

УДК: 546.571+546.561

ББК:24. 121

С-18

Ба ҳуқуқи дастнавис

САНГОВ МАҚСУД МАҲМАДҶОСУФОВИЧ

**КОМПЛЕКСҶОСИЛКУНИИ НУҚРА (I), МИС (I) БО
ТИОКАРБОГИДРАЗИД ВА N-АТСЕТИЛТИОМОЧЕВИНА ДАР ОБ
ВА ҲАЛКУНАНДАҶОИ ОБИЮ СПИРТӢ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т И

**рисолаи номзадӣ барои дарёфти
дарачаи илмии номзоди илмҳои химия**

02.00.01-химияи ғайриорганикӣ

Душанбе – 2022

Кор дар озмоишгоҳи илмӣ-таҳқиқотии «Тавлиф ва озмоиши пайвастиҳои координатсионӣ»-и ба номи узви вобастаи АИ ҚТ, д.и.х., профессор Аминҷонов А.О. Институти илмӣ-таҳқиқотии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон иҷро шудааст.

- Рохбарони илмӣ:** **Сафармамадзода Сафармамад Муборакшо**, доктори илмҳои химия, профессори кафедраи химияи ғайриорганикии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон
- Муқарризони расмӣ:** **Ҷураев Тухтасун Ҷураевич** – доктори илмҳои химия, профессори кафедраи “Металлургияи” Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осимӣ
Назаров Шамс Бароталиевич – доктори илмҳои химия, дотсент ходими пешбари илмии озмоишгоҳи “Коркарди комплекси маъдан ва партовҳои саноатӣ”-и Институти кимёи ба номи В.И. Никитини АМИТ
- Муассисаи пешбар:** Кафедраи химияи умумӣ ва ғайриорганикии Донишгоҳи Давлати омӯзгори Тоҷикистон ба номи С Айни

Ҷимояи диссертатсия 15.09.2022, соати 10.00 дар ҷаласаи Шурои диссертатсионии 6Д. КОА-010-и назди Донишгоҳи миллии Тоҷикистон баргузор мегардад. Суроға: 734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ, 17 Донишгоҳи миллии Тоҷикистон, бинои асосӣ, толори Шурои диссертатсионӣ, ошёнаи 2. E-mail: ikromovich80@mail.ru

Бо матни рисолаи номзадӣ дар сомонаи www.tnu.tj ва китобхонаи марказии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон шинос шудан мумкин аст. Суроға: 734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ, 17

Автореферат «_____» _____ соли 2022 фиристода шуд.

Котиби илмии Шурои диссертатсионӣ д.и.х., дотсент

Раҷабов С.И.

Сарсухан

Мубрамӣ ва зарурати баргузории таҳқиқот аз рӯйи мавзӯ. Нукра ва мис комплексҳосилкунандаҳои фаъол ба ҳисоб рафта, то ба имрӯз пайвастиҳои комплекси шакли мономерӣ, димерӣ ва полимерии онҳо бо лигандҳои сулфур ва нитрогендори органикӣ маълуманд. Бисёре аз ин пайвастиҳо қобилияти баланди реаксионӣ дошта, аз ҷиҳати биологӣ ва каталитикӣ фаъол мебошанд. Аз вақте усули электрохимиявӣ рӯйпӯшкунӣ металлҳо дар истеҳсолот ба роҳ монда шуд, дар баробари дигар пайвастиҳо, пайвастиҳои комплексӣ барои ин раванд васеъ истифода мешаванд. Сабаби асосии истифодаи пайвастиҳои комплексӣ дар раванди рӯйпӯшкунӣ он аст, ки ин пайвастиҳо дар маҳлул дорои собитаҳои баланди устуворӣ буда, ҷудошавии иони металл аз таркиби онҳо суст сурат мегирад ва ин сабаби он мешавад, ки дар сатҳи металл ё ҳӯлаи рӯйпӯшаванда таҳшинҳои зич, якҷинса, хурдкристаллӣ ва ҷилдор ҳосил шаванд. Ҳосилаҳои тиосемикарбазид қобилияти баланди донорӣ дошта, ҳамчун лиганд барои реаксияҳои комплексҳосилкунӣ аз аввали асри XX истифода мешаванд. Бо назардошти қобилияти баланди комплексҳосилкуниашон маҳлули ин пайвастиҳо ҳамчун электролит барои сайқалдиҳии электрохимиявӣ сатҳи металлҳо ва ҳӯлаҳо васеъ истифода мешаванд.

Таҳлили адабиёт нишон дод, ки дар баробари мавҷуд будани маълумотҳои алоҳида оид ба комплексҳосилкунии нукра (I) ва мис (I) бо тиосемикарбазид ва баъзе ҳосилаҳои он то ба имрӯз доир ба омӯзиши хосияти кислотагӣ асосии тиокарбогидразид, раванди комплексҳосилкунии он бо нукра (I) ва мис (I), дар ҳалкунандаҳои обию спирти таҳқиқоти мақсаднок гузаронида нашудааст.

Бо назардошти гуфтаҳои боло таҳқиқи раванди комплексҳосилкунии нукра (I), мис (I) бо тиокарбогидразид ва N-атсетилтиомочевина, муайянкунии таркиб, сохт, устувории термодинамикии пайвастиҳои комплексӣ ва коркарди электролитҳои самаранок дар асоси онҳо барои рӯйпӯшкунӣ ва сайқалдиҳии сатҳи металлҳо аҳамияти назариявӣ ва амалӣ дорад.

Дарачаи аз худшудаи масъалаи илмӣ ва заминаҳои назариявӣ методологии таҳқиқот. Дар адабиёт оид ба комплексҳосилшавии нукра, мис ва дигар металлҳои интиқоли бо лигандҳои амидӣ ва тиоамидӣ як қатор маълумотҳо оварда шудааст. Аз олимони ватанӣ қорҳои Сафармамадзода С.М., Азизқулова О.А., Раҳимова М.М. ва ғ. ба омӯзиши комплексҳосилкунии нукра ва мис бо лигандаҳои амидӣ ва тиоамидӣ дар маҳлулҳои обӣ ва ғайриобӣ бахшида шудааст. Дар қорҳои олимони хориҷӣ, аз ҷумла, Савелева З.А., Ларионов С.В., Николаев А.В., Коломитс Т.И., Казаков В. П., Головнев Н.Н., Байбарова Е.Я., Мовчан В.В., Дзюба О.Г., Миронов И.В., Хотсяновский О.И., Торопова В.Ф., Марков В.Н., Буду Г.В., Майстренко В.Н. ва ғ. комплексҳосилкунии

никел, мис, кобалт бо тиосемикарбазид, тиокарбогидразид, тиомочевина ва ҳосилаҳои он омӯхта шудааст. Дар натиҷаи таҳқиқотҳо таркиб ва устувории пайвастаҳои комплекси ҳосилшуда муайян карда шуда, қонуниятҳои таъсири як қатор омилҳо (табиати металл, лиганд, ҳалқунанда, қувваи ионӣ ва ғ.) ба раванди комплексҳосилкуни омӯхта шудааст. Ҷанбаҳои амалии истифодаи пайвастаҳои координатсионии нукра ва мис аз тарафи олимони ватанию хориҷӣ қоркард шудаанд. Дар қорҳои Грилихес С.Я., Тегарт В., Jacquet P. A., Jacquet P. A., Pioatelli R., Bianchi G., Pioatelli R., Bianchi G., Hoar T. P., Francis H. T., оид ба равандҳои гуногуни сайқалдиҳии электрохимиявӣ маълумотҳо оварда шудаанд.

Таҳлили адабиёт нишон дод, ки дар баробари қорҳои ба аҷомрасонидашуда то шуруъ намудан ба таҳқиқотҳои мо комплексҳосилкунии нукра (I) ва мис (I) бо ТКЗ дар маҳлули обӣ ва ҳалқунандаҳои обию органикӣ омӯхта нашуда буд. Инчунин шумораи қорҳо доир ба қорқарди электролитҳо дар асоси тиокарбогидразид, N-атсетилтиомочевина ва пайвастаҳои комплекси онҳо барои сайқалдиҳии электрохимиявӣ ва нукрапӯшқунии сатҳи металлҳо ва ҳӯлаҳо кам мебошанд.

Ҳангоми муҳокима ва хулоса аз қори дисертатсионӣ, усулҳои муосири таҳқиқоти таркиб ва сохти пайвастаҳои координатсионӣ, назарияи банди химиявӣ, назарияи координатсионии Вернер истифода бурда шудаанд.

Ҳадафи таҳқиқот. Омӯзиш ва муайянқунии қонуниятҳо дар раванди комплексҳосилшавии нукра (I) ва мис (I) бо тиокарбогидразид, N-атсетилтиомочевина дар маҳлули обӣ ва ҳалқунандаҳои обию спиртӣ, инчунин қорқарди электролитҳои самаранок барои сайқалдиҳии электрохимиявии сатҳи нукра ва нукрапӯшқунии мис ва ҳӯлаҳои он.

Объекти таҳқиқот: омӯзиши раванди комплексҳосилшави дар системаҳои $\text{Ag(I)}\text{---TKZ}\text{---H}_2\text{O}$; $\text{Ag(I)}\text{---TKZ}\text{---C}_2\text{H}_5\text{OH(CH}_3\text{OH)}\text{---H}_2\text{O}$; $\text{Ag(I)}\text{---Atc}\text{---C}_2\text{H}_5\text{OH}\text{---H}_2\text{O}$; $\text{Cu(I)}\text{---TKZ}\text{---H}_2\text{O}$ ва ҷустуҷӯи роҳҳои татбиқи амалии истифодаи ТКЗ, Atc ва пайвастаҳои комплекси онҳо.

Мавзӯи таҳқиқот. Комплексиҳосилкунии нукра (I) ва мис (I) бо тиокарбогидразид, N-атсетилтиомочевина дар об ва ҳалқунандаҳои обию спиртӣ

Масъалаҳои таҳқиқот. Барои ноил шудан ба мақсади гузошташуда ҳалли масъалаҳои зерин ба нақша гирифта шудааст:

-бо усули рН-метрӣ омӯзиши ҳосияти кислотагӣ асосии тиокарбогидразид дар маҳлули обӣ ва ҳалқунандаи обию спиртӣ. Муайян намудани таъсири таркиби ҳалқунандаи обию спиртӣ ба ҳосиятҳои кислотагӣ асосии ТКЗ;

-омӯзиши раванди комплексиҳосилкунии нукра (I) ва мис (I) бо тиокарбогидразид ва N-атсетилтиомочевина дар ҳудуди васеи ҳарорат ва таркиби ҳалқунандаи обию метанолӣ (обию этанолӣ). Бо истифода аз

усулҳои замонавии физикию химиявӣ муайян кардани собатаҳои устуворӣ ва функсияҳои термодинамикии пайвастаҳои комплекси;

- муайян кардани таъсири ҳарорат ва таркиби ҳалқунандаи обию спирти ба собатаҳои устувори комплекси $Ag(I)$ ва $Cu(I)$ бо ТКЗ ва Atc . Дар асоси натиҷаҳои бадастомада нишон додани монандӣ ва фарқият дар раванди комплексҳосилкунии $Ag(I)$ ва $Cu(I)$ бо ТКЗ;

-бо усули коэффитсиенти ҳароратӣ ҳисоб кардани функсияҳои термодинамикӣ (ΔH , ΔS ва ΔG) ва муайян кардани саҳми ΔH ва ΔS дар худ ба худ гузаштани раванди комплексҳосилшавӣ;

-коркарди методикаи ҳосилкунӣ, муайянкунии таркиб ва соҳти пайвастаҳои комплекси $Ag(I)$ бо ТКЗ бо истифода аз усулҳои муосири физикию химиявӣ;

-коркарди электролитҳо дар асоси ТКЗ, Atc ва пайвастаҳои комплекси онҳо бо $Ag(I)$ барои сайқалдиҳии электрохимиявии сатҳи, хулаҳои нукра ва нукрапӯшкунӣ сатҳи мис ва хулаҳои мисин.

Усулҳои таҳқиқот. Барои омӯзиши раванди комплексҳосилкунии $Ag(I)$, $Cu(I)$ бо тиокарбогидразид ва N-атсетилтиомочевина тариқаҳои потенциометрӣ, кондуктометрӣ, термогравиметрӣ, спектроскопияи ИС ва рентгенографӣ, инчунин ҳисобкунии мувозинати комплексҳосилшавӣ бо усулҳои Леден, Фридман, Василев, усули ғайрихаттии квадратҳои хурдтарин ва барномаи онлайнӣ KEV истифода шуданд.

Соҳаи таҳқиқот. Химияи пайвастаҳои координатсионӣ, химияи физикӣ.

Марҳилаҳои таҳқиқот. Дар марҳилаи аввал (солҳои 2015-2016) таҳлили адабиёт оид ба мавзӯи кор чамбаст гардида, мубрамият, ҳадаф ва вазифаҳои таҳқиқот муайян карда шуд.

Дар марҳилаи дуюм (солҳои 2016-2019) бо усули титронидани потенциометрӣ равандҳои комплексҳосилкунии $Ag(I)$ ва $Cu(I)$ бо тиокарбогидразид ва N-атсетилтиомочевина дар ҳудуди васеи ҳарорат ва концентратсияи ҳалқунандаҳои обию спирти таҳқиқ карда шуд. Дар баробари ин таркиби электролитҳо барои сайқалдиҳӣ ва нукрапӯшкунӣ сатҳи металлҳо ва хулаҳо коркард карда шуда, натиҷаи таҳқиқотҳо дар шакли мақола ва фишурдаи маърузаҳо аз чоп баромад.

Дар марҳилаи сеюм (солҳои 2020-2021) натиҷаи корҳои таҷрибавии бадастомада ба таври мукамал таҳлил гардида, дар асоси онҳо хулосаҳои илмӣ бароварда шуда, мақолаҳои илмӣ аз чоп бароварда шуда, диссертатсия таҳия карда шуд.

