведения о комплексообразовании серебра с N,N-этилентиомочевинной ограничены [56], что не даёт возможность, установить закономерности протекания реакции комплексообразования в зависимости от температуры, ионной силы и др. факторов. В работах [84,85] и настоящей диссертационной работе нами исследован процесс комплексообразования серебра(I) с N,N-этилентиомочевинной в интервале 288-328К и ионных силах, равных 0,1, 0,25, 0,5 и 1 моль/л, потенциометрическим методом.

В табл. 1 в качестве примера представлены данные потенциометрических измерений и рассчитанные на основании этих данных равновесные концентрации $Ag(I)$, N,N-этилентиомочевинной, а также функции Ледена(F_i) в системе $Ag^+ - N,N$ -этилентиомочевина – H_2O при 288К и ионной силе раствора 1 моль/л. Из данных табл. 1 видно, что с увеличением концентрации N,N-этилентиомочевинной потенциал индикаторного электрода уменьшается в целом на 0,291В. При других температурах опыта также происходит закономерное уменьшение потенциала индикаторного электрода. Этот экспериментальный факт свидетельствует в пользу комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной. Для установления количества присоединённых молекул N,N-этилентиомочевинной к ионам металлов из потенциометрических данных в научной литературе рекомендуется строить график зависимости $\Delta E = f(-\lg C_L)$ и по форме кривых судить о том, образуется ли в системе только одна комплексная форма или протекает ступенчатое комплексообразование с образованием нескольких комплексных форм. На

рисунке 1 в качестве примера приведена зависимость $\Delta E=f(-\lg C_L)$ для N,N-этилентииомочевинных комплексов серебра (I) при 288 и 298К.

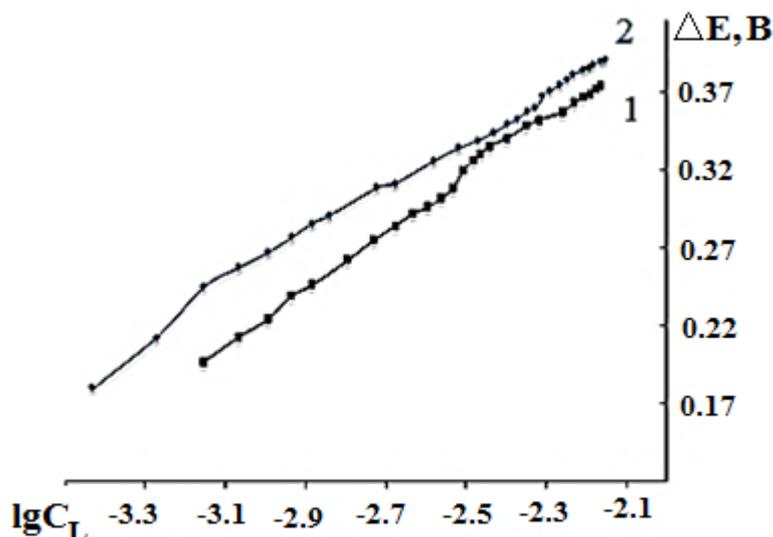


Рисунок 1- Зависимость $\Delta E=f(-\lg C_L)$ для N,N-этилентииомочевинных комплексов серебра(I) при: 1-288; 2-298К

Из рисунка 1 видно, что зависимость $\Delta E=f(\lg C_L)$ имеет нелинейный характер, и на этих зависимостях нами найдены углы наклона равные 0,058, 0,12 и 0,17 В/моль/л, соответствующие последовательному образованию трёх комплексных частиц AgL^+ , AgL_2^+ , AgL_3^+ .

Для систем, в которых протекает ступенчатое комплексообразование константы устойчивости образующихся комплексных частиц могут быть определены из потенциометрических данных несколькими методами: 1-метод Ледена, 2-нелинейный метод наименьших квадратов, 3-метод предложенный Фридманом. Нами для определения констант устойчивости комплексов серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной были использованы все вышеперечисленные методы.

В таблице 1 представлены экспериментальные данные определения равновесных концентраций серебра(I), N,N-этилентииомочевинной и функций Ледена ($\lg F_0$, $\lg F_1$ и $\lg F_2$).

Таблица 1

Данные по определению равновесной концентрации ионов серебра (I),
N,N-этилентииомочевины и функции Ледена при 288 К

$\Delta E, В$	$C_{Ag^+} \cdot 10^5,$ моль/л	$C_L \cdot 10^3,$ моль/л	$[Ag] \cdot 10^{10},$ моль/л	$[L] \cdot 10^3,$ моль/л	lgF_0	lgF_1	lgF_2
1	2	3	4	5	6	7	8
0,163	9,429	0,536	1328,3123	0,253	6,45	8,25	-
0,174	9,296	0,634	851,0965	0,355	6,49	8,95	-
0,185	9,167	0,729	543,2433	0,454	6,57	9,32	12,03
0,191	9,041	0,822	405,7993	0,551	6,61	9,37	12,12
0,199	8,919	0,912	292,3932	0,645	6,68	9,49	12,35
0,205	8,800	1,000	225,6516	0,736	6,72	9,54	12,40
0,209	8,684	1,086	188,7862	0,825	6,75	9,53	12,34
0,220	8,571	1,266	119,6422	1,009	6,85	9,63	12,43
0,228	8,354	1,424	85,5189	1,173	6,92	9,68	12,45
0,235	8,148	1,574	63,1701	1,321	6,99	9,72	12,43
0,240	7,952	1,717	51,0161	1,478	7,02	9,73	12,39
0,242	7,765	1,853	46,1458	1,620	7,02	9,67	12,28
0,244	7,586	1,983	40,6026	1,755	7,03	9,65	12,21
0,252	7,416	2,444	28,7574	2,221	7,07	9,60	12,03
0,260	6,947	2,763	20,0783	2,555	7,13	9,63	12,01
0,266	6,535	3,045	14,3610	2,849	7,20	9,67	12,03
0,271	6,168	3,294	11,1728	3,109	7,25	9,68	12,01
0,275	5,841	3,518	9,1148	3,343	7,28	9,69	11,99
0,279	5,546	3,908	7,2789	3,741	7,31	9,67	11,92
0,284	5,156	4,219	5,6681	4,064	7,35	9,68	11,90
0,285	4,783	4,457	4,9892	4,313	7,35	9,66	11,83
0,286	4,459	4,662	4,5046	4,528	7,34	9,63	11,76
0,288	4,177	4,842	3,8617	4,717	7,36	9,63	11,75
0,290	3,929	5,000	3,2972	4,882	7,39	9,65	11,76
0,291	3,708	5,140	3,0133	5,029	7,39	9,64	12,16

Графическим методом экстраполяции функции lgF_i на нулевую концентрацию лиганда $-lg[L]$ (рис.2.) определены значения общих констант устойчивости.

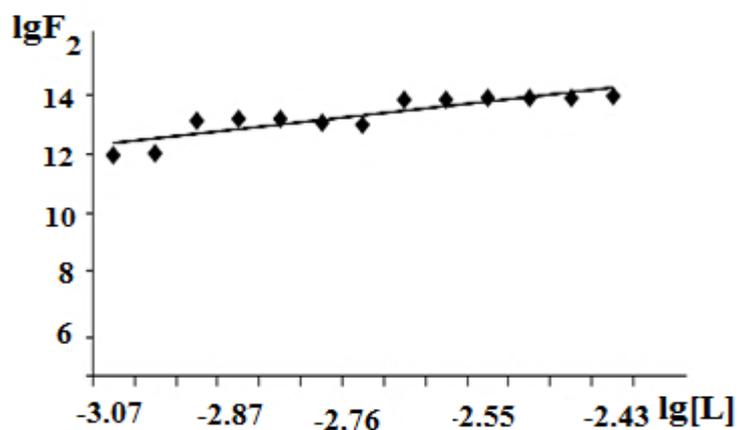
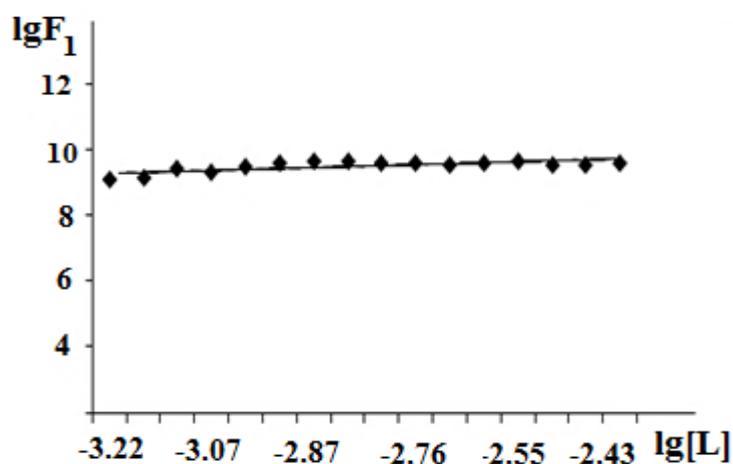
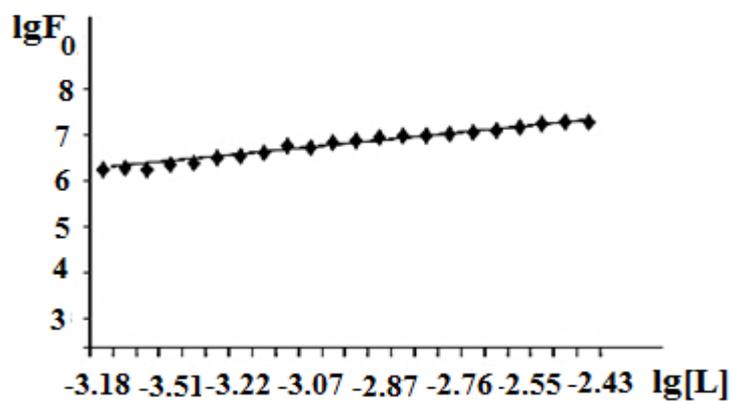


Рисунок 2 - Зависимость $\lg F_i$ от $-\lg[L]$ для определения $\lg \beta_i$ в системе $\text{Ag}^+ - \text{N,N}$ -этилентеиомочевина – H_2O при 288К.

Из рисунка 2 видно, что зависимости функции $\lg F_0$, $\lg F_1$, от $-\lg[L]$ имеют линейный характер, а зависимость функции $\lg F_2$ от $-\lg[L]$ не совсем линейна. Поэтому определённая из зависимости $\lg F_2 = f(-\lg[L])$ величина $\lg \beta_3$ имеет лишь оценочный характер. В соответствии с литературными данными при

протекании в системе ступенчатого комплексообразования рекомендуется [86] обрабатывать данные потенциметрического титрования нелинейным методом наименьших квадратов. Нами для этой цели была использована программа предложенная Капустиным Е.И. «Решение некоторых математический задач на языке программирования Excel», взятая из интернет – ресурсов (exponent.ru/educat/systemat/Kapustin/014.asp). В таблице 2 приведены значения общих констант устойчивости комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной, определённые методом Ледена ($\lg\beta^*$) и нелинейным методом наименьших квадратов ($\lg\beta$) при 288-328К.

Таблица 2

Значение общих констант устойчивости N,N-этилентиомочевинных комплексов Ag (I), найденные методом Ледена ($\lg\beta^*$) и нелинейным методом наименьших квадратов($\lg\beta$) при 288-328К. J=1,0 моль/л

T, K	$\lg\beta_1^*$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2^*$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3^*$	$\lg\beta_3$
288	6,44±0,07	6,50±0,09	9,21±0,01	9,34±0,01	12,41±0,01	12,43±0,01
298	6,03±0,08	6,14±0,06	8,77±0,09	8,44±0,02	12,01±0,09	12,00±0,01
308	5,52±0,09	5,34±0,08	8,76±0,08	8,37±0,05	11,65±0,02	11,43±0,09
318	5,48±0,05	5,31±0,08	8,47±0,01	8,31±0,05	11,04±0,08	11,03±0,06
328	5,04±0,06	5,00±0,01	8,00±0,09	8,07±0,01	10,56±0,09	10,60±0,02

Как видно из данных таблицы 2, полученные двумя независимыми методами величины общих констант устойчивости хорошо согласуются между собой.

Состав комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной и константы их устойчивости были определены также по методу, описанному Я.Д.Фридманом [87]. На рисунке 3 приведена зависимость логарифма функции φ от логарифма равновесной концентрации N,N-этилентиомочевинной где, $\lg\varphi=C_{Me}/[Me]$.

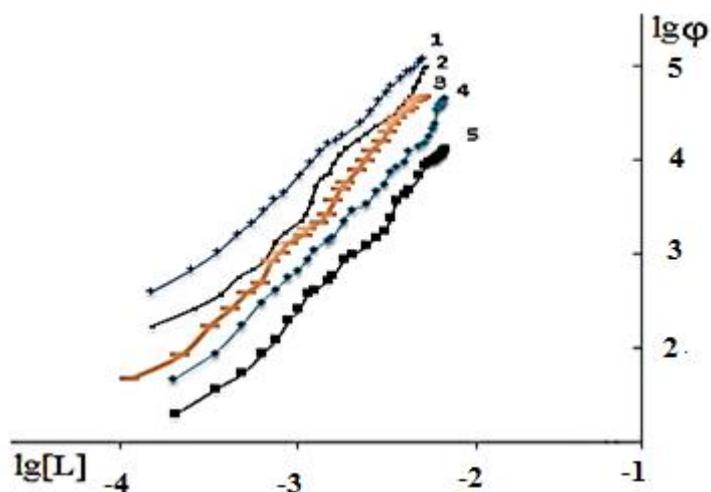


Рисунок 3 - Зависимость $\lg\phi$ от $-\lg[L]$ для N,N-этилендиаминных комплексов серебра (I) при 273 К (1), 288 К (2), 298 К (3), 308 К (4), 318 К (5) и ионной силе раствора, равной 1 моль/л.

К экспериментальным кривым $\lg\phi$ от $-\lg[L]$ проводились касательные с тангенсом угла наклона, равным предполагаемому числу координированных молекул N,N-этилендиаминной. Касательные продолжались до пересечения с осью ординат, что давало возможность определить общие константы устойчивости образующихся комплексов. Определённые методом Фридмана общие константы устойчивости также хорошо согласуются с данными, полученными методом Ледена и нелинейным методом наименьших квадратов.

С целью контроля правильности полученных значений общих констант устойчивости проведено сопоставление величин $\Delta E_{\text{расч}}$, рассчитанных по уравнению

$$\Delta E_{\text{расч}} = 2,3RT/nF \cdot \lg(1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3) \quad (3)$$

с экспериментальными данными $\Delta E_{\text{эксп}}$, которое дало удовлетворительное совпадение (рис.4.)

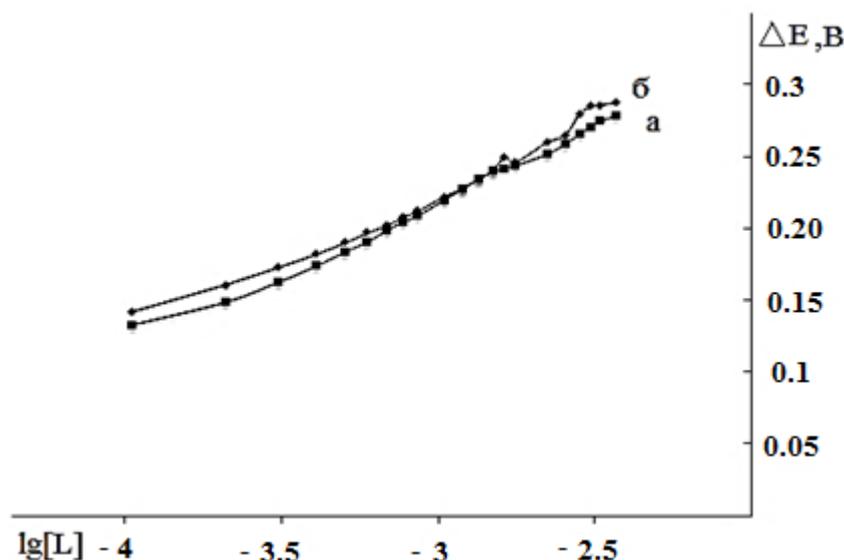


Рисунок 4- Зависимость ΔE от $-\lg[L]$ для N,N-этилентиомочевинных комплексов Ag(I): а) - $\Delta E_{\text{эксп}}$ б) - $\Delta E_{\text{расч}}$

Из рассчитанных тремя методами общих констант устойчивости находили среднее значение и для дальнейших расчётов использовали эти константы устойчивости (табл.3).

Таблица 3

Усреднённые значения общих констант устойчивости
N,N-этилентиомочевинных комплексов Ag (I) при 288-328K.
J=1,0 моль/л

T, K	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
288	6,47±0,01	9,31±0,05	12,42±0,09
298	6,13±0,09	8,70±0,02	12,00±0,01
308	5,44±0,08	8,59±0,01	11,49±0,09
318	5,40±0,01	8,45±0,09	11,02±0,08
328	5,21±0,05	8,12±0,08	10,58±0,01

Из данных таблицы 3 следует, что общие константы устойчивости независимо от температуры с увеличением количества присоединённых молекул N,N-этилентиомочевины к серебру (I) закономерно возрастают. Такая же закономерность обнаружена авторами работы [78] при изучении комплексообразования серебра (I) с тиомочевинной в интервале температур 20-

50°C. Сравнение общей константы устойчивости тиомочевинного комплекса при ионной силе 0,8 моль/л с полученными нами данными для N,N-этилентиомочевинных комплексов серебра (I) показывает, что общая константа устойчивости ($\lg\beta_3$) при всех температурах для тиомочевинного комплекса ($\lg\beta_3=13,10$ при 25°C) больше, чем для N,N-этилен-тиомочевинного (табл.2). Близость численных значений общих констант устойчивости тиомочевинных и N,N-этилентиомочевинных комплексов серебра (I) свидетельствует в пользу координации этих соединений к серебру (I) посредством одного и того же донорного атома. В пользу такого предположения может свидетельствовать и тот факт, что устойчивость имидазольных комплексов серебра (I) намного ниже, чем для N,N-этилентиомочевинных комплексов. Так если общая константа $\lg\beta_2$ для имидазольных комплексов серебра (I) равна 6,93 лог.ед, [49], то для N,N-этилентиомочевинных комплексов она равна 8,70 лог.ед. Другими словами разница в устойчивости комплексов может быть связана со способом координации молекул имидазола и N,N-этилентиомочевины к серебру(I).

На основании общих констант устойчивости нами были рассчитаны ступенчатые константы устойчивости для всех трёх комплексных частиц, образующихся при взаимодействии Ag(I) с N,N-этилентиомочевинной. О стерических затруднениях при сближении второго лиганда можно судить по отношению ступенчатых констант устойчивости $K_1 / K_2=2,74 \cdot 10^4$ (при 298К устойчивость монозамещённого комплекса равна $1,35 \cdot 10^6$, а двухзамещённого комплекса $3,71 \cdot 10^2$).

Одним из распространённых методов оценки ΔH реакции комплексообразования считается метод температурного коэффициента. На рисунке 5 приведена зависимость общих констант устойчивости от обратной температуры для комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной. Для

определения ΔH сначала находили тангенс угла наклона зависимости $\lg\beta_i=f(1/T)$, а затем расчёт проводили по уравнению $\Delta H=-2,3Rt\alpha$.

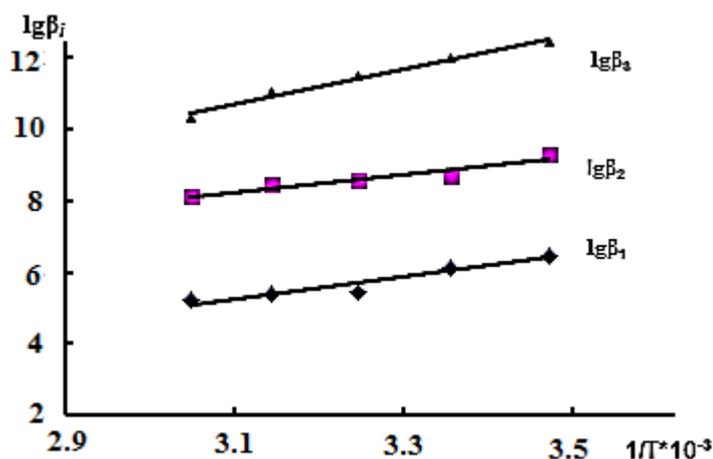


Рисунок 5- Зависимость $\lg\beta_i=f(1/T)$ для N,N-этилендиомочевинных комплексов серебра (I) $J=1$ моль/л

Величину ΔG определяли по уравнению $\Delta G=-2,3RT\lg\beta$, а ΔS из уравнения $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$. Термодинамические функции реакций образования комплексов серебра (I) с N,N-этилендиомочевинной представлены в таблице 4.

Таблица 4

Значения термодинамических функций реакций образования комплексов серебра (I) с N,N-этилендиомочевинной.

$J=1$ моль/л

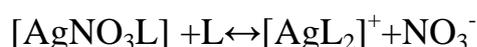
Уравнение реакции	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
$Ag^+ + L = AgL^+$	-59	-34	-82
$AgL^+ + L = AgL_2^+$	-47	-49	9,6
$AgL_2^+ + L = AgL_3^+$	-92	-68	-81

Анализ термодинамических функций показывает, что образование всех трёх частиц сопровождается выделением тепла. Однако максимальное тепловыделение происходит при образовании трёхзамещённого комплекса.

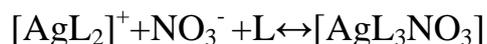
Величина ΔS на первой стадии комплексообразования отрицательна, скорее всего, в связи с уменьшением количества частиц в соответствии с реакцией:



Для серебра (I) характерны три координационных числа 2, 4 и 6. При вхождении второго лиганда во внутреннюю сферу комплекса нитратный ион переходит во внешнюю сферу и в результате диссоциации комплекса количество заряженных частиц возрастает, о чём свидетельствует положительное значение ΔS на второй стадии:



Вхождение третьего лиганда во внутреннюю сферу комплекса, скорее всего, сопровождается изменением координационного числа серебра от двух до четырёх и образованием комплекса $[\text{AgL}_3\text{NO}_3]$ по реакции:



что приводит к уменьшению частиц и сопровождается отрицательным значением ΔS .

Величина ΔG на всех стадиях комплексообразования отрицательна. На первой стадии комплексообразования наблюдается тепловыделение, хотя величина ΔS отрицательна, то есть в величину ΔG основной вклад вносит отрицательное значение ΔH . На второй стадии значение ΔH отрицательно, а ΔS положительно, в результате чего результирующая величина ΔG отрицательна. Третья стадия комплексообразования, как и первая, характеризуется тепловыделением, однако ΔS отрицательна, другими словами, в самопроизвольное протекание реакции основной вклад вносит величина ΔH .

Для расчёта концентраций отдельных комплексов, образующихся в системе серебра (I) – N,N-этилентеиомочевина – H_2O с использованием констант устойчивости, нами были рассчитаны мольные доли в соответствии с общим

уравнением $\alpha_i = [ML_i] / C_M$ [88]. На рисунке 6 в качестве примера приведена диаграмма распределения серебра (I) в каждой из комплексных форм.

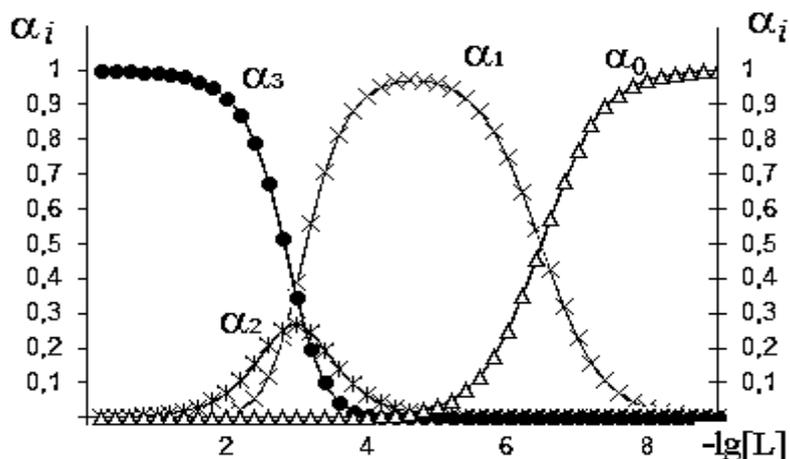


Рисунок 6 - Диаграмма распределения N,N-этилентииомочевинных комплексов Ag (I) при 288 К, где α_0 -AgNO₃, α_1 -[AgL]⁺; α_2 -[AgL₂]⁺; α_3 -[AgL₃]⁺

Анализ диаграмм распределения показывает, что при взаимодействии серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной в пределах концентрации N,N-этилентииомочевинной равной $1,0 \cdot 10^{-8}$ - $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л в основном образуется и накапливается монозамещённый комплекс, практически с 99,0%-ным выходом. С увеличением концентрации органического лиганда наблюдается переход монозамещённого комплекса в двух и постепенно в трёхзамещённый комплекс. Вертикальная линия, проведённая для любого значения равновесной концентрации, пересекается кривыми на отрезки, пропорциональные значениям долей. Прямая при концентрации N,N-этилентииомочевинной равной $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л ($\lg[L]=-3$) пересекается первой кривой в точке с ординатой 0,25 мольных долей, то есть 25% серебра (I) находятся в виде комплексной формы AgL₂⁺, 34% в виде AgL⁺ и 39% в виде AgL₃.

Возрастание температуры влияют одновременно как на область существования, так и на выход образующихся комплексных форм. При этом α_i^{\max} смещается в области более высоких значений равновесных концентраций N,N-этилентииомочевинной, а выход комплексных форм в целом уменьшается (таб.5).

Зависимость положения максимума выхода равновесных форм от температуры для N,N-этилентииомочевинных комплексов серебра (I), T=288-328K. J=1 моль/л

Состав соединения	Значение $-\lg[L]$ при α_i^{\max}				
	288K	298K	308K	318K	328K
AgL^+	4,6	4,4	4,2	4,0	3,8
AgL_2^+	3,2	3,0	2,8	2,6	2,2
AgL_3^+	2,8	2,6	2,4	2,0	1,8

Наблюдаемые экспериментальные факты свидетельствует в пользу уменьшения устойчивости образующихся комплексных форм при возрастании температуры.

На величину константы устойчивости комплексных соединений в растворах наряду с другими факторами оказывает влияние ионная сила раствора. В этой связи нами был исследован процесс комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной кроме ионной силы равной 1 моль/л, также и в водных растворах со значениями ионной силы равными 0,5 моль/л, 0,25 моль/л и 0,1 моль/л при 288-328K.

Количество координированных молекул N,N-этилентииомочевины, присоединённых серебром (I) в растворах с ионной силой 0,5 моль/л, определяли из зависимости ΔE от $-\lg[L]$, методику которой мы уже приводили ранее при изучении комплексообразования Ag (I) с N,N-этилентииомочевинной в растворах с ионной силой 1 моль/л. Проведённые исследования показали, что при всех температурах количество молекул N,N-этилентииомочевины, присоединённых серебром (I) в растворах с ионной силой 0,5 моль/л, равно трём, то есть изменение ионной силы от 1 моль/л до 0,5 моль/л, не оказывает влияния на количество комплексных частиц, образующихся в растворе.

Общие константы устойчивости образующихся комплексов определяли методом Ледена, нелинейным методом наименьших квадратов, а также методом Фридмана из зависимости $\lg f$ от $-\lg[L]$. В таблицах 6-10 приведены экспериментальные данные по определению равновесных концентраций серебра (I), N,N-этилентимочевины и функции F_0 из данных потенциометрического титрования при ионной силе раствора 0,5 моль/л в интервале температур 288-328К.