Пойгоҳи асосии иттилоотӣ ва озмоишии таҳқиқот.

Кор дар Институти илмию таҳқиқотии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон иҷро карда шудааст.

Эътимоднокии натиҷаҳо. Эътимоднокии натиҷаҳои бадастовардашуда бо истифодаи усулҳои муосири физикию химиявӣ ва

коркарди омории (статистикий) натиҷаҳо таъмин ва асоснок карда шудааст.

Навгонҳои илмӣ таҳқиқот. Аввалин бор раванди комплексҳосилкунии Ag(I) ва Cu(I) бо ТКЗ дар маҳлули обӣ ва ҳалқунандаи обию спиртӣ омӯхта шуд. Муайян гардид, ки ҳангоми барзиёд будани концентратсияи нукра (I) нисбат ба ТКЗ шакли димерӣ ва дар ҳолати баробар шудани таносуб ва зиёдшавии концентратсияи ТКЗ дар маҳлул шаклҳои мономерии комплексҳо ҳосил мешаванд. Нишон дода шуд, ки устувории пайвастаҳои комплекси Ag(I) ва Cu(I) бо ТКЗ бо зиёдшавии ҳарорат кам мешавад. Маълум гардид, ки собитаҳои устувории комплексҳои Ag(I) бо ТКЗ аз комплексҳои Cu(I) бо ин лиганди органикӣ ду баробар зиёд буда, ки ин аз тарзи координатсияишавии ТКЗ бо иони марказӣ вобаста аст. Ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи обию спиртӣ дар умум устувории зарраҳои комплексӣ меафзояд. Бори аввал дар асоси ТКЗ, Atc ва $[\text{Ag}(\text{TKZ})_3]\text{NO}_3$ электролитҳои самаранокишон баланд барои сайқалдиҳӣ ва нукрапӯшкунӣ сатҳи металлҳо ва ҳулаҳои онҳо коркард карда шуд.

Аҳамияти назариявӣ ва амалии таҳқиқот

Омӯзиши раванди комплексҳосилкунии Ag(I) ва Cu(I) бо ТКЗ, Atc дар маҳлули обӣ ва ҳалқунандаи обию спиртӣ муайянкунии ҳосилшавии комплексҳои димерӣ ва мономерӣ, таъсири ҳарорат ва таркиби ҳалқунандаи обию спиртӣ ба мувозинати раванди комплексҳосилшавӣ барои пешрафти асосҳои назариявии химияи пайвастаҳои координатсионӣ ва физикӣ саҳм мегузоранд. Электролитҳои коркардшудаи самаранокишон баланд дар асоси ТКЗ, Atc ва $[\text{Ag}(\text{TKZ})_3]\text{NO}_3$ дар саноат метавонанд барои сайқалдиҳӣ ва нукрапӯшкунӣ истифода шаванд.

Нуктаҳои химояшавандаи диссертатсия:

- муайянкунии тағйирёбии собитаи ионизатсияи тиокарбогидразид ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи обию спиртӣ. Муайянии мавҷудияти шаклҳои гуногуни ТКЗ дар ҳудуди васеи рН.

- муайянкунии собитаҳои устуворӣ ва функсияҳои термодинамикии пайвастаҳои комплекси Ag(I) , Cu(I) бо ТКЗ ва Atc дар маҳлули обӣ ва ҳалқунандаи обию спиртӣ. Баҳодихии таъсири ҳалқунанда ва ҳарорат ба устувории пайвастаҳои комплекси Ag(I) бо ТКЗ ва Atc .

- дарёфти қонуният дар тағйирёбии функсияҳои термодинамикии пайвастаҳои комплекси Ag(I) , Cu(I) бо ТКЗ вобаста аз шумораи лиганд дар сфераи дохилаи пайвастаи комплексӣ. Таъсири ΔH ва ΔS ба аломати энержияи Гиббси реаксияи комплексҳосилшавӣ.

-коркарди усулҳои ҳосилкунии пайвастаҳои нави комплекси Ag(I) бо ТКЗ дар намуди саҳт. Натиҷаҳои омӯзиши хосиятҳои спектралӣ, ҳароратӣ ва кристаллографии пайвастаҳои комплекси ҳосилкардашуда.

-коркарди электролитҳои самаранок барои сайқалдиҳӣ ва нуқрапӯшкунӣ дар асоси ТКЗ, Atc ва пайвастаи комплекси $[\text{Ag}(\text{TKZ})_3]\text{NO}_3$.

Саҳми шахсии докталаб. Муаллифи кори диссертатсионӣ дар ҳамаи марҳилаҳои таҳқиқот аз гузоштани масъала ва иҷрои амалҳои он то таҳлили натиҷаҳои бадастовардашудаи эксперименталӣ иштироки бевосита намуд. Дар диссертатсия натиҷаҳои таҳқиқоти муаллиф оид ба омӯзиши равандҳои комплексҳосилкунии нуқра (I) ва мис (I) бо тиокарбогидразид, N-атсетилтиомочевина дар маҳлулҳои обӣ ва ҳалқунандаҳои обию спиртӣ, таъсири омилҳои гуногун ба қонуниятҳои ҳосилшавии пайвастҳои координатсионӣ оварда шудааст.

Таъйиди диссертатсия. Натиҷаҳои асосии кори диссертатсионӣ дар конференсияҳои зерин маъруза ва муҳокима карда шуд:

-байналмилалӣ: конференсияи байналмилалӣ “Пайвастҳои комплекси ва ҷабҳаҳои истифодабарии онҳо”, Душанбе, 2018; маводҳои 17-умин конференсияи байналмилалӣ олимони ҷавон ДДТТ ба номи Абӯалӣ ибни Сино “Масъалаҳои мубрами таҳқиқотҳои илмии муосир” Душанбе, 2022

-ҷумҳуриявӣ: конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии ҳайати устодону кормандони ДМТ баҳшида ба ҷашнҳои «700-солагии Мир Сайид Али Ҳамадонӣ», «Соли оила» ва Даҳсолаи байналмилалӣ амалиёти «Об барои ҳаёт» солҳои 2005-2015, Душанбе, 2015; конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии ҳайати устодону кормандони ДМТ баҳшида ба ҷашни «25-солагии Истиқлолияти давлатии Ҷумҳурии Тоҷикистон», Душанбе, 2016; конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии ҳайати устодону кормандони ДМТ баҳшида ба «20-солагии Рӯзи ваҳдати миллӣ» ва «Соли ҷавонон», Душанбе, 2017; конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-амалии «Масоили истифодаи усулҳои замонавии физикӣ-химиявӣ дар таҳлил ва ташҳиси мавод ва маҳсулот» (10 ноябри соли 2017), Душанбе, 2018; конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии ҳайати устодону кормандони ДМТ баҳшида ба Даҳсолаи байналмилалӣ амал «Об барои рушди устувор, солҳои 2018-2028», «Соли рушди сайёҳӣ ва ҳунарҳои мардумӣ», «140-солагии Қаҳрамони Тоҷикистон Садриддин Айни» ва «70-солагии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон», Душанбе, 2018; конференсияи ҷумҳуриявии илмию назариявии ҳайати устодону кормандони ДМТ баҳшида ба «Солҳои рушди деҳот, сайёҳӣ ва ҳунарҳои мардумӣ (солҳои 2019-2021)» ва «400-солагии Миробид Сайиди Насафӣ» (20-27-уми апрели соли 2019), Душанбе, 2019;

Интишори натиҷаҳои диссертатсия. Аз рӯи натиҷаҳои таҳқиқот 4 мақола, ки ҳамаи онҳо дар маҷаллаҳои тақризшавандаи КОА Ҷумҳурии Тоҷикистон дохил мешаванд, нашр шуда, 13 фишурдаи маърузаҳо ва 2 нахустпатент дарҷ гардидааст.

Сохтор ва ҳаҷми диссертатсия. Диссертатсия муқаддима, чор боб, хулосаҳои таҳияшуда, саҳифаи матни асосӣ, 22 тасвири графикӣ ва 37 ҷадвалро дар бар мегирад. Рӯйхати сарчашмаҳои истифодашуда аз 147 номгу иборат аст.

МУНДАРИҶАИ АСОСИИ ҚОР

Дар **сарсухан** аҳамият ва вазифаҳои гузошташуда дар диссертатсия, ифодаи мухтасари ҳадафи қор, наwgониҳо, аҳамияти амалии тадқиқот асоснок карда шуда, сохтори диссертатсия ва нуқтаҳои ҳимояшавандаи диссертатсия зикр гардидааст.

Дар боби аввал шарҳи адабиёт, ки аз се қисм иборат аст, оварда шудааст. Қисми 1.1. ба таҳлили адабиёт оиди пайвастаҳои комплекси d-элементҳо бо ҳосилаҳои тиомочевина ва тиосемикарбазид бахшида шудааст. Инчунин оиди комплексҳосилкунии ренийи (V), симоб (II), висмут, мис (II), оҳани (II) ва (III), кобалт ва дигар металлҳо бо ҳосилаҳои тиомочевина ва тиосемикарбазид маълумотҳо оварда шудааст. Дар қисмҳои 1.2. ва 1.3. таҳлили адабиёт оиди комплексҳосилкунии нуқра (I), мис (I) бо лигандҳои тиоамиди ва асосҳои физико-химиявии раванди сайқалдиҳи ва руйпушкнии электрохимиявӣ маълумотҳои муфассал оварда шудааст.

Дар **боби дуввум (қисми таҷрибавӣ)** маълумотҳо оид ба моддаҳои аввалае, ки дар қор истифода шудаанд, методикаи ҳосилкунии пайвастаҳои комплекси Ag(I) бо ТКЗ, методикаи сайқалдиҳи ва руйпушкунии сатҳи нуқра ва мис, усулҳои физикию химиявии муайянкунии таркиб ва сохти пайвастаҳои комплекси Ag(I) бо ТКЗ оварда шудааст.

Барои титронидани потенциометрӣ бо истифода аз элементи галвание, ки нимэлементҳои он бо якдигар тариқи кӯпрукчаи ионгузаронанда пайваст шуда буданд, гузаронида шуд. Ба сифати электродҳои индикаторӣ лавҳачаи нуқрагӣ (мисӣ), ҳамчун электроди муқоисавӣ электроди хлор-нуқрагӣ истифода шуд. Раванди комплексҳосилшавӣ дар муҳитҳои обӣ ва обию органикӣ бо қувваи ионии 0,1 мол/л (NaNO₃) омӯхта шудааст. Ҳарорат дар ячейка бо ёрии ҳаммомчаи обӣ доимӣ нигоҳ дошта шуд. Концентратсияи мувозинатии ионҳои нуқра (мис) бо муодилаи (1) муайян карда шуд:

$$\lg \frac{[Me^+]}{[Me^+]_T} = \frac{E_1 - E_2}{1,985 \cdot 10^{-4} \cdot T/n} \quad (1)$$

Дар ин формула: [Me⁺]-концентратсияи мувозинатии ионҳои нуқра (мис) [Me⁺]_T- концентратсияи ионҳои нуқра ё мис дар ҳар як нуқтаи титронидан бо назардошти серобшавӣ; E₁-потенциали аввалаи система; E₂-потенциали система дар ҳар як нуқтаи титронидан.

Концентратсияи мувозинатии ТКЗ бо муодилаи (2) муайян карда мешавад:

$$[L]=C_L-n(C_{Me}-[Me]) \quad (2)$$

Функсияи Леден бо муодилаи (3) ҳисоб карда мешавад:

$$Fo = [Me^+]_T - [Me^+] / [Me^+] [L] \quad (3)$$

Барои муайянкунии собитаҳои умумии устувори комплекси нукра (I) ва мис (I) бо тиокарбогидразид усули Фридман, усули квадратҳои хурдтарини ғайрихаттӣ, ва барномаи муосири компютери онлайн KEV истифода бурда шуд.

Нукра дар таркиби пайвастаҳои комплекси ҳосилкардашуда бо усули гравиметрӣ, нитроген, карбон, сулфур ва оксиген бо истифода аз анализатори «vario MICROCHNS» ва ҷараёнгузарони пайвастаҳои комплекси ҳосилкарда шуда бо истифода аз кондуктометри тамғааш «HI 8733 Conductivity meter» муайян карда шуд. Спектрҳои инфрасурхи тиокарбогидразид ва пайвастаҳои комплекси ҳосилкардашуда дар ҳудуди фурубари 400-4000см⁻¹ дар асбоби «Спекорд-IR-75» сабт карда шудааст. Таҷзияи термикии ТКЗ ва пайвастаҳои комплекси ҳосилкардашуда бо истифода аз дериватографи тамғааш «Evo-1600» ва таҳлили ренгении пайвастаҳои комплекси дар дифрактометр «ДРОН-3» гузаронида шуданд.