Таблица 6

Данные по определению равновесной концентрации ионов серебра (I), N,N-этилентимочевины и функции Ледена(F_0) при 288 К

$J=0,5$ моль/л

$\Delta E, B$	$C_{Ag} \cdot 10^5$	$C_L \cdot 10^3$	$[Ag] \cdot 10^{10}$	$[L] \cdot 10^3$	$\lg F_0$
1	2	3	4	5	6
0,146	8,333	0,429	2859,6689	0,179	6,209
0,171	8,197	0,562	1054,8085	0,316	6,390
0,181	8,065	0,691	695,0366	0,450	6,411
0,195	7,937	0,816	396,6545	0,578	6,539
0,211	7,813	0,938	216,0940	0,703	6,711
0,218	7,692	1,055	158,9038	0,824	6,769
0,222	7,576	1,169	133,9339	0,942	6,779
0,230	7,463	1,279	96,6347	1,055	6,864
0,236	7,353	1,513	75,0912	1,292	6,880
0,243	7,143	1,714	56,8615	1,500	6,923
0,248	6,944	1,905	44,6289	1,696	6,962
0,252	6,757	2,085	36,8742	1,882	6,988
0,256	6,579	2,256	31,0884	2,058	7,012
0,259	6,410	2,418	26,8483	2,225	7,031
0,262	6,250	2,571	23,2923	2,384	7,051
0,265	6,098	2,718	20,2199	2,535	7,075
0,268	5,952	2,857	17,6317	2,679	7,100
0,271	5,814	2,990	15,2642	2,816	7,131
0,274	5,682	3,312	13,0683	3,141	7,141
0,279	5,435	3,540	10,4510	3,377	7,187

1	2	3	4	5	6
0,285	5,208	3,929	7,9297	3,772	7,241
0,292	4,902	4,370	5,6833	4,223	7,310
0,295	4,545	4,675	4,6892	4,539	7,330
0,300	4,424	5,085	3,5983	4,958	7,376
0,304	3,906	5,357	2,8060	5,240	7,424
0,307	3,623	5,590	2,3430	5,481	7,450
0,308	3,378	5,792	2,1013	5,690	7,451
0,309	3,165	5,967	1,8932	5,873	7,454
0,310	2,976	6,122	1,7125	6,033	7,459

Таблица 7

Данные по определению равновесной концентрации ионов серебра (I),
N,N-этилентиомочевины и функции Ледена (F_0) при 298 К

$J=0,5$ моль/л

$\Delta E, В$	$C_{Ag} \cdot 10^5$	$C_L \cdot 10^3$	$[Ag] \cdot 10^{10}$	$[L] \cdot 10^3$	lgF_0
1	2	3	4	5	6
0,147	9,355	0,691	2823,2869	0,416	5,893
0,158	9,206	0,816	1840,0031	0,541	5,965
0,171	9,063	0,938	1126,7740	0,662	6,091
0,179	8,923	1,055	812,5479	0,779	6,162
0,186	8,788	1,169	628,4737	0,893	6,214
0,198	8,657	1,279	387,8699	1,003	6,373
0,208	8,529	1,387	262,8167	1,111	6,498
0,216	8,406	1,615	192,4981	1,339	6,553
0,220	8,169	1,690	164,7453	1,414	6,596
0,228	8,056	1,905	120,6665	1,629	6,670
0,230	7,838	2,085	112,9408	1,809	6,653
0,238	7,632	2,256	81,7624	1,980	6,755
0,239	7,436	2,418	80,1866	2,142	6,729
0,248	7,250	2,571	55,4014	2,295	6,859
0,255	7,073	2,718	42,1888	2,442	6,951
0,262	6,905	3,061	32,1273	2,785	7,012
0,268	6,591	3,506	25,4363	3,231	7,049
0,273	6,170	3,830	20,9381	3,554	7,092

1	2	3	4	5	6
0,277	5,800	4,114	17,9194	3,838	7,126
0,279	5,472	4,367	16,5774	4,091	7,132
0,283	5,179	4,592	14,1875	4,316	7,177
0,286	4,915	4,794	12,6239	4,518	7,208
0,288	4,677	4,977	11,6785	4,701	7,224
0,290	4,462	5,143	10,8039	4,867	7,243
0,292	4,265	5,294	9,9948	5,018	7,263
0,294	4,085	5,433	9,2463	5,157	7,285
0,296	3,919	5,560	8,5538	5,284	7,309
0,298	3,766	5,677	7,9132	5,401	7,333
0,300	3,625	5,786	7,3206	5,510	7,358
0,301	3,494	5,886	7,0412	5,610	7,367
0,303	3,372	5,980	6,5139	5,704	7,394

Таблица 8

Данные по определению равновесной концентрации ионов серебра (I),

N,N-этилентимочевины и функции Ледена (F_0) при 308 К

$J=0,5$ моль/л

$\Delta E, В$	$C_{Ag} \cdot 10^5$	$C_L \cdot 10^3$	$[Ag] \cdot 10^{10}$	$[L] \cdot 10^3$	lgF_0
1	2	3	4	5	6
0,137	9,474	0,602	5380,8789	0,319	5,740
0,151	9,310	0,739	3121,1700	0,461	5,810
0,164	9,153	0,872	1894,6885	0,598	5,907
0,169	9,000	1,000	1543,3309	0,730	5,901
0,179	8,852	1,124	1053,4846	0,859	5,990
0,187	8,710	1,244	766,8653	0,983	6,062
0,192	8,571	1,361	618,1359	1,104	6,099
0,198	8,438	1,473	490,9258	1,220	6,149
0,203	8,308	1,714	392,9389	1,465	6,159
0,212	8,060	1,791	271,6192	1,549	6,282
0,217	7,941	2,017	220,8570	1,779	6,306
0,224	7,714	2,204	167,3297	1,973	6,369
0,232	7,500	2,381	121,2726	2,156	6,458
0,245	7,297	2,548	70,9674	2,329	6,645

1	2	3	4	5	6
0,247	7,105	2,707	64,0863	2,494	6,648
0,251	6,923	3,077	53,7106	2,869	6,652
0,259	6,585	3,345	38,6641	3,147	6,733
0,265	6,279	3,588	29,2989	3,400	6,800
0,267	6,000	4,000	26,0634	3,820	6,780
0,271	5,625	4,286	20,7032	4,117	6,819
0,274	5,294	4,538	17,4693	4,379	6,840
0,278	5,000	4,762	14,0321	4,612	6,888
0,284	4,737	5,263	10,6049	5,121	6,941
0,287	4,355	5,530	8,7080	5,399	6,967
0,292	4,030	5,757	6,6751	5,636	7,030
0,366	3,750	5,952	5,3871	5,840	8,220
0,299	3,506	6,122	4,4622	6,017	7,116

Таблица 9

Данные по определению равновесной концентрации ионов серебра (I),

N,N-этилентиомочевины и функции Ледена (F_0) при 318 К

$J=0,5$ моль/л

$\Delta E, B$	$C_{Ag} \cdot 10^5$	$C_L \cdot 10^3$	$[Ag] \cdot 10^{10}$	$[L] \cdot 10^3$	lgF_0
1	2	3	4	5	6
0,106	9,643	0,4592	18303,6721	0,2061	5,350
0,120	9,474	0,6015	9561,7127	0,3458	5,411
0,142	9,310	0,7389	4851,3084	0,4818	5,564
0,158	9,153	0,8717	2746,0636	0,6139	5,707
0,166	9,000	1,0000	1999,2997	0,7420	5,763
0,174	8,852	1,1241	1509,6909	0,8660	5,818
0,179	8,710	1,2442	1257,9803	0,9860	5,841
0,186	8,571	1,3605	953,3849	1,1022	5,914
0,193	8,438	1,4732	754,8734	1,2148	5,973
0,199	8,308	1,7143	602,0721	1,4558	5,992
0,201	8,060	1,7910	567,9367	1,5326	5,996
0,212	7,941	2,0168	380,2145	1,7583	6,110
0,219,	7,714	2,2041	291,3238	1,9455	6,182
0,223	7,500	2,6190	249,9402	2,3605	6,165

1	2	3	4	5	6
0,231	7,105	2,9323	182,6365	2,6738	6,247
0,237	6,750	3,2143	151,6314	2,9557	6,284
0,245	6,429	3,4694	113,2522	3,2108	6,375
0,249	6,136	3,7013	97,8758	3,4427	6,408
0,252	5,870	4,0994	87,7297	3,8408	6,408
0,259	5,510	4,3732	67,9590	4,1146	6,489
0,261	5,192	4,9451	63,1773	4,6865	6,464
0,263	4,737	5,2632	58,7321	5,0046	6,467
0,266	4,355	5,5300	52,6438	5,2713	6,492
0,280	4,030	5,7569	31,5898	5,4983	6,696
0,284	3,750	5,9524	27,3008	5,6938	6,744
0,287	3,506	6,1224	24,4707	5,8638	6,779
0,290	3,293	6,2718	21,9340	6,0132	6,815

Таблица 10

Данные по определению равновесной концентрации ионов серебра (I),

N,N-этилентимочевины и функции Ледена(F_0) при 328 К

$J=0,5$ моль/л

$\Delta E, B$	$C_{Ag} \cdot 10^5$	$C_L \cdot 10^3$	$[Ag] \cdot 10$	$[L] \cdot 10^3$	lgF_0
1	2	3	4	5	6
0,096	9,643	0,459	32687,7802	0,180	5,200
0,113	9,474	0,602	17417,8444	0,323	5,219
0,127	9,310	0,739	10507,3273	0,463	5,277
0,142	9,153	0,872	6034,1647	0,599	5,401
0,150	9,000	1,000	4471,4557	0,731	5,438
0,158	8,852	1,124	3314,3728	0,860	5,491
0,166	8,710	1,244	2457,3698	0,984	5,555
0,175	8,571	1,361	1759,1142	1,104	5,644
0,181	8,438	1,473	1400,5637	1,221	5,693
0,187	8,308	1,714	1115,3669	1,465	5,706
0,193	8,060	1,791	875,1944	1,550	5,774
0,200	7,941	2,017	673,2247	1,779	5,821
0,207	7,714	2,204	510,5762	1,973	5,884
0,210	7,500	2,619	446,4268	2,394	5,846

1	2	3	4	5	6
0,216	7,105	2,932	337,2671	2,719	5,889
0,220	6,750	3,214	282,1022	3,012	5,900
0,225	6,429	3,469	225,1252	3,277	5,940
0,238	6,136	3,701	137,6265	3,517	6,103
0,243	5,870	4,099	107,9913	3,923	6,141
0,252	5,510	4,373	74,2668	4,208	6,246
0,256	5,192	4,945	60,7509	4,789	6,251
0,258	4,737	5,263	51,6374	5,121	6,253
0,276	4,355	5,530	25,1184	5,399	6,507
0,278	4,030	5,757	21,6567	5,636	6,519
0,281	3,750	5,952	18,1242	5,840	6,549
0,283	3,506	6,122	15,7900	6,017	6,567
0,283	3,293	6,272	14,8272	6,173	6,556
0,285	3,103	6,404	13,0208	6,311	6,577

В таблице 11 приведены усреднённые значения общих констант устойчивости N,N-этилентииомочевинных комплексов серебра (I), определенные методом Ледена, Фридмана и нелинейным методом наименших квадратов.

Таблица 11

Усреднённые значения общих констант устойчивости N,N-этилентииомочевинных комплексов Ag (I) при 288-328К. J=0,5 моль/л

T, К	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
288	6,48±0,08	9,46±0,1	11,91±0,1
298	6,26±0,07	9,06±0,2	11,60±0,09
308	5,49±0,06	8,74±0,09	11,56±0,09
318	5,38±0,06	8,52±0,08	11,05±0,06
328	5,29±0,07	8,08±0,06	11,01±0,07

Сравнение общих констант устойчивости N,N-этилентииомочевинных комплексов Ag (I) показало, что в интервале температур 288-308К величины $\lg\beta_1$ и $\lg\beta_2$ с уменьшением ионной силы раствора от 1 моль/л до 0,5 моль/л уменьшаются, а величина $\lg\beta_3$ возрастает. При более высоких температурах

большой разницы в изменении общих констант устойчивости при изменении ионной силы не наблюдается.

Необходимо отметить, что в растворах с ионной силой 0,5моль/л, также, как и в 1моль/л, наблюдается закономерное возрастание величин общих констант устойчивости N,N-этилентииомочевинных комплексов Ag (I) при переходе от моно - к двум- и далее трёхзамещённому комплексу. С возрастанием температуры в растворах с ионной силой 0,5моль/л также наблюдается уменьшение общих констант устойчивости, такую же закономерность мы наблюдали при исследовании комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной при ионной силе раствора равной 1моль/л.

Общие константы образования N,N-этилентииомочевинных комплексов Ag(I), определённые при различных температурах, были использованы для оценки термодинамических функций процесса комплексообразования (табл.12).

Таблица 12

Значения термодинамических функций реакций образования комплексов серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной. J=0,5моль/л

Уравнение реакции	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
$Ag^+ + L = AgL^+$	-54	-36	-61
$AgL^+ + L = AgL_2^+$	-60	-52	-27
$AgL_2^+ + L = AgL_3^+$	-42	-66	79

Анализ полученных величин термодинамических функций показывает, что все реакции протекают с выделением тепла, но максимальное тепловыделение наблюдается на второй стадии.

На рисунке 7 в качестве примера приведена диаграмма распределения всех комплексных форм, образующихся в системе серебро (I) – N,N-этилентииомочевина – H₂O при ионной силе раствора 0,5моль/л.

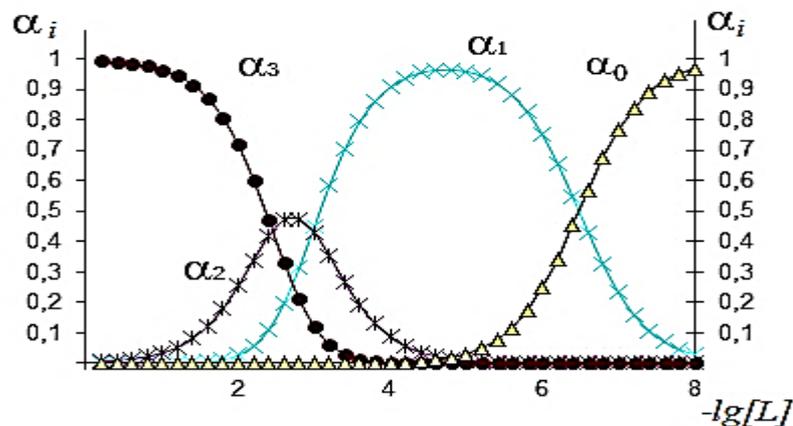


Рисунок 7 - Диаграмма распределения N,N-этилендиомочевинных комплексов Ag(I) при 288 К и ионной силе 0,5 моль/л: α_0 -AgNO₃, α_1 -[AgL]⁺; α_2 -[AgL₂]⁺; α_3 -[AgL₃]⁺

Экспериментальные данные о влиянии температуры на область доминирования и выход равновесных комплексных форм приведены в таблице 13.

Таблица 13

Зависимость положения максимума выхода равновесных форм от температуры для N,N-этилендиомочевинных комплексов серебра (I).

$J=0,5$ моль/л

Состав соединения	Значение $-\lg[L]$ при α_i^{\max}				
	288К	298К	308К	318К	328К
AgL ⁺	5,0	4,8	4,6	4,2	4,0
AgL ₂ ⁺	2,8	2,6	2,4	2,2	2,0
AgL ₃ ⁺	2,4	2,4	2,2	2,0	2,0

Для всех комплексных форм с увеличением температуры наблюдается смещение положения α_i^{\max} в сторону меньших значений равновесной концентрации N,N-этилендиомочевины.

Для определения термодинамических констант образования комплексов серебра (I) с N,N-этилентимочевинной нами также изучен процесс комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентимочевинной в растворах с ионной силой 0,25 и 0,1 моль/л. Общие константы устойчивости определялись выше описанными методами в интервале температур 288-328 К. В таблице 14 приведены усреднённые значения общих констант устойчивости N,N-этилентимочевинных комплексов серебра (I) при ионных силах раствора 0,25 и 0,1 моль/л, найденные методом Ледена, нелинейным методом наименьших квадратов и методом Фридмана.

Таблица 14

Усреднённые значения общих констант устойчивости N,N-этилентимочевинных комплексов Ag(I) при 288-328 К: а) J=0,25 моль/л; б) J=0,1 моль/л

а)

T, K	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
288	6,41±0,09	9,43±0,05	13,44±0,01
298	5,50±0,08	8,90±0,07	11,62±0,09
308	5,40±0,02	8,87±0,01	10,80±0,06
318	5,43±0,04	8,85±0,01	11,62±0,09
328	5,41±0,02	8,62±0,09	11,51±0,08

б)

T, K	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
288	6,59±0,02	10,67±0,09	13,17±0,01
298	6,43±0,1	10,34±0,06	12,63±0,09
308	5,84±0,08	9,48±0,05	12,35±0,07
318	5,68±0,07	9,52±0,09	11,81±0,06
328	5,34±0,06	9,80±0,07	10,57±0,06

Как видно из данных таблицы 14, с возрастанием молекул N,N-этилентимочевинной во внутренней сфере комплекса общие константы устойчивости закономерно возрастают, а ступенчатые константы уменьшаются. При увеличении температуры константы устойчивости уменьшаются.

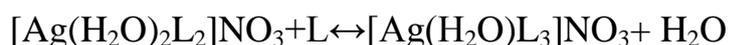
Установлено, что устойчивость монозамещённого комплекса во всех случаях больше, чем двухзамещённого. Однако при переходе от двух к трёхзамещённым комплексам эта закономерность не всегда соблюдается.

Найденные нами при различных ионных силах концентрационные константы устойчивости были использованы для определения термодинамических констант устойчивости N,N-этилентимочевинных комплексов Ag(I) графическим методом с использованием уравнения Васильева [89]:

$$\lg \beta_0 = \lg \beta_c - \frac{\Delta v z^2 A \sqrt{J}}{1 + 1.6 \sqrt{J}} + bJ, \quad (4)$$

где $\Delta v z^2 = \Delta v z^2_{\text{пр.р}} - \Delta v z^2_{\text{исх.в}}$.

Из этого уравнения вытекает, что характер влияния ионной силы на термодинамические константы равновесия определяется знаком множителя $\Delta v z^2$. При $\Delta v z^2 > 0$ константа равновесия с ростом ионной силы будет возрастать, при $\Delta v z^2 < 0$ будет уменьшаться, а при $\Delta v z^2 = 0$ становится мало зависимой от ионной силы. Константы равновесия изозарядных реакций ($\Delta v z^2 = 0$), к которым относится исследуемая нами система $\text{Ag}^+ - \text{N,N-этилентимочевина} - \text{H}_2\text{O}$,



зависят, от ионной силы в значительно меньшей степени, о чём свидетельствуют полученные нами зависимости $\lg \beta_c$ от J . Поскольку для изученной нами системы $\Delta v z^2 = 0$, то член

$$\frac{\Delta \nu z^2 A \sqrt{J}}{1 + 1.6 \sqrt{J}}$$

в уравнении Васильева становится равным нулю. Поэтому для определения термодинамических констант мы строили зависимость $\lg\beta_c=f(J)$ (рис. 8.)

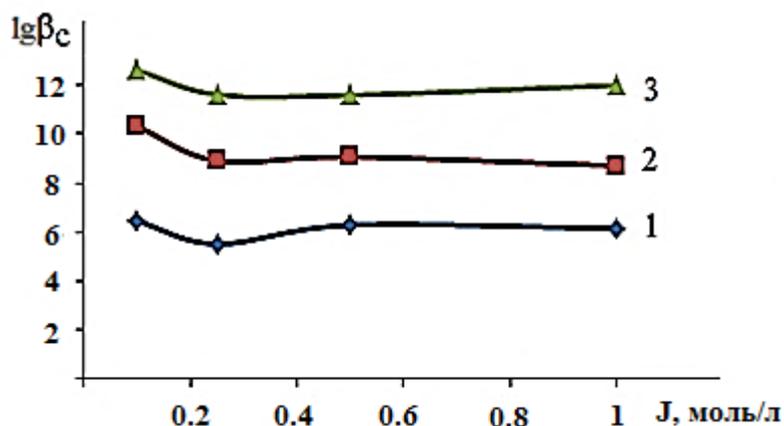


Рисунок 8 - Графическое определение термодинамических констант устойчивости N,N-этилентиомочевинных комплексов Ag (I) в растворах нитрата натрия при 298 К: 1- $[AgL]^+$; 2- $[AgL_2]^+$; 3- $[AgL_3]^+$

Определенные при 298К значения термодинамических констант оказались следующими: $\beta_1^0=1,12 \cdot 10^6$; $\beta_2^0=7,41 \cdot 10^9$; $\beta_3^0=1,32 \cdot 10^{12}$. Найденные величины термодинамических констант были использованы для расчёта изменения стандартной энергии Гиббса в процессе комплексообразования по уравнению $\Delta G=-2,3RT \lg\beta$. Для монозамещённого комплекса изменение стандартной энергии Гиббса оказалось равным -34,52 кДж/моль, а для двух и трёхзамещённого комплекса -56,24 кДж/моль и -69,06 кДж/моль соответственно.

Из литературных источников известно, что на устойчивость комплексных соединений в растворах наряду с другими факторами оказывает влияние и природа растворителя [90,91]. Исследование комплексообразования тиомочевинных и аминных комплексов серебра (I) в смешанных растворителях показало, что на устойчивость координационных соединений

в смешанных растворителях влияет также природа связи металл-лиганд. В этой связи для установления влияния состава смешанного растворителя на устойчивость комплексов серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной нами исследовано комплексообразование серебра(I) с этим органическим лигандом в водно-спиртовых растворах, содержащих 25, 50, 75 и 85% этилового спирта. Проведённые исследования показали, что серебряный электрод обратим в водно-этанольных растворах, и его можно применять для изучения комплексообразования серебра(I) потенциометрическим методом. На рисунке 9 приведена зависимость ΔE от $-\lg[L]$ для N,N-этилентииомочевинных комплексов серебра(I) в водно-этанольных растворах при 298К.

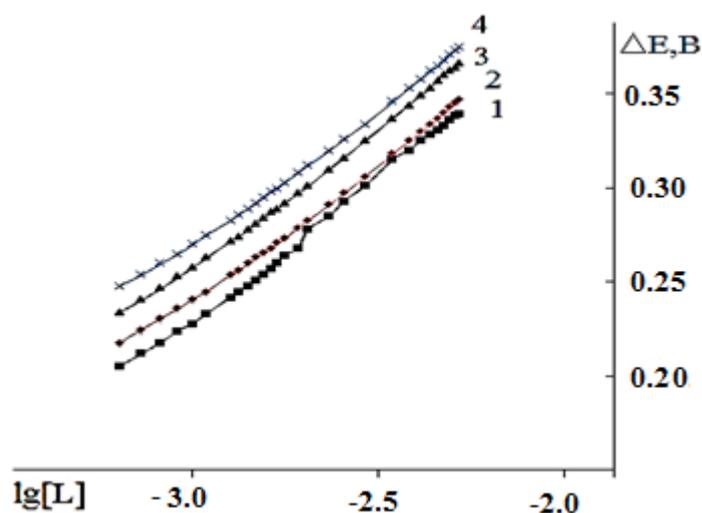


Рисунок 9 - Зависимость $\Delta E=f(-\lg[L])$ для N,N-этилентииомочевинных комплексов серебра (I) в водно-этанольных средах: 1-25%; 2-50%; 3-75%; 4-85% при 298К

Угол наклона зависимостей ΔE от $\lg[L]$ при всех изученных соотношениях воды и этанола близок к 0,18В/моль/л, что соответствует присоединению трёх молекул N,N-этилентииомочевины (рис.19). Другими словами, состав смещенного растворителя не влияет на количество образующихся комплексных частиц в системе серебро (I) – N,N-этилентииомочевина – H_2O – C_2H_5OH .

Устойчивость образующихся комплексных частиц определяли методом Ледена. В таблице 15 приведены общие константы устойчивости комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной в воде и водно-этанольных растворах при 298К.

Таблица 15

Значения общих констант устойчивости комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной в воде и водно-этанольных растворах при 298К J=1моль/л

Этанол	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
0	6,13±0,02	8,70±0,02	12,00±0,01
25%	6,33 ±0,03	9,32±0,01	12,51±0,02
50%	6,54 ±0,04	9,62±0,05	12,64±0,09
75%	6,76 ±0,01	9,92±0,01	12,98±0,09
85%	6,99 ±0,01	10,20±0,01	13,09±0,01

Из данных таблицы видно, что при увеличении концентрации неводного растворителя устойчивость всех комплексных форм возрастает. Этот экспериментальный факт свидетельствует в пользу того, что связь серебра с водой более прочная, чем связь с этиловым спиртом в сольватной оболочке, и в результате молекулы спирта легче замещаются молекулами N,N-этилентиомочевинной.

Таким образом, проведённые нами исследования показали, что серебро(I) с N,N-этилентиомочевинной в интервале температур 288-328К при ионных силах раствора 0,1-1моль/л образует три комплексные частицы. С возрастанием температуры как общие, так и ступенчатые константы образования уменьшаются. Вхождение второй молекулы N,N-этилентиомочевинной во внутреннюю сферу комплекса сопровождается стерическими затруднениями, о чём свидетельствует большая разница в значениях первой и второй ступенчатой константы образования. Установлено, что увеличение концентрации этанола в составе смешанного растворителя приводит к возрастанию общих констант устойчивости комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной. Рассчитаны термодинамические функции реакций

комплексообразования и диаграммы распределения всех комплексных форм, образующихся в системе серебро (I) –N,N-этилентииомочевина–H₂O при 288-328К. Показано, что с возрастанием температуры выход комплексных форм уменьшается.

3.2. Исследование комплексообразования серебра (I) с 1-формил-3-тиосемикарбазидом

В литературе имеется ряд сведений о комплексных соединениях переходных металлов с тиосемикарбазидом. В [78] исследован процесс комплексообразования ртути (II) и серебра (I) с тиосемикарбазидом в растворах. Аминджановым А.А с сотрудниками [92] изучен процесс комплексообразования рения (V) не только с тиосемикарбазидом, но и с рядом его производных, в том числе с 1-формил, 1-ацетил и 1-пропионил-3-тиосемикарбазидом. При этом установлено, что 1-формил-3-тиосемикарбазид координируется к рению (V) бидентатно, а на способ координации 1-ацетил и 1-пропионил-3-тиосемикарбазидов оказывает влияние кислотность среды. Комплексообразование серебра (I) с ацилпроизводными тиосемикарбазидов ранее не изучалось. В этой связи нами была поставлена цель исследовать процесс комплексообразования серебра (I) с 1-формил-3-тиосемикарбазидом, 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в растворах с разным ионным составом при различных температурах и на основании полученных данных разработать оптимальные условия синтеза новых комплексных соединений серебра(I) с этими органическими лигандами.

Комплексообразование серебра (I) с 1-Ф-3-ТСК и 1-А-3-ТСК в области 273-328 К при ионных силах 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 моль/л исследовали методом потенциометрического титрования. Методика проведения потенциометрического титрования приведена в экспериментальной части диссертационной работы.

Для определения количества частиц, образующихся при взаимодействии серебра (I) с 1-Ф-3-ТСК, по данным потенциометрического титрования нами

был использован метод, предложенный Яцимирским К.Б. [93]. При избытке 1-Ф-3-ТСК в растворе её равновесную концентрацию можно принять равной начальной и построить зависимость ΔE от $-\lg C_L$ для определения количества молекул 1-Ф-3-ТСК, присоединяющихся к серебру (I). На рисунке 10 в качестве примера представлены кривые зависимости $\Delta E = f(-\lg C_L)$ при ионной силе раствора 1 моль/л и температурах 318 и 328 К. Характер кривых свидетельствует о протекании ступенчатого комплексообразования между ионом серебра (I) и 1-формил-3-тиосемикарбазидом. Угол наклона этих зависимостей при избытке 1-Ф-3-ТСК составляет 0,17 и 0,19 В/моль/л, что соответствует присоединению трёх молекул лиганда к иону серебра (I).