Дар **боби сеюм** маълумот дар бораи омӯзиши раванди комплексҳосилкунии нукра(I), мис(I) бо тиокарбогидразид, N-атсетилтиомочевина дар маҳлулҳои обӣ ва ҳалқунандаҳои обию спирти натиҷагирӣ карда шудааст. Аниқ баҳо додани раванди комплексҳосилкунии иони металлҳо дар маҳлул бе назардошти мувозинати кислотагӣ асосии лигандҳои органикӣ ғайримкон аст. Баҳисобгирии ин равандҳо имконият медиҳад, ки функсияҳои термодинамикии пайвастаҳои координатсионӣ аниқ муайян карда шаванд. Дар ҷадвали 1 натиҷаҳои титронидани рН-метрии ТКЗ бо кислотаи хлорид оварда шудааст

Ҷадвали 1

Муайянкунии собитаи ионизатсияи (pK_a) тиокарбогидразид дар маҳлули обӣ. T=298 K. J=0,1 мол/л NaNO₃

Титрант	pH	[ТКЗ ⁺]	С _{ТКЗ}	pK _a
0,1н. HCl				
0,1	6,06	0,00958	0,00998	4,679
0,2	5,89	0,00917	0,00996	4,827
0,3	5,59	0,00875	0,00994	4,722
0,4	5,2	0,00835	0,00992	4,476
0,5	5,1	0,00794	0,00990	4,493
0,6	5	0,00754	0,00988	4,493
0,7	4,9	0,00714	0,00986	4,482
0,8	4,88	0,00674	0,00984	4,543
0,9	4,88	0,00635	0,00982	4,618

1	4,6	0,00596	0,00980	4,410
1,1	4,53	0,00557	0,00978	4,409
1,2	4,48	0,00519	0,00977	4,426
1,3	4,4	0,00480	0,00975	4,412
1,4	4,38	0,00442	0,00973	4,459
1,5	4,36	0,00405	0,00971	4,506
1,6	4,32	0,00367	0,00969	4,534
1,7	4,31	0,00330	0,00967	4,595
1,8	4,29	0,00294	0,00965	4,649
1,9	4,28	0,00257	0,00963	4,719
2	4,27	0,00221	0,00962	4,796
				pKa=4,56±0,012

Собитаи ионизатсияи тиокарбогидразидро дар маҳлули обӣ ва ҳалқунандаи обию спиртӣ аз рӯи натиҷаҳои титронидан бо усули рН-метрӣ ҳисоб намудем. Қимати собитаи ионизатсияи тиокарбогидразид дар об ба pKa=4,15 баробар аст, ки аз хосияти сусти асоси доштани он шаҳодат медиҳад. Дар ҷадвали 2 қиматҳои pKa-и ТКЗ дар ҳалқунандаи обию-спиртӣ ҳангоми ба 25 %, 50 %, ва 75 % баробар будани миқдори ҳаҷмии спирт оварда шудааст.

Ҷадвали 2

Қиматҳои pKa-и ТКЗ дар маҳлули обӣ ва ҳалқунандаи обию метанолӣ (этанолӣ) ҳангоми ба 25 %, 50 %, ва 75 % баробар будани миқдори ҳаҷмии спирт дар маҳлул. T=298 K

Концентрация спирта этил (метил)%	0	25	50	75
pKa	4,56±0,012	3,96 ±0,09 (3,65±0,011)	3,68±0,013 (3,55±0,020)	3,48±0,017 (3,45±0,09)

Аз қиматҳои ҷадвали 2 дидан мумкин аст, ки ҳангоми гузаштан аз маҳлули обӣ ба ҳалқунандаи обию спиртӣ хосияти асосии тиокарбогидразид кам мешавад. Бузургҳои муайян намудаи pKa тиокарбогидразид дар ҳисобкуниҳои собитҳои устувориҳои раванди комплексоилкунии нукра(I), мис(I) бо он дар маҳлулҳои обӣ ва ҳалқунандаҳои обию спиртӣ вазе истифода гардиданд.

Дар ҷадвали 3 тағйирёбии потенциали системаи Ag/Ag⁺, тағйирёбии концентрацияи мувозинатии иони нукра, тиокарбогидразид ва функцияи Леден ҳангоми гузаронидани титронидани потенциометрӣ дар ҳарорати 288K оварда шудааст.

Ҷадвали 3

Тағйирёбии потенциали системаи Ag/Ag⁺, тағйирёбии концентрацияи мувозинатии нукра, тиокарбогидразид ва функцияи Леден дар муҳити обӣ, аз рӯи натиҷаҳои титронидани потенциометрӣ дар ҳарорати 288K:

$$C_{\text{ТКЗ}}=2 \cdot 10^{-2} \text{ мол/л}; C_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-4} \text{ мол/л}; J=0,1 \text{ мол/л NaNO}_3.$$

E, мВ	ΔE, мВ	ΔE, мВ	[Ag]·10 ¹³	[ТКЗ]·10 ²	lgφ
-------	--------	--------	-----------------------	-----------------------	-----

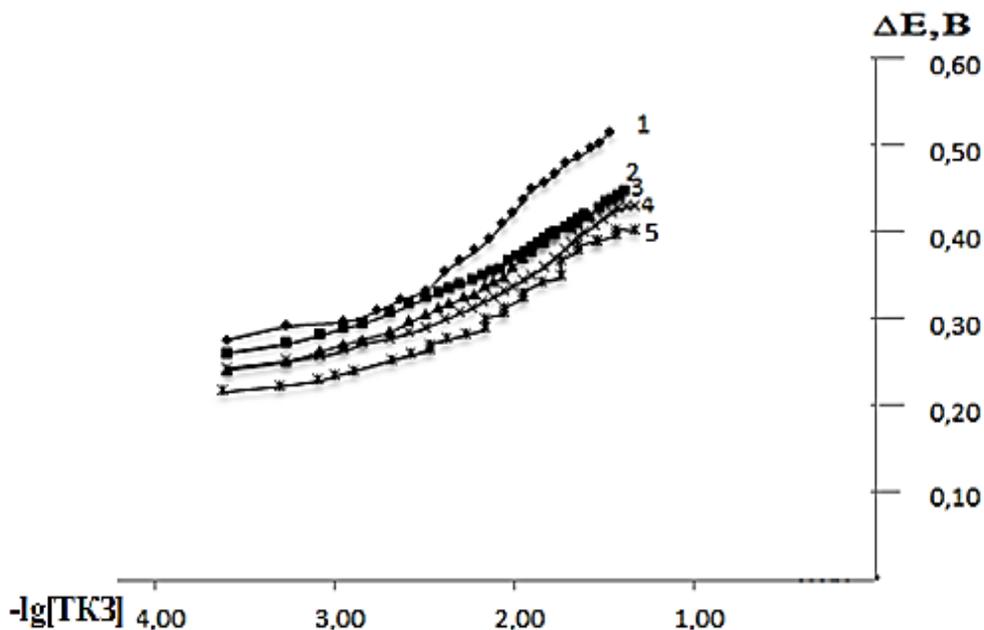
	таҷ.	наз.	мол/л	мол/л	
1	2		4	5	6
348,0		-	-	-	-
200,3	148	146	260901,86	-	2,58
144,6	203	207	27681,52	-	3,56
93,8	254	251	3577,77	-	4,45
66,7	281	286	1199,08	0,0094	4,92
45,0	303	307	501,18	0,0190	5,30
31,2	317	321	287,05	0,0286	5,54
20,7	327	331	187,98	0,0381	5,73
12,0	336	339	132,92	0,0475	5,88
-1,7	350	352	76,30	0,0662	6,12
-12,7	361	363	49,09	0,0845	6,31
-21,8	370	372	33,97	0,1026	6,47
-29,7	378	379	24,74	0,1204	6,61
-36,6	385	386	18,73	0,1379	6,73
-42,8	391	392	14,60	0,1552	6,84
-51,0	399	400	10,51	0,1806	6,98
-58,1	406	407	7,88	0,2055	7,10
-66,4	414	415	5,64	0,2379	7,25
-73,6	422	423	4,22	0,2693	7,38
-80,0	428	429	3,26	0,2999	7,49
-85,7	434	435	2,59	0,3296	7,59
-90,9	439	440	2,11	0,3585	7,68
-95,6	444	444	1,74	0,3867	7,76
-100,9	449	450	1,41	0,4208	7,85
-105,6	454	454	1,16	0,4539	7,93
-114,0	462	463	0,83	0,5169	8,08
-121,0	469	470	0,63	0,5761	8,20
-127,1	475	476	0,49	0,6318	8,31
-137,1	485	486	0,33	0,7339	8,48
-145,0	493	494	0,24	0,8253	8,62
-154,2	502	503	0,16	0,9456	8,78
-161,4	509	510	0,12	1,0495	8,91
-167,1	515	516	0,10	1,1402	9,01
-173,2	521	522	0,08	1,2445	9,12
-179,1	527	528	0,06	1,3539	9,22

$\Delta E = E_1 - E_2$ (E_1 -потенциали аввалаи система; E_2 -потенциали система дар ҳар як нуқтаи титронидан.)

Аз ҷадвали 3 дида мешавад, ки бо зиёдшавии консентратсияи тиокарбогидразид дар маҳлул барои системаи $Ag-TK3-H_2O$ потенциали электродии электроди нуқрагӣ кам мешавад. Чунин тағйирёбии

потенциал аз камшавии концентратсияи ионҳои нукра дар маҳлул хангоми гузариши реаксияи комплексҳосилшави шаҳодат медиҳад .

Адади максималии молекулаҳои координатсияшудаи тиокарбогидразид бо иони нукра аз $r_{\text{нукра}}$ кунчи майли вобастагии ΔE аз $-\lg[\text{ТКЗ}]$ зимни барзиёд будани микдори тиокарбогидразид дар маҳлул муайян карда шуд . Кунчи майли вобастагии ΔE аз $-\lg[\text{ТКЗ}]$ вобаста аз ҳарорат чунин қиматҳоро қабул мекунад: 0,165; 0,167; 0,170; 0,175 ва 0,196 В (расми 1).



Расм.1. Вобастагии ΔE аз $-\lg[\text{ТКЗ}]$ барои комплексҳои тиокарбогидразидии нукра (I) дар ҳароратҳои 288-328 К ва қувваи ионии 0,1мол/л).

Чунин қимат қабул кардани кунчи майл аз пайваستшавии се молекулаи ТКЗ бо Ag(I) дар ҳароратҳои омехташуда гувоҳи медиҳад ($0,167/0,059=3$). Қайд кардан ба маврид аст, ки бо камшавии концентратсияи ТКЗ дар маҳлул кунчи майли вобастагии $\Delta E = -\lg[\text{ТКЗ}]$ кам мешавад, ки аз ҳосилшавии зарраҳои комплекси дар таркибашон шумораи камтари ТКЗ дошта шаҳодат медиҳад.

Дар ҷадвали 4 собитаҳои умумии устувории пайвастаҳои комплекси нукра (I) бо тиокарбогидразид, ки бо усули Фридман ҳисоб карда шудаанд, оварда шудааст.

Ҷадвали 4

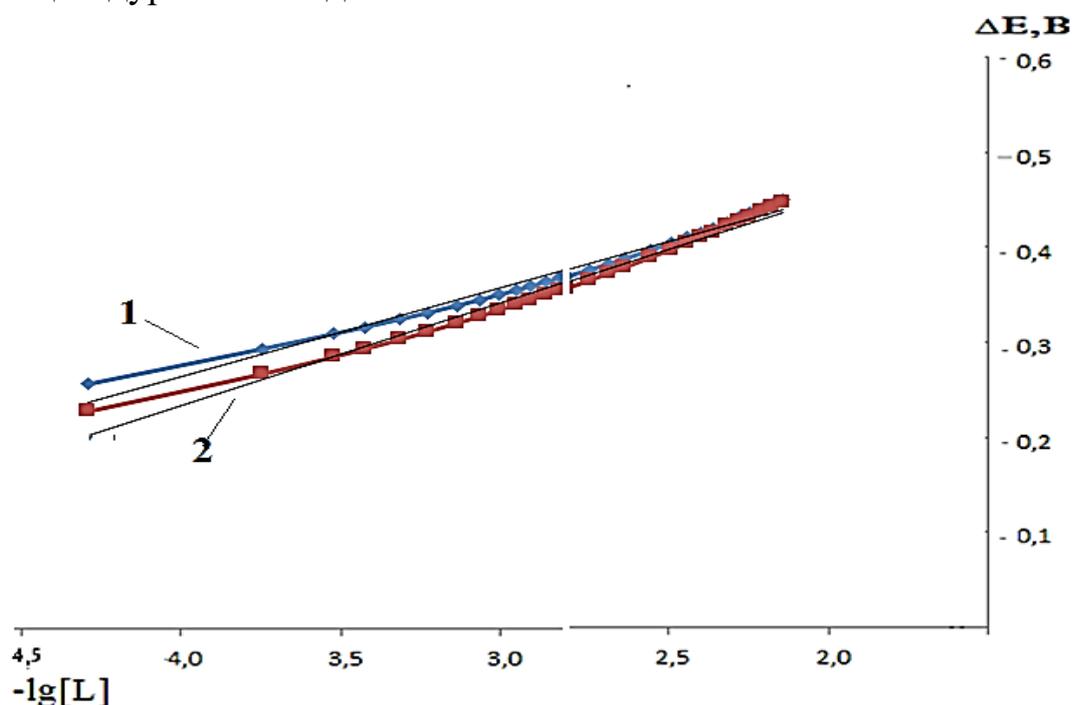
Қиматҳои собитаҳои умумии устувории комплексҳои нукра (I) бо тиокарбогидразид дар ҳароратҳои 273-318 К ($J=0,1$ мол/л NaNO_3)

$$C_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-4} \text{ мол/л}$$

T, K	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
288	$8,91 \pm 0,064$	$11,85 \pm 0,07$	$14,13 \pm 0,027$
298	$8,75 \pm 0,012$	$11,71 \pm 0,057$	$13,87 \pm 0,042$
308	$8,70 \pm 0,023$	$11,67 \pm 0,021$	$13,74 \pm 0,030$
318	$7,93 \pm 0,040$	$11,61 \pm 0,024$	$13,63 \pm 0,012$

328	$7,89 \pm 0,041$	$11,13 \pm 0,038$	$13,52 \pm 0,014$
-----	------------------	-------------------	-------------------

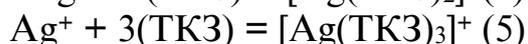
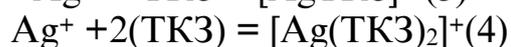
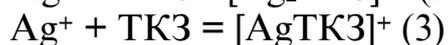
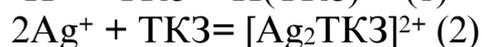
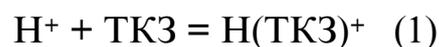
Бояд қайд намуд, қиматҳои собитҳои устувории комплексҳои нукра (I) бо тиокарбогидразид, ки дар ду консентратсияи AgNO_3 , ($1 \cdot 10^{-4}$ ва $5 \cdot 10^{-4}$ мол/л) ҳисоб карда шуданд, барои зарраҳои комплексие, ки дорои ду ва се молекулаи ТКЗ ҳастанд, ба ҳам наздиканд. Лекин барои зарраи комплекси як молекулаи ТКЗ дошта фарқият дар қиматҳои собитҳои устуворӣ ба назар мерасад. Ба сифати мисол дар расми 2 графיקи вобастагии ΔE -таҷрибавӣ ва назариявӣ аз $-\lg[\text{TKZ}]$ барои комплексҳои тиокарбогидразидии нукра (I) дар ҳарорати 298 К оварда шудааст. Аз расм дида мешавад, ки қачхатҳои ΔE -и назариявӣ ва таҷрибавӣ дар консентратсияи баланди комплексҳосилкунанда нисбат ба ТКЗ аз ҳам дур мешаванд.