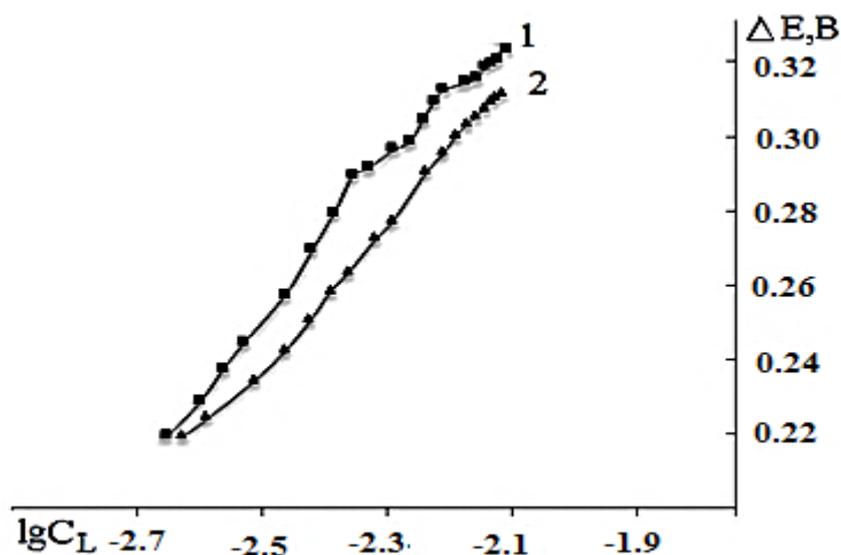


Рисунок 10 - Зависимость $\Delta E = f(-\lg C_L)$ для 1-формил-3-тиосемикарбазидных комплексов серебра (I) при: 1-318К; 2-328К

Для более точного определения количества молекул 1-Ф-3-ТСК, присоединённых к серебру (I), определяли равновесную концентрацию 1-Ф-3-ТСК, используя экспериментальные данные о координационном числе серебра (I), полученные из данных зависимости $\Delta E = f(-\lg C_L)$.

$$[L] = C_L - n(C_{Ag^+} - [Ag])$$

На рисунке 11 представлена зависимость $\Delta E = f(-\lg [L])$ для 1-формил-3-тиосемикарбазидных комплексов серебра (I) при 318 и 328 К.

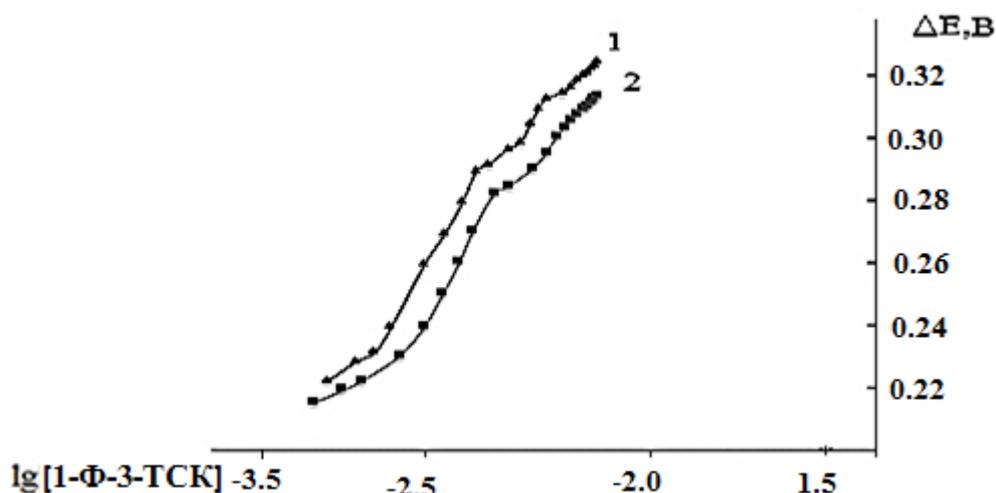


Рисунок 11- Зависимость $\Delta E=f(-\lg[L])$ для 1-формил-3-тиосемикарбазидных комплексов серебра (I) при: 1-318; 2-328К

Данные, приведённые на рис 11, также свидетельствуют о присоединении к серебру (I) трёх молекул 1-формил-3-тиосемикарбазида. На кривых зависимости $\Delta E=f(-\lg[L])$ имеются три прямолинейных участка, каждый из которых соответствует образованию отдельной комплексной частицы. Для определения общих констант устойчивости 1-Ф-3-ТСК комплексов серебра (I) данные потенциометрического титрования обрабатывались методом Ледена. Построенные на основании данных таблицы 19 зависимости $\lg F_i$ от $-\lg[1-Ф-3-ТСК]$ (рис.12) для всех комплексных форм имеют линейный характер, из которых нам удалось определить общие константы образования моно-, двух- и трёхзамещённых комплексов.

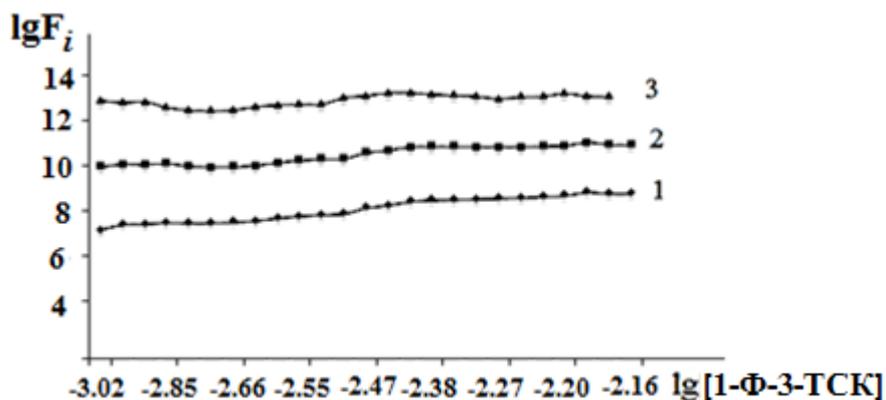


Рисунок 12 - Зависимость $\lg F_i$ от $-\lg[L]$ для определения $1-\lg\beta_1$, $2-\lg\beta_2$, $3-\lg\beta_3$ в системе $\text{Ag}^+ - 1\text{-Ф-3-ТСК-H}_2\text{O}$ при 288К, $J=1$ моль/л.

В таблице 16 приведены общие константы устойчивости 1-Ф-3-ТСК комплексов серебра (I), рассчитанные методом Ледена. Эти значения констант устойчивости нами были приведены в работе [94].

Таблица 16

Значения общих констант устойчивости 1-Ф-3-ТСК комплексов Ag(I) при 273-328К, определённые методом Ледена.
 $J=1,0$ моль/л

Т, К	β_1	β_2	β_3
273	$1,58 \cdot 10^7 \pm 0,09$	$1,02 \cdot 10^{10} \pm 0,1$	$3,98 \cdot 10^{12} \pm 0,1$
288	$1,48 \cdot 10^7 \pm 0,09$	$6,61 \cdot 10^9 \pm 0,1$	$1,99 \cdot 10^{12} \pm 0,09$
298	$1,41 \cdot 10^7 \pm 0,08$	$1,74 \cdot 10^9 \pm 0,09$	$1,73 \cdot 10^{12} \pm 0,08$
308	$1,29 \cdot 10^7 \pm 0,01$	$8,71 \cdot 10^9 \pm 0,07$	$1,15 \cdot 10^{13} \pm 0,04$
318	$5,75 \cdot 10^5 \pm 0,05$	$4,07 \cdot 10^8 \pm 0,09$	$1,07 \cdot 10^{11} \pm 0,09$
328	$5,25 \cdot 10^5 \pm 0,04$	$1,70 \cdot 10^8 \pm 0,08$	$5,50 \cdot 10^{10} \pm 0,07$

Для 1-Ф-3-ТСК с увеличением температуры в целом наблюдается уменьшение значений общих констант устойчивости. Температурный фактор по разному влияет на величины общих констант устойчивости. Так, увеличение температуры от 273 до 328К приводит к уменьшению β_1 в 30,09 раза, а величин β_2 и β_3 соответственно в 60 и 72 раза.

Сравнение наших данных с данными, приведенными в [78], показало, что общая константа устойчивости трёхзамещённого тиосемикарбазидного комплекса ($5,75 \cdot 10^{12}$) больше, чем для аналогичного 1-формил-3-тиосемикарбазидного комплекса серебра (I).

На основании общих констант устойчивости нами были рассчитаны ступенчатые константы устойчивости для всех трёх комплексных частиц, образующихся при взаимодействии Ag (I) с 1-Ф-3-ТСК. Для 1-формил-3-тиосемикарбазидных комплексов наблюдается тенденция уменьшения ступенчатых констант с увеличением числа присоединённых молекул лиганда (табл.17), хотя для двух- и трёхзамещённого комплекса при 308К и 328К эта закономерность не соблюдается.

Таблица 17

Значения ступенчатых констант устойчивости комплексов Ag (I) с 1-Ф-3-ТСК при 273-328К. J=1,0 моль/л

T, K	K_1	K_2	K_3
273	$1,58 \cdot 10^7 \pm 0,02$	$6,50 \cdot 10^2 \pm 0,08$	$3,90 \cdot 10^2 \pm 0,1$
288	$1,48 \cdot 10^7 \pm 0,02$	$4,46 \cdot 10^2 \pm 0,09$	$3,00 \cdot 10^2 \pm 0,2$
298	$1,41 \cdot 10^7 \pm 0,05$	$1,23 \cdot 10^2 \pm 0,07$	$1,00 \cdot 10^2 \pm 0,09$
308	$1,29 \cdot 10^7 \pm 0,07$	$6,75 \cdot 10^2 \pm 0,08$	$1,34 \cdot 10^3 \pm 0,3$
318	$5,75 \cdot 10^5 \pm 0,09$	$7,10 \cdot 10^2 \pm 0,06$	$2,63 \cdot 10^2 \pm 0,07$
328	$5,25 \cdot 10^5 \pm 0,09$	$3,20 \cdot 10^2 \pm 0,06$	$3,24 \cdot 10^2 \pm 0,09$

Определённой закономерности нет и в изменениях ступенчатых констант с возрастанием температуры для двух и трёхзамещённых комплексов.

В научной литературе рекомендуется для более точного определения констант устойчивости использовать разные методы расчёта. В нашем случае из зависимости $\Delta E = f(-\lg[1-Ф-3-ТСК])$ уже определено число молекул 1-Ф-3-ТСК, присоединённых серебром (I), а также методом Ледена рассчитаны общие константы устойчивости, что даёт возможность найти равновесную концентрацию 1-Ф-3-ТСК из уравнения (5)

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + 3\beta_3[L]^3}{1 + \beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + 3\beta_3[L]^3} \quad (5)$$

где: \bar{n} - функция Бьеррума (среднее число лигандов, присоединённых металлом), β - общая константа устойчивости, $[L]$ - равновесная концентрация лиганда, а затем графическим методом Бьеррума найти ступенчатые константы

Для решения уравнения (5) устойчивости 1-Ф-3-ТСК комплексов серебра (I).

нами разработана программа на языке программирования «Borland Delphi» операционная система «Windows seven». Решение уравнения $P_{3y}=0$ осуществляли по методу половинного деления. Равновесные концентрации лиганда находили для всех значений

\bar{n} от 0,1 до 2,9 с шагом 0,1 и построили кривые образования с уточненными значениями концентрации лиганда. На (рис.13) в качестве примера приведена кривая образования для 1-Ф-3-ТСК комплекса серебра (I) при 288К.

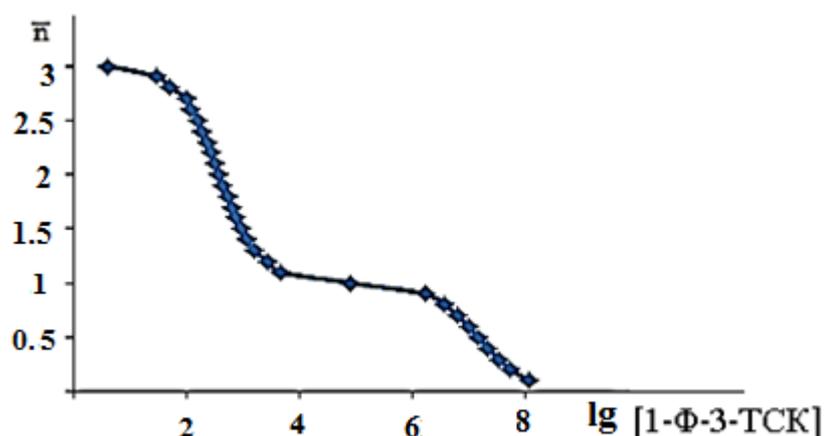


Рисунок 13 - Кривая образования 1-Ф-3-ТСК комплекса серебра (I) при 288К. J=1моль/л

Определённые из кривых образования значения ступенчатых констант устойчивости комплексов серебра (I) с 1-Ф-3-ТСК при температурах 273-328 К приведены в таблице 18.

Величины ступенчатых констант устойчивости комплексов Ag (I)
с 1-Ф-3-ТСК при 273-328К, определённые графическим методом Бьеррума

T, K	K_1	K_2	K_3
273	$1,58 \cdot 10^7 \pm 0,08$	$6,45 \cdot 10^2 \pm 0,01$	$1,99 \cdot 10^2 \pm 0,1$
288	$1,45 \cdot 10^7 \pm 0,09$	$8,91 \cdot 10^2 \pm 0,02$	$1,47 \cdot 10^2 \pm 0,2$
298	$1,41 \cdot 10^7 \pm 0,07$	$6,76 \cdot 10^2 \pm 0,08$	$1,81 \cdot 10^2 \pm 0,09$
308	$1,29 \cdot 10^7 \pm 0,06$	$1,99 \cdot 10^3 \pm 0,04$	$4,46 \cdot 10^2 \pm 0,08$
318	$5,75 \cdot 10^5 \pm 0,09$	$1,17 \cdot 10^3 \pm 0,05$	$1,58 \cdot 10^2 \pm 0,07$
328	$5,25 \cdot 10^5 \pm 0,07$	$7,41 \cdot 10^2 \pm 0,08$	$1,41 \cdot 10^2 \pm 0,03$

Как видно из таблицы 18, величины ступенчатых констант устойчивости, определённые графическим методом Бьеррума, отличаются от ступенчатых констант, определённых делением общих констант устойчивости, найденных методом Ледена, незначительно, кроме того появляется закономерность в изменениях ступенчатых констант от числа присоединённых молекул 1-Ф-3-ТСК. Уменьшение величин ступенчатых констант устойчивости с возрастанием лиганда во внутренней сфере связано со стерическими факторами. Такая же закономерность нами была обнаружена при исследовании комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной.

С целью определения влияния ионной силы раствора на константы образования 1-Ф-3-ТСК комплексов серебра (I) нами были поставлены опыты при разных ионных силах раствора. В таблицах 19-22 в качестве примера приведены экспериментальные данные определения равновесной концентрации серебра (I), 1-Ф-3-ТСК и функции Ледена из данных потенциометрического титрования. Из данных таблиц 19-22 видно, что потенциал серебряного электрода изменяется в зависимости от ионной силы раствора по разному, что сказывается на величинах общих констант устойчивости.

Данные по определению равновесной концентрации ионов серебра (I),

1-Ф-3-ТСК и функции Ледена при 288 К.

$J=1$ моль/л

$\Delta E, В$	$C_L \cdot 10^3$	$[Ag] \cdot 10^9$	$[L] \cdot 10^3$	lgF_0	lgF_1	lgF_2
1	2	3	4	5	6	7
0,251	1,400	4,070	1,100	7,35	9,840	11,36
0,258	1,404	3,070	1,104	7,47	10,13	12,79
0,262	1,552	2,613	1,252	7,49	10,10	12,68
0,268	1,695	2,052	1,395	7,54	10,16	12,75
0,271	2,000	1,818	1,700	7,51	10,01	12,34
0,275	2,258	1,548	1,958	7,52	9,970	12,14
0,280	2,500	1,265	2,200	7,56	9,980	12,13
0,286	2,727	0,994	2,427	7,62	10,04	12,26
0,295	2,941	0,692	2,641	7,74	10,18	12,51
0,302	3,143	0,521	2,843	7,83	10,27	12,62
0,308	3,333	0,409	3,033	7,91	10,34	12,70
0,311	3,514	0,363	3,214	7,93	10,34	12,68
0,327	3,684	0,190	3,384	8,19	10,62	13,01
0,335	3,846	0,138	3,546	8,31	10,73	13,12
0,347	4,250	0,085	3,950	8,47	10,85	13,22
0,352	4,524	0,069	4,224	8,53	10,89	13,22
0,355	5,000	0,061	4,700	8,54	10,85	13,13
0,359	5,532	0,052	5,232	8,56	10,82	13,06
0,362	5,882	0,046	5,582	8,59	10,82	13,03
0,366	6,364	0,039	6,064	8,62	10,82	12,99
0,370	6,667	0,033	6,366	8,67	10,85	13,00
0,374	6,923	0,028	6,623	8,72	10,89	13,03
0,384	7,143	0,019	6,842	8,88	11,04	13,18
0,380	7,333	0,022	7,033	8,80	10,94	13,06
0,381	7,500	0,021	7,200	8,81	10,95	13,05

Данные по определению равновесной концентрации ионов серебра (I),

1-Ф-3-ТСК и функции Ледена при 288 К.

$J=0,5$ моль/л

$\Delta E, B$	$C_L \cdot 10^3$	$C_{Ag} \cdot 10^5$	$[Ag] \cdot 10^{10}$	$[L] \cdot 10^3$	lgF_0
1	2	3	4	5	6
0,150	0,392	9,804	2331,5574	0,0987	6,628
0,160	0,577	9,615	1528,6077	0,2889	6,337
0,169	0,755	9,434	1043,7543	0,4720	6,282
0,178	0,926	9,259	712,9436	0,6484	6,301
0,191	1,091	9,091	414,6620	0,8183	6,428
0,199	1,250	8,929	295,0770	0,9822	6,488
0,205	1,404	8,772	227,6661	1,1404	6,529
0,221	1,552	8,621	117,4568	1,2931	6,754
0,236	1,695	8,475	63,1072	1,4407	6,969
0,238	1,833	8,333	57,2527	1,5834	6,963
0,240	2,131	8,197	51,9558	1,8853	6,923
0,248	2,381	7,937	35,8669	2,1429	7,014
0,259	2,615	7,692	22,6834	2,3846	7,153
0,261	2,836	7,463	20,3032	2,6119	7,148
0,267	3,333	7,246	15,4824	3,1159	7,177
0,270	3,699	6,849	12,9685	3,4932	7,180
0,274	4,026	6,494	10,4654	3,8312	7,209
0,283	4,568	6,173	6,9237	4,3827	7,308
0,285	5,402	5,747	5,9954	5,2299	7,263
0,287	5,876	5,155	4,9213	5,7217	7,263
0,292	6,262	4,673	3,6476	6,1215	7,321
0,296	6,581	4,274	2,8395	6,4530	7,368
0,297	6,850	4,937	2,5127	6,7323	7,367
0,298	7,080	3,650	2,2373	6,9708	7,369

Данные по определению равновесной концентрации ионов серебра (I),

1-Ф-3-ТСК и функции Ледена при 288 К.

$J=0,25$ моль/л

$\Delta E, В$	$C_{Ag} \cdot 10^5$	$C_L \cdot 10^3$	$[Ag] \cdot 10^{10}$	$[L] \cdot 10^3$	lgF_0
1	2	3	4	5	6
0,105	9,728	0,3113	14170,3078	0,0237	6,455
0,129	9,690	0,3488	5368,9840	0,0598	6,478
0,147	9,653	0,3861	2590,3688	0,0973	6,582
0,161	9,615	0,4231	1468,2646	0,1351	6,685
0,174	9,579	0,4598	866,4534	0,1727	6,806
0,186	9,542	0,4962	532,3339	0,2101	6,931
0,193	9,506	0,5323	400,0256	0,2473	6,983
0,199	9,470	0,5682	312,9605	0,2842	7,027
0,204	9,434	0,6038	254,9113	0,3208	7,062
0,208	9,398	0,6391	216,1656	0,3572	7,085
0,211	9,363	0,6742	190,8455	0,3933	7,096
0,212	9,328	0,7090	182,6277	0,4292	7,076
0,217	9,294	0,7435	148,7615	0,4647	7,128
0,227	9,259	0,9259	99,0746	0,6482	7,159
0,232	9,091	1,0909	79,5307	0,8182	7,145
0,236	8,929	1,2500	66,4879	0,9822	7,136
0,243	8,772	1,4035	49,2736	1,1404	7,193
0,246	8,621	1,5517	42,9127	1,2931	7,191
0,249	8,475	1,6949	37,3841	1,4407	7,197
0,253	8,333	1,9000	31,2911	1,6500	7,208
0,256	8,143	2,0847	27,0975	1,8404	7,213
0,260	7,962	2,3567	22,5512	2,1178	7,222
0,269	7,716	2,5926	15,2100	2,3611	7,332
0,278	7,485	2,8144	10,2684	2,5898	7,449
0,285	7,267	3,0233	7,5205	2,8052	7,537
0,292	7,062	3,2203	5,5127	3,0085	7,629

Данные по определению равновесной концентрации ионов серебра (I),

1-Ф-3-ТСК и функции Ледена при 288К;

$J=0,1$ моль/л

$\Delta E, B$	$C_L \cdot 10^3$	$C_{Ag} \cdot 10^5$	$[Ag] \cdot 10^{10}$	$[L] \cdot 10^3$	lgF_0
1	2	3	4	5	6
0,125	0,392	9,804	6381,7296	0,100	6,184
0,156	0,577	9,615	1795,8200	0,289	6,267
0,192	0,755	9,434	413,3228	0,472	6,684
0,210	0,926	9,259	196,4812	0,648	6,861
0,217	1,091	9,091	145,5158	0,818	6,883
0,232	1,250	8,929	78,1105	0,982	7,066
0,245	1,404	8,772	45,4601	1,140	7,228
0,252	1,552	8,621	33,7005	1,293	7,296
0,258	1,695	8,475	26,0173	1,441	7,354
0,266	1,833	8,333	18,5365	1,583	7,453
0,270	1,967	8,197	15,5197	1,721	7,487
0,275	2,097	8,065	12,4843	1,855	7,542
0,281	2,222	7,937	9,6486	1,984	7,618
0,287	2,344	7,813	7,4589	2,109	7,696
0,291	2,462	7,692	6,2514	2,231	7,742
0,294	2,727	7,576	5,4559	2,500	7,745
0,296	2,941	7,353	4,8856	2,721	7,743
0,303	3,143	7,143	3,5801	2,929	7,833
0,306	3,333	6,944	3,0845	3,125	7,858
0,310	3,784	6,757	2,5545	3,581	7,868
0,314	4,103	6,410	2,0629	3,910	7,900
0,327	4,634	6,098	1,1624	4,451	7,071
0,331	5,000	5,682	0,9220	4,830	8,105
0,338	5,319	5,319	0,6511	5,160	8,200
0,340	6,000	5,000	0,5647	5,850	8,180
0,348	6,364	4,545	0,3719	6,227	8,293
0,360	6,667	4,167	0,2145	6,542	8,473
0,366	6,923	3,846	0,1512	6,808	8,572
0,370	7,143	3,571	0,1205	7,036	8,625

1	2	3	4	5	6
0,379	7,333	3,333	0,0783	7,233	8,770
0,382	7,500	3,125	0,0650	7,406	8,812
0,385	7,647	2,941	0,0542	7,559	8,856
0,389	7,778	2,778	0,0436	7,694	8,918

В таблицах 23-25 приведены усреднённые значения общих констант устойчивости 1-Ф-3-ТСК комплексов Ag (I) при ионных силах раствора 0,1-0,5 моль/л в интервале температур 273-288 К, определённые методом Ледена и нелинейным методом наименьших квадратов.

Таблица 23

Усреднённые значения общих констант устойчивости комплексов Ag(I) с 1-Ф-3-ТСК при 273-328 К. J=0,5

T, K	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
273	6,60±0,01	9,86±0,01	12,73±0,07
288	6,49±0,09	9,48±0,03	12,53±0,08
298	6,43±0,01	9,34±0,01	12,29±0,01
308	6,09±0,09	9,20±0,02	12,28±0,02
318	6,02±0,05	9,10±0,09	12,03±0,01
328	5,61±0,02	9,03±0,01	11,51±0,01

Таблица 24

Усреднённые значения общих констант устойчивости комплексов Ag (I) с 1-Ф-3-ТСК при 273-328 К. J=0,25

T, K	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
273	7,30±0,02	10,64±0,09	12,98±0,03
288	6,63±0,03	10,56±0,03	12,67±0,09
298	6,56±0,05	10,21±0,01	12,51±0,04
308	6,54±0,02	10,03±0,02	11,83±0,06
318	6,52±0,09	9,86±0,01	12,75±0,09
328	5,86±0,04	9,17±0,08	11,00±0,01

Усреднённые значения общих констант устойчивости комплексов Ag (I)
с 1-Ф-3-ТСК при 273-328 К. J=0,1

T, К	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
273	6,95±0,02	10,51±0,01	13,18±0,09
288	6,33±0,03	9,89±0,09	12,85±0,08
298	5,81±0,01	9,81±0,05	11,94±0,08
308	5,74±0,02	9,51±0,02	11,72±0,05
318	5,65±0,03	9,27±0,01	11,61±0,01
328	5,62±0,03	9,26±0,01	11,49±0,02

Анализ данных таблиц 23-25 показал, что величины общих констант устойчивости при всех ионных силах имеют тенденцию к уменьшению с уменьшением температуры. Хотя температурный фактор влияет по-разному на общие константы устойчивости. Так, при ионной силе раствора 0,1 моль/л величина $\lg\beta_1$ с увеличением температуры от 273 до 328 К уменьшается на 1,24 лог.ед., величина $\lg\beta_2$ при этих условиях уменьшается на 1,13 лог.ед., а величина $\lg\beta_3$ при тех же условиях уменьшается на 1,15 лог.ед.

Ионная сила раствора также оказывает влияние на величины общих констант устойчивости. Так, при 298 К величины $\lg\beta_3$ и $\lg\beta_2$ с возрастанием ионной силы раствора от 0,1 до 0,25 моль/л увеличиваются, а затем наблюдается их плавное уменьшение при ионных силах 0,5 и 1 моль/л. Величина $\lg\beta_1$ с возрастанием ионной силы раствора увеличивается. Эти экспериментальные данные свидетельствуют о сложности характера влияния ионной силы раствора на общие константы устойчивости при разных температурах. На рисунке 14 приведена зависимость $\lg\beta_i$ от ионной силы раствора для всех комплексных форм, образующихся в системе Ag(I)-1-Ф-3-ТСК-Н₂O при 298 К.

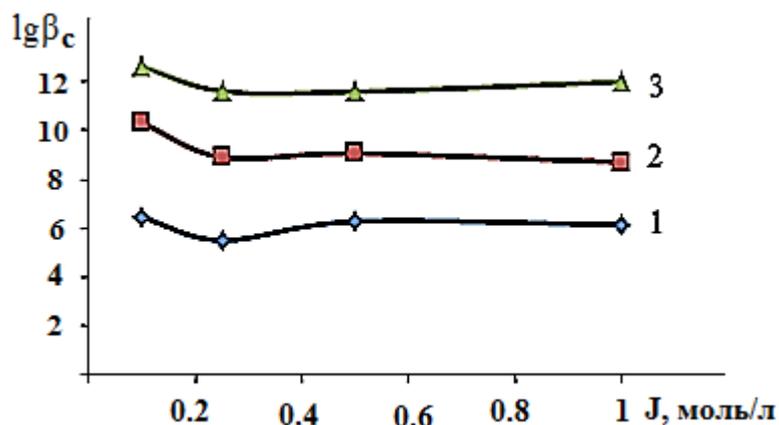


Рисунок 14 - Зависимость $\lg\beta_i$ от ионной силы раствора для 1-Φ-3-ТСК комплексов Ag (I) при 298 К: 1-[AgL]⁺; 2-[AgL₂]⁺; 3-[AgL₃]⁺

Эти зависимости нами были использованы для расчёта термодинамических констант устойчивости 1-Φ-3-ТСК комплексов Ag (I) при 298К методом, предложенным Васильевым В.П. Методика определения термодинамических констант изложена нами в подглаве 2. Найденные методом Васильева величины термодинамических констант оказались следующими $\lg\beta_1^0=5,91$, $\lg\beta_2^0=10,06$, $\lg\beta_3^0=12,19$.

Методом температурного коэффициента нами были определены изменения термодинамических функций процесса образования 1-Φ-3-ТСК комплексов Ag (I) при ионных силах раствора 0,1-0,5моль/л.

Таблица 26

Значения термодинамических функций реакций образования комплексов серебра (I) с 1-Φ-3-ТСК при:

$$J=0,5\text{моль/л}$$

Уравнение реакции	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
$\text{Ag}^+ + \text{L} = \text{AgL}^+$	-30	-36	21
$\text{AgL}^+ + \text{L} = \text{AgL}_2^+$	-26	-54	54
$\text{AgL}_2^+ + \text{L} = \text{AgL}_3^+$	-34	-70	121

$$J=0,25\text{моль/л}$$

Уравнение реакции	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)

$\text{Ag}^+ + \text{L} = \text{AgL}^+$	-35	-38	9,0
$\text{AgL}^+ + \text{L} = \text{AgL}_2^+$	-42	-57	52
$\text{AgL}_2^+ + \text{L} = \text{AgL}_3^+$	-46	-71	82

$J=0,1$ моль/л

Уравнение реакции	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
$\text{Ag}^+ + \text{L} = \text{AgL}^+$	-42	-35	-24
$\text{AgL}^+ + \text{L} = \text{AgL}_2^+$	-39	-56	55
$\text{AgL}_2^+ + \text{L} = \text{AgL}_3^+$	-58	-70	41

Анализ данных, приведённых в таблице 26, показывает, что при всех изученных ионных силах раствора величина ΔH отрицательна, однако определённой закономерности в изменении величин ΔH при переходе от моно к двум и трёхзамещённому комплексу не наблюдается. На величину ΔS влияет как количество присоединённых молекул 1-Ф-3-ТСК, так и ионная сила раствора. Величина ΔG закономерно изменяется в отрицательную сторону с увеличением числа молекул 1-Ф-3-ТСК во внутренней сфере комплекса при всех изученных ионных силах. Образование комплекса с тремя молекулами 1-Ф-3-ТСК во внутренней сфере комплекса термодинамически выгодно, о чём свидетельствует отрицательное значение ΔG , которое, например, для трёхзамещённых комплексов при ионных силах раствора 0,1, 0,25 и 0,5 составляет – 70,12; -70,59; и -69,80 соответственно.

Для нахождения области доминирования и максимальной доли выхода комплексных форм, образующихся в системе серебро (I)-1-Ф-ТСК-Н₂O при ионных силах 0,1, 0,25, 0,5 и 1 моль/л, были построены их диаграммы распределения. На рисунке 15 в качестве примера приведена диаграмма распределения комплексов серебра (I) с 1-Ф-3-ТСК при 288К и ионной силе раствора 0,5 моль/л.

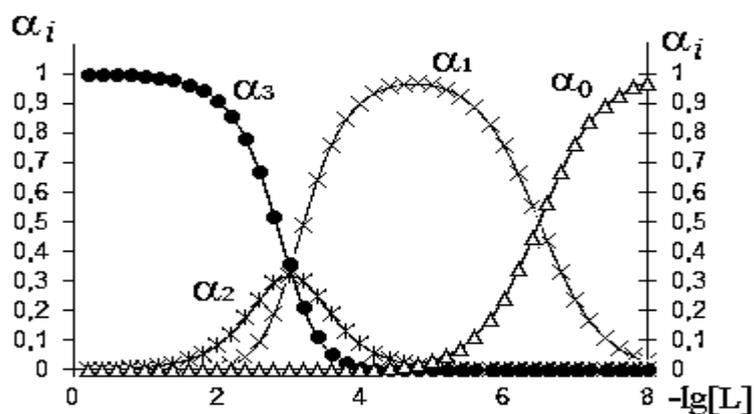


Рисунок 15 - Диаграмма распределения 1-Ф-3-ТСК комплексов Ag (I) при 288 К; где α_0 -AgNO₃, α_1 -[AgL]⁺; α_2 -[AgL₂]⁺; α_3 -[AgL₃]⁺

В таблице 27 приведены данные о зависимости положения максимума выхода равновесных форм от температуры для 1-Ф-3-ТСК комплексов серебра (I). Анализ данных таблицы показывает, что с возрастанием температуры выход комплексных форм уменьшается.

Таблица 27

Зависимость положения максимума выхода равновесных форм от температуры для 1-Ф-3-ТСК комплексов серебра (I). J=0,5 моль/л

Состав соединения	Значение $-\lg[L]$ при α_i^{\max}				
	273К	288К	298К	308К	318К
AgL ⁺	5,0	4,8	4,6	4,4	4,2
AgL ₂ ⁺	3,2	3,0	2,8	2,6	2,4
AgL ₃ ⁺	3,0	2,8	2,6	2,4	2,2

На основании проведённых исследований нами установлено, что серебро (I) с 1-Ф-3-ТСК в интервале температур 273-328 К независимо от ионной силы раствора реагирует ступенчато с образованием трёх комплексных частиц. Двумя независимыми методами рассчитаны общие константы устойчивости и дана интерпретация в их изменении в зависимости от температуры и ионной силы раствора. Методом температурного коэффициента найдены величины ΔH ,

ΔS и ΔG реакций образования комплексов серебра (I) с 1-Ф-3-ТСК. Показано, что на выход комплексных форм мало влияет ионная сила раствора, а с возрастанием температуры выход всех комплексных форм уменьшается.

3.3. Исследование комплексообразования серебра (I) с 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом

Проведённые нами исследования по изучению комплексообразования серебра (I) с 1-Ф-3ТСК и сопоставление полученных значений констант образования 1-Ф-3-ТСК комплексов серебра (I) с константами образования тиосемикарбазидных комплексов серебра (I) показало, что численные значения их констант близки друг другу, (например, для тиосемикарбазидного комплекса величина $\beta_3=5,7 \cdot 10^{12}$, а для 1-формил-3-тиосемикарбазидного комплекса $\beta_3=1,73 \cdot 10^{12}$). Этот экспериментальный факт свидетельствует о том, что введение формильной группы в молекулу тиосемикарбазидов не влияет на способ её координации к серебру (I). С практической и теоретической точки зрения актуальным является исследование комплексообразования серебра (I) с 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом, так как информация по константам устойчивости 1-А-3-ТСК комплексов серебра (I) даст возможность установить ряд в изменении устойчивости комплексов серебра (I) с тиосемикарбазидом и его ацилпроизводными.

Комплексообразование серебра (I) с 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом, нами исследовано при четырёх ионных силах раствора в интервале температур 288-328К. В таблицах 28-31 в качестве примера представлены величины ΔE , [L], [Ag] и $\lg F_0$, найденные из потенциометрических данных для системы серебро (I) – 1-А-3-ТСК–H₂O при 288К и ионных силах раствора 0,1; 0,25; 0,5 и 1 моль/л.

Данные по определению равновесной концентрации ионов серебра (I),

1-А-3-ТСК и функции Ледена при 288 К.

$J=0,1$ моль/л

$\Delta E, В$	$C_{Ag} \cdot 10^5$	$C_L \cdot 10^3$	$[Ag] \cdot 10^{10}$	$[L] \cdot 10^3$	lgF_0
1	2	3	4	5	6
0,083	9,728	0,350	34929,5646	0,069	5,591
0,115	9,653	0,425	9551,9580	0,138	5,860
0,132	9,579	0,498	4779,6149	0,212	5,973
0,151	9,506	0,570	2206,6605	0,286	6,177
0,173	9,434	0,642	874,2484	0,359	6,478
0,190	9,259	0,852	446,8395	0,574	6,557
0,197	9,158	0,916	324,0908	0,641	6,644
0,203	9,091	1,018	254,7093	0,746	6,680
0,210	8,993	1,115	193,9263	0,845	6,739
0,216	8,897	1,210	150,6694	0,943	6,797
0,233	8,803	1,373	72,7882	1,109	7,038
0,236	8,651	1,522	65,4636	1,263	7,020
0,241	8,503	1,701	52,6128	1,446	7,048
0,244	8,333	2,000	45,6923	1,750	7,018
0,247	8,065	2,258	39,1857	2,016	7,009
0,252	7,813	2,500	30,2960	2,266	7,056
0,578	7,576	2,727	23,6356	2,500	7,108
0,261	7,353	3,235	20,3295	3,015	7,079
0,268	6,944	3,611	14,4831	3,403	7,149
0,274	6,579	3,947	10,7753	3,750	7,212
0,278	6,250	4,250	8,7134	4,063	7,247
0,284	5,952	4,762	6,5170	4,583	7,299
0,307	5,556	5,111	2,4087	4,944	7,669
0,317	5,208	5,417	1,5095	5,260	7,817
0,326	4,902	5,686	0,9887	5,539	7,952
0,328	4,630	5,926	0,8275	5,787	7,958
0,332	4,386	6,491	0,6947	6,360	7,997

Таблица 29

Данные по определению равновесной концентрации ионов серебра (I),
1-А-3-ТСК и функции Ледена при 288К.

$J=0,25$ моль/л

$\Delta E, В$	$C_{Ag} \cdot 10^5$	$C_L \cdot 10^3$	$[Ag] \cdot 10^{10}$	$[L] \cdot 10^3$	lgF_0
1	2	3	4	5	6
0,145	9,804	0,392	2898,0191	0,099	6,533
0,222	9,615	0,577	127,8815	0,288	7,416
0,236	9,434	0,755	71,3923	0,472	7,447
0,254	9,259	0,926	33,9378	0,648	7,624
0,264	9,091	1,091	22,2740	0,818	7,698
0,276	8,929	1,250	13,4919	0,982	7,829
0,283	8,772	1,404	9,9987	1,140	7,886
0,291	8,621	1,552	7,1196	1,293	7,971
0,295	8,475	1,695	5,9575	1,441	7,994
0,301	8,333	1,833	4,6006	1,583	8,058
0,305	8,197	1,967	3,8519	1,721	8,092
0,310	8,065	2,097	3,0985	1,855	8,147
0,316	7,937	2,222	2,3947	1,984	8,223
0,320	7,813	2,344	2,0065	2,109	8,266
0,327	7,692	2,462	1,4903	2,231	8,364
0,333	7,576	2,576	1,1526	2,348	8,447
0,335	7,463	2,687	1,0476	2,463	8,461
0,339	7,353	2,941	0,8786	2,721	8,488
0,343	7,143	3,143	0,7265	2,929	8,526
0,347	6,944	3,333	0,6012	3,125	8,568
0,350	6,757	3,784	0,5184	3,581	8,561
0,354	6,410	4,103	0,4186	3,910	8,593
0,356	6,098	4,634	0,3674	4,451	8,572
0,359	5,682	5,455	0,3034	5,284	8,550
0,359	5,102	5,918	0,2724	5,765	8,512
0,362	4,630	6,296	0,2191	6,157	8,536
0,365	4,237	6,610	0,1777	6,483	8,566

Таблица 30

Данные по определению равновесной концентрации ионов серебра (I),

1-А-3-ТСК и функции Ледена при 288К.

$J=0,5$ моль/л

$\Delta E, B$	$C_{Ag} \cdot 10^5$	$C_L \cdot 10^3$	$[Ag] \cdot 10^{10}$	$[L] \cdot 10^3$	lgF_0
1	2	3	4	5	6
0,226	9,259	0,926	103,1464	0,6482	7,141
0,234	9,091	1,091	73,3756	0,8182	7,180
0,247	8,621	1,552	41,2187	1,2931	7,209
0,251	8,475	1,695	34,4908	1,4407	7,232
0,261	8,065	2,258	21,9405	2,0161	7,261
0,265	7,813	2,500	18,0922	2,2656	7,280
0,273	7,576	2,727	12,7114	2,5000	7,377
0,276	7,353	2,941	10,9334	2,7206	7,393
0,283	7,143	3,143	8,0117	2,9286	7,483
0,287	6,944	3,333	6,6301	3,1250	7,525
0,294	6,757	3,514	4,8661	3,3108	7,623
0,298	6,579	3,684	4,0330	3,4868	7,670
0,302	6,410	3,846	3,3449	3,6538	7,720
0,306	6,250	4,250	2,7760	4,0625	7,744
0,310	5,952	4,524	2,2504	4,3452	7,784
0,317	5,682	5,000	1,6204	4,8295	7,861
0,320	5,319	5,532	1,3443	5,3723	7,867
0,328	4,902	5,882	0,8976	5,7353	7,979
0,333	4,545	6,364	0,6805	6,2273	8,030
0,336	4,167	6,667	0,5528	6,5417	8,062
0,339	3,846	6,923	0,4522	6,8077	8,097
0,342	3,571	7,143	0,3721	7,0357	8,135
0,342	3,333	7,333	0,3473	7,2333	8,123
0,343	3,125	7,500	0,3128	7,4063	8,130

Таблица 31

Данные по определению равновесной концентрации ионов серебра (I),
1-А-3-ТСК и функции Ледена при 288К.

$J=1$ моль/л

$\Delta E, В$	$C_{Ag} \cdot 10^5$	$C_L \cdot 10^3$	$[Ag] \cdot 10^{10}$	$[L] \cdot 10^3$	lgF_0
1	2	3	4	5	6
0,181	9,259	0,926	631,8007	0,648	6,354
0,190	9,091	1,091	431,7039	0,818	6,410
0,195	8,929	1,250	346,6587	0,982	6,418
0,199	8,772	1,404	289,9002	1,140	6,424
0,207	8,475	1,695	202,9261	1,441	6,462
0,219	7,813	2,500	115,3744	2,266	6,475
0,222	7,576	2,727	99,1449	2,500	6,485
0,229	7,353	2,941	72,5878	2,721	6,571
0,234	7,143	3,429	57,6522	3,214	6,586
0,241	6,757	3,784	41,1378	3,581	6,661
0,246	6,410	4,103	31,9094	3,910	6,711
0,252	6,098	4,390	23,8369	4,207	6,784
0,255	5,814	4,651	20,1414	4,477	6,809
0,257	5,556	5,111	17,7567	4,944	6,801
0,266	5,208	5,417	11,5853	5,260	6,932
0,271	4,902	5,686	8,9150	5,539	6,997
0,275	4,630	5,926	7,1669	5,787	7,048
0,279	4,386	6,140	5,7794	6,009	7,101
0,283	4,167	6,667	4,6735	6,542	7,134

Из данных таблиц видно, что при титровании раствора нитрата серебра раствором 1-А-3-ТСК потенциал системы в зависимости от ионной силы раствора уменьшается на 0,283-0,365В. Этот экспериментальный факт, с одной стороны, свидетельствует о комплексообразовании между серебром (I) и 1-А-3-ТСК, а с другой, указывает на влияние ионной силы раствора на процесс комплексообразования. По данным таблиц 28-31, а также данным потенциометрического титрования при других температурах нами для нахождения количества молекул 1-А-3-ТСК присоединённых к серебру (I)

строились зависимости $\Delta E=f(-\lg[1-A-3-TCK])$. На рисунке 16 в качестве примера приведены эти зависимости для системы серебро (I) – 1-А-3-ТСК–Н₂О при ионной силе раствора 1 моль/л при двух разных температурах.

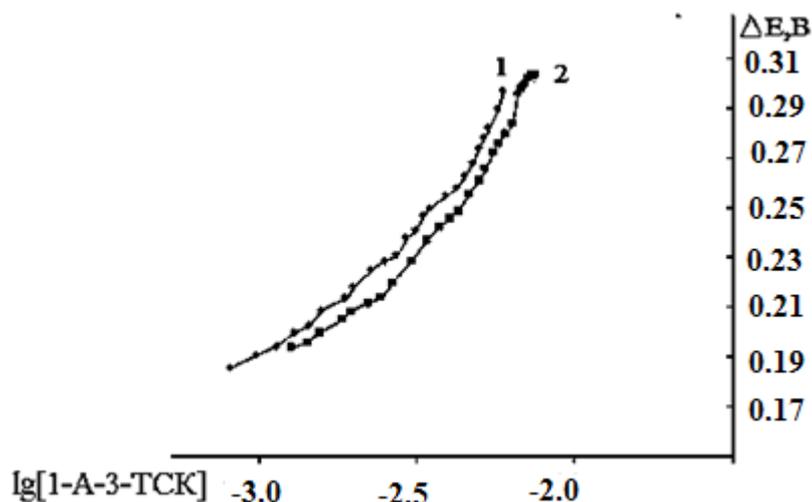


Рисунок 16 - Зависимость $\Delta E=f(-\lg[1-A-3-TCK])$ для 1-ацетил-3-тиосемикарбазидных комплексов серебра(I) при ионной силе раствора 1 моль/л: 1-298 К; 2-308 К.

Угол наклона зависимости $\Delta E=f(-\lg[1-A-3-TCK])$ при избытке 1-ацетил-3-тиосемикарбазида во всем изученном интервале температур давал численное значение равное 0,16-0,17В/моль/л, что свидетельствует о присоединении трёх молекул 1-А-3-ТСК к серебру (I). Характер кривых, приведённых на рисунке 16, явно свидетельствует о ступенчатом комплексообразовании между серебром (I) и 1-А-3-ТСК.

Если сопоставить характер комплексообразования серебра (I) с тремя изученными в работе органическими лигандами, то можно прийти к заключению, что серебро (I) при координационном числе четыре максимально присоединяет три молекулы органического лиганда. Четвёртое координационное место остаётся либо за растворителем, либо за нитрат-ионом.

Состав и константы устойчивости комплексных частиц, образующихся при взаимодействии Ag (I) с 1-А-3-ТСК, рассчитывали по методике,

предложенной Фридманом, методом Ледена и нелинейным методом наименьших квадратов. На рисунке 17 в качестве примера приведены зависимость $\lg\phi$ от $-\lg[1-A-3-TCK]$ для 1-A-3-TCK комплексов серебра(I), из которых при углах наклона, соответствующих координационному числу один, два и три, определялись общие константы устойчивости 1-A-3-TCK комплексов серебра (I).

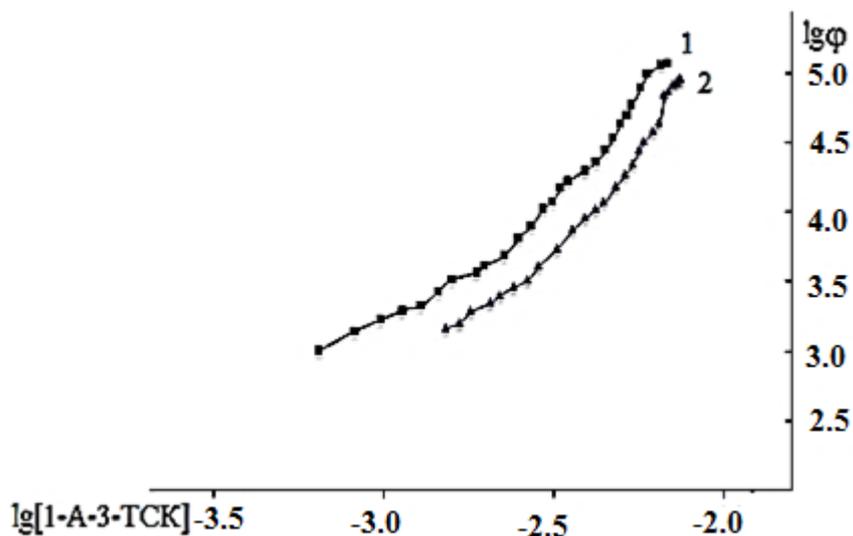


Рисунок 17 - Зависимость $\lg\phi$ от $-\lg[1-A-3-TCK]$ для 1-ацетил-3-тиосемикарбазидных комплексов серебра (I) при: 1- 298 К, 2- 308 К. $J=1$ моль/л.

Далее экспериментальные данные потенциметрического титрования обрабатывались методом Ледена. На рисунке 18 в качестве примера приведены зависимости $\lg F_i = f(-\lg[1-A-3-TCK])$ для 1-A-3-TCK комплексов серебра (I) при ионной силе 1 моль/л и температуре 308К. Для всех комплексных форм зависимости $\lg F_i = f(-\lg[1-A-3-TCK])$ линейны, что даёт возможность экстраполяцией этих прямых к оси ординат находить величины общих констант устойчивости моно, двух и трёхзамещённых комплексов.

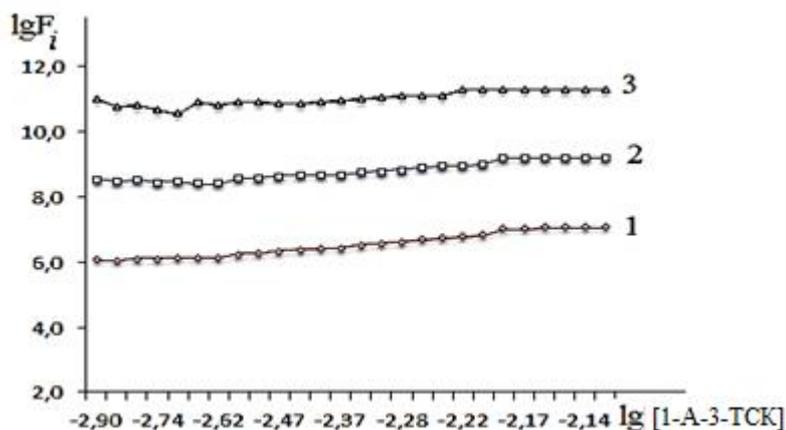


Рисунок 18 - Зависимость $\lg F_i$ от $-\lg[1\text{-A-3-TCK}]$ для определения $1\text{-lg}\beta_1$, $2\text{-lg}\beta_2$, $3\text{-lg}\beta_3$ в системе $\text{Ag}^+ - 1\text{-A-3-TCK-H}_2\text{O}$ при 308 К. $J=1$ моль/л.

Обработка экспериментальных данных потенциометрического титрования также проводилась нелинейным методом наименьших квадратов. Полученные тремя независимыми методами величины общих констант устойчивости оказались близкими по значению. В таблице 32 приводятся усреднённые значения общих констант устойчивости 1-A-3-TCK комплексов серебра (I) при ионных силах раствора 0,1; 0,25; 0,5 и 1 моль/л в интервале температур 288-328 К.

Таблица 32

Усреднённые значения общих констант устойчивости 1-ацетил-3-тиосемикарбазидных комплексов Ag(I) при 288-328 К.

$J=0,1$ моль/л

T, K	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
288	$6,22\pm 0,01$	$9,74\pm 0,01$	$12,20\pm 0,02$
298	$6,17\pm 0,09$	$9,05\pm 0,02$	$11,42\pm 0,03$
308	$6,05\pm 0,06$	$8,84\pm 0,06$	$11,22\pm 0,02$
318	$5,82\pm 0,02$	$8,81\pm 0,08$	$11,19\pm 0,01$
328	$5,62\pm 0,03$	$8,27\pm 0,09$	$10,89\pm 0,09$

$J=0,25$ моль/л

T, К	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
288	7,22±0,01	10,68±0,02	12,46±0,03
298	6,55±0,09	9,95±0,04	11,76±0,003
308	6,06±0,08	9,90±0,03	11,45±0,02
318	5,81±0,01	8,95±0,09	11,44±0,09
328	5,56±0,02	8,21±0,08	11,18±0,01

$J=0,5$ моль/л

T, К	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
288	6,92±0,01	9,75±0,08	12,01±0,009
298	6,72±0,05	9,64±0,09	11,82±0,07
308	6,66±0,01	9,45±0,01	11,56±0,09
318	6,45±0,01	8,91±0,02	11,50±0,01
328	6,04±0,07	8,41±0,01	11,38±0,02

$J=1$ моль/л

T, К	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
288	6,45±0,09	8,87±0,002	11,08±0,01
298	6,23±0,02	8,59±0,04	10,92±0,02
308	5,93±0,01	8,56±0,06	10,88±0,01
318	5,91±0,03	8,45±0,001	10,61±0,09
328	5,86±0,08	8,15±0,003	10,52±0,01

Для подтверждения правильности найденных констант устойчивости нами рассчитывались теоретические значения $\Delta E_{\text{теор}}$ и сравнивались с экспериментально найденными величинами $\Delta E_{\text{эксп}}$ (рис.19).

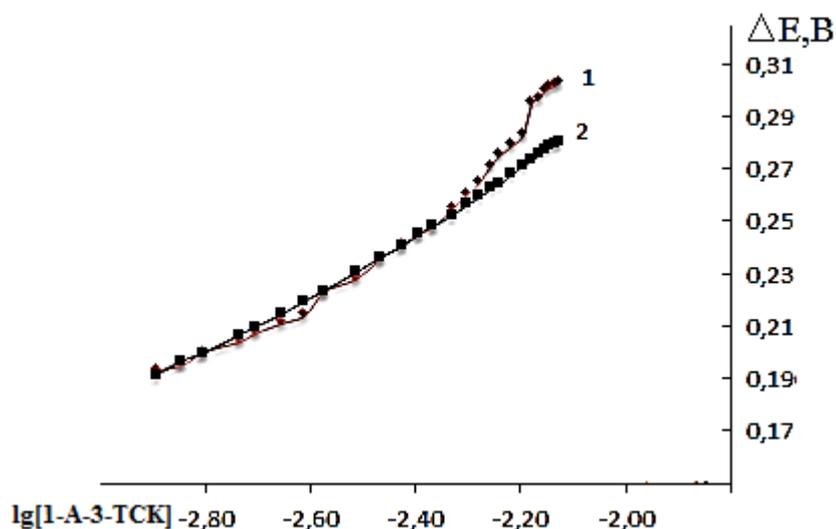


Рисунок 19 - Зависимость ΔE от $\lg[1\text{-A-3-TCK}]$ для 1-A-3-TCK комплексов Ag(I): 1) - $\Delta E_{\text{эксп}}$; 2) - $\Delta E_{\text{теор}}$

Как видно из данных рисунка 19, расхождение между величинами $\Delta E_{\text{эксп}}$ и $\Delta E_{\text{теор}}$ становится заметным только при высоких концентрациях 1-A-3-TCK.

Проведенные исследования показали, что на устойчивость комплексных соединений серебра (I) с 1-A-3-TCK оказывают влияние температура и ионная сила раствора (табл.32). С возрастанием температуры величины общих констант устойчивости при всех ионных силах уменьшаются. Однако температурный фактор по разному влияет на устойчивость моно, двух и трёхзамещённого комплексов. Так, устойчивость монозамещённых комплекса при ионной силе 1моль/л с возрастанием температуры от 288 до 328К уменьшается в 15 раз, для двухзамещённого комплекса эта величина составляет 12, а для трёхзамещённого комплекса устойчивость уменьшается в 11 раз. Влияние стерического фактора на комплексообразование серебра (I) с 1-A-3-TCK проявляется в уменьшении ступенчатых констант устойчивости с возрастанием количества молекул 1-A-3-TCK во внутренней сфере комплекса. При этом устойчивость монозамещённого комплекса в два раза больше, чем двух - и трёхзамещённого комплекса.

С возрастанием ионной силы раствора от 0,1 до 0,5 моль/л для монозамещённого комплекса при 298 К наблюдается возрастание общих констант устойчивости, а при переходе от 0,5 к 1 моль/л величины общих констант устойчивости уменьшаются (рис.20.).

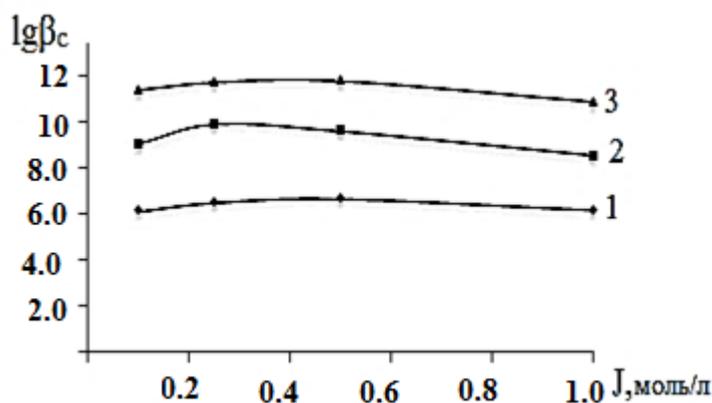


Рисунок 20 - Графическое определение термодинамических констант устойчивости 1-А-3-ТСК комплексов Ag (I) в растворах нитрата натрия при 298 К: 1- $[\text{AgL}]^+$; 2- $[\text{AgL}_2]^+$; 3- $[\text{AgL}_3]^+$

Такая же закономерность наблюдается для трёхзамещённого комплекса. Для двухзамещённого комплекса уменьшение общих констант устойчивости происходит при переходе от ионной силы 0,25 к 0,5 моль/л.

Полученные при различных ионных силах раствора величины концентрационных констант были использованы для расчёта термодинамических констант методом, предложенным Васильевым В.П. Найденные термодинамические константы имели следующие значения $\lg\beta_1^0=6,45$; $\lg\beta_2^0=9,72$; $\lg\beta_3^0=11,08$.