Расм 2. Вобастагии ΔE аз $-\lg[L]$ барои комплексҳои тиокарбогидразидии нукра (I) дар 298 К: 1- $\Delta E_{\text{таҷ.}}$; 2- $\Delta E_{\text{наз.}}$

Сабаби асосии ба ҳам наздик наомадани қимати собитҳои устуворӣ барои зарраи якум ин дар системаи $\text{Ag-TKZ-H}_2\text{O}$ ба ғайр аз пайвастаҳои комплекси шакли мономерӣ инчунин эҳтимолияти ҳосилшавии димерҳо низ мебошад.

Барои исботи он, ки дар системаи $\text{Ag-TKZ-H}_2\text{O}$ ба ғайр аз пайвастаҳои комплекси шакли мономерӣ, инчунин димерҳо низ ҳосил мешаванд, мо аз имкониятҳои барномаи онлайн компютери “KEV” истифода намудем. Барои ҳисоб намудани собитҳои устуворӣ бо истифода аз барномаи “KEV” ба барнома тағйирёбии потенциали системаи Ag^+/Ag^0 ҳангоми титронидани потенциометрӣ, кунчи майли он, консентратсияҳои нукра ва ТКЗ дар ҳар як нуқтаи титронидан, инчунин реаксияи протонизатсияи ТКЗ ва реаксияҳои, ки эҳтимолияти гузаштани онҳо ҳангоми таъсири нукра ва ТКЗ вучуд дорад, дар шакли матритса ворид карда шуд:



Бояд қайд намуд, ки барномаи КЕV дар системаи Ag-TK3-H₂O ҳосилшавии зарраҳои комплекси таркибашон [Ag₂TK3]²⁺, [AgTK3]⁺, [Ag(TK3)₂]⁺ ва [Ag(TK3)₃]⁺-ро аз рӯи реаксияҳои 2-5 имконпазир мешуморад.

Дар чадвали 5 қиматҳои собитаҳои умумии устувории комплекси нукра (I) бо ТКЗ, ки бо истифода аз барномаи “КЕV” ҳисоб шудаанд, оварда шудааст. Бояд қайд кард, ки пайвасти комплекси димерӣ дар аввали титронидани потенциометрӣ ҳангоми дар маҳлул барзиёд будани концентратсияи нукра(I) нисбат ба ТКЗ ҳосил мешавад. Баъдан бо зиёдшавии концентратсияи ТКЗ дар маҳлул ҳосилшавии ин шакли комплекси хеле суст шуда, пайвастиҳои мономерӣ ҳосил мешаванд.

Чадвали 5

Қиматҳои собитаҳои умумии устувории комплекси нукра (I) бо ТКЗ дар ҳароратҳои 288-328 К (J=0,1 мол/л NaNO₃)

Ҳарорат, К	[Ag ₂ TK3] ²⁺	[AgTK3] ⁺	[AgTK3 ₂] ⁺	[AgTK3 ₃] ⁺
288	13,42±0,05	7,59±0,03	12,34±0,009	14,38±0,02
298	13,09±0,12	7,35±0,04	11,69±0,04	13,88±0,039
308	12,76±0,16	7,10±0,09	11,14±0,028	13,42±0,084
318	12,46±0,14	6,88±0,06	10,58±0,05	12,99±0,03
328	12,19±0,14	6,68±0,04	10,10±0,06	12,58±0,05

Аз чадвалҳои 4 ва 5 дидан мумкин аст, ки ҳангоми дар системаи Ag-TK3-H₂O ба назар гирифтани ҳосилшавии пайвастиҳои димерӣ собитаҳои устувории пайвастиҳои мономерӣ аз якдигар фарқ мекунанд. Масалан, фарқиат дар собитаи устувории зарраи мономерии таркибаш [AgTK3]⁺ дар ҳарорати 298 К ба 1,16 воҳиди логарифмӣ баробар буда, барои [AgTK3₃]⁺ ба 0,24 воҳиди логарифмӣ баробар аст. Ҳамин тавр, ҳулоса кардан мумкин аст, ки барои боз ҳам саҳҳтар натиҷагирӣ кардан аз маълумоти таҷрибавӣ ҳосилшавии пайвастиҳои димериро дар системаи Ag-TK3-H₂O ба назар гирифтани лозим аст.

Аз чадвали 5 дида мешавад, ки бо зиёдшавии ҳарорат собитаҳои устувории ҳамаи намуди зарраҳои комплекси кам мешавад. Ин далели таҷрибавӣ аз таъсири манфии ҳарорат ба устувории комплекси ҳосилшуда ва экзотермӣ будани раванди комплексошавӣ шаҳодат медиҳад.

Дар чадвали 6 қиматҳои функсияҳои термодинамикии раванди ҳосилшавии комплекси тиокарбогидразидии нукра (I), ки бо усули коифитсенти ҳароратӣ ҳисоб карда шуданд оварда шудааст.

Қиматҳои функсияҳои термодинамикии раванди ҳосилшавии
комплексҳои нуқра (I) бо тиокарбогидразид

Реаксияи ҳосилшавии комплексҳо	ΔH , кҶ/мол	ΔS , Ҷ/(мол·К)	ΔG , кҶ/мол
$2Ag^+ + ТКЗ \rightarrow [Ag_2ТКЗ]^{2+}$	-55,93	62,80	-74,64
$Ag^+ + ТКЗ \rightarrow [AgТКЗ]^+$	-41,45	1,47	-41,88
$Ag^+ + 2ТКЗ \rightarrow [Ag(ТКЗ)_2]^+$	-101,03	-114,80	-66,81
$Ag^+ + 3ТКЗ \rightarrow [Ag(ТКЗ)_3]^+$	-81,26	-6,88	-79,21

Натиҷагирӣ аз функсияҳои термодинамикии бадастовардашуда нишон медиҳад, ки барои ҳар чор зарраи комплексӣ, ки тибқи реаксияҳои дар чадвали 6 овардашуда ҳосил мешаванд, ΔH қимати манфӣ дорад. Қимати манфӣ қабул кардани ΔH барои ҳар чор зарраи комплексӣ аз он шаҳодат медиҳад, ки энергияе, ки ҳангоми ҳосилшавии банди Ag-ТКЗ хориҷ мешавад, аз он энергияе, ки барои кандани банди Ag-H₂O сарф мешавад, зиёд аст.

Дар чадвали 7 қиматҳои миёнаи собитҳои устувории комплексҳои тиокарбогидразидии Ag(I) дар ҳалқунандаҳои обию метаноли ва обию этаноли.

Қиматҳои миёнаи собитҳои устувории комплексҳои тиокарбогидразидии Ag(I) дар ҳалқунандаҳои обию метаноли ва обию этаноли, ки бо усули ғайрихаттии квадратҳои хурдтарин ва барномаи онлайнӣ компютери KEV ҳисоб карда шудааст, оварда шудаанд.

T= 298 К. I=0,1 мол/л

Миқдори ҳаҷми спирт, %	Метанол			
	$Lg\beta_i$			
	$[Ag_2L]^{2+}$	$[AgL]^+$	$[AgL_2]^+$	$[AgL_3]^+$
0	13,09±0,12	8,75±0,12	11,71±0,57	13,87±0,42
25	12,21±0,15	7,63±0,42	11,01±0,27	13,9±0,22
50	12,64±0,07	8,42±0,19	11,41±0,33	14,45±0,23
75	13,24±0,17	8,70±0,21	11,82±0,19	14,72±0,2
	Этанол			
	$Lg\beta_i$			
	$[Ag_2L]^{2+}$	$[AgL]^+$	$[AgL_2]^+$	$[AgL_3]^+$
0	13,09±0,12	8,75±0,12	11,71±0,57	13,87±0,42
25	13,71±0,056	8,06±0,18	11,32±0,23	14,30±0,18
50	13,75±0,19	8,43±0,2	11,54±0,12	14,66±0,25
75	15,84±0,17	9,26±0,17	12,12±0,29	14,88±0,08

Аз чадвали 7 дидан мумкин аст, ки вобастагии байни собитҳои устуворӣ ва таркиби ҳалқунандаи обию спирти мураккаб аст. Ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи обию спирти дар консентратсияи пасти

ҳалқунандаи органикӣ (ба 25 % баробар будани миқдори ҳаҷмии спирт) устувории зарраҳои моно-ва билигандӣ кам шуда, устувории заррае, ки се лиганди органикӣ дорад қариб, ки бетағйир мемонад. Баъдан бо зиёд шудани миқдори ҳалқунандаи органикӣ дар маҳлул устувории ҳамаи зарраҳои комплексӣ боз меафзояд. Чунин тағйирёбӣ дар қиматҳои собитаҳои устуворӣ ба фикри мо аз тағйирёбии структурии ҳалқунандаи обию органикӣ, солвататсияшавии моддаҳои дар реаксия иштироккунанда ва протонидашавии ТКЗ вобастагӣ дорад. Зиёдшавии собитаҳои устувории комплексҳои нукраҳо бо ТКЗ бо афзудани миқдори ҳалқунандаи органикӣ дар маҳлул ба суствтар солвататсияшавии ТКЗ дар маҳлулҳои обию спиртӣ нисбат ба маҳлули обӣ фаҳмондан мумкин аст.

Бо мақсади муқаррар кардани қонуниятҳои умумии гузариши комплексҳосилкунии нукра(I) ва мис (I) бо ТКЗ мо комплексҳосилкунии мис (I) бо ТКЗ дар ҳамон шароити концентратсионӣ ва қувваи ионии маҳлул таҳқиқ кардем. Барои муайян кардани собитаҳои умумии устувории комплексҳои дар системаи $\text{Cu(I)-TKZ-H}_2\text{O}$ ҳосилшуда усули квадратҳои хурдтарини ғайрихаттиро истифода намудем. Дар ҷадвали 8 собитаҳои умумии устуворӣ ($\lg\beta_i$) ва зинагӣ ($\lg K_i$)-и комплексҳои таркибашон $[\text{CuTKZ}]^+$; $[\text{Cu(TKZ)}_2]^+$ ва $[\text{Cu(TKZ)}_3]^+$ оварда шудаанд.

Ҷадвали 8

Собитаҳои умумӣ ва зинагии устувории комплексҳои мис (I) бо тиокарбогидразид дар ҳароратҳои 288-328 К. I =0.1 мол/л

T, K	$\lg\beta_1$	$\lg K_1$	$\lg\beta_2$	$\lg K_2$	$\lg\beta_3$	$\lg K_3$
288	3,90±0,12	3,90	6,83±0,07	2,93	8,41±0,14	1,58
298	3,48±0,08	3,48	6,32±0,04	2,84	7,87±0,03	1,55
308	3,06±0,13	3,06	5,86±0,14	2,80	7,36±0,08	1,50
318	2,92±0,06	2,92	5,35±0,05	2,43	6,78±0,11	1,43
328	2,88±0,11	2,88	5,18±0,06	2,30	6,52±0,9	1,34

Муқоиса намудани характери гузаштани реаксияи комплексҳосилшавии мис (I) ва нукра (I) бо ТКЗ нишон дод, ки ҳар ду металл бо ТКЗ зинагӣ ба реаксия дохил шуда, се зарраи комплекси ҳосил мекунанд. Собитаҳои умумии устувории комплексҳои нукра (I) бо ТКЗ аз комплексҳои мис (I) ду баробар зиёд аст. Масалан, дар ҳарорати 298 К барои $[\text{Cu(TKZ)}_3]^+$ собитаи умумии устуворӣ ба 7,72 воҳиди логарифмӣ баробар буда, ин бузургӣ барои $[\text{Ag(TKZ)}_3]^+$ қимати 13.87 воҳиди лагарифмиро ташкил медиҳад.

Дар ҷадвали 9 қиматҳои собитаҳои устувории комплексҳои N-атсетилтиомочевина бо Ag(I) дар маҳлули обӣ ва ҳалқунандаҳои обию этанолӣ, ки бо истифода аз барномаи компютери онлайнӣ KEV ҳисоб карда шудааст, оварда шудаанд.

Ҷадвали 9

Қиматҳои собитҳои устувориҳои комплексиҳои N-атсетилтиомочевинагии Ag(I) дар маҳлули обӣ ва ҳалқунандаҳои обию этанолӣ, ки бо истифода аз барномаи компютериҳои онлайни KEV ҳисоб карда шудааст, оварда шудаанд. T= 298K. I=0,1мол/л

Микдори ҳаҷмии этанол, %	lgβ _i		
	lgβ ₂₁ [Ag ₂ Atc] ²⁺	lgβ ₁ [AgAtc] ⁺	lgβ ₂ [Ag(Atc) ₂] ⁺
0	14,02±0,12	8,71±0,12	11,71±0,57
25	16,00±0,15	8,63±0,42	-
50	16,65±0,07	8,85±0,20	-
75	18,4±0,17	10,54±0,21	-

Аз ҷадвали 9 дидан мумкинаст, ки ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи обию спирти барои зарраи комплекси таркибаш [AgAtc]⁺ дар концентратсияи пасти ҳалқунандаи органикӣ (ба 25% баробар будани микдори ҳаҷмии спирт) устувориҳои он кам шуда, баъдан бо зиёдшавии концентратсияи спирт мунтазам меафзояд. Барои зарраи комплекси шакли димерӣ - [Ag₂Atc]²⁺ бо зиёдшавии микдори ҳаҷмии спирт дар ҳалқунандаи обию спирти собитҳои устувориҳои меафзояд.