Проведённые нами исследования показали, что в интервале температур 288-328 К устойчивость комплексов серебра (I) с 1-А-3-ТСК меньше, чем комплексов с 1-Ф-3-ТСК. Так величина $\lg\beta_3$ для комплексов серебра (I) с этими лигандами при 288 К в зависимости от ионной силы изменяется следующим образом:

J, моль/л	0,1	0,25	0,5	1,0
1-Ф-3-ТСК ($\lg\beta_3$)	12,85	12,67	12,53	12,30
1-А-3-ТСК ($\lg\beta_3$)	12,20	12,46	12,01	11,08

Проведёнными исследованиями установлено, что в зависимости от природы лиганда устойчивость трёхзамещённых комплексов серебра (I) с тиосемикарбазидом (ТС) ($\lg\beta_3=12,76$) и его ацилпроизводными при 298К и ионной силе раствора 1 моль/л изменяется в следующем ряду: ТС>1-Ф-3-ТСК>1-А-3-ТСК. Близость численных значений констант устойчивости тиосемикарбазидных, 1-формил-3-тиосемикарбазидных и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидных комплексов свидетельствует о том, что все три соединения координируются к серебру (I) посредством одного и того же атома. Уменьшение общих констант устойчивости комплексов серебра в вышеприведённом ряду связано с перераспределением электронной плотности в молекуле тиосемикарбазиды, и скорее всего, её уменьшение на атоме серы, посредством которого предположительно происходит координация производных тиосемикарбазиды к серебру (I).

Общие константы устойчивости, определённые при различных температурах, были использованы для определения термодинамических функций реакций образования комплексов серебра (I) с 1-А-3-ТСК. В таблице 33 приведены величины ΔH , ΔS , рассчитанные методом температурного коэффициента, а также величина ΔG , определённая из уравнения $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$.

Таблица 33

Значения термодинамических функций реакций образования комплексов серебра (I) с 1-А-ТСК. J=1 моль/л

Уравнение реакции	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
$Ag^+ + L = AgL^+$	-35	-36	5,0
$AgL^+ + L = AgL_2^+$	-41	-49	25
$AgL_2^+ + L = AgL_3^+$	-14	-65	169

Из данных таблицы видно, что величина ΔS на всех стадиях комплексообразования положительна и с возрастанием числа молекул органического лиганда во внутренней сфере возрастает. Величины ΔH и ΔG на всех стадиях комплексообразования отрицательны. В изменении изобарно-изотермического потенциала обнаружена определённая закономерность, которая заключается в том, что при последующем присоединении молекул 1-А-3-ТСК к серебру (I) наблюдается увеличение величины ΔG . Зависимость ΔG от ионной силы раствора приведена на рисунке 21.

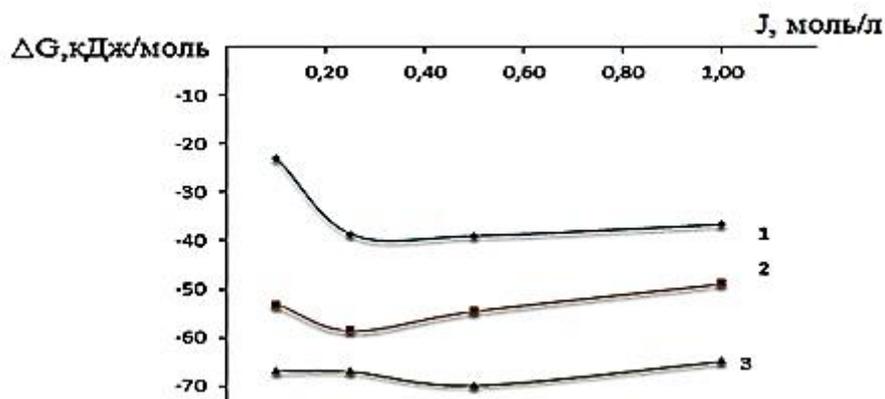


Рисунок 21- Зависимость $\Delta G=f(J)$ для 1-А-3-ТСК комплексов серебра (I) при 298К

При протекании ступенчатого комплексообразования возникают определённые трудности в процессе выделения комплексов в твёрдом виде. Во первых, это сказывается на выход комплексов, а во – вторых, выделенные соединения содержат в качестве примеси продукты ступенчатого

комплексообразования. В этой связи построение диаграмм распределения всех комплексных форм, образующихся в системе серебро (I) – 1-А-3-ТСК – Н₂О в зависимости от концентрации 1-А-3-ТСК, является актуальным и даёт возможность разработать оптимальные методики синтеза комплексов серебра (I) с 1-А-3-ТСК. На рисунке 22 в качестве примера приведены диаграммы распределения всех комплексных форм, образующихся в системе серебро (I) – 1-А-3-ТСК – Н₂О при 308 К.

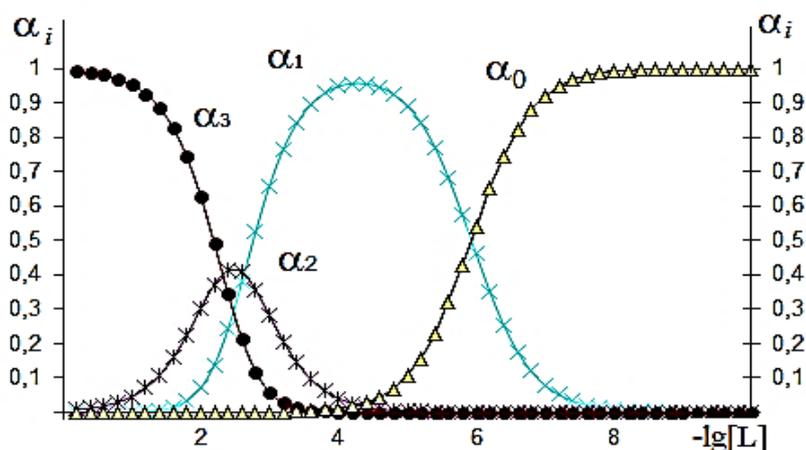


Рисунок 22- Диаграмма распределения 1-А-3-ТСК комплексов Ag (I) при 308 К, где α_0 -AgNO₃, α_1 -[AgL]⁺; α_2 -[AgL₂]⁺; α_3 -[AgL₃]⁺

Анализ диаграмм распределения показывает, что в системе серебро (I) – 1-А-3-ТСК – Н₂О при малых концентрациях 1-А-3-ТСК в растворе доминирует монозамещённый комплекс. С увеличением концентрации 1-А-3-ТСК наблюдается переход монозамещённого комплекса в двух и постепенно в трёхзамещённый комплекс. С возрастанием температуры выход всех комплексных форм уменьшается (табл.34).

Таблица 34

Зависимость положения максимума выхода равновесных форм от температуры для 1-А-3-ТСК комплексов серебра (I). $J=1$ моль/л

Состав соединения	Значение $-\lg[L]$ при α_i^{\max}				
	288К	298К	308К	318К	328К
AgL^+	4,6	4,2	4,0	3,8	3,6
AgL_2^+	2,4	2,2	2,0	1,8	1,6
AgL_3^+	2,2	2,0	1,8	1,6	1,4

Таким образом, проведённые нами исследования показали, что Ag (I) с 1-А-3-ТСК реагирует ступенчато с образованием трёх комплексных частиц. Для всех комплексных форм определены величины общих констант образования. Выявлена закономерность в изменении констант устойчивости от количества присоединённых молекул 1-А-3-ТСК и температуры. Рассчитаны термодинамические функции процесса комплексообразования и показана самопроизвольность реакции образования комплексов.

3.4. Общее о комплексообразовании серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной, 1-ацетил и 1-формил-3-тиосемикарбазидом

По данным, полученным нами из литературных источников, установлено, что серебро (I) реагирует с производными тиомочевины и тиосемикарбазида ступенчато. Однако литературные данные о количестве частиц, образующихся при действии серебра (I) с этим классом органических соединений, противоречивы. Даже для тиомочевины, комплексообразование которой с серебром(I) изучено достаточно как в водных, так и в смешанных растворителях, однозначных данных о количестве частиц не имеется.

Проведённые нами исследования показали, что серебро (I) с N,N-этилентииомочевинной, 1-ацетил и 1-формил-3-тиосемикарбазидом реагирует ступенчато, о чём свидетельствует характер зависимостей ΔE от $-\lg[L]$, которые при высоких концентрациях органического лиганда начинают отклоняться от оси концентрации (рис. 23.)

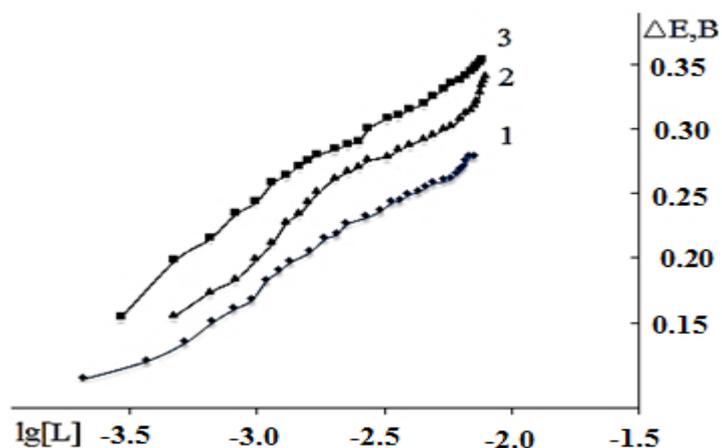


Рисунок 23- Зависимость $\Delta E=f(-\lg[L])$ для 1-(ЭТМ); 2-(1-А-3-ТСК); 3-(1-Ф-3-ТСК) комплексов серебра(I) при ионной силе раствора 1моль/л при 298 К

На кривых зависимости ΔE от $-\lg[L]$ для всех трёх изученных лигандов найдены углы наклона, равные 0,059, 0,12 и 0,18В/моль/л, что соответствует ступенчатому присоединению трёх молекул органического лиганда к серебру (I).

Проведённые исследования показали, что общие константы устойчивости комплексов серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной, 1-ацетил и 1-формил-3-тиосемикарбазидом с возрастанием температуры уменьшаются. Показано, что образование всех трёх комплексных частиц в растворе протекает с выделением тепла. Обнаружена закономерность в изменении ступенчатых констант устойчивости, которые с увеличением числа молекул органических лигандов во внутренней сфере уменьшаются. При этом численное значение константы устойчивости монозамещённого комплекса практически в два раза превышает устойчивость двух и трёх замещённых комплексов. В целом, численные значения общих констант устойчивости при 298К изменяются в следующем ряду:



Анализ термодинамических функций процесса комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной, 1-ацетил и 1-формил-3-

тиосемикарбазидом показал, что изобарно-изотермический потенциал на всех стадиях комплексообразования отрицательный, но с возрастанием числа молекул органических лигандов во внутренней сфере комплексов становится более положительным.

**ГЛАВА IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЕБРА (I) С N,N-
ЭТИЛЕНТИОМОЧЕВИНОЙ, 1-ФОРМИЛ И 1-АЦЕТИЛ-3-
ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ**

**4.1. Исследование электрической проводимости растворов
синтезированных комплексов**

Для установления типа электролит (определение внутренней и внешней сферы комплексов), к которым относятся полученные нами координационные соединения по методикам, описанным в главе (II), изучали их электропроводность в воде и этиловом спирте (табл.35 и 36.).

Таблица 35

Данные концентрационной зависимости молярной электрической проводимости комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной, 1-формил-3-тиосемикарбазидом и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в воде при 298 К

№ п/п	Соединение	$\mu, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$			
		Концентрация комплекса, моль/л			
		$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
1	$[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_2 (\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$	85,0	87,5	100,0	105,0
2	$[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{NO}_3]$	59,0	65,0	98,0	110,0
3	$[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{Cl}]$	92,0	98,0	100,0	118,0
4	$[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{HSO}_4]$	89,0	95,2	105,0	108,0
5	$[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{Br}]$	46,0	50,0	85,0	99,0
6	$[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-}3\text{-ТСК})_3 \text{NO}_3]$	125,0	130,0	147,0	151,0
7	$[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-Т-}3\text{-СК})_3\text{HSO}_4]$	117,0	120,0	125,0	130,0
8	$[\text{Ag}(1\text{-А-}3\text{-ТСК})_3 \text{NO}_3]$	74,0	97,5	100,0	106,0

Проведённые исследования показали, что при концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и температуре 298 К в воде соединение состава $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ имеет значение молярной электропроводности, равное $85,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, для $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{NO}_3]$ при этой же температуре электропроводность равна $59,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

$1 \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Сульфатный комплекс при концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л в воде имеет значение молярной электропроводности, равное $89,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Для N,N-этилентииомочевинных комплексов серебра, содержащих хлоридные и бромидные ионы, электропроводность изменяется в пределах $46-92 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что все синтезированные соединения серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной имеют электропроводность, соответствующую соединениям неэлектролитного типа. Для 1-ацетил-3-тиосемикарбазидного комплекса состава $[\text{Ag}(1\text{-А-3-ТСК})_3\text{NO}_3]$ в воде электрическая проводимость при 298К равна $74 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, что характерно для соединения неэлектролитного типа.

Таблица 36

Данные концентрационной зависимости молярной электрической проводимости комплексов серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной, 1-формил-3-тиосемикарбазидом и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в спирте при 298 К

№ п/п	Соединение	$\mu, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$			
		Концентрация комплекса, моль/л			
		$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
1	$[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{NO}_3]$	27,5	29,3	34,4	40,6
2	$[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3 \text{Cl}]$	10,0	13,5	21,0	29,7
3	$[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{HSO}_4]$	12,0	15,6	23,4	30,5
4	$[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3 \text{Br}]$	10,8	13,8	20,3	39,0
5	$[\text{Ag}(1\text{-Ф-3-ТСК})_3\text{NO}_3]$	20,0	24,3	30,0	50,0
6	$[\text{Ag}(1\text{-Ф-3-ТСК})_3\text{Cl}]$	18,0	28,6	35,0	46,7
7	$[\text{Ag}(1\text{-Ф-Т-3-СК})_3 \text{Br}]$	14,2	20,0	29,3	42,4
8	$[\text{Ag}(1\text{-Ф-3-ТСК})_3\text{HSO}_4]$	11,0	23,8	34,4	68,8
9	$[\text{Ag}(1\text{-А-3-ТСК})_3\text{NO}_3]$	24,4	30,0	38,0	41,6
10	$[\text{Ag}(1\text{-А-3-ТСК})_3 \text{Br}]$	16,6	48,4	50,3	70,9
11	$[\text{Ag}(1\text{-А-3-ТСК})_3 \text{Cl}]$	19,3	28,2	42,0	53,6

Изучение молярной электрической проводимости 1-формил-3-тиосемикарбазидных комплексов серебра (I), которым по данным элементного

анализа соответствуют формулы $[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-}3\text{-}\text{TCK})_3\text{NO}_3]$ и $[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-}3\text{-}\text{TCK})_3\text{HSO}_4]$, показало, что они в воде имеют значение электропроводности, близкое к электролитам 1:1 (табл.35).

Необходимо отметить, что в водных растворах многие соли, в том числе и комплексные соединения, подвергается гидролизу, что сказывается на значениях молярной электрической проводимости. В связи с этим рекомендуется для установления типа электролита, к которым относятся комплексные соединения, наряду с водой использовать и органические растворители. Нами для изучения электропроводности синтезированных комплексных соединений наряду с водой был использован безводный этиловый спирт, в котором полученные комплексные соединения растворяются (табл.2). N,N-этилентиомочевинные комплексы серебра независимо от количества присоединённых молекул органического лиганда имеют электропроводность, характерную для не электролитов. Так, для комплекса состава $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{NO}_3]$ при концентрациях $1 \cdot 10^{-3} - 6,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л электропроводность изменяется от 27,5 до $40,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а для $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{Cl}]$ при тех же концентрациях наблюдали изменения электропроводности от 10 до $29,7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Для 1-ацетил-3-тиосемикарбазидного комплекса серебра(I) состава $[\text{Ag}(1\text{-A-}3\text{-}\text{TCK})_3\text{NO}_3]$ в пределах концентраций $1 \cdot 10^{-3} - 6,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л электропроводность возрастает от 24 до $41,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а для хлоридного комплекса состава $[\text{Ag}(1\text{-A-}3\text{-}\text{TCK})_3\text{Cl}]$ в пределах концентраций $1 \cdot 10^{-3} - 6,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л проводимость возрастает на $34,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Для 1-формил-3-тиосемикарбазидного комплекса серебра(I) состава $[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-}3\text{-}\text{TCK})_3\text{NO}_3]$ молярная электрическая проводимость в пределах концентрации $1 \cdot 10^{-3} - 6,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л возрастает от 20,0 до $50,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а для сульфатного комплекса состава $[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-}3\text{-}\text{TCK})_3\text{HSO}_4]$ электрическая проводимость при тех же концентрациях изменяется от 10 до $68,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что в целом электрическая проводимость полученных нами соединений, как в воде, так и в

этиловом спирте соответствуют соединениям неэлектролитного типа. Исключение составляют 1-формил-3-тиосемикарбазидные комплексы серебра(I), которые в воде проявляют электрическую проводимость соответствующую электролитам типа 1:1, а в спирте - неэлектролитам. Этот экспериментальный факт связан либо с протеканием гидролиза 1-формил-3-тиосемикарбазидных комплексов серебра (I), либо с замещением нитратных и сульфатных ионов на молекулу воды во внутренней сфере комплексов.

Проведённые исследования показали, что с разбавлением электрическая проводимость комплексов изменяется нелинейно, что характерно для слабых электролитов. Для определения констант диссоциации слабых электролитов по данным электрической проводимости широко используют метод Фуосса и Брэя [95]. Определенные методом Фуосса и Брэя значения $\text{tg}\alpha$, λ_∞ и K_d для полученных нами комплексов приведены в таблице 37.

Таблица 37

Значения $\text{tg}\alpha$, λ_∞ и K_d для комплексов серебра (I) с

N,N-этилентииомочевинной, 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом

Соединение	$\text{tg}\alpha$	λ_∞	K_d
$[\text{AgL}_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$	0,021	119	$1,48 \cdot 10^{-6}$
$[\text{AgL}_3\text{NO}_3]$	0,0062	172	$2,10 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Ag L}_3 \text{ Cl}]$	0,030	122	$2,02 \cdot 10^{-6}$
$[\text{AgL}_3 \text{ Br}]$	0,0023	179	$7,18 \cdot 10^{-8}$
$[\text{AgL}_3\text{HSO}_4]$	0,0029	132	$3,18 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-}3\text{-TCK})_3\text{NO}_3]$	0,031	238	$5,53 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-}3\text{-TCK})_3\text{HSO}_4]$	0,004	250	$2,14 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Ag}(1\text{-A-}3\text{-TCK})_3\text{NO}_3]$	0,0089	185	$2,60 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Ag}(1\text{-A-}3\text{-TCK})_3 \text{ Cl}]$	0,0090	155	$2,52 \cdot 10^{-7}$

Из данных таблицы видно, что для всех синтезированных комплексов величины констант диссоциации близки по значениям к слабым электролитам. Установлено, что на величины констант диссоциации комплексов при одном и том же органическом лиганде оказывает влияние природа ацильных групп.

В таблице 38 приведены значения температурной зависимости молярной электрической проводимости комплексов серебра (I) с N,N-этилен-тиомочевинной, 1-формил-3-тиосемикарбазидом и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в воде.

Таблица 38

Температурная зависимость молярной электрической проводимости растворов комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной, 1-формил-3-тиосемикарбазидом и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в воде.

$$C=1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

№ п/п	Соединение	$\mu, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$				
		25 ⁰ С	30 ⁰ С	35 ⁰ С	40 ⁰ С	45 ⁰ С
1	[Ag(1-Ф-3-ТСК) ₃ NO ₃]	125,0	132,0	140,0	145,0	151,0
2	[Ag(1-Ф-Т-3-СК) ₃ HSO ₄]	117,0	125,0	133,0	140,0	148,0
3	[Ag(ЭТМ) ₃ Cl]	92,0	100,0	110,0	120,0	129,0
4	[Ag(ЭТМ) ₃ NO ₃]	85,0	91,0	99,2	10,0	118,0
5	[Ag(1-А-3-ТСК) ₃ NO ₃]	74,0	80,6	90,3	100,0	108,0

С возрастанием температуры для всех синтезированных комплексов электрическая проводимость возрастает, что соответствует теории электропроводности об увеличении подвижности ионов при возрастании температуры.

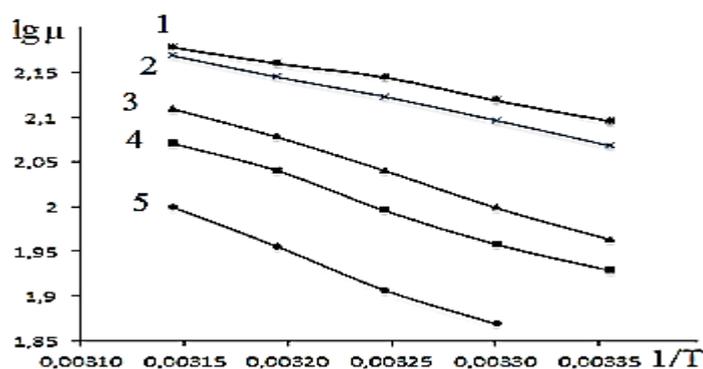


Рисунок 24- Зависимость $\lg \mu = f(1/T)$ для комплексных соединений состава 1- [Ag(1-Ф-3-ТСК)₃NO₃]; 2-[Ag(1-Ф-3-ТСК)₃HSO₄]; 3-[Ag(ЭТМ)₃Cl]; 4-[Ag(ЭТМ)₃NO₃]; 5-[Ag(1-А-3-ТСК)₃NO₃]

Необходимо отметить, что зависимости $\lg \mu$ от $1/T$ (рис.24) для изученных комплексов имеют линейный характер. Эти экспериментальные данные позволили нам графическим методом рассчитать величины энергии активации электропроводности синтезированных комплексов. В таблице 39 приведены экспериментальные данные расчёта энергии активации. Как видно из таблицы, величина энергии активации для комплексов с одним и тем же органическим лигандом изменяется в зависимости от природы ацильного лиганда.

Таблица 39

Значения $\text{tg}\alpha$, $E_{\text{акт}}$ для комплексов серебра (I) с
N,N-этилентиомочевинной

№ п/п	Соединение	- $\text{tg}\alpha$	$E_{\text{акт}}$, кал/моль
1	$[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-}3\text{-TCK})_3\text{NO}_3]$	800,0	2891
2	$[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-}3\text{-TCK})_3\text{HSO}_4]$	695,0	2512
3	$[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{Cl}]$	706,8	2554
4	$[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{NO}_3]$	480,5	1736
5	$[\text{Ag}(1\text{-A-}3\text{-TCK})_3\text{NO}_3]$	389,0	1406

Таким образом, на основе проведенных исследований по изучению молярной электрической проводимости растворов синтезированных комплексов в воде и этиловом спирте установлено, что комплексные соединения серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной, 1-формил-3-тиосемикарбазидом и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом относятся к соединениям неэлектролитного типа. Изучение концентрационной зависимости молярной электропроводности для полученных соединений дало возможность определить константы их диссоциации и по численным значениям констант диссоциации отнести их к слабым электролитам. Из зависимостей молярной электропроводности от температуры рассчитаны энергии активации электропроводности комплексов. Показано, что на электрическую проводимость комплексов оказывает влияния природа ацильного лиганда.

4.2. ИК спектроскопическое исследование комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной, 1-формил-3-тиосемикарбазидом и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом

Обзорная статья [96] посвящена координационным соединениям ряда d- и f – металлов с амидными лигандами. Автор этой работы считает спорными литературные данные об отнесении полосы при 1100 см^{-1} к $\nu(\text{C}=\text{S})$. Автор работы более склонен к мнению авторов [97,3] и считает более правильным отнесение полос, проявляющихся при 1414 , 734 и 634 см^{-1} , к $\nu(\text{C}=\text{S})$ для свободной тиомочевины и рекомендует использовать для выяснения способа координации молекулы тиомочевины к металлам эти полосы. По мнению авторов работы [96] в ИК спектре поглощения ацетилтиомочевины колебаниям с наибольшим вкладом связи (C=S) соответствуют полосы 820 , 732 и 623 см^{-1} . Частота около 478 см^{-1} соответствует деформационному колебанию с участием связи (C=S).

Проведённые нами исследования показали, что в ИК спектре некоординированной N,N-этилентиомочевины в области $600\text{-}850\text{ см}^{-1}$ проявляются три полосы при 604 см^{-1} , 611 см^{-1} и 678 см^{-1} (рис.25).

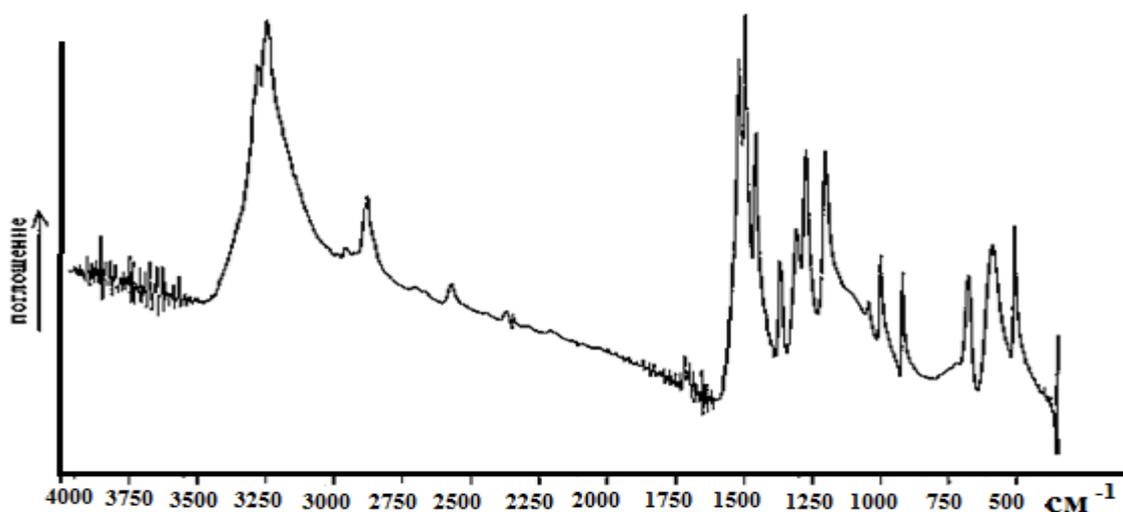


Рисунок 25- ИК спектр N,N-этилентиомочевины

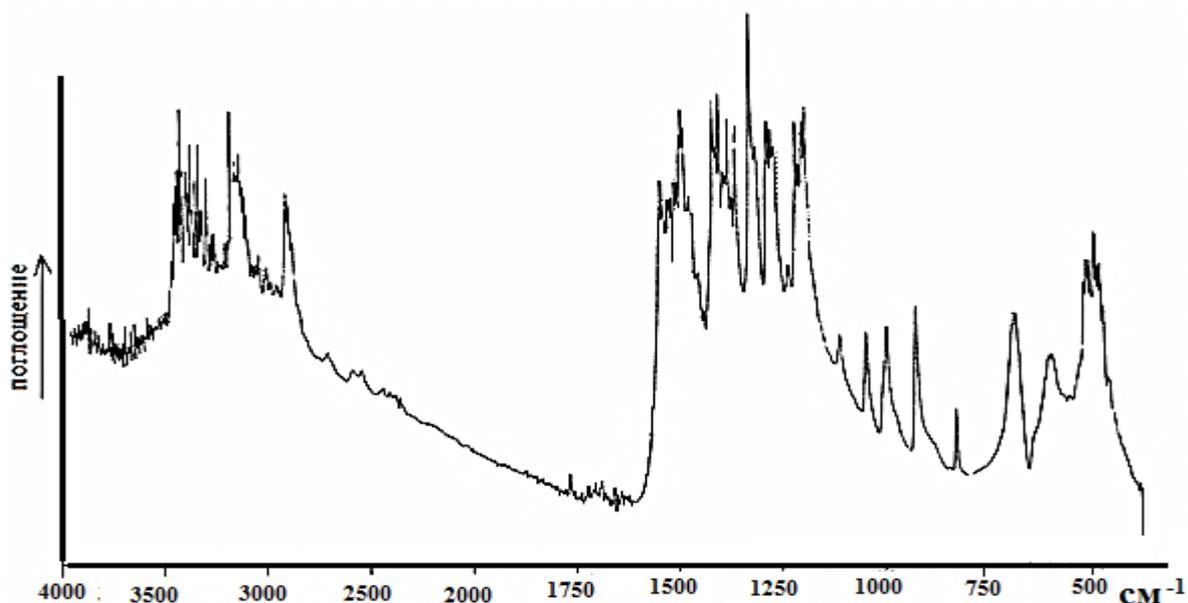


Рисунок 26 - ИК спектр $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{NO}_3]$

Полоса N,N-этилентиомочевины при 678 см^{-1} , снижая свою интенсивность в два раза в ИК спектре комплекса состава $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$, проявляется при 663 см^{-1} . В ИК спектре комплекса состава $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{NO}_3]$ эта полоса обнаружена при 670 см^{-1} . Что касается полос, проявляющихся в спектре N,N-этилентиомочевины при 604 см^{-1} и 611 см^{-1} , то они также снижая свою интенсивность, накладываются друг на друга и проявляются в ИК спектре $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ при 582 см^{-1} , а в спектре $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{NO}_3]$ при 590 см^{-1} соответственно. Низкочастотные смещения полос, в которые вносит вклад C=S группа, свидетельствуют в пользу участия атома серы молекулы N,N-этилентиомочевины в координации с Ag(I).