Боби чорум ба таҳқиқи физикӣ-химиявии пайвастаҳои комплекси нукра (I) бо ТКЗ, ки дар намуди саҳт ҳосил карда шудаанд, бахшида шудааст. Муайян карда шуд, ки бо зиёдшавии ҳарорат ҷараёнгузаронии молярӣ барои ҳамаи комплексо зиёд мегардад, ки аз серҳаракатшавии зарраҳо ва камшавии часпакии маҳлул бо афзудани ҳарорат вобаста аст. Ҳангоми анҷом додани муқоисакунии натиҷаҳои ҷараёнгузаронии дар таҷриба муайянкардамон бо маълумотҳои дар адабиёт буда муайян гардид, ки пайвастаҳои синтез карда шудаамон ба электролитҳои навъи 1:1 мансуб мебошанд (ҷадвали 11).

Ҷадвали 11

Ҷараёнгузаронии молярии пайвастаи комплекси Ag (I) бо ТКЗ вобаста аз ҳароратҳои гуногун дар ҳалқунандаи ДМФА

Пайвастаи комплексӣ	μ, Ом ⁻¹ · см ² · моль ⁻¹				
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
[Ag(ТКЗ)H ₂ O]NO ₃	66,7	69,6	75,9	78,4	80,5
[Ag(ТКЗ) ₂]NO ₃	69,2	73,7	79,9	84,1	88,0
[Ag(ТКЗ) ₃]NO ₃	70,2	74,7	78,4	82,1	85,8
[Ag(ТКЗ) ₃]Cl	73	76,3	81,5	82,9	84,3
[Ag(ТКЗ) ₃]Br	75,3	78,3	79,3	84,7	89,3
[Ag ₂ (ТКЗ) ₆]SO ₄	67,2	71,5	78,2	81,4	83,9

Барои муайян кардани тарзи координатсияшавии ТКЗ бо иони нукра спектри ИС-и тиокарбогидразид, нитрати нукра, комплексиҳои синтезшуда ва маълумотҳо аз адабиёт оид ба тафсири спектри ИС-и ТКЗ

муқоиса карда шуданд. Дар ҷадвали 12 басомадҳои хоси фурӯбарии спектри инфрасурхи ТКЗ ва комплекси он бо нукра (I) дар басомади мавҷи 4000-400 cm^{-1} оварда шудааст.

Ҷадвали 12

Басомадҳои хоси фурӯбарии спектри инфрасурхи ТКЗ, ва комплекси он бо нукраи (I)

Таъин	Басомадҳои хос, cm^{-1}		
	ТКЗ	$[\text{Ag}(\text{TKZ})_2]\text{NO}_3$	$[\text{Ag}(\text{TKZ})_3]\text{NO}_3$
$\nu(\text{NH})$	3300м.	3300м	3300м
$\nu(\text{NH}_2)$	3274з	3263з	3275з
$\nu(\text{NH}_2)$	3203з	3205з	3220з
$\delta(\text{NH}_2)$	1622м	1622с	1621с
$\delta(\text{NH})+\nu(\text{CN})$	1532з.	1530з	1531з
$\nu(\text{CN})+\delta(\text{NH})$	1491м.	1491м	1491м
$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CS})$	1287з	1288с	1286м
$\delta(\text{NH}_2)$	1142з.	1143з	1144з, 1141з.
$\delta(\text{NCS})$	1061м	1082м	1081м
$\nu(\text{CS})+\delta(\text{CNN})+\nu(\text{CN})$	932з.	933с, 937с, 920 с	932з
$\delta(\text{CNN})$	596м	600м	597м
νNO_3	-	1383б.з.	1384б.з.

з-зӯр; с-сул; м-миёна; б. з - бисёр зӯр.

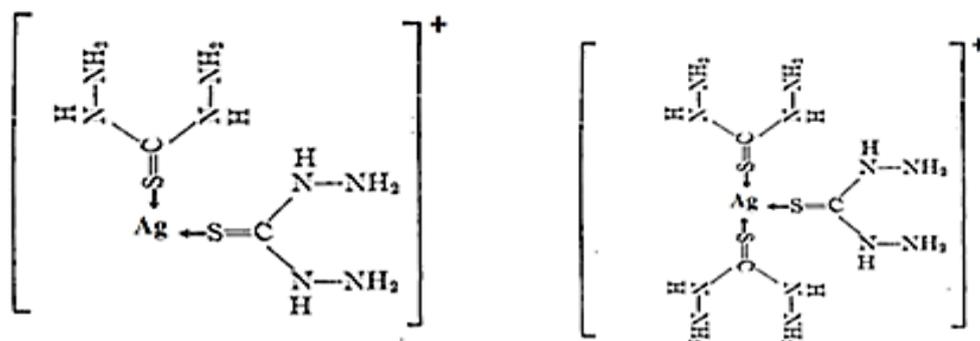
Дар спектри ИС-и ТКЗ фурӯбарӣ ҳама, ки дар басомади мавҷи 3300-1600 cm^{-1} пайдо мешаванд, ба $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$ ва $\delta(\text{NH}_2)$ ва лаппишҳои омехтаи онҳо тааллуқ доранд (ҷадвали 12). Ҳангоми муқоиса намудани спектри ИС-и ТКЗ бо ИС комплекси муайян гардид, ки лаппишҳои валентӣ ва деформатсионии гурӯҳҳои NH ва NH₂ дар спектрҳои комплекси тағйиротҳои назаррас намебинанд. Чунончи агар $\nu(\text{NH}_2)$ барои ТКЗ дар басомади мавҷи 3203 cm^{-1} фурӯбарӣ дошта бошад, барои комплекси таркибаш $[\text{Ag}(\text{TKZ})_2]\text{NO}_3$ ин гурӯҳ дар басомади мавҷи 3205 cm^{-1} ва барои $[\text{Ag}(\text{TKZ})_3]\text{NO}_3$ дар басомади мавҷи 3220 cm^{-1} фурӯбарӣ дорад. Лаппиши деформатсионии $\delta(\text{NH}_2)$ низ барои ТКЗ ва комплекси онҳо - $[\text{Ag}(\text{TKZ})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ag}(\text{TKZ})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ дар як басомади мавҷ, яъне 1622 cm^{-1} фурӯбарӣ доранд. Дар баробари кам тағйир ёфтани фурӯбарӣҳои валентӣ ва деформатсионии гурӯҳҳои NH ва NH₂ дар фурӯбарии гурӯҳҳои $\delta(\text{NH})+\nu(\text{CN})$ ва $\nu(\text{CN})+\delta(\text{NH})$ низ ҳангоми гузаштан аз тиокарбогидразид ба пайвастаҳои комплекси он тағйирот

хеле кам дида мешавад. Аз натиҷаҳои таҷрибавии ба даст омада (мушоҳида нашудани тағйирот дар фурӯбарии гурӯҳҳои NH ва NH₂ дар спектри комплексҳо бо муқоиса ба ТКЗ ва таҳлили адабиёт хулоса кардан мумкин аст, ки дар пайвастаҳои координатсионии ҳосилкардаи мо атомҳои нитрогени молекулаи ТКЗ дар координатсия бо нуқра (I) иштирок намекунанд.

Дар молекулаи тиосемикарбазиди гуруҳи C=S дар басомади мавҷи 800 см⁻¹ фурӯбарӣ дорад, аммо дар молекулаи тиокарбогидразид чунин фурӯбарӣ дар ин басомади мавҷ мушоҳида намешавад (ҷадвали 12). Дар молекулаи тиокарбогидразид ба ҷои ν(CS) дар басомади мавҷи 1287 см⁻¹ фурӯбарӣ ҳосил аст, ки ба ν(CN)+ν(CS) хос аст мушоҳида мешавад.

Ҳангоми муқоисаи спектри ИС тиокарбогидразид бо спектри пайвастаҳои комплекси таркибашон [Ag(TKЗ)₂] NO₃, [Ag(TKЗ)₃] NO₃, муайян гардид, ки фурӯбарие, ки дар басомади мавҷи 1287 см⁻¹ мушоҳида мешавад ба ν(CN)+ν(CS) тааллуқ дорад, дар спектри комплексҳо ҳудуди фурӯбарии худро тағйир намедиҳад, аммо интенсивнокиашро қариб ду баробар кам мекунад (ҷадвали 12). Дар спектри ИС-и тиокарбогидразид дар дарозии мавҷи 1061 см⁻¹ фурӯбарие мушоҳида мешавад, ки ба δ(NCS) мансуб аст. Дар спектри ИС-и пайвастаҳои координатсионии мо лағжиши ин фурӯбариро ба басомади мавҷи баланд мушоҳида мекунем (ҷадвали 12). Чунин тағйирёбиҳо дар фурӯбарӣ ҳосил аст, ки ба ν(CN)+ν(CS) ва δ(NCS) тааллуқ доранд, аз иштироки атоми сулфур молекулаи тиокарбогидразид дар координатсия бо нуқра (I) шаҳодат медиҳанд.

Аз натиҷаи таҷқиқотҳои спектроскопӣ ва кондуктометрӣ хулоса кардан мумкин аст, ки молекулаи ТКЗ бо иони нуқра тавассути атоми сулфур ба таври монодентантӣ координатсия шуда, ионҳои нитрат дар сфераи берунии пайвастаҳои комплексӣ қарор мегиранд. Сохти пайвастаҳои комплекси ҳосилкардашуда чунин намуд доранд:



Барои дақиқ баҳо додан ба раванди таҷзияи ҳароратии пайвастаҳои координатсионии синтезкардамон мо аавал бо истифода аз усули термогравиметрӣ таҷзияи ҳароратии тиокарбогидразидро омӯхтем. Баъд аз таҳлил намудани дериватограммаи ТКЗ ва таҳлили элементии боқимондаи намунаи таҷзия шуда, ки онро асосан карбон ташкил медиҳад, хулоса кардан мумкин аст, ки ТКЗ дар ҳудуди ҳароратҳои 172-193 °C ғудохта шуда таҷзия мешавад. Дар ҷадвали 13 эффекти гармии

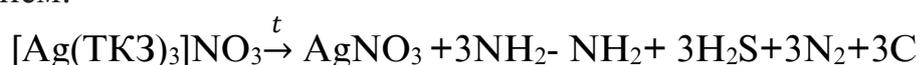
реаксия, худудҳои ҳарорат ва камшавии масса барои таҷзияи ҳароратии ТКЗ ва комплексҳои таркибашон $[Ag(TK3)_3]NO_3$, $[Ag(TK3)_2]NO_3$ оварда шудааст.

Ҷадвали 13

Эффекти гармии реаксия, худудҳои ҳарорат ва камшавии масса барои таҷзияи ҳароратии ТКЗ ва комплексҳои таркибашон $[Ag(TK3)_3]NO_3$, $[Ag(TK3)_2]NO_3$

Намуна	Массаи намуна, мг	Эффекти гармии реаксия, Ҷ/мг	Худуди ҳарорат, °С	Камшавии масса бо мг	Камшавии масса бо %	Массаи боқимонда, бо мг	Массаи боқимонда бо %
ТКЗ	62,6	-212 -44,36	172-183 184-192	52,93 1,33	83,87 2,12	8,334	13,31
$[Ag(TK3)_2]NO_3$	61,06	14,37 -114,68 -70,13	112-130 152-196 203-216	28,83 2,224	47,21 3,64	30,06	49,14
$[Ag(TK3)_3]NO_3$	61,75	30,58 -183,83 -109,88	112-132 134-193 199-218	33,74 4,93	54,64 7,98	23,081	37,37

Таҳлил намудани дериватограммаи пайвастаҳои комплекси таркибашон $[Ag(TK3)_2]NO_3$, $[Ag(TK3)_3]NO_3$ раванди мураккаб аст. Пайвастаи комплекси таркибаш $[Ag(TK3)_3]NO_3$ дар худуди ҳароратҳои 134-200 °С бо максимум дар 193 °С аз рӯи қачхаттаи ДТА-и дорои эффекти экзотермӣ аст. Ин эффект бо хориҷшавии 183,83 Ҷ/мг мегузарад. Дар ин худуди ҳарорат камшавии массаи намуна 54,64 %-ро ташкил медиҳад. Таҳлили элементии боқимондаи намуна дар ин ҳарорат нишон дод, ки он аз: нукра 22,13 %, N 7,86 % ва C 7,38 % иборат аст. Натиҷагирӣ аз таҳлили элементӣ ва дериватограмма имконият дод, ки раванди таҷзияи ҳароратии комплексро дар ҳарорати 132-200 °С чуни тасвир кунем:



Дериватограммаи пайвастаи комплекси дар худуди ҳарорати 200-230°С дорои боз як эффекти экзотермӣ буда, бо хориҷшавии 110 Ҷ/мг зоҳир мешавад. Қачхаттаи TG-и пайвастаи комплексӣ дар худуди ин ҳарорат 7,98 % камшавии массаи намунаро нишон медиҳад. Таҳлили элементии боқимондаи намуна нишон медиҳад, ки он аз 22,11 % нукра ва 7,01% C иборат аст.

Барои муайян кардани таркиб ва параметри панҷараи кристаллии комплексҳои синтезшуда, рентгенограммаи онҳо дар дифрактометри рентгении “Дрон-3” сабт карда шуд. Таҳлили рентгенограммаҳо нишон дод, ки комплексҳои ҳосилшуда миқдори муайяни рефлексияҳои интенсивнокиашон баланд доранд, ки аз шакли кристаллӣ доштани онҳо шаҳодат медиҳад.