Определенные изменения в спектрах синтезированных комплексов по отношению к некоординированной N,N-этилентиомочевины наблюдаются в области $1400\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$. В ИК спектре N,N-этилентиомочевины в области $1400\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$ проявляются полосы средней интенсивности при 1450 см^{-1} , 1470 см^{-1} , 1477 см^{-1} и 1493 см^{-1} . В спектре комплекса состава $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ мы наблюдаем только две полосы при 1477 см^{-1} и 1458 см^{-1} . В спектре комплекса

$\text{Ag}[(\text{ЭТМ})_3\text{NO}_3]$ в этой области обнаружены полосы при 1406 см^{-1} , 1444 см^{-1} , 1450 см^{-1} и 1481 см^{-1} . Сопоставление спектров комплексов со спектром N,N-этилентеомочевины в области $1400\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$ показывает, что все полосы, имеющиеся в спектре N,N-этилентеомочевины в этой области претерпевают низкочастотное смещение. Необходимо отметить, что в области $1400\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$ по данным работы [3] проявляются смешанные поглощения CN, NCS и HNC групп. Факт низкочастотного смещения полос в области $1400\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$ является также следствием участия атома серы молекулы N,N-этилентеомочевины в координации с серебром (I).

В области $1500 - 1600 \text{ см}^{-1}$ в ИК спектре N,N-этилентеомочевины наблюдаются полосы поглощения средней и сильной интенсивности при 1512 см^{-1} , 1527 см^{-1} и 1535 см^{-1} . В ИК спектре комплекса состава $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ полосы лиганда при 1527 см^{-1} и 1535 см^{-1} накладываются и проявляются при 1529 см^{-1} , полоса при 1512 см^{-1} в спектре комплекса проявляется при 1510 см^{-1} . По литературным данным [3], в эти полосы основной вклад вносят HNC, HNH группы. Незначительное смещение полос, ответственных за HNC, HNH группы, свидетельствует в пользу неучастия атома азота молекулы N,N-этилентеомочевины в координации с серебром (I). В пользу такого предположения свидетельствует и то, что полосы ответственны за валентные колебания NH группы, проявляющиеся в ИК спектре N,N-этилентеомочевины в области $3250\text{-}3350 \text{ см}^{-1}$, в спектрах комплексов не претерпевают значительных изменений.

Для свободного нитратного иона в ИК спектре характерны внеплоскостные деформационные колебания при 830 см^{-1} , валентные колебания при 1390 см^{-1} и плоскостное деформационное колебание при 720 см^{-1} . По данным работы [98], при координации симметрия нитратного иона понижается. Для координированного по любому из возможных способов нитратного лиганда должно быть шесть колебательных полос одинаковой активности. Валентное колебание координированного нитратного иона расщепляется на две

полосы, и проявляется в области $1480-1530\text{ см}^{-1}$ и $1250-1290\text{ см}^{-1}$. Внеплоскостное деформационное колебание, проявляется в области $815-830\text{ см}^{-1}$. Плоскостное деформационное колебание должно проявляться в виде двух полос, в области $760-800\text{ см}^{-1}$. Необходимо отметить, что в ИК спектрах всех комплексов, синтезированных при взаимодействии AgNO_3 с N,N-этилентимочевиной, в области $815-820\text{ см}^{-1}$ обнаружены полосы ответственные за внеплоскостное деформационное колебание нитратного иона. Полоса, ответственная за валентные колебания нитратного иона в ИК спектрах комплексов, обнаружена в области $1980-1990\text{ см}^{-1}$. Другими словами, если в ИК спектрах комплексов внеплоскостное деформационное колебание нитратного иона смещается незначительно в низкочастотную область, то полоса валентного колебания нитратного иона проявляется в той же области, что и для свободного нитратного иона. В этой связи по данным ИК спектров однозначных выводов относительно нахождения нитратного иона во внутренней или внешней сфере комплексов нам сделать не удалось. На рисунке 27 представлен ИК спектр сульфатного комплекса состава $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})\text{HSO}_4]$.

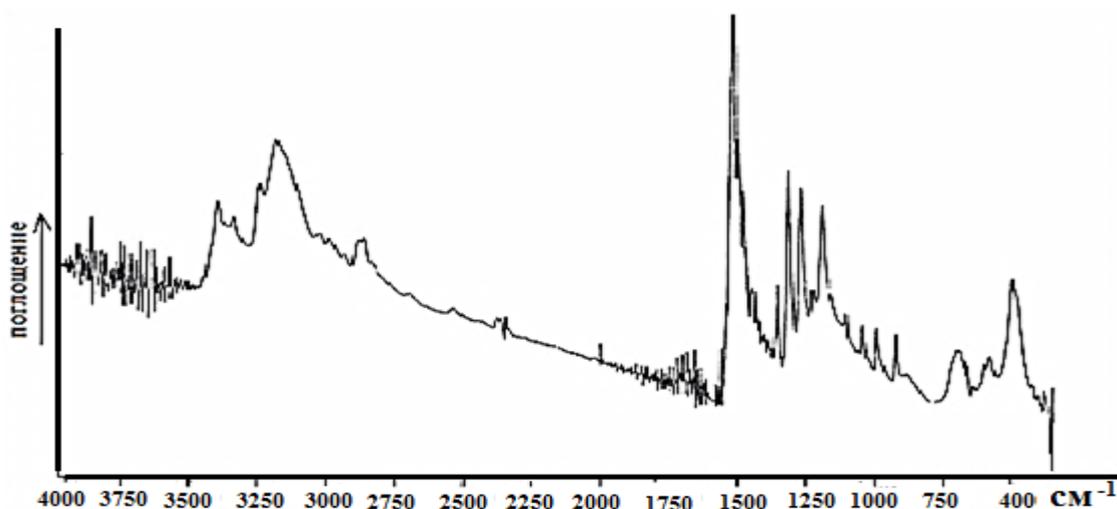


Рисунок 27- ИК спектр $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{HSO}_4]$

В ИК спектре сульфатного комплекса мы наблюдаем низкочастотное смещение полос проявляющихся в спектре N,N-этилентимочевины при 503 см^{-1} и 509 см^{-1} . Эти полосы в спектре комплекса обнаружены при 493 см^{-1} .

Полосы, имеющиеся в спектре N,N-этилентимочевины при 611 см^{-1} и 603 см^{-1} , также претерпевают низкочастотное смещение и проявляются в спектре комплекса при 576 см^{-1} . Четыре полосы, имеющиеся в спектре некоординированной N,N-этилентимочевины в области $1400\text{-}1500\text{ см}^{-1}$, в спектре сульфатного комплекса проявляются в виде узкой полосы при 1481 см^{-1} . Три полосы, имеющиеся в спектре некоординированной N,N-этилентимочевины в области $1500\text{-}1600\text{ см}^{-1}$, в ИК спектре комплекса проявляются в виде одной интенсивной полосы при 1510 см^{-1} . Необходимо отметить, что в ИК спектре сульфатно-N,N-этилентимочевинного комплекса серебра(I) мы наблюдаем такие изменения, которые свидетельствуют в пользу координации N,N-этилентимочевины к серебру(I) посредством атома серы.

Для свободного сульфатного иона в ИК спектре проявляются полосы при 613 см^{-1} и 1104 см^{-1} . По данным [98], при координации сульфатного иона к металлам его симметрия понижается, и в спектре кроме указанных полос проявляются также полосы в области $970\text{-}995\text{ см}^{-1}$ и $437\text{-}462\text{ см}^{-1}$. В ИК спектре синтезированного нами сульфатного комплекса $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})\text{HSO}_4]$ проявляется слабая полоса при 1105 см^{-1} , что касается полосы при 613 см^{-1} свободного сульфатного иона, то она, скорее всего, накладывается с полосами N,N-этилентимочевины в связи с чем её интерпретировать не удалось. В области $970\text{-}995\text{ см}^{-1}$ имеются интенсивные полосы, поглощения самой N,N-этилентимочевины, поэтому нам не удалось, обнаружить новые полосы относящихся к колебанию сульфатного иона. Однако в области $437\text{-}462\text{ см}^{-1}$ удалось, обнаружить полосу слабой интенсивности при 440 см^{-1} . Полученные экспериментальные данные дают основание предположить, что сульфатный ион находится во внутренней сфере N,N-этилентимочевинного комплекса, что согласуется также с данными по электропроводности этого комплекса.

Молекула 1-формил-3-тиосемикарбазида имеет в своём составе четыре донорных атома (два атома азота, атом серы и атом кислорода), которые могут образовывать химические связи с атомом серебра. В этой связи определение

донорного атома или донорных атомов, посредством которого образуются химические связи в синтезированных нами комплексах серебра (I) с 1-формил-3-тиосемикарбазид, является довольно сложной задачей. Определённые трудности возникают ещё в связи с тем, что в литературе отсутствуют данные об интерпретации ИК спектра свободного 1-формил-3-тиосемикарбазида.

На рисунке 28 представлен ИК спектр некоординированного 1-формил-3-тиосемикарбазида.

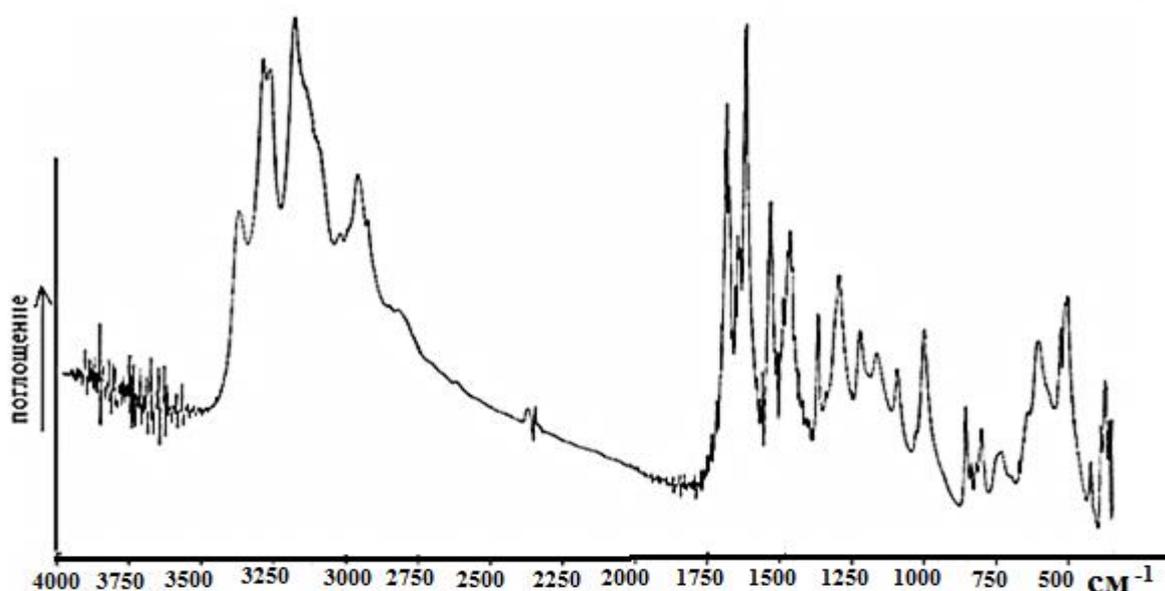


Рисунок 28 - ИК спектр 1-формил-3-тиосемикарбазида

В соответствии с литературными данными [96], в области $500-650\text{ см}^{-1}$ могут проявляться полосы, относящиеся к сложным валентно-деформационным колебаниям связей и углов SCN, CNN, NNN, HCN в молекуле тиосемикарбазида и его производных. В области $400-700\text{ см}^{-1}$ в ИК спектре 1-формил-3-тиосемикарбазида проявляются полосы при 440 см^{-1} , 505 см^{-1} , 528 см^{-1} , 607 см^{-1} и плечо при 640 см^{-1} . В ИК спектре комплекса состава $[\text{Ag}(1\text{-Ф-3-ТСК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ в этой области нами обнаружены полосы при 414 см^{-1} , 509 см^{-1} , 594 см^{-1} и 648 см^{-1} . Сравнение ИК спектра комплекса и 1-формил-3-тиосемикарбазида в области $400-700\text{ см}^{-1}$ показывает, что большинство полос претерпевает низкочастотное смещение. Так, полоса при 440 см^{-1} в спектре комплекса смещена на 26 см^{-1} и проявляется при 414 см^{-1} .

Полосы, имеющиеся в спектре 1-формил-3-тиосемикарбазида при 505 см^{-1} и 528 см^{-1} , в спектре комплекса проявляются в виде одной полосы при 509 см^{-1} . Полоса 1-формил-3-тиосемикарбазида при 607 см^{-1} в спектре комплекса обнаружена при 594 см^{-1} . Низкочастотное смещение полос, в которые вносят вклад SCN, CNN, NNN, HCN группы, можно интерпретировать в пользу участия атома серы молекулы 1-ФТС в координации с серебром (I).

В области $700\text{-}1100\text{ см}^{-1}$ в ИК спектре 1-формил-3-тиосемикарбазида обнаружены полосы при 731 см^{-1} , 802 см^{-1} , 856 см^{-1} , 1000 см^{-1} и 1093 см^{-1} . В ИК спектре комплекса состава $[\text{Ag}(\text{1-Ф-3-ТС})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ в этой области проявляются полосы при 748 см^{-1} , 823 см^{-1} , 854 см^{-1} , 877 см^{-1} , 999 см^{-1} , 1037 см^{-1} и 1087 см^{-1} . Сравнение ИК спектра комплекса состава $[\text{Ag}(\text{1-ФТС})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ с некоординированным 1-формил-3-тиосемикарбазидом показало, что в этой области очень сильное изменения претерпевает интенсивная полоса 1-формил-3-тиосемикарбазида проявляющаяся при 1000 см^{-1} . По данным работы [96] эта полоса относится к колебаниям $\delta(\text{NH}_2)$ ($-\text{NH NH}_2$) групп. В ИК спектре комплекса эта полоса, уменьшая свою интенсивность, расщепляется и проявляется при 993 см^{-1} и 1037 см^{-1} (рис. 29).

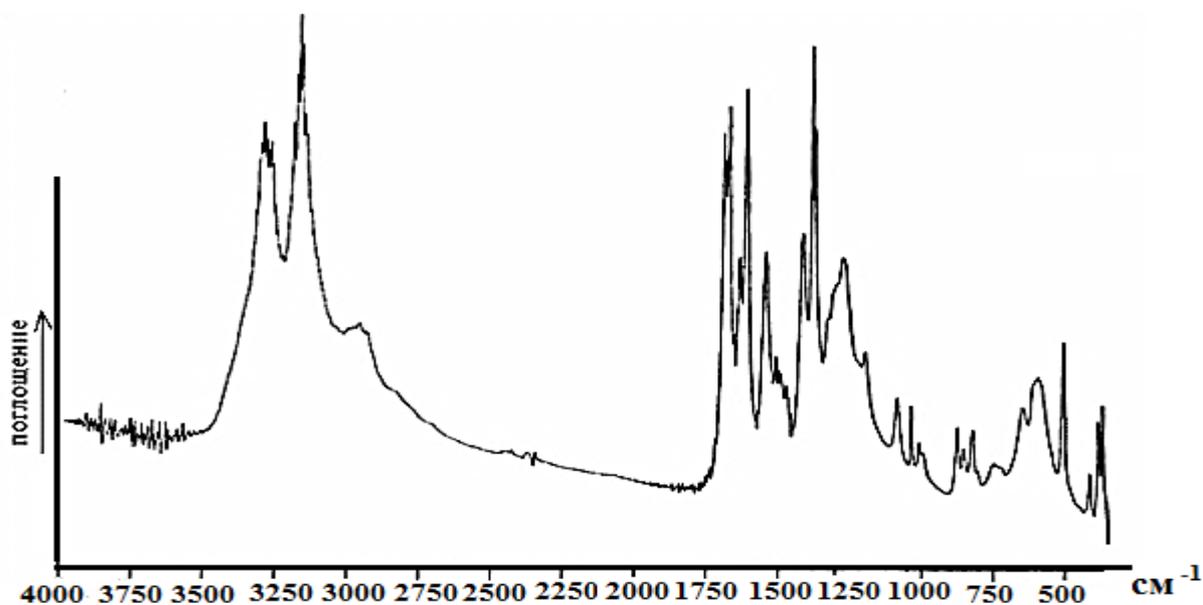


Рисунок 29 - ИК спектр $[\text{Ag}(\text{1-Ф-3-ТС})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$

Новая полоса при 877 см^{-1} , по-нашему мнению, относится к деформационным колебаниям нитратного иона. Полосы при 731 см^{-1} и 802 см^{-1} претерпевают высокочастотное смещение, что касается полосы при 856 см^{-1} , то она практически остаётся неизменной и проявляется в спектре комплекса при 854 см^{-1} . Существенных изменений также не претерпевает полоса при 1093 см^{-1} .

В области $1100\text{-}1500\text{ см}^{-1}$ в ИК спектре 1-формил-3-тиосемикарбазида проявляются полосы средней и сильной интенсивности при 1165 см^{-1} , 1222 см^{-1} , 1296 см^{-1} , 1369 см^{-1} и 1460 см^{-1} . В ИК спектре комплекса $[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-}3\text{-ТСК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ в этой области обнаружены полосы при 1199 см^{-1} , 1276 см^{-1} , 1375 см^{-1} , 1384 см^{-1} и 1419 см^{-1} . При сопоставлении ИК спектра 1-формил-3-тиосемикарбазида и комплекса в этой области выявлено, что интенсивная полоса, проявляющаяся в спектре 1-формил-3-тиосемикарбазида при 1460 см^{-1} , в спектре комплекса смещена на 1441 см^{-1} и проявляется при 1419 см^{-1} . В соответствии с литературными данными [96] в полосу при 1460 см^{-1} могут внести вклад группы HNC , NCS , CN . Низкочастотное смещение претерпевают также полосы при 1296 см^{-1} , 1222 см^{-1} и 1165 см^{-1} , которые в ИК спектре комплекса обнаружены при 1276 см^{-1} , 1199 см^{-1} и 1087 см^{-1} соответственно. В выше указанные полосы определённый вклад вносит $\text{C}=\text{S}$ группа. Низкочастотное смещение полос, в которые существенный вклад вносит тионная группа, свидетельствуют в пользу участия атома серы в координации с серебром $\text{Ag}(\text{I})$.

В области $1500\text{-}2000\text{ см}^{-1}$ в ИК спектре 1-формил-3-тиосемикарбазида проявляются четыре интенсивные полосы при 1533 см^{-1} , 1618 см^{-1} , 1635 см^{-1} и 1685 см^{-1} . В ИК спектре комплекса состава $[\text{Ag}(\text{-}\Phi\text{-}3\text{-ТСК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ в этой области обнаружены полосы при 1544 см^{-1} , 1612 см^{-1} , 1635 см^{-1} и 1672 см^{-1} . Необходимо отметить, что в соответствии с литературными данными полоса ответственная за колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ амидной группы в ИК спектрах ацилтиосемикарбазидов, проявляется в области $1700\text{-}1675\text{ см}^{-1}$. В ИК спектре в

1-формил-3-тиосемикарбазида полоса ответственная за $\nu(\text{C}=\text{O})$ амидной группы проявляется при 1685 см^{-1} . В ИК спектре комплекса состава $[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-}3\text{-}\text{TCK})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ эта полоса претерпевает незначительное низкочастотное смещение и проявляется при 1672 см^{-1} . Полоса лиганда при 1618 см^{-1} так же незначительно смещена в низкочастотную область по сравнению со спектром комплекса (на 6 см^{-1}). Полоса при 1533 см^{-1} смещена в высокочастотную область, а полоса 1635 см^{-1} проявляется в спектре комплекса в той же области, что и в спектре 1-формил-3-тиосемикарбазида. На основании анализа ИК спектров комплекса состава $[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-}3\text{-}\text{TCK})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ и 1-формил-3-тиосемикарбазида в области $1500\text{-}2000 \text{ см}^{-1}$ можно предположить, что атом кислорода $\text{C}=\text{O}$ амидной группы не участвует в координации с серебром(I). Незначительное низкочастотное смещение полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ амидной группы, скорее всего, связано с перераспределением электронной плотности на атоме кислорода в связи с участием атома серы в координации с серебром (I).

В области $2000\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ в ИК спектре 1-формил-3-тиосемикарбазида обнаружены полосы при 2964 см^{-1} , 3175 см^{-1} , 3267 см^{-1} , 3294 см^{-1} и 3369 см^{-1} . В этой области спектра в соответствии с литературными данными проявляются валентные колебания $\nu(\text{NH})$ группы. В ИК спектре комплекса состава $[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-}3\text{-}\text{TCK})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ нами обнаружены следующие полосы при 2954 см^{-1} , 3178 см^{-1} , 3271 см^{-1} , 3290 см^{-1} и 3365 см^{-1} соответственно. При сопоставлении ИК спектра комплекса и некоординированного 1- Φ -3-ТСК установлено, что значительных смещений не претерпевает ни одна из полос в области $2000\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$. На рисунке 30 представлен ИК спектр сульфатного комплекса серебра (I) с 1-формил-3-тиосемикарбазидом состава $[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-}3\text{-}\text{TCK})_3\text{HSO}_4]$.

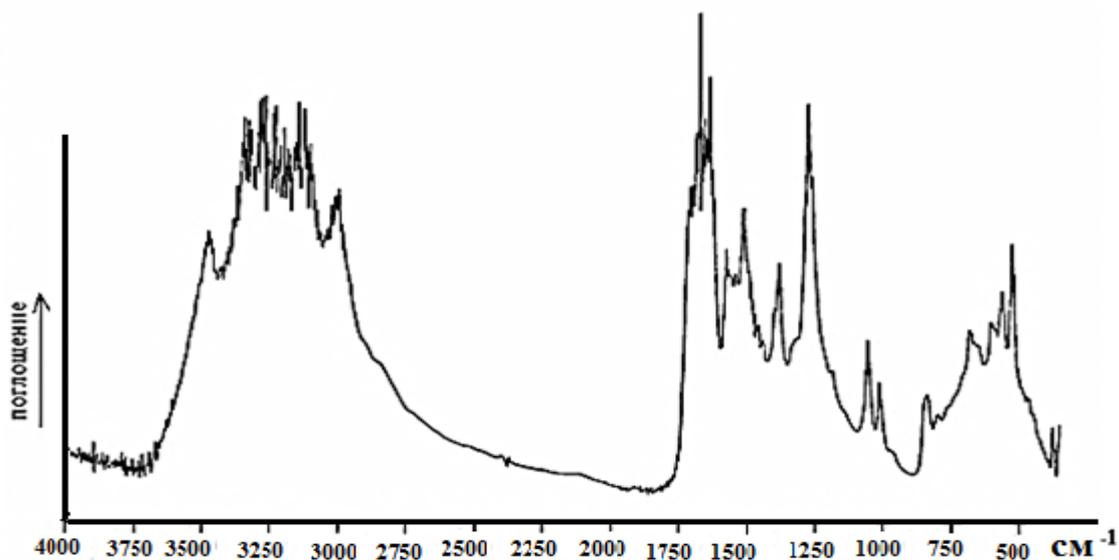


Рисунок 30 - ИК спектр $[\text{Ag}(\text{1-}\Phi\text{-3-ТСК})_3\text{HSO}_4]$

В ИК спектре этого комплекса в интервале $500\text{-}700\text{ см}^{-1}$ проявляются полосы при 518 см^{-1} , 677 см^{-1} , 580 см^{-1} , 600 см^{-1} , 640 см^{-1} и 677 см^{-1} . Сопоставление ИК спектра сульфатного комплекса со спектром некоординированного 1-формил-3-тиосемикарбазида в области $500\text{-}700\text{ см}^{-1}$ показывает, что полоса средней интенсивности в спектре лиганда при 731 см^{-1} претерпевает низкочастотное смещение и проявляется в спектре комплекса при 677 см^{-1} . Полоса при 640 см^{-1} , не изменяя своё положение и интенсивность, проявляется в той же области и в ИК спектре комплекса. Полоса некоординированного 1-формил-3-тиосемикарбазида при 607 см^{-1} с плечом при 580 см^{-1} претерпевает незначительное изменение и в спектре комплекса проявляется при 600 см^{-1} и 580 см^{-1} . Полосы некоординированного 1-формил-3-тиосемикарбазида при 528 см^{-1} и 505 см^{-1} в спектре комплекса не претерпевают изменения. ИК спектр $[\text{Ag}(\text{1-}\Phi\text{-3-ТСК})\text{HSO}_4]$ в области $700\text{ см}^{-1}\text{-}1200\text{ см}^{-1}$ имеет три интенсивные полосы при 829 см^{-1} , 1002 см^{-1} , 1045 см^{-1} и две мало интенсивные полосы в виде плеча при 964 см^{-1} и 1147 см^{-1} . Сопоставление ИК спектра комплекса со спектром 1-формил-3-тиосемикарбазида в области $700\text{-}1200\text{ см}^{-1}$ показало, что полосы лиганда при 856 см^{-1} и 802 см^{-1} в спектре комплекса проявляются при 829 см^{-1} , то есть происходит низкочастотное

смещение полосы при 856 см^{-1} и высокочастотное смещение полосы при 802 см^{-1} . Полоса лиганда при 1000 см^{-1} в спектре комплекса проявляется в той же области. Полоса средней интенсивности 1-формил-3-тиосемикарбазида при 1093 см^{-1} в спектре комплекса претерпевает низкочастотное смещение и проявляется при 1045 см^{-1} , что касается полосы лиганда при 1165 см^{-1} , то эта полоса сдвинута в высокочастотную область на 9 см^{-1} . Если предположить, что в полосу при 1093 см^{-1} молекулы 1-формил-3-тиосемикарбазида определённый вклад вносит C=S группа, то можно утверждать об участии атома серы тионной группы в координации с серебром (I). Необходимо отметить, что ИК спектр $[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-}3\text{-ТСК})_3\text{HSO}_4]$ в интервале $1200\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ и $2500\text{-}3500\text{ см}^{-1}$ мало отличается от ИК спектра нитратного комплекса $[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-}3\text{-ТСК})_2\text{NO}_3]$, интерпретацию которого мы уже проводили. На рисунках 31 и 32 представлены ИК спектры некоординированного 1-ацетил-3-тиосемикарбазида и его комплекса с серебром (I).