Аз рентгенограммаҳо ба мо муяссар шуд, ки масофаҳои байни кабаҳо ва параметрҳои элементарии ячейкаҳои комплексҳоро ҳисоб кунем (ҷадвали 34).

Ҷадвали 34

Параметрҳои панҷараҳои кристаллии пайвастаҳои комплекси нукра (I) бо ТКЗ

Пайвастаи химиявӣ	Параметри элементарии ячейка			Адади структураҳо дар ячейка	Сингония
	a, Å	b, Å	c, Å		
[Ag(ТКЗ) ₂]NO ₃	12,845	11,036	10,202	4	Triclinic
[Ag(ТКЗ) ₃]NO ₃	15.714	8,67306	9.820	4	Monoclinic

Ҳангоми омӯзиши раванди комплексҳосилшавии нукра (I) бо N-атсетилтиомочевина дар маҳлулҳои обӣ ва ҳалкунандаи обию органикӣ мо нишон додем, ки нукра (I) бо N – атсетилтиомочевина ҳангоми барзиёд будани лиганд дар маҳлул пайвастаи комплекси дар об ҳалшавандаи таркибаш [Ag(CH₃CO-NH-CSNH₂)₂]⁺-ро ҳосил мекунад. Собитаи устувории ин пайвастаи химиявӣ ба 12,33±0,062 воҳиди логарифмӣ баробар аст. Маълумоти ба даст омадаро ба назар гирифта, мо тасмим гирифтём, ки дар асоси N – атсетилтиомочевина электролити самаранокеро барои сайқалдиҳии сатҳи маснуоти нукрагӣ коркард намоем.

Дар натиҷаи таҳқиқоти зиёд ба мо муяссар гардид, ки барои сайқалдиҳии электрохимиявии ҳӯлаи нукра бо мис, ки иёраш ба 925 баробар аст, дар асоси N-атсетилтиомочевина электролити самарааш баландро коркард намоем. Таркиби электролит ва речай сайқалдиҳӣ дар зер оварда шудааст:

N-атсетилтиомочевина – 15-30 г/л; кислотаи сулфат – 10-15 г/л; ҳарорати маҳлул 20-50 °С; шиддат дар ванна 2-4 В; зичии ҷараён 1,5-4 А/дм²; вақти сайқалдиҳӣ -3-5 дақ; катод-лавҳача аз титан; анод-ҳӯлаи нукрагӣ.

Дар натиҷаи таҳқиқоти гузаронидашуда муайян гардид, ки электролитҳои моддаи асосии таркибашон N-атсетилтиомочевина ва тиокарбогидразид бударо барои сайқалдиҳии электрохимиявии ҳӯлаи нукрагии иёраш 925, истифода бурдан мумкин аст. Электролитҳои пешниҳодгардида вақти сайқалдиҳиро кӯтоҳ намуда, сифати онро баланд мекунанд.

Аз манбаъҳои адабиёт муайян карда шуд, ки электролитҳои беҳтарин барои рӯйпӯшкунии электрохимиявӣ дар асоси пайвастаҳои устувори комплекси нукра ҳосил карда мешаванд. Устувории комплексҳоро ба воситаи собитаи устуворӣ миқдоран ифода мекунанд. Бо роҳи таҷрибавӣ мо дар маҳлули сери тиокарбогидразид қимати собитаи устувории комплекси тиокарбогидразидии таркибаш

$[Ag(TK3)_3]NO_3$ -ро муайян кардем, ки он ба 13,88 воҳиди лагарифмӣ баробар аст.

Устувории баланди ин комплекси нуқраро дар маҳлул ба назар гирифта, дар назди худ вазифа гузоштем, ки дар асоси он электролити самаранокро барои рӯйпӯшкунӣ сатҳи мис ва хӯлаҳои он коркард намоем.

Дар натиҷаи таҳқиқоти зиёде ба мо имконият фароҳам шуд, ки таркиби оптималии электролит ва речаи технологии нуқрапӯшкунӣ сатҳи мис ва хӯлаҳои онро муайян созем.

Таркиби электролити коркард шуда чунин аст:

$[Ag(TK3)_3]NO_3$ – 5- 7 г/л, H_2SO_4 – 15-20 г/л, Нишондиҳандаи гидрогении маҳлул ба 1-3 баробар аст. Анод - лавҳачаи нуқрагӣ мебошад.

Тартиби электротаҳшинкунӣ чунин аст:

Зичии катодии чараён ҳангоми ҳарорат ба 25-30 °C баробар будан бо омехтакунии электролит 2 А/дм² –ро ташкил меод. Дар ҳарорати хона (на камтар аз 20 °C) бошад, бо омехтакунии электролит ин қимат ба 1,2-1,9 А/дм² баробар аст. Қобилияти нуқрапӯшкунӣ электролити коркард шуда баланд буда, аз қобилияти нуқрапӯшкунӣ электролити сианидӣ камӣ надорад.

Хулоса

1. Бори аввал бо истифода аз усули рН-метрӣ хосияти кислотагиро асосии ТКЗ дар маҳлули обӣ ва ҳалқунандаи обию спирти омӯхта шуд. Собитаи ионнокшавӣ (ионизатсия)-и тиокарбогидразид дар маҳлули обӣ $pK_a=4,15\pm 0,012$ -ро ташкил медиҳад. Ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи обию спирти хосияти асосии тиокарбогидразид кам тағйир меёбад. Муайян карда шуд, ки ТКЗ дар ҳудуди рН-и 6,0-9,0 дар намуди молекулаи нейтралӣ мавҷуд аст [3-М].

2. Муайян гардид, ки нуқра (I) ва мис (I) бо тиокарбогидразид дар ҳароратҳои 288-328К ба таври зинагӣ бо ҳосилшавии зарраҳои комплекси шакли димери ва мономерии ба реаксия дохил мешавад. Собитаҳои устуворӣ ва функсияҳои термодинамикии зарраҳои комплексӣ бо усулҳои муосири физикию химиявӣ ҳисоб карда шуданд. Нишон дода шудааст, ки бо зиёдшавии ҳарорат собитаҳои устувории комплексҳои Ag(I) ва Cu(I) бо ТКЗ кам мешаванд. Таҳлили натиҷаҳои ба даст омада нишон дод, ки комплексҳои Ag(I) бо ТКЗ аз комплексҳои Cu(I) бо ин лиганди органикӣ қариб ду баробар устувортар мебошанд [1-М, 2-М, 3-М].

3. Бори аввал бо усули потенциометрӣ комплексҳосилкунӣ Ag(I) бо ТКЗ ва Atc дар ҳудуди васеи консентратсияи ҳалқунандаи обию этанолӣ омӯхта шуд. Муайян гардид, ки вобастагии $lg\beta_1$ аз ҳиссаи ҳаҷмии спирт мураккаб буда, дар умум бо зиёдшавии ҳаҷми спирт дар ҳалқунанда устувории зарраҳои комплексӣ меафзояд. Сабаби зиёдшавии устувории зарраҳои комплексӣ ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи обию

спиртӣ аз тағйирёбии структурии ҳалқунандаи обию органикӣ ва солвататсияшавии иштирокчиёни реаксия вобастагӣ дорад [2-М].

4. Муайян гардид, ки ΔH -и реаксия барои ҳамаи зарраҳои комплекси қимати манфӣ дорад ва аз он шаҳодат медиҳад, ки энергияе, ки ҳангоми ҳосилшавии банди $Ag-TK3$ хорич мешавад, аз он энергияе, ки барои кандани банди $Ag-H_2O$ сарф мешавад, зиёд аст. Қимати энергияи Гиббси гузариши реаксияҳо манфӣ мебошад [1-М].

5. Бо истифода аз усулҳои перепаративии химиявӣ тариқаи ҳосилкунӣ ва дар шакли тоза ҷудо намудани як қатор пайвастаҳои комплекси $Ag(I)$ бо $TK3$ ба роҳ монда шуд. Бо усулҳои муосири физикию химиявӣ намуди электролит, тарзи координатсияшавии $TK3$ ба нукра, ҳосиятҳои ҳароратӣ ва кристаллографии пайвастаҳои ҳосилкардашуда омӯхта шуд. Муайян гардид, ки $TK3$ бо нукра ба таври моноквантӣ ба воситаи атоми сулфур координатсия мешавад [4-М].

6. Дар асоси $TK3$ ва Atc электролитҳо барои сайқалдиҳии электрохимиявии сатҳи нукра ва дар асоси пайвастаи комплекси таркибаш $[Ag(TK3)_3]NO_3$ электролит барои нукрапӯшқунии сатҳи мис ва хӯлаҳои он коркард карда шуд. Муайян гардид, ки электролитҳои дар асоси $TK3$, Atc коркардшуда вақти сайқалдиҳиро кӯтоҳ намуда, сифати онро баланд мекунад. Электролити дар асоси $[Ag(TK3)_3]NO_3$ коркардшуда рӯйпӯшҳои зич, якҷинса, хурдкристаллӣ ва ҷилдорро ҳосил мекунад. [10-М, 14-М, 15-М, 16-М].

Тавсияи истифодабари

Конуниятҳои таъсири табиати металл, лиганди органики ва ҳалқунанда ба раванди комплексоҳосилшавии мис ва нукра, ки дар кори илми ба даст омадааст барои пешрафти асосҳои назариявии химияи пайвастаҳои координатсионӣ ва физикӣ саҳми калон мегузорад. Электролитҳои коркардшудаи самаранокиашон баланд дар асоси лигандҳои органикии истифода шуда ва пайвастаҳои комплекси онҳо дар саноат барои сайқалдиҳӣ ва нукрапӯшқунии сатҳи металлҳо ва хӯлаҳои онҳо истифода хоҳанд шуд.

Рӯйхати маводҳои нашршуда оиди кори дисертатсионӣ

[1-М]. Сангов М.М. Комплексообразования $Ag(I)$ с тиокарбогидразидом в интервале 288-328 К [Текст] / М. М. Сангов С. М. Сафармамадов // Вестник ТНУ. 1/6(91) – 2015г С. 74-78

[2-М]. Сангов М.М. Комплексообразования $Ag(I)$ с тиокарбогидразидом в водно-спиртовых растворах [Текст] / М.М.Сангов, С.М Сафармамадов // Вестник Таджикского национального университета. 2016. 1/3(200). С. 179-183.

[3-М]. Сангов М.М. Комплексообразования меди (I) с тиокарбогидразидом. [Текст] / М.М Сангов, С.М.Сафармамадов, К.С.Мабаткадамзода / Известия АН РТ. -2020. №2 (179) – С. 63-71.

[4-М]. Сангов М.М. Ҳосилкунӣ ва омӯзиши ҳосиятҳои физикию химиявии пайвастаҳои координатсионии $Ag(I)$ бо тиокарбогидразид

[Матн] /М.М. Сангов //Паёми Донишгоҳи миллии Тоҷикистон: Бахши илмҳои табиӣ. –2022. №1 С.209-222.

[5-М]. Сангов М.М., Разработка высокоэффективных технологий извлечение золота и серебра из отходов ювелирной промышленности [Текст] / М.М. Сангов, С.М. Сафармамадов, К.С. Мабаткадамзода //Материалы международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения», Душанбе, 2018. С.6-7.

[6-М]. Сангов М.М. Исследование комплексообразования серебра (I) с тиокарбондигидридом в этаноле [Текст] / М.М., Сангов, С.М. Сафармамадов, Б.Ф. Абдурахмонов // Маводи конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ-назариявӣ ҳайҳати устодону кормандони ДМТ бахшида ба даҳсолаи байналмилалӣ амал «Об барои рушди устувор, солҳои 2018-2028», Соли рушди сайёҳӣ ва ҳунарҳои мардумӣ», «140-солагии зодрузи Қаҳрамони Тоҷикистон Садриддин Айни» ва «70-солагии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон». Душанбе. 2018.– С.525.

[7-М]. Сангов М.М. Комплексообразование серебра(I) с тиокарбондигидридом в спиртово-водном растворе [Текст]. М.М., Сангов, С.М. Сафармамадов, Р.О. Партоева, Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «20-ой годовщине Дня национального единства» и «Году молодёжи». Душанбе-2017, –С.536.

[8-М]. Сангов М.М. Электролитическая полировка золота в N – ацетилтиомочевинном электролите [Текст]. М.М. Сангов, С.М. Сафармамадов, Б.Ф. Абдурахмонов // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «20-ой годовщине Дня национального единства» и «Году молодёжи», Душанбе,-2017. –С.535.

[9-М]. Сангов М.М. Комплексообразование серебра (I) с тиокарбондигидридом в водно-этанольных растворах [Текст]. / М.М. Сангов, С.М.Сафармамадов // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «20-летию государственной Независимости Республики Таджикистан», Душанбе,-2016. –С.545-547.

[10-М]. Сангов М.М. Разработка электролита для электрохимического полирования серебряных изделий на основе N-атсетилтиомочевины [Текст]. / М.М.Сангов, С.М.Сафармамадов, Р.О.Партоева // Конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ-назариявӣ ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба чашҳои 700-солагии “Мир Саид Али Ҳамадонӣ”, “Соли оила” ва Даҳсолаи байналмилалӣ амалиёти “Об барои ҳаёт”.–Душанбе, 2015. –С. 504.

[11-М]. Сангов М.М. Комплексообразование серебра (I) с тиокарбондигидридом при 308 К [Текст]. / М.М. Сангов С.М. Сафармамадов, // Научный сборник тезисов докладов научной конференции «Актуальные проблемы современной науки». Душанбе, 21-24 апреля 2015г, С. 30-31,.

[12-М]. Сангов М.М. Комплексоилкунии нукраи (I) бо тиокарбогидразид [Матн]. / М.М.Сангов, С.М.Сафармамадов, //Конференсияи ҷумхуриявӣ илмӣ-назариявӣ ҳайати устодону кормандони ДМТ баҳшида ба ҷашнҳои 700-солагии “Мир Саид Али Ҳамадонӣ”, “Соли оила” ва Даҳсолаи байналмилалӣ амалиёти “Об барои ҳаёт” Душанбе, 2015. –С. 507-508.