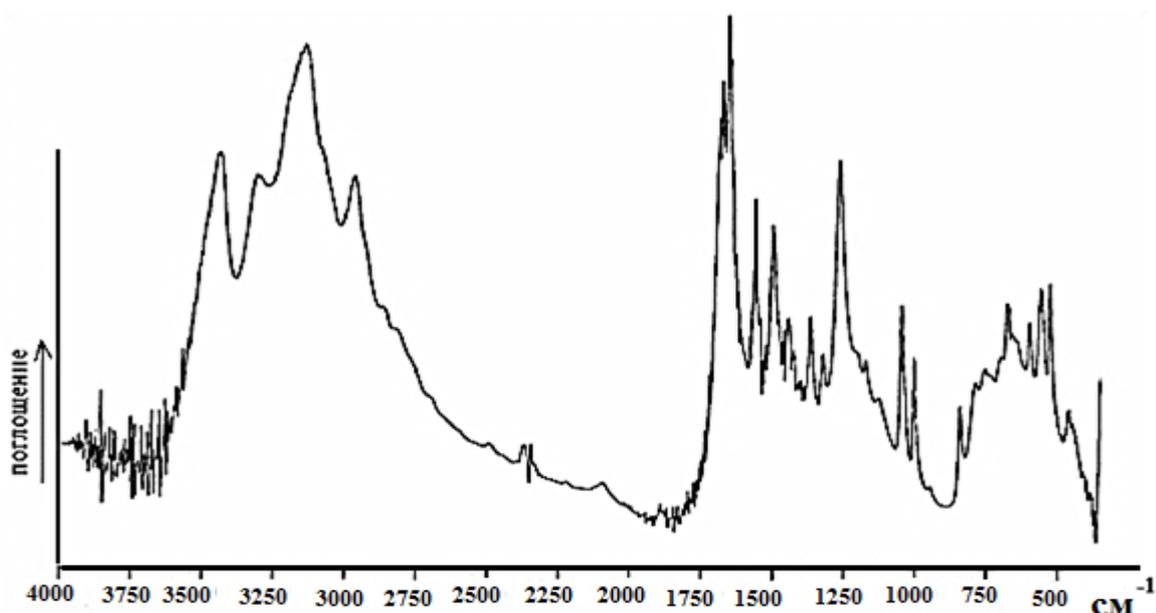


Рисунок 31- ИК спектр 1-ацетил- 3-тиосемикарбазида

В ИК спектре 1-ацетил-3-тиосемикарбазида в области $400\text{-}700\text{ см}^{-1}$ проявляются полосы при 470 см^{-1} , 526 см^{-1} , 557 см^{-1} , 597 см^{-1} и 690 см^{-1} . В ИК спектре комплекса состава $[\text{Ag}(1\text{-}A\text{-}3\text{-ТСК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ в изучаемой области

нами обнаружены полосы при 470 см^{-1} , 516 см^{-1} , 556 см^{-1} и 650 см^{-1} . Сопоставление ИК спектра 1-ацетил-3-тиосемикарбазида со спектром $[\text{Ag}(1\text{-A-3-TCK})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ показало, что низкочастотные смещения претерпевают полосы лиганда при 690 см^{-1} и 597 см^{-1} . В ИК спектре комплекса эти полосы обнаружены при 650 см^{-1} и 556 см^{-1} . Остальные полосы, проявляющиеся в спектре 1-ацетил-3-тиосемикарбазида в области $400\text{-}700\text{ см}^{-1}$, в спектре комплекса проявляются в той же области практически без изменений.

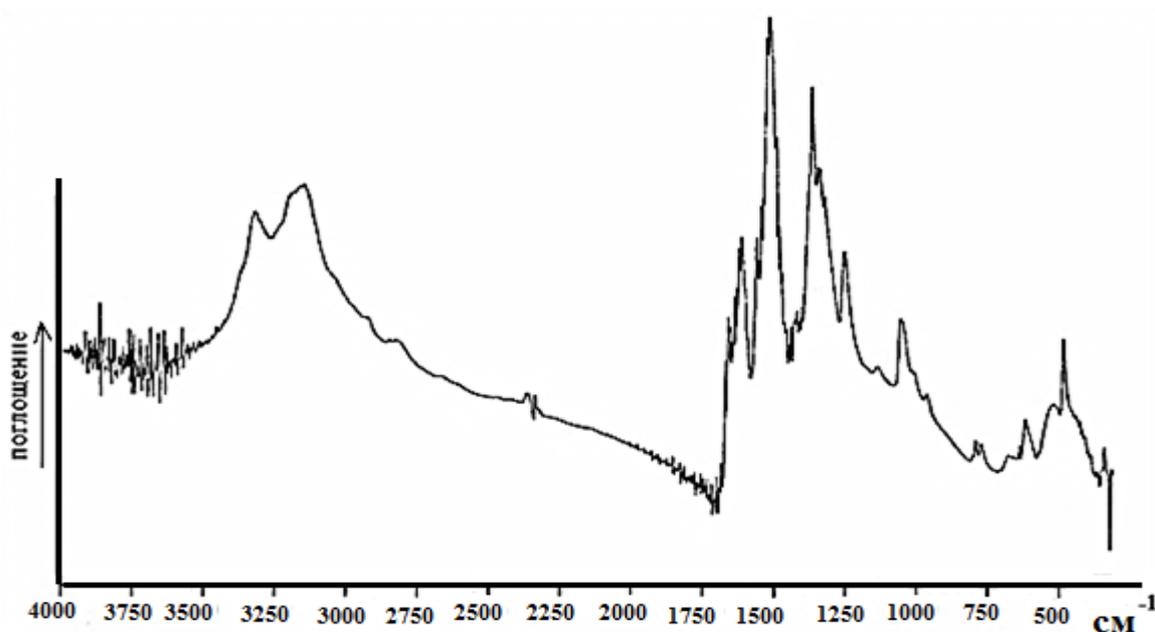


Рисунок 32- ИК спектр $[\text{Ag}(1\text{-A-3-TCK})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$

Низкочастотное смещение полос при 650 см^{-1} и 556 см^{-1} , в которые определённый вклад вносит $\text{C}=\text{S}$ группа, свидетельствует в пользу участия в координации с серебром(I) атома серы молекулы 1-ацетил-3-тиосемикарбазида. В области $700\text{-}1100\text{ см}^{-1}$ в ИК спектре 1-ацетил-3-тиосемикарбазида проявляются полосы при 720 см^{-1} , 840 см^{-1} , 1002 см^{-1} и 1045 см^{-1} . В ИК спектре комплекса состава $[\text{Ag}(\text{ATC})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ в области $700\text{-}1100\text{ см}^{-1}$ обнаружены полосы при 720 см^{-1} , 804 см^{-1} , 820 см^{-1} , 991 см^{-1} , 1031 см^{-1} и 1078 см^{-1} . Полоса средней интенсивности, проявляющаяся в спектре 1-ацетил-3-тиосемикарбазида при 1045 см^{-1} , в спектре комплекса состава $[\text{Ag}(1\text{-A-3-}$

$\text{TSC})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ расщепляется и проявляется при 1076 см^{-1} и 1030 см^{-1} . Полоса лиганда при 1002 см^{-1} , резко снижая свою интенсивность, проявляется в спектре комплекса в виде слабых полос при 991 см^{-1} и 964 см^{-1} . Полоса некоординированного 1-ацетил-3-тиосемикарбазида при 840 см^{-1} также расщепляется и проявляется в виде двух мало интенсивных полос при 820 см^{-1} и 804 см^{-1} .

В области $1100\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ в ИК спектре 1-ацетил -3-тиосемикарбазида проявляются полосы при 1172 см^{-1} , 1263 см^{-1} , 1321 см^{-1} , 1363 см^{-1} , 1500 см^{-1} , 1550 см^{-1} , 1650 см^{-1} и 1680 см^{-1} . В ИК спектре комплекса состава $[\text{Ag}(1\text{-A-3-TSC})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ полоса лиганда при 1172 см^{-1} проявляется при 1161 см^{-1} , полоса сильной интенсивности при 1263 см^{-1} , снижая свою интенсивность, проявляется в спектре комплекса при 1274 см^{-1} . Полосы, лиганда при 1321 см^{-1} и 1363 см^{-1} в спектре комплекса проявляются при 1384 см^{-1} и 1340 см^{-1} , то есть эти полосы претерпевают высокочастотные смещение. Полосы лиганда при 1500 см^{-1} и 1550 см^{-1} в спектре комплекса проявляются в виде очень интенсивной полосы при 1529 см^{-1} . Полосы, относящиеся к колебанию $\text{C}=\text{O}$ амидной группы, в спектре 1-ацетил-3-тиосемикарбазида обнаружены при 1680 см^{-1} и 1650 см^{-1} . В спектре комплекса эти полосы, снижая свою интенсивность, проявляются при 1675 см^{-1} и 1656 см^{-1} . Что касается полос, ответственных за валентные колебания $\nu(\text{NH})$ молекулы 1-ацетил -3-тиосемикарбазида, то они в ИК спектре обнаружены при 3147 см^{-1} и 3309 см^{-1} . В спектре комплекса эти полосы обнаружены в той же области, что и в спектре лиганда.

Таким образом, на основании проведённых ИК спектроскопических исследований установлено, что молекулы N,N-этилентииомочевины, 1-формил - и 1-ацетил-3-тиосемикарбазида координируют с серебром (I) монодентатно посредством атома серы. Показано, что на способ координации производных тиосемикарбазида к серебру(I) не влияет природа заместителя. На основании данных ИК спектроскопии и кондуктометрии установлено, что нитратный и гидросульфатные ионы находятся во внутренней сфере комплексов.

4.3. ПМР спектроскопические исследования комплексов серебра (I) с 1-формил-3-тиосемикарбазидом

Для установления строения некоторых синтезированных комплексных соединений способа их координации к серебру (I) наряду с ИК спектроскопией нами была использована ЯМР- спектроскопия. На рисунке 35 представлены ПМР спектры, а в таблице 34 химические сдвиги в ПМР спектре 1-формил-3-тиосемикарбазида и комплексов серебра(I) с этим органическим лигандом.

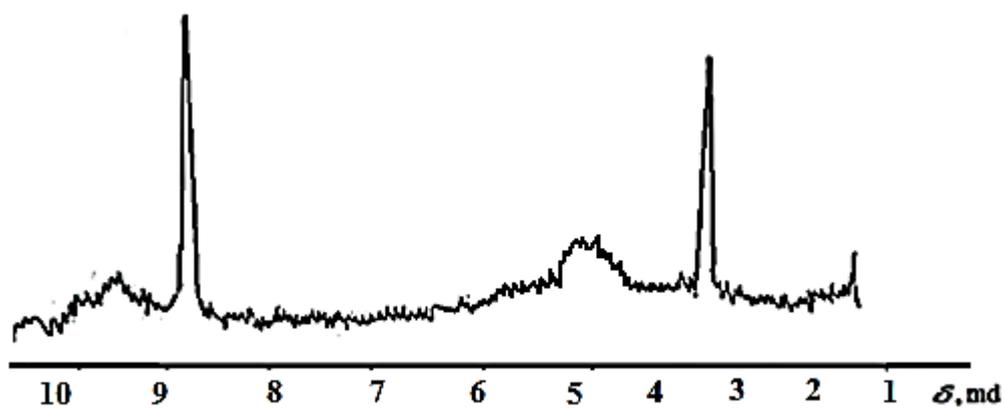
Таблица 40

Химические сдвиги в ПМР – спектрах 1-Ф-3-ТСК комплексов серебра (I) с ним

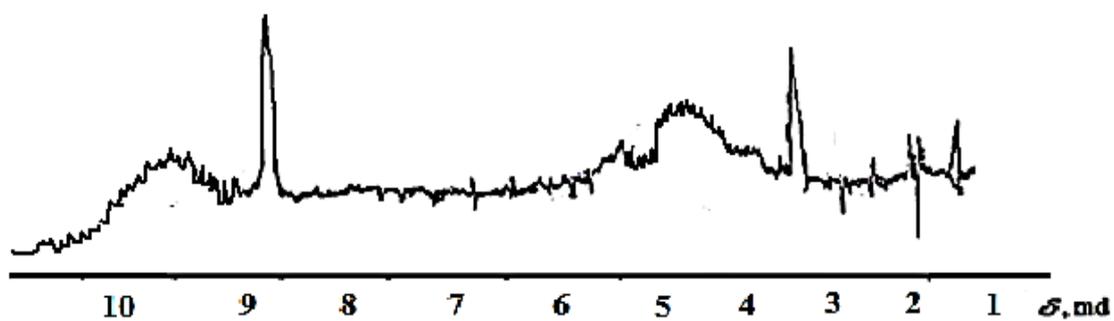
№ п/п	Соединение	Химические сдвиги протонов	
		СН	NH
1	1-Ф-3-ТСК	8,90	3,5; 4,3; 9,3;
2	[Ag(1-Ф-ТСК) ₂ (H ₂ O)NO ₃]	8,93	3,5; 4,6; 9,27;
3	[Ag(1-Ф-3-ТСК) ₃ NO ₃]	8,91	3,45; 4,40; 9,25

При сопоставлении ПМР спектр 1-Ф-3-ТСК со спектрами комплексов обнаружено незначительное смещения некоторых полос, что вероятно, связано с перераспределением электронной плотности в молекуле 1-Ф-3-ТСК в результате координации.

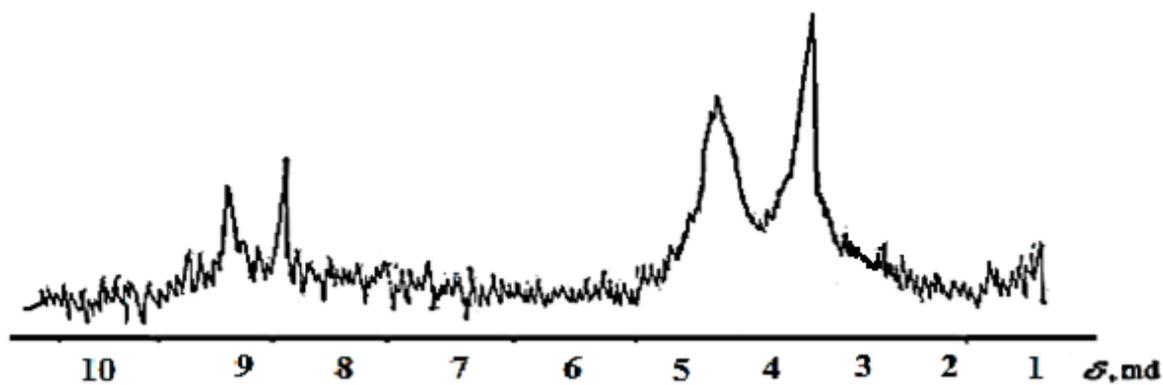
В спектре некоординированного 1-Ф-3-ТСК сигналы протонов могут быть отнесены следующим образом: 3,5 м.д. – резонанс протонов NH₂ - NH- группы; 4,3; 9,3; м.д. – резонанс протонов NH- группы.



а)



б)



в)

Рисунок 33- ПМР спектры: а) 1-формил-3-тиосемикарбазида;

б) $[Ag(1-Ф-ТСК)_2(H_2O)NO_3]$; в) $[Ag(1-Ф-3-ТСК)_3NO_3]$

Сигналы протонов H_2O и OH – группы в спектрах комплексов проявляются в области 4,3 м.д., единым уширенным синглетом прерываясь с

полосой NH- группы. В спектрах комплексов сигналы протонов NH₂- NH и NH- групп перетерпевают незначительные высокопольный и низкопольные сдвиги. Протоны СН карбонильной группы остаются без изменения в спектрах синтезированных комплексов

Эти данные дают основание предположить об неучастии атомов азота NH и NH₂- групп и кислорода карбонильной группы в координации с серебром (I). Полученные данные находятся в согласии с данными ИК спектроскопических исследований, в соответствии с которыми атомы азота и кислорода не участвуют в координации с серебром (I), а координация осуществляется посредством атома серы.

4.4. Рентгенографические исследования комплексов серебра (I) с N,N-этилентеомочевинной и 1-формил-3-тиосемикарбазидом

Нами были проведены рентгенографические исследования порошков некоторых синтезированных комплексов. На рисунке 34 в качестве примера представлены рентгенограммы AgNO₃ и комплексов серебра (I) состава [Ag(ЭТМ)₃NO₃] и [Ag(1-Ф-3-ТСК)₃NO₃].

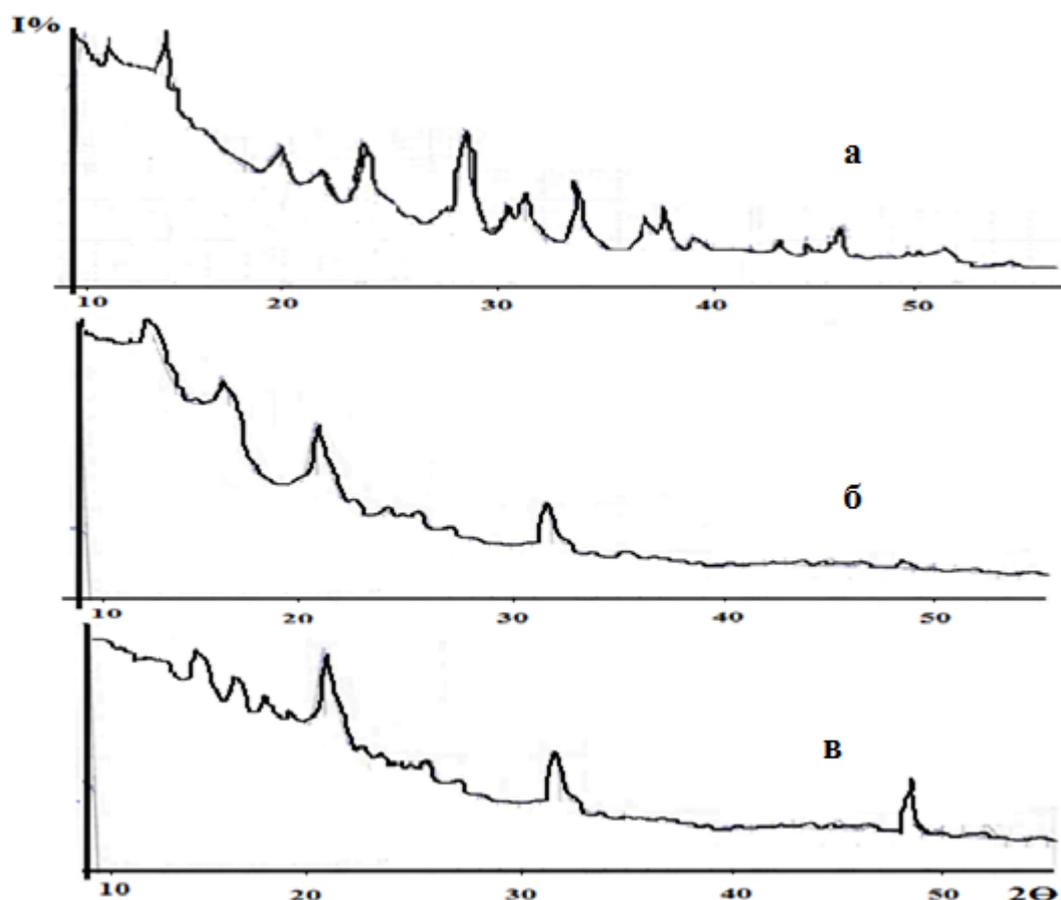


Рисунок 34- Рентгенограммы: а) AgNO_3 ; б) $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{NO}_3]$
в) $[\text{Ag}(1\text{-Ф-3-ТСК})_3\text{NO}_3]$;

Индексирование рентгенограмм производили по методу Липсона [99]; интенсивность линий на штрихдиаграммах оценивали по 100 – балльной шкале; параметры элементарной ячейки кристаллической структуры комплексов определяли с точностью $\pm 0,02 \text{ \AA}$. Из рисунки 34 и 35 видно, что AgNO_3 и комплексы серебра(I) с ним являются высоко кристаллическими, на рентгенограммах (штрихдиаграммах) котрых наблюдается большое количество резких рефлексов. При переходе от AgNO_3 к комплексам наблюдается тенденция смещения положения харатеристических линий от базисных плоскостей на рентгенограммах в сторону малых значений 2θ . Это смещение, вероятно, обусловлено изменением параметра ячейки при замене нитратных ионов на органический лиганд.

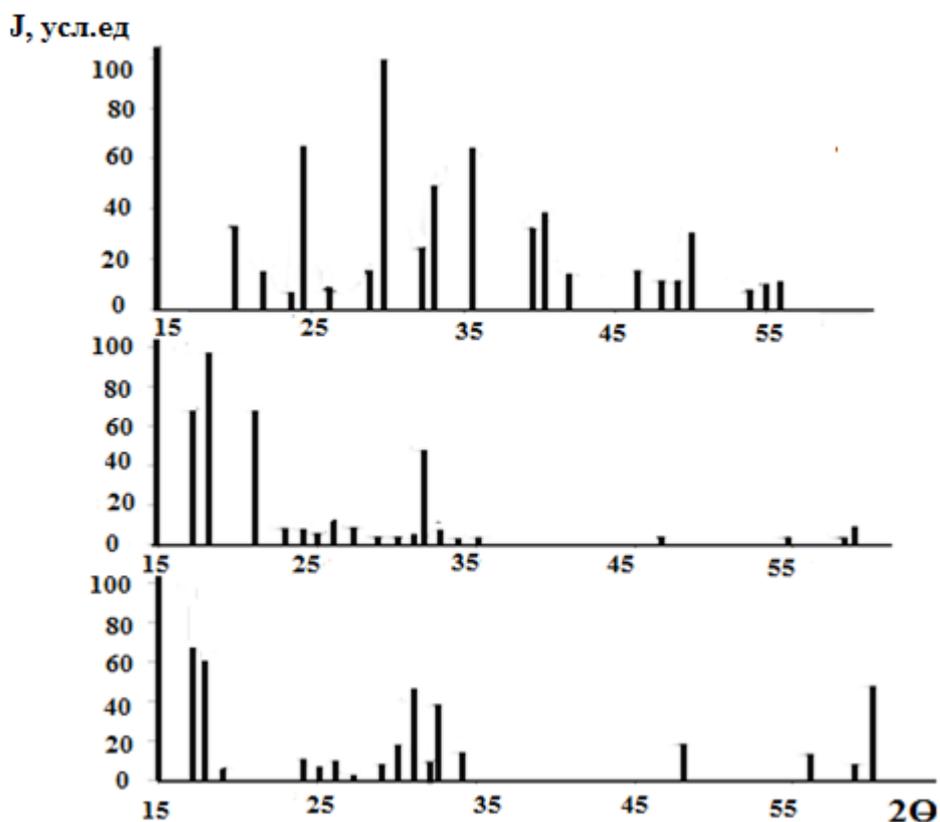


Рисунок 35- Зависимость интенсивности линий от 2θ для; а) AgNO_3 ;
 б) $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{NO}_3]$ в) $[\text{Ag}(1\text{-Ф-3-ТСК})_3\text{NO}_3]$

В таблицах 41, 42 в качестве иллюстрации представлены результаты расшифровки рентгенограмм комплексов.

Таблица 41

Индексирование рентгенограммы комплекса $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{NO}_3]$

№	2θ	$\sin^2 \theta_{\text{эксп}}$	hkl	$\sin^2 \theta_{\text{теор}}$
1	16,6	0,0218	200	0,023
2	16,84	0,0292		0,0236
3	20,6	0,0332	010; 110	0,0359
4	22,48	0,0390	011; 002	0,0400
5	24,0	0,0432	102; 201	0,0459
6	24,6	0,0468		0,0512
7	25,08	0,0498	202	0,0540
8	26,78	0,0566	211; 300	0,0640
9	28,48	0,0618	301	0,0700
10	30,0	0,0669	211; 202	0,0760

11	30,48	0,0705	012	0,0760
12	30,96	0,0741	112	0,0840
13	32,36	0,0788	112	0,0900
14	32,96	0,0835	310	0,0959
15	34,72	0,0914	003	0,1540
16	34,96	0,0934	103	0,2100
17	46,36	0,1564	022; 211	0,2340
18	54,36	0,2104	023	0,2860
19	58,0	0,2350	223	0,3200

Таблица 42

Индексирование рентгенограммы комплекса $[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-}3\text{-TCK})_3\text{NO}_3]$

№	2θ	$\sin^2 \theta_{\text{эксп}}$	hkl	$\sin^2 \theta_{\text{теор}}$
1	18,6	0,0215	100; 010	0,020
2	20,84	0,0288	011; 101	0,0234
3	22,48	0,0327	111	0,0353
4	22,60	0,0385	230	0,0398
5	24,36	0,0427	311	0,0455
6	24,60	0,0464	040	0,0510
7	25,08	0,0492	140	0,0546
8	26	0,0560	002	0,0636
9	26,48	0,0610	012	0,0692
10	28,36	0,0664	022	0,0755
11	28,48	0,0699	121; 122	0,0754
12	28,96	0,0730	202	0,0832
13	30	0,0780	300	0,0885
14	30,36	0,0828	223; 303	0,0962
15	30,72	0,0910	040	0,1537
16	30,96	0,0929	005	0,1900
17	40,36	0,1557	101	0,2339
18	48,36	0,2100	021; 222	0,2851
19	56	0,2345	226	0,3188

В таблице 43 представлены параметры кристаллической структуры комплексов состава $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{NO}_3]$ и $[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-}3\text{-TCK})_3\text{NO}_3]$. Для изоструктурных соединений при переходе от одного лиганда к другому наблюдается изменение параметров элементарных ячеек. Наблюдаемая разница

в макро - и микроплотностях комплексов серебра (I) с N,N-этилентимочевинной и 1-формил-3-тиосемикарбазидом является естественной, так как при образовании комплексов в процессе синтеза получают порошки со множеством дефектов в структуре.

Таблица 43

Структурные параметры кристаллических решеток комплексов



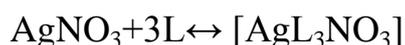
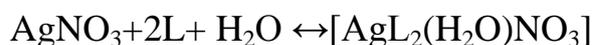
Соединения	Параметры элем. ячеек				Число молекул в ячейке	Плот. соед. г/см ³	Рент. плот. соед. г/см ³	Синг.
	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å				
$[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{NO}_3]$	10,0	4,45	7,6	338,2	2	4,6	4,64	Ортор.
$[\text{Ag}(1\text{-}\Phi\text{-}3\text{-ТСК})_3\text{NO}_3]$	10,6	4,30	7,3	332,7	2	4,1	4,20	Ортор.

Сравнение штрихдиаграмм комплексов серебра (I) с N,N-этилентимочевинной и 1-формил-3-тиосемикарбазидом показывает, что характер рентгенограмм изменяется незначительно, что связано с их изоструктурностью. При этом на рентгенграммах наблюдается лишь перераспределение интенсивности в рефлексах и смещение положений характеристических отражений в сторону меньших значений углов 2θ свидетельствующее об увеличении межатомного расстояния в определенных кристаллографических направлениях.

4.5. Реакции образования комплексов серебра (I) с N,N - этилентимочевинной, 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом

Данные элементного анализа, кондуктометрических и ИК спектроскопических исследований с учётом степени окисления серебра (I) позволили нам предложить наиболее вероятные реакции образования комплексных соединений серебра (I) с N,N-этилентимочевинной, 1-формил-3-

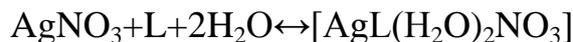
тиосемикарбазидом и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в водных растворах. При взаимодействии AgNO_3 с N,N-этилентиомочевинной в соотношении 1:1 из раствора очень быстро выделяется осадок белого цвета, которому по данным элементного анализа и других физико-химических исследований соответствует формула $[\text{AgL}_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$. При мольных отношениях 1:2 и выше мы наблюдали в начале образование осадка белого цвета, а затем его растворение и в дальнейшем выделение из раствора кристаллов, которым по данным элементного анализа соответствует общая формула $[\text{AgL}_3\text{NO}_3]$. Реакции образования нитратных комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной протекают следующим образом:



Нами для изучения комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной также в качестве исходных веществ были использованы такие соли серебра, как AgCl , AgBr и Ag_2SO_4 . Проведенные исследования показали, что взаимодействие AgCl , AgBr и Ag_2SO_4 с N,N-этилентиомочевинной в соотношении 1:1 не приводит к каким либо изменениям реакционной среды, то есть реакция комплексообразования не протекает. Однако увеличение соотношения исходных реагентов до 1:5 приводит к растворению AgCl , AgBr и Ag_2SO_4 в растворе, и через 30 минут мы наблюдали выделение осадков белого цвета. Эти соединения растворимы в воде. По данным элементного анализа для выделенных осадков $[\text{AgL}_3\text{Cl}]$, $[\text{AgL}_3\text{Br}]$ и $[\text{AgL}_3\text{HSO}_4]$ на 1 моль серебра приходится 3 моля N,N-этилентиомочевинны.

При прибавлении к AgNO_3 в воде 1-формил-3-тиосемикарбазида и 1-ацетил-3-тиосемикарбазида в соотношении $1 \leq 1$ из раствора очень быстро выделяются осадки белого цвета. Данные элементного анализа показали, что в этих соединениях на 1 моль серебра (I) приходится 1 моль 1-формил-3-

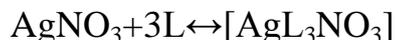
тиосемикарбазида или 1-ацетил-3-тиосемикарбазида. Образование этих комплексов можно представить следующей общей реакцией:



При соотношении AgNO_3 :1-формил-3-тиосемикарбазид (1-ацетил-3-тиосемикарбазид), равном 1:2, из раствора выпадают осадки белого цвета, которым по данным элементного анализа соответствует общая формула $[\text{AgL}_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$, где L-1-формил-3-тиосемикарбазид (1-ацетил-3-тиосемикарбазид). Реакции образования этих комплексов можно представить уравнением:



При добавлении к раствору AgNO_3 1-формил-3-тиосемикарбазида (1-ацетил-3-тиосемикарбазида), в соотношении 1:4 и выше в начале наблюдаем образование осадков, а затем растворение этих осадков в избытке органических лигандов. При стоянии из растворов выпадают осадки белого цвета. Реакции образования этих соединений можно представить следующей общей реакцией:



Необходимо отметить, что взаимодействие AgCl , AgBr и Ag_2SO_4 с 1-формил-3-тиосемикарбазидом (1-ацетил-3-тиосемикарбазидом) протекает с образованием комплексов состава $[\text{AgL}_3\text{Cl}]$, $[\text{AgL}_3\text{Br}]$ и $[\text{AgL}_3\text{HSO}_4]$.

Выводы

1. Методом потенциометрического титрования исследован процесс комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентииомочевиной, 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в интервале температур 288-328K при различных ионных силах. Показано, что серебро (I) с N,N-этилентииомочевиной, 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом реагирует ступенчато с образованием трёх комплексных частиц. Для всех комплексных частиц определены концентрационные и термодинамические константы устойчивости.
2. Показано, что численные значения общих констант устойчивости комплексов серебра (I) с N,N-этилентииомочевиной, 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом с возрастанием температуры уменьшаются. Обнаружена закономерность в изменении ступенчатых констант устойчивости, которые с возрастанием количества молекул органических лигандов во внутренней сфере комплексов уменьшаются. Установлено, что константа устойчивости монозамещённого комплекса серебра (I) с изученными лигандами в два раза превосходит устойчивость двух- и трёхзамещённых комплексов, что связано со стерическими факторами. Предложен ряд в изменении устойчивости комплексов при 298K: 1-Ф-3-ТСК > 1-А-3-ТСК > ЭТМ.
3. Показано, что ионная сила раствора не влияет на количество частиц, образующихся при взаимодействии серебра (I) с N,N-этилентииомочевиной, 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом, но оказывает влияние на численные значения общих и ступенчатых констант устойчивости.
4. Установлено, что возрастание концентрации органического растворителя в составе водно-этанольного раствора приводит к увеличению общих констант устойчивости N,N-этилентииомочевинных комплексов серебра (I).

5. Методом температурного коэффициента определены изменения энтальпии реакции образования комплексов, вычислены значения свободной энергии Гиббса и энтропии, которые позволили определить степень самопроизвольности реакций и закономерность влияния природы лиганда на процесс комплексообразования.
6. Разработаны условия синтеза и получены в твёрдом виде 17 новых координационных соединений серебра (I) с N,N-этилентимочевинной, 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом. Полученные соединения охарактеризованы различными независимыми физико-химическими методами исследования. ИК и ПМР спектроскопическим методом показано, что координация молекул N,N-этилентимочевины, 1-формил-3-тиосемикарбазида и 1-ацетил-3-тиосемикарбазида с серебром (I) происходит посредством атома серы. Рентгенофазовым анализом определены параметры кристаллической решётки некоторых синтезированных комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Торопова, Б.Ф. Изучение устойчивости тиомочевинных комплексных соединений ртути / Б.Ф. Торопова // Журн. неорганической химии. – 1956. – Том 1. – Вып.5. – С. 930-934.
2. Большков, К.А. Синтез и изучение тиокарбамидных комплексов осмия / К.А. Большков, Н.М.Синицын, В.Н.Пичков, М.Г. Грибановская, Рудницкая // Журн. неорганической химии. – 1986. – Том 31.– Вып. 3. – С. 720-724.
3. Харитонов, Ю.Я. ИК спектры поглощения и нормальные колебания комплексов металлов с тиомочевинной / Ю.Я. Харитонов, В.Д. Брега, А.В. Аблов, Н.Н. Проскина // Журн. неорганической химии. – 1973. – Том 16. – С. 2166-2167.
4. Федоров, В.А. О комплексообразовании ионов свинца (II) и кадмия с тиомочевинной и некоторыми её производными / В.А. Федоров, А.В. Федорова, Г.Г. Нифантьева, Л.И. Гоубер // Журн. неорганической химии. – 1974. Том 19. – Вып.4. – С. 990-994.
5. Хоцяновский, О.И. Полярографическое изучение процессов комплексообразования тиомочевинной с одновалентной медью в серноокислом растворе / О.И. Хоцяновский, В.М. Ледовских // Журн. общей химии. – 1973. – Том 44. – Вып. 4. – С.727-730.
6. Харитонов, Ю.Я. Координационные соединения двухвалентного марганца с фенилтиокарбамидом / Ю.Я. Харитонов, Л.Н. Амбролазде // Журн. неорганической химии. – 1987. –Том 32. – Вып.3, – С. 657-664.
7. Борисова, Л.В. Аналитическая химия рения. / Л.В. Борисова, А.Н. Ермаков. - М.: Наука, 1974. – 319 с.
8. Котегов, К.В. Комплексные соединения рения (V) с тиомочевинной и N,N-этилентиомочевинной / К.В. Котегов, Н.В. Фадеева, Ю.Н. Кукушкин // Журн. общей химии. – 1973. – Том 43, – Вып.5. – С. 1182-1184.

9. Котегов, К.В. Исследование комплексообразования рения (V) с N,N-этилентиомочевинной / Т.В.Зегжда, Н.В.Фадеева, Ю.Н. Кукушкин // Журн. неорган. химии. –1974. – Том 19. – Вып. 8. – С. 2118-2123.
10. Курбанова, Ф.Ш. Комплексообразование рения (V) с ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при 288K / Ф.Ш. Курбанова, Сафармамадов С.М, Аминджанов А.А // – ДАН РТ, – Том 55. - №7. – С. 567-572.
11. Гозиев, Э.Дж. N,N-этилентиомочевинные комплексы рения(V) и некоторые их применения: автореф. дис... канд. хим. наук. / Э.Дж. Гозиев. – Душанбе, 2007. – 22 с.
12. Фадеева, Н.В. Исследование комплексообразования рения (V) с тиомочевинной и ее производными: автореф. дис. ...канд. хим. наук. / Н.В. Фадеева. – Ленинград, 1973. – 15 с.
13. Аминджанов, А.А. Комплексные соединения рения (V) с 2-пиридилтиомочевинной / А.А. Аминджанов, М.М. Машали // Координационные соединения и аспекты их применения: сб. науч.тр. / Тадж. гос. ун-т. – Душанбе, – 1991. – Вып, 1. – С.18-25.
14. Азизкулова, О.А. Исследование процесса комплексообразования меди(II) с N-ацетилтиомочевинной в среде 1 моль/л HCl в интервале температур 273-338K / Азизкулова О.А, Давлатова Х.С, Джурабеков У.М // Вестник. Тадж. нац. универ. – 2014. – С. 110-114.
15. Харитонов, Ю.Я. Комплекс хлорида кадмия с ацетил-тиокарбамидом / Ю.Я. Харитонов. // Журн. неорг. химии. – 1987. – С.1051-1166.
16. Сибирская, В.В. Комплексные соединения Pt(II) с N-ацетилтиомочевинной / В.В. Сибирская, Н.В. Воробьев-Десятковский, Ю.Н. Кукушкин // Журн. общ. химии. –1977. – Том 48. – Вып.5. – С. 1162-1166.

17. Головнев, Н.Н. Комплексообразование Vi (III) с некоторыми N-и N,N-замещенными тиомочевинами / Н.Н. Головнев, Г.В. Новикова, А.А. Лешок // Журн. неорган. химии. – 2009. – Том 54. – Вып. 2. – С. 374-376.
18. Мовчан, В.В. Комплексообразование ртути (II) с некоторыми серосодержащими лигандами в смешанных растворителях / В.В Мовчан, Ф.М. Тулюпа, Е.Я. Байбарова, М.В. Повстяной. // Журн. неорган. химии. – 1978. – С. 2557-2559.
19. Аминджанов, А.А. Комплексные соединения рения (V) с 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом / А.А. Аминджанов, Н.М. Курбанов, К.Н. Котегов // Журн. неорган. химии. – 1992. – Том 37. – Вып.1. – С.126-130.
20. Болога, О.А. Изомерные соединения Rh^{III} с тиосемикарбазидом / О.А Болога, А.В. Аблов // Журн. неорган. химии. – 1975. – Том 20. – Вып.10. – С. 2742.
21. Самусь, Н.М. Комплексные соединения трехвалентного кобальта с тиосемикарбазидом / А.В. Аблов, Н.М.Самусь // Журн. неорган. химии. – 1961. – Том 6. – Вып.9. – С. 2038-2042.
22. Конунова, Ц.Б. Изучение комплексообразования циркония и гафния с тиосемикарбазидом в водных растворах / Ц.Б. Конунова, С.А. Кудрицкая // Журн. коорд. химии. – 1979. – Том 5. – Вып. 5.– С. 657-660.
23. Киселева, И.Н. Комплексные соединения иридия (III) с тиосемикарбазидом / И.Н. Киселева, Н.А. Езерская, Я.В. Салынь, Л.К. Шубочкин. // Журн. коорд. химии. – 1978. – Том 4. – Вып.12. – С.1897-1900.
24. Присяжнюк, А.И. Исследования комплексов меди (II) с 4-фенилтиосемикарбазидом / А.И.Присяжнюк, Т.В. Кокшарова. // Журн. коорд. химии. – 1984. – Том 10. - Вып. 12. – С. 1628-1632.
25. Конунова, Ц.Б. Координационные соединения титана, циркония и гафния с тиосемикарбазидом в водных растворах / Ц.Б. Конунова, С.А. Кудрицкая // Журн. коорд. химии. – 1979. – Том 5. – Вып. 5. – С. 779-781.

26. Аминджанов, А.А. Комплексные соединения рения (V) с тиосемикарбазидом / А.А. Аминджанов, Н.М. Курбанов, К.У. Ахмедов // Журн. неорган. химии. – 1990. – Том. 34.– Вып.10. – С. 2557-2563.
27. Аминджанов, А.А. Комплексные соединения рения(V) с 1-формил-4-метилтиосемикарбазидом // Координационные соединения и аспекты их применения / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов. – Душанбе, 1991.– С. 25-32.
28. Курбанов, Н.М. Комплексные соединения рения(V) с производными тиосемикарбазида в растворах галогеноводородных кислот разной концентрации: автореф. дисс. канд. хим. наук. / Н.М. Курбанов. – Душанбе, 1990. – 12 с.
29. Сафармамадов С.М. Комплексные соединения рения(V) с 4-метилтиосемикарбазидом, 4-метил-1,2,4-триазолтиолом и их производными: автореф. дисс...канд. хим. наук. / С.М. Сафармамадов. – Душанбе, 1994. – 13 с.
30. Аминджанов, А.А. Комплексные соединения рения (V) с 1-ацетил-4-фенилтиосемикарбазидом // Координационные соединения и аспекты их применения / А.А. Аминджанов, С.Ч. Гагиева. – Душанбе, 1991. – Ч.2. – С. 18-28.
31. Аминджанов, А.А. Комплексные соединения рения (V) с 4-метил-3-тиосемикарбазидом / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов // Журн. неорган. химии. – 1990. Т.34. – Вып.10. – С. 2557-2563.
32. Торопова, В.Ф. Комплексные соединения ртути и серебра с тиосемикарбазоном ацетона / В.Ф. Торопова, Ю.П. Китаев, Г.К. Будников // Журн. неорган. химии. – 1961. – Том 6. – Вып. 3. – С. 647-652.
33. Фридман, Я.Д. Устойчивость смешанных соединений серебра в растворах / Я.Д. Фридман, Дж.С. Сарбаев, Р.А. Вересова // Журн. неорган. химии. – 1962. – Том 7. – Вып. 2. С. 306-311.

34. Игначак, М. Комплексообразование и редокс-потенциалы системы $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Ag}^{\text{II}}$ в присутствии пиридина в растворе пропиленкарбоната / М. Игначак, А. Гжейдзиак, Э. Деген-Пиотровска. // Журн. неорган. химии. – 1991. – Том 36. – Вып. 6. – С. 1477-1482.
35. Кокунов, Ю.В. Синтез и кристаллическая структура смешанолигандного координационного полимера серебра $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{SO}_3)(2,3\text{-Et}_2\text{Pyz})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ / Ю.В. Кокунов, Ю.Е. Горбунова, В.В. Ковалев // Журн. коорд. химии. – 2010. – Том 55. – Вып. 6. – С. 947-952.
36. Кокунов, Ю.В. Трех- и четырехсвязанные ионы серебра (I) в катионных координационных полимерах $[\text{Ag}(\text{Me}_4\text{Pyz})_2]\text{PF}_6$ и $[\text{Ag}(2,3\text{-Et}_2\text{Pyz})_2]\text{PF}_6$ / Ю.В. Кокунов, Ю.Е. Горбунова, В.В. Ковалев // Журн. коорд. химии. – 2010. – Том 55. – Вып. 10. – С.1645-1651.
37. Яцимирский, К.Б. Комплексные соединения серебра(I) и палладия (II) с макроциклическим лигандом 4,7,13,16-тетраоксо-1,10-дитиоциклооктадеканом / К.Б. Яцимирский, В.А. Бидзиля, А.Н.Бойко // Журн. неорган. химии. – 1982. – Том 27. – Вып. 1. – С. 152.
38. Мигаль, П.К. Комплексные соединения серебра с этаноламинами в водно-спиртовых растворах / П.К. Мигаль, К.И. Плоае. // Журн. неорган. химии. –1965. – Том 10. – Вып. 11. – С. 2517-2520.
39. Поддымов, В.П. Исследование комплексообразования Ag^{I} с некоторыми аминокислотами / В.П. Поддымов, А.А. Устинова // Журн. неорган. химии. –1977. – Том 12. – Вып. 6. – С.1617-1620.
40. Грачев, С.А. Комплексные соединения β -меркаптиэтиламина с никелем (II), серебром (I) и кадмием (II) / С.А. Грачев, Л.И. Щелкунова, Ю.А. Макашев // Журн. неорган. химии. –1972. – Том 17. – Вып. 5. – С.1364-1366.
41. Удовенко, В.В. Комплексные соединения серебра с моноэтаноламином, 2-этил-и 2-диэтиламиноэтанолам / В.В. Удовенко, Г.Б. Померанц, В.А.

- Краснов. // Журн. неорган. химии. – 1970. – Том 15. – Вып.11. С. 2923-2925.
42. Кокунов, Ю.В. Синтез и строение координационных полимерных соединений AgReO_4 и AgPF_6 с пиперазином / Ю.В.Кокунов, Ю.Е. Горбунова, В.В. Ковалев // Журн. коорд. соедин. – 2011. – Том 56. – Вып.11. – С.1816-1821.
43. Кокунов, Ю.В. Синтез и кристаллическая структура координационного соединения нитрата серебра с 4,4-триметилендипепиридином $[\text{Ag}(\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_2)]\text{NO}_3$, Ю.В. Кокунов, Ю.Е. Горбунова, В.В. Ковалев // Журн. коорд. соедин. – 2011. – Том 56. – Вып.1. – С. 43-47.
44. Зайцев, Б.Е. Синтез и строение комплексных палладия(II), серебра(I) с диазоаминобензолом и его производными / Б.Е. Зайцев, И.А. Педро, В.А. Зайцева, А.И. Ежов, Е.С. Лисицина // Журн. неорган. химии. – 1987. – Том 32. – Вып.12. – С. 2994-2998.
45. Гундорина, А.А. Изучение взаимодействия солей серебра (I) и ртути (II) с этилтиосульфатом / А.А. Гундорина, А.Н.Сергеева // Журн. неорган. химии. – 1974. – Том 19. – Вып.2. – С. 334-337.
46. Байбарова, Е.Я. Комплексообразование серебра с тиомочевинной и некоторыми её производными в водно-диметилформамидных растворах / Е.Я. Байбарова, В.В. Мовчан, О.Г. Дзюба // Журн. неорган. химии. – 1973. – Том 23. – Вып.6. – С.1546-1548.
47. Гундорина, А.А. Исследование взаимодействия солей серебра (I) и ртути (II) с бензолтиосульфатом / А.А. Гундорина, А.Н.Сергеева, // Журн. неорган. химии. – 1976. - Том 20. - Вып.6. – С.118.
48. Горностаева, Т.Д. Исследование тиомочевинных комплексов серебра в сернокислых растворах потенциометрическим методом / Т.Д. Горностаева, О.Д. Хмельницкая, А.Ф. Панченко, В.В. Лодейщиков // Журн. неорган. химии. –1986. – Том 13. – Вып.1. – С. 115-118.

49. Буду, Г.В. Комплексообразование серебра с некоторыми гетероциклическими аминами в водно-этанольных растворах / Г.В Буду, А.П.Тхоряк // Журн. неорганической химии. – 1980. – Том 25. – Вып.4. – С. 1006-1008.
50. Тулюпа, Ф.М. Состав и устойчивость комплексов серебра с производными тиомочевины в смесях воды с формамидом и диметилсульфоксидом / Ф.М. Тулюпа, Е.Я. Байбарова, В.В. Мовчан, О.Г. Дзюба // Журн. неорганической химии. – 1979. – Том 14. – Вып.4. – С.989-993.
51. Мчедлов Петросян Н.О. Взаимодействие серебра(I) с анионами ксантеновых красителей / Н.О. Мчедлов Петросян, Л.П. Логинова Журн. неорганической химии. – 1989. – Том 34. – Вып.7. – С. 1776-1779.
52. Миронов, И.В. Комплексообразование серебра (I) с тиосульфатом и тиомочевинной в водном растворе 298,2К / И.В. Миронов // Журн. неорганической химии. –1989. – Том 34. – Вып.7. – С. 1769-1773.
53. Пелипенко, А.Т. Константы нестойкости тиомочевинных комплексов меди, серебра и ртути / А.Т Пелипенко, Лисецкая Г.С // Журн. анал. химия. –1951. – С. 82-82.
54. Тудоряну, К.И. Исследование смешанного комплексообразования ионов серебра с тиомочевинной и роданид – ионом в водно-ацетоновых растворах / К.И.Тудоряну, П.К. Мигаль, С.И. Вражмаш // Журн. неорганической химии. – 1981. – Том 26. – Вып.10. – С. 2787-2791.
55. Пашков, Г. Л. О стабильности тиомочевинных комплексов серебра(I) в водных растворах сульфата натрия / Г.Л. Пашков, А.М. Копанев, А.С. Куленов, А.И. Андреев, В.А.Федоров // Журн. неорганической химии. – 1984. – Том 29. – Вып.4. – С 1016-1018.
56. Усатенко, Ю.И. Комплексообразование ртути и серебра с этилтиомочевинной и их амперометрическое титрование / Ю.И. Усатенко, Е.А. Климович, Л.В. Чеботарева // Украин. Хим. журн.– 1964. – Том 30. – Вып.27. – С. 979-983.

57. Яцимирский, К.Б. Ацетонитрильное комплексы серебра / К.Б. Яцимирский В.Д. Коравлева // Журн. неорган. химии. – 1964. – Том 19. – Вып.2. – С. 357-361.
58. Ващенко, С.Т. Разнолигандные соединения серебра(I) с 8-меркаптохинолином и трихлоацетат-ионами / С.Т. Ващенко, В.И. Супурнович // Журн. неорган. химии. – 1983. – Том 28. – Вып.6. – С. 1499-1505.
59. Боос, Г.А. Исследование тиосульфатно-галогенидных (цианидных) комплексов серебра / Г.А. Боос, А.А. Попел // Журн. неорган. химии. 1983. – Том 22. - Вып.8. – С. 2086-2089.
60. Шапник, М.С. Исследование комплексообразования в системе $\text{Ag}^{\text{I}} - \text{En} - \text{H}_2\text{O}$ методом эстерберга / М.С. Шапник, Т.П. Петрова, Д.Х. Ризван, Л.Э.Ржечицкая // Журн. неорган. химии. – 1982. – Том 27. – Вып.6. – С. 1460-1462.
61. Буду, Г.В. Комплексообразование серебра и кадмия с гексаметилентераминам в водных и водно-органических растворах / Г.В. Буду, Л.В. Назарова, А.П. Тхоряк // Журн. неорган. химии. – 1975. – Том 20. – Вып.11. – С. 2904-2907.
62. Супурнович, В.И. Взаимодействие разнолигандных комплексов серебра с 8-меркаптохинолином / В.И. Супурнович, А.С. Сухоручкина, Ю.И. Шевченко // Журн. неорган. химии. – 1989. – Том 34. – Вып.11. – С. 2842-2846.
63. Голуб, А.М. Смещение комплексы на основе селеноцианата серебра / А.М. Голуб, Г.Б. Скопенко // Журн. неорган. химии. – 1965. – Том 10. – Вып.2. – С. 344-347.
64. Сухова, Т.Г. Равновесия реакций образования комплексов фениацетилен с азотнокислым серебром / Т.Г. Сухова, О.Л. Каля, О.Н.Темкин, Р.М. Флид // Журн. неорган. химии. – 1971. – Том 16. – Вып.6. – С. 1545-1548.

65. Игначак, М. Характеристика системы $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Ag}^{\text{II}}$ в присутствии 2,2,6,2-трипиридина в растворе пропиленкарбоната / М. Игначак, А. Гжейдзиак // Журн. неорган. химии. – 1991. – Том 36. – Вып.2. – С. 420-425.
66. Майстренко, В.Н. Комплексообразование меди (I) и серебра (I) с некоторыми органическими сульфидами в ацетоне и ацетонитриле / В.Н. Майстренко, Ю.И. Муринов, Л.Б. Резник, Ф.А. Амирханова, Ю.Е. Никитин // Журн. неорган. химии. – 1983. – Том 28. – Вып.2. – С. 308-311.
67. Букетов, Е.А. Термическая устойчивость селенита серебра / А.С. Пашинкин, М.З. Угорец, Р.А. Мулдагалиева, Р.А. Сапожников // Журн. неорган. химии. – 1964. – Том 9. – Вып.12. – С. 2701-2706.
68. Цымбал, Л.В. Комплексообразование ионов серебра с арильными производными фосфина, арсина, стибина / Л.В. Цымбал, Э.И. Синявская, К.Б. Яцимирский, В.Г.Юрченко // Журн. неорган. химии. – 1987. – Том 32. – Вып.5. – С. 1113-1122.
69. Гельфман, М.И. Комплексные соединения серебра (I) с 5-фторурацилом / М.И. Гельфман, Кустова Н.А // Журн. неорган. химии. – 1970. – Том 15. – Вып.1. – С. 92-96.
70. Игначак, М. Система $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ в присутствии 2,2-дипиридил-6- фенила в ацетонитриле / М.Игначак, А. Гжейдзиак, Олейничак // Журн. неорган. химии. – 1991. – Том 36. – Вып.11. – С. 2828.
71. Гюннер, Э.А. Исследование комплексообразования в системе нитрат серебра – уротропин-вода / Э.А.Гюннер // Журн. неорган. химии. – 1963. – Том 8. – Вып.2. – С. 423-427.
72. Ожерерльев, И.Д. Константы устойчивости комплексных соединений серебра(I) с моноэтаноламином / И.Д. Ожерерльев, О.В. Кулешова, А.А. Рябуха // Журн. неорган. химии. – 1988. – Том 36. Вып.1. – С. 155-159.
73. Тудоряну, К.И. Смешанные комплексы серебра с тиосульфатом и роданид-ионами в водно-ацетоновых растворах / К.И. Тудоряну, П.К

- Мигаль, В.Т. Долгийер // Журн. неорган. химии. –1982. – Том 37. – Вып. 6. – С. 1451-1454.
74. Гельфман, М.И. Соединения серебра (I) с 8-азагуанином / М.И. Гельфман, Н.А. Кустова // Журн. неорган. химии. – 1971. – Том 16. – Вып. 9. – С. 2335-2339.
75. Мигаль, П.К. Комплексные соединения серебра с этаноламинами в водно-диоксановых растворах / П.К. Мигаль, К.И. Плоае // Журн. неорган. химии. – 1972. – Том 16. – Вып.10. – С. 2626-2628.
76. Эберхард, Хойер. Исследование катионных комплексов серебра и меди (I) с шиффовыми основаниями этилендиамина / Хойер Эберхард, В.В.Скопенко // Журн. неорган. химии. – 1966. Том 11. Вып. 4.– С.803-808.
77. Сергеева, А.Н. Цианотиомочевинное соединение серебра / А.Н.Сергеева, Д.И. Семенишин // Журн. неорган. химии. –1973. – Том 18. – Вып.8. – С. 2081-2058.
78. Торопова, В.Ф. Исследование комплексных соединений ртути и серебра с тиосемикарбазидом / В.Ф. Торопова, Л.С.Кириллова // Журн. неорган. химии. – 1960. – Том 5. – Вып.3. – С. 575-579.
79. Гюнер, Э.А. Соединения тиомочевины с фосфатом и арсенатом серебра / Э.А. Гюнер, А.К. Орлянская // Журн. неорган. химии. – 1975. – Том 22. – Вып.10. – С. 2733-2737.
80. Назарова, Л.В. устойчивость комплексных соединений серебра с тиомочевинной в водно-ацетоновых и водно-диоксановых растворах / Л.В. Назарова, В.И. Прижилевская // Журн. неорган. химии. –1969. – Том 14. – Вып.1. – С. 131-133.
81. Мнджоян, А.Л. Синтезы гетероциклических соединений / Мнджоян А.Л. VIII. – Ереван –1969 . 66 с.

82. Carl-Friedrich Kroger, Wolf Sattler, Und Haus Beyer Die Umsetzung methyl substituierter Thiosemicarbazide mit aliphatischen Carbon-Sauren Liebigs. Ann. Chem. 196Bd. 643.P.128-135.
83. Карякин Ю.В. – Чистые химические вещества. – М.: 1974. –209с.
84. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра с N,N-этилентимочевиной / А.С. Содатдинова, К.С. Мабаткадамова, С.М. Сафармамадов, А.А. Аминджанов // Извест. Академии наук. Душанбе, 2012. - №4. (149). – С.44-48.
85. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра с N,N-этилентимочевиной при 288-328К / А.С. Содатдинова, К.С. Мабаткадамова, С.М.Сафармамадов // Док. Академии наук. Душанбе, 2013. - №7. - Том 56. – С. 543-547.
86. Хартли Ф. Равновесия в растворах / Ф. Хартли, К. Бергес, Р. Оллок. – М.: 1983. - 365 с.
87. Фридман, Я.Д. Изучение равновесий в растворах гетерогенных комплексных соединений металлов / Я.Д. Фридман., Дж. С. Сарбаев., Р. И. Сорчан // Журн. неорганич. химии. – 1960. – Том 5. – Вып 4. – С. 791-804.
88. Батлер Дж. Н. Ионные равновесия / Дж.Н. Батлер. – Л.: Химия, 1973. - 446 с.
89. Васильев, В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов / В.П. Васильев. – М.: Высшая школа, 1982. – 319 с.
90. Женин Гесс Фердинандована. Комплексообразование серебра(I) с глицинат-ионом в водно-органических растворителях: автореф. канд. хим... наук. / Гесс Женин Фердинандована. – Иваново, 2010. - 15с.
91. Мошорин Г. В. Комплексообразование серебра(I) с этилендиамином, придином, метанол-диметилфармаид: Дисс. канд. хим. наук. Григорий Валерьевич Мошорин. – Иваново, 2008. - 116 с.

92. Аминджанов, А.А. Комплексные соединения рения (V) с амидными и тиоамидными лигандами: автореф. док. хим. наук. Аминджанов Азимджан Алимович. – Иваново, 1992. - 42с.
93. Новаковский, М.С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений / М.С Новаковский. – Харьковский университет, 1972. – 21 с.
94. Аминджанов, А. А. Комплексообразование серебра(I) с 1-формил-и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом при 273-328К / А.А. Аминджанов, К.С. Мабаткадамова, С.М. Сафармамадов, А.С. Содатдинова // Извест. вузов химия и технология. Иваново. – 2014. –Т.57. – №7. – С. 62-65.
95. Евстратова, К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Купина Н.А. – Москва, 1990. – 486 с.
96. Мирзобраимов Б. Координационные соединения ряда d и f металлов с амидными лигандами / Б. Мирзобраимов [и др.] // Коорд. химии. – Москва. – 1985. –Том 11. – С. 1587-1605.
97. Харитонов, Ю.Я. К вопросу об интерпретации ИК-спектров поглощения селеномочевины и дейтероселеномочевины. / Ю.Я. Харитонов, В.Д. Берега, А.В. Аблов // Журн. неорган. химии. – 1970. Том 15, – №11. – С. 3163-3166.
98. Кукушкин, Ю.Н. Химия координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин. – Москва, 1987. 454 с.
99. Липсон, Г. Стипл, Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. - М.: Мир, 1972. - С.384.