[13-М]. Сангов М.М. Таъсири ҳалқунанда ба раванди комплексоилкунии нукраи (I) бо тиокарбогидразид [Матн]. / М.М. Сангов, С.М. Сафармамадзода, С.С. Саидов // Конференсияи ҷумхуриявӣ бо иштироки олимони хориҷӣ дар мавзӯи «Пайвастиҳои комплекси ва ҷанбаҳои истифодабарии онҳо» баҳшида ба «70-солагии хотираи узви вобастаи АИҶТ, доктори илмҳои химия, профессор Аминҷонов Азимҷон Олимович» Душанбе -2021. –С. 158.

[14-М]. Сангов М.М. Таҳқиқи раванди нукрапушқунии маснуотҳо дар асоси пайвастиҳои комплекси нукраи (I) бо тиокарбогидразид [Матн]. / М.М. Сангов // маводҳои 17-умин конференсияи байналмилалӣ олимони ҷавон ДДТТ ба номи Абӯалӣ ибни Сино “Масъалаҳои мубрами таҳқиқотҳои илмӣ муосир” Душанбе – 2022. С. 191

[15-М]. Сафармамадов С.М., Сангов М.М. Тарзи коркарди партовҳои сайқалдиҳии электрохимиявӣ саноати заргарӣ – Душанбе, 2015, № ТҶ 763.

[16-М]. Сафармамадов С.М., Сангов М.М. Тарзи сайқалдиҳии маснуоти заргарӣ дар асоси N–ацетилтиомочевина. – Душанбе, 2016, № ТҶ 774.

УДК: 546.571+546.561

ББК:24. 121

С-18

На правах рукописи

САНГОВ МАКСУД МАХМАДЮСУФОВИЧ

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СЕРЕБРА (I), МЕДИ (I) С
ТИОКАРБОГИДРАЗИДОМ И N-АЦЕТИЛТИОМОЧЕВИНОЙ В
ВОДЕ И ВОДНО – СПИРТОВЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук**

Специальность: 02.00.01-неорганическая химия

Душанбе–2022

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории «Синтез координационных соединений им. профессора А.О.Аминджанова» НИИ Таджикского национального университета.

Научный руководитель: **Сафармамадзода Сафармамад Муборакшо** – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Таджикского национального университета

Официальные оппоненты: **Джураев Тухтасун Джураевич** – доктор химических наук, профессор кафедры металлургии Таджикского технического университета им. академика М.С.Осими
Назаров Шамс Бароталиевич – доктор химических наук, доцент ведущий научный сотрудник лаборатории «Комплексная переработка минерального сырья и промышленных отходов» Института химии им. В.И. Никитина НАНТ

Ведущая организация: Кафедра общей и неорганической химии Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни

Защита диссертации состоится 15.09.2022 г. в **10:00 часов** на заседании диссертационного совета 6D.KOA-010 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Таджикском национальном университете по адресу: 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17, факс (992-372)21-77-11. Зал заседаний диссертационных советов.

Отзывы направлять по адресу: 734025, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17, ТНУ, диссертационный совет 6D.KOA-010, E-mail: ikromovich80@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Таджикского национального университета (www.tnu.tj).

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета 6D.KOA-010
доктор хим. наук, доцент



Раджабов С.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Медь и серебро считаются одними из наиболее известных комплексообразователей и на сегодня известны их мономерные, димерные и полимерные комплексные соединения с серу и азотсодержащими органическими лигандами. Многие из этих соединений обладают высокой реакционной способностью, повышенной биологической и каталитической активностью. Со времени начала промышленного использования электрохимического способа покрытия металлов наравне с другими соединениями широкое применение нашли и комплексные соединения. Основной причиной использования растворов комплексных соединений в качестве защитных покрытий металлов являются их высокие константы устойчивости в растворах, выделение ионов металла из состава которых происходит очень медленно, в результате чего на твёрдой поверхности покрываемого металла или сплава образуются плотные, однородные и мелкокристаллические осадки с высокой степенью блеска. Производные тиосемикарбазида обладают высокой донорной способностью и уже с начала XX века широко используются как лиганды для реакций комплексообразования. С учётом высокой способности к комплексообразованию растворы этих соединений широко используются в качестве электролитов для электрохимической полировки металлических поверхностей.

Анализ литературы показывает, что за исключением отдельных сообщений о процессах комплексообразования серебра (I) и меди (I) с тиосемикарбазидом и некоторыми его производными до настоящего времени не проведены целенаправленные исследования кислотно-основных свойств тиокарбогидразида и его комплексообразования с серебром (I) и медью (I) в воде и водно-спиртовых растворителях. В связи с этим, исследование процесса комплексообразования серебра (I) и меди (I) с тиокарбогидразидами и N-ацетилтиомочевинной, определение состава, структуры, термодинамической устойчивости образующихся комплексных соединений, а также разработка эффективных электролитов для электрохимического покрытия и полировки металлов несомненно являются актуальными и имеют большое научно-практическое значение.

Степень научной разработанности, теоретико-методологические основы исследования. В литературе встречаются ряд сведений о комплексообразовании меди, серебра и других переходных металлов с амидными и тиоамидными лигандами. Так, работы Сафармамадзода С.М., Азизкуловой О.А., Рахимовой М.М. и др. посвящены комплексообразованию меди и серебра с амидными и тиоамидными лигандами в водных и неводных растворах. В работах зарубежных исследователей Савельевой З.А., Ларионова С.В., Николаева А.В., Коломитса Т.И., Казакова В. П., Головнева Н.Н., Байбаровой Е.Я., Мовчана В.В., Дзюбы О.Г., Миронова И.В., Хотсяновского О.И.,

Тороповой В.Ф., Маркова В.Н., Буду Г.В., Майстренко В.Н. и др. исследованы особенности процессов комплексообразования никеля, меди и кобальта с тиосемикарбазидом, тиокарбогидразидом, тиомочевинной и их производными. Был установлен состав и устойчивость образующихся комплексных соединений, изучены закономерности влияния ряда факторов (природы металла, лиганда, растворителя, ионной силы и др.) на параметры реакций комплексообразования. Прикладной аспект использования координационных соединений серебра и меди был разработан рядом отечественных и зарубежных учёных. Так, в работах Сафармамадзода С.М., Грилихеса С.Я., Тегарта В., Jacquet P.A., Jacquet P.A., Pioatclli R., Bianchi G., Pioatclli R., Bianchi G., Hoar T.P., Francis H.T. приводятся сведения о различных процессах электрохимической полировки поверхности металлов с использованием комплексных соединений переходных металлов.

Однако детальный анализ существующей литературы по данному направлению выявил, что до настоящего времени какого-либо системного исследования процессов комплексообразования серебра (I) и меди (I) с тиокарбогидразидом в водно-органических растворителях не было проведено. Также не встречаются сведения о разработке электролитов на основе тиокарбогидразида, N-ацетилтиомочевинной и их комплексных соединений для электрохимической полировки и покрытия поверхности металлов и сплавов.

При обсуждении результатов исследования и основных выводов диссертационной работы были использованы современные методы определения состава и строения координационных соединений, теории химической связи и координационная теория Вернера.

Цель работы заключается в установлении закономерностей процессов комплексообразования серебра(I) и меди(I) с тиокарбогидразидом, N-ацетилтиомочевинной в водных и водно-спиртовых растворителях, а также разработка эффективных электролитов для электрохимической полировки серебра и серебрения поверхности меди и её сплавов.

Объектом исследования являются системы Ag(I)—тиокарбогидразид–H₂O; Ag(I)- тиокарбогидразид–C₂H₅OH(CH₃OH)–H₂O; Ag(I)-N-ацетилтиомочевинина–C₂H₅OH–H₂O; Cu(I)—тиокарбогидразид–H₂O.

Темой исследования является комплексообразование серебра (I) и меди (I) с тиокарбогидразидом и N-ацетилтиомочевинной в водных и водно-спиртовых растворителях.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

-**исследование** кислотно-основных свойств тиокарбогидразида в водных и водно-спиртовых растворителях методом рН-метрии;

-**определение** влияния состава водно-спиртовых растворителей на кислотно-основные свойства тиокарбогидразида;

-исследование процесса комплексообразования серебра (I) и меди (I) с тиокарбондразидом, N-ацетилтиомочевинной при различных температурах в водных и водно-метанольных (этанольных) растворителях, определение констант устойчивости и термодинамических функций, образующихся комплексных соединений современными методами исследования.

-исследование влияния температуры и состава водно-спиртовых растворителей на константы устойчивости комплексов Ag(I) и Cu(I) с тиокарбондразидом и N-ацетилтиомочевинной с указанием аналогий и различий в процессах комплексообразования с участием серебра и меди;

-определение термодинамических функций, (ΔH , ΔS , ΔG) процесса комплексообразования Ag(I) и Cu(I) с тиокарбондразидом и N-ацетилтиомочевинной методом температурного коэффициента и установление вклада ΔH и ΔS в самопроизвольном протекании процесса комплексообразования,

-разработка методов получения и определения химического состава, а также строения комплексных соединений серебра Ag(I) с тиокарбондразидом;

- разработка технологии получения электролитов на основе ТКЗ, Atc и комплексных соединений с Ag(I) для электрохимической полировки поверхности серебряных изделий и серебрения меди и его сплавов.

Методы исследования. В работе использованы методы потенциометрии, кондуктометрии, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, расчёт равновесия комплексообразования произведён методами Ледена, Фридмана, Васильева, нелинейным методом наименьших квадратов и онлайн программы KEV.

Область исследования- химия координационных соединений, физическая химия.

Этапы исследования. На первом этапе (2015-2016гг.) проведен анализ литературы по теме работы; определена ее актуальность и цели исследования.

На втором этапе (2016-2019гг.) методом потенциометрического титрования исследованы процессы комплексообразования Ag(I) и Cu(I) с тиокарбондразидом и N-атсетилтиомочевинной в широком интервале температур и концентрации водно-спиртовых растворителей. Вместе с тем, разработан состав электролитов для полирования и серебрения поверхности металлов и сплавов, а результаты исследования опубликованы в виде статей и тезисов доклада.

На третьем этапе (2020-2021гг.) проведен анализ и обобщение полученных экспериментальных данных; подведены итоги, сделаны выводы по проведенному исследованию, осуществлена работа по оформлению диссертации.

Основная информационно-экспериментальная база. Работа выполнена в Научно-исследовательском институте Таджикского национального Университета

Достоверность результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена и обоснована с использованием в работе физико-химических методов исследований, статистической обработки результатов.

Научная новизна работы. Впервые исследован процесс комплексообразования серебра Ag(I) и меди Cu(I) с тиокарбогидразидом в водных и водно-спиртовых растворителях. Установлено, что при низких концентрациях тиокарбогидразида по сравнению с серебром(I) происходит образование димерных, а при возрастании концентрации тиокарбогидразида в равновесии образуются мономерные комплексы. Установлено, что с возрастанием температуры в растворе устойчивость комплексных соединений Ag(I) и Cu(I) с тиокарбогидразидом уменьшается. Выявлено, что константы устойчивости комплексов серебра Ag(I) с тиокарбогидразидом в два раза превышают таковые для комплексов Cu(I). При переходе от воды к водно-спиртовым растворителям наблюдается рост устойчивости образующихся комплексных частиц. Впервые разработаны высокоэффективные электролиты на основе тиокарбогидразида N-ацетилтиомочевины и $[Ag(ТКЗ)_3]NO_3$ для электрохимической полировки серебра её сплавов и серебрения поверхности меди.

Научная и практическая значимость работы подтверждаются тем, что установленные закономерности комплексообразования серебра(I) и меди(I) с тиокарбогидразидом и N-ацетилтиомочевинной могут стать важным принципиальным дополнением в химическую теорию координационных соединений, а разработанная технология получения высокоэффективных электролитов для электрохимического полирования серебра и серебрения металлических поверхностей может быть внедрена в производство для электрохимического полирования и серебрения.

Защищаемые положения:

-константы ионизации тиокарбогидразида в воде и водно-спиртовых растворителях. Установление влияния природы растворителя на величины pK_a тиокарбогидразида, определение форм существования тиокарбогидразида в широких пределах pH;

-константы устойчивости и термодинамические функции комплексных соединений Ag(I), Cu(I) с тиокарбогидразидом и N-ацетилтиомочевинной в воде и водно-спиртовых растворителях. Установление влияния состава растворителя и температуры на устойчивость комплексных соединений Ag(I) и Cu(I) с тиокарбогидразидом и N-ацетилтиомочевинной. Установление закономерности изменения термодинамических функций комплексных соединений Ag(I), Cu(I) с тиокарбогидразидом и N-ацетилтиомочевинной в зависимости от числа лигандов во внутренней сфере комплексного соединения. Влияние ΔH и ΔS на энергию Гиббса комплексообразования;

-разработанные методики получения комплексных соединений Ag(I) с тиокарбогидразидом в твёрдом виде. Изучение спектральных,

термических и кристаллографических характеристик полученных соединений;

-технология получения высокоэффективных электролитов на основе ТКЗ, Агс и комплексного соединения состава $[Ag(TKZ)_3]NO_3$ для электрохимической полировки и серебрения.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современного сертифицированного экспериментального оборудования с обоснованными калибровками и хорошей воспроизводимостью результатов в различных внешних условиях, достаточным количеством взаимодополняющих экспериментальных результатов и хорошим согласием с результатами других авторов.

Личный вклад автора состоит в его прямом участии на всех этапах исследования, подготовке образцов и проведении экспериментов, активном участии в обсуждении и интерпретации полученных результатов, выработке ключевых выводов и положений, подготовке научных статей и докладов к публикации.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены на: Международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2018); Материалах 17-й международной конференции молодых ученых ТГМУ имени Абуали ибн Сино «Актуальные вопросы современных научных исследований», Душанбе – 2022, Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава ТНУ, посвящённой 700-летию Мир Али Хамадони, Году семьи и Международному десятилетию действия «Вода для жизни» 2005-2015 гг. (Душанбе, 2015); Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава ТНУ, посвящённой 25-летию Государственной независимости Республики Таджикистан (Душанбе, 2016); Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава ТНУ, посвящённой 20-летию Дня национального единства и Году молодёжи (Душанбе, 2017); Республиканской научно-прикладной конференции «Проблемы применения современных физико-химических методов в анализе и диагностике материалов и продуктов» (Душанбе, 2018); Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава ТНУ, посвящённой Международному Десятилетию действия «Вода для устойчивого развития» 2018-2028 гг., Году развития туризма и народных ремёсел, 140-летию Национального Героя Таджикистана Садриддина Айни и 70-летию Таджикского национального университета (Душанбе, 2018); Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава ТНУ, посвящённой Годам развития села, туризма и народных ремёсел (2019-2021 гг.) и 400-летию Миробиды Сайидо Насафи (Душанбе, 2019).

Публикации. По результатам работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых изданиях из Перечня ВАК при Президенте Республики Таджикистан и 13 тезисов докладов на республиканских и

международных конференциях, получены 2 патента РТ на изобретения.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 119 страницах машинописного текста, включая 22 рисунка, 37 таблиц и 147 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность и целесообразность проведения исследования, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, отражена научная новизна и практическая значимость работы перечислены положения, выносимые на защиту и описана структура диссертации.

Первая глава состоит из трёх подглав, в которых проанализированы и обобщены литературные данные. Часть 1.1. посвящена комплексным соединениям d-элементов с производными тиосемикарбазида и тиомочевины. В 1.2 и 1.3 подробно изложены особенности процесса комплексообразования серебра (I) и меди (I) с тиоамидными лигандами и физико-химические основы процесса электрохимической полировки и покрытия металлов.

Во второй главе (экспериментальная часть) приводятся сведения об использованных в работе исходных веществах, описываются методики получения комплексных соединений Ag(I) с тиокарбогидразидом, разработанные методики полировки поверхности серебра и серебрения меди и её сплавов, физико-химические методы определения состава и строения полученных комплексов.

Для потенциометрического титрования был использован гальванический элемент с переносом. В качестве индикаторных электродов использовали серебряные (медные) пластины, а в качестве сравнительного электрода хлор-серебряный. Процесс комплексообразования в водных и водно-органических растворителях исследовался при ионной силе 0,1 моль/л (NaNO₃). Температуру в реакционной ячейке регулировали при помощи водяной бани. Равновесную концентрацию ионов серебра (меди) определяли по уравнению

$$\lg \frac{[Me^+]}{[Me^+]_T} = \frac{E_1 - E_2}{1,985 \cdot 10^{-4} T/n} \quad (1)$$

где $[Me^+]$ -равновесная концентрация ионов серебра (меди), $[Me^+]_T$ – концентрация ионов серебра (меди) в каждой точке титрования с учётом разбавления, E_1 – начальный потенциал системы, E_2 – потенциал системы в каждой точке титрования.

Равновесную концентрацию тиокарбогидразида и функцию Ледена определяли по уравнениям

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

$$Fo = [Me^+]_T - [Me^+] / [Me^+] [L] \quad (3)$$

соответственно.

Для определения общих констант устойчивости комплексов серебра (I) и меди (I) с тиокарбогидразидом использовали метод Фридмана, метод наименьших квадратов и компьютерную онлайн-программу KEV.

Серебро в составе синтезированных комплексов определяли гравиметрически, азот, углерод, серу и водород с использованием анализатора «vario MICROCHNS», электрическую проводимость полученных комплексов измеряли с помощью кондуктометра марки «HI 8733 Conductivity meter». ИК-спектры исходных веществ и синтезированных комплексов в интервале 400-4000 см⁻¹ регистрировали на спектрофотометре «Спекорд-IR-75». Термическое разложение комплексов изучали с использованием дерватографа «Evo 1600». Структурные параметры кристаллических решёток получаемых комплексов изучали с помощью дифрактометра «ДРОН-3».

В третьей главе приводятся результаты исследования процесса комплексообразования серебра (I) и меди (I) с тиокарбогидразидом и N-ацетилтиомочевинной в водных и водно-спиртовых растворителях.

Достоверная оценка процесса комплексообразования с участием ионов металлов в растворах не возможна без учёта кислотно-основного равновесия органических лигандов. В табл. 1 представлены результаты рН-метрического титрования тиокарбогидразида соляной кислотой.

Таблица 1

Определение константы ионизации (рКа) тиокарбогидразида в водном растворе при температуре 298 К и ионной силе 0,1 моль/л (NaNO₃)

Титрант	рН	[ТКЗ ⁺]	Сткз	рКа
0,1н. HCl				
0,1	6,06	0,00958	0,00998	4,679
0,2	5,89	0,00917	0,00996	4,827
0,3	5,59	0,00875	0,00994	4,722
0,4	5,2	0,00835	0,00992	4,476
0,5	5,1	0,00794	0,00990	4,493
0,6	5	0,00754	0,00988	4,493
0,7	4,9	0,00714	0,00986	4,482
0,8	4,88	0,00674	0,00984	4,543
0,9	4,88	0,00635	0,00982	4,618
1	4,6	0,00596	0,00980	4,410
1,1	4,53	0,00557	0,00978	4,409
1,2	4,48	0,00519	0,00977	4,426
1,3	4,4	0,00480	0,00975	4,412
1,4	4,38	0,00442	0,00973	4,459

1,5	4,36	0,00405	0,00971	4,506
1,6	4,32	0,00367	0,00969	4,534
1,7	4,31	0,00330	0,00967	4,595
1,8	4,29	0,00294	0,00965	4,649
1,9	4,28	0,00257	0,00963	4,719
2	4,27	0,00221	0,00962	4,796
				$pK_a=4,56\pm 0,012$

Константу ионизации pK_a тиокарбогидразида в воде и водно-спиртовых растворителях определяли рН-метрически. Величина pK_a для тиокарбогидразида в водном растворе составляет 4,15 лог.ед., что соответствует слабым основаниям.

В табл. 2. приведены значения pK_a тиокарбогидразида в воде и водно-спиртовых растворителях содержащих 25, 50 и 75 объём. % спирта при температуре 298 К.

Таблица 2

Значения pK_a тиокарбогидразида в воде и водно-спиртовых растворителях

Концентрация этилового(метилового) спирта, объёмн. %	0	25	50	75
pK_a	$4,56\pm 0,012$	$3,96\pm 0,09$ ($3,65\pm 0,011$)	$3,68\pm 0,013$ ($3,55\pm 0,020$)	$3,48\pm 0,017$ ($3,45\pm 0,09$)

Из табл. 2 видно, что при переходе от воды к водно-спиртовым растворителям наблюдается уменьшение величины константы ионизации тиокарбогидразида. Определённые значения констант ионизации ТКЗ, A_{tc} использованы при расчёте констант устойчивости комплексов серебра и меди этими органическими лигандами в воде и водно-спиртовых растворителях.

В табл. 3 приведены значения потенциала системы Ag/Ag^+ , равновесной концентрации ионов серебра, тиокарбогидразида и функции Ледена, рассчитанные по данным потенциометрического титрования при 288 К.

Таблица 3

Изменение потенциала системы Ag/Ag^+ , концентрации иона серебра, тиокарбогидразида и функции Ледена в воде по данным потенциометрического титрования при 288 К.

$C_{TKZ}=2\cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{Ag^+}=1\cdot 10^{-4}$ моль/л; $J=0,1$ моль/л $NaNO_3$

E, мВ	ΔE , мВ эксп.	ΔE , мВ теор.	$[Ag]\cdot 10^{13}$ моль/л	$[TKZ]\cdot 10^2$ моль/л	lgφ
1	2		4	5	6
348,0		-	-	-	-

200,3	148	146	260901,86	-	2,58
144,6	203	207	27681,52	-	3,56
93,8	254	251	3577,77	-	4,45
66,7	281	286	1199,08	0,0094	4,92
45,0	303	307	501,18	0,0190	5,30
31,2	317	321	287,05	0,0286	5,54
20,7	327	331	187,98	0,0381	5,73
12,0	336	339	132,92	0,0475	5,88
-1,7	350	352	76,30	0,0662	6,12
-12,7	361	363	49,09	0,0845	6,31
-21,8	370	372	33,97	0,1026	6,47
-29,7	378	379	24,74	0,1204	6,61
-36,6	385	386	18,73	0,1379	6,73
-42,8	391	392	14,60	0,1552	6,84
-51,0	399	400	10,51	0,1806	6,98
-58,1	406	407	7,88	0,2055	7,10
-66,4	414	415	5,64	0,2379	7,25
-73,6	422	423	4,22	0,2693	7,38
-80,0	428	429	3,26	0,2999	7,49
-85,7	434	435	2,59	0,3296	7,59
-90,9	439	440	2,11	0,3585	7,68
-95,6	444	444	1,74	0,3867	7,76
-100,9	449	450	1,41	0,4208	7,85
-105,6	454	454	1,16	0,4539	7,93
-114,0	462	463	0,83	0,5169	8,08
-121,0	469	470	0,63	0,5761	8,20
-127,1	475	476	0,49	0,6318	8,31
-137,1	485	486	0,33	0,7339	8,48
-145,0	493	494	0,24	0,8253	8,62
-154,2	502	503	0,16	0,9456	8,78
-161,4	509	510	0,12	1,0495	8,91
-167,1	515	516	0,10	1,1402	9,01
-173,2	521	522	0,08	1,2445	9,12
-179,1	527	528	0,06	1,3539	9,22

$\Delta E = E_1 - E_2$ (E_1 -исходный потенциал системы; E_2 -потенциал системы в каждой точке титрования).

Из табл. 3 видно, что с ростом концентрации тиокарбогидразида в растворе для системы Ag^+ -тиокарбогидразид- H_2O происходит уменьшение потенциала серебряного электрода, что свидетельствует об уменьшении концентрации ионов серебра в растворе в ходе реакции комплексообразования.

Максимальное число координировавшихся с ионами серебра молекул тиокарбогидразида определяли по тангенсу угла наклона

зависимости $\Delta E - \lg[\text{TKЗ}]$ при избытке в растворе ТКЗ. На рис. 1 приведены данные зависимости при разных температурах. Согласно рис. 1, значения угла наклонов $\Delta E - \lg[\text{TKЗ}]$ при температурах 288 К, 298 К, 308 К, 318 К и 328 К составили 0,165 В, 0,167 В, 0,170 В, 0,175 В и 0,196 В, что свидетельствует о присоединении к серебру(I) трёх молекул тиокарбогидразида ($0,167/0,059=3$) в изучаемом интервале температуры. Следует отметить, что уменьшение концентрации тиокарбогидразида в растворе приводит к снижению угла наклона зависимости $\Delta E - \lg[\text{TKЗ}]$, что свидетельствует об образовании в растворе комплексных частиц с меньшим числом молекул ТКЗ.

В табл. 4 приведены значения общих констант устойчивости комплексных соединений серебра Ag(I) с тиокарбогидразидом, вычисленных по методу Фридмана для разных температур. Следует отметить, что значения констант устойчивости комплексов серебра Ag(I) с тиокарбогидразидом, вычисленные для двух концентраций AgNO_3 ($1 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), для частиц с двумя и тремя молекулами

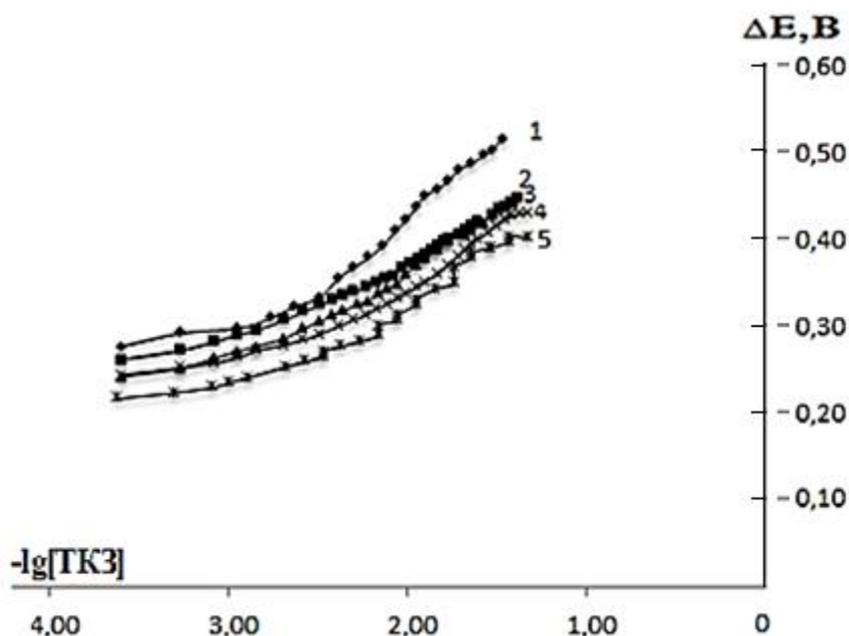


Рис. 1. Зависимости ΔE от $-\lg[\text{TKЗ}]$ потенциала комплексов серебра (I) с тиокарбогидразидом при ионной силе 0,1 моль/л при температурах: 1-288 К; 2-298 К; 3- 308 К; 4- 318; 5- 328 К.

Таблица 4
Температурные зависимости общих констант устойчивости комплексов серебра (I) с тиокарбогидразидом ($J=0,1$ моль/л NaNO_3). $C_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Т, К	$\lg\beta_1 [\text{Ag}(\text{TKЗ})]^+$	$\lg\beta_2 [\text{Ag}(\text{TKЗ})_2]^+$	$\lg\beta_3 [\text{Ag}(\text{TKЗ})_3]^+$
288	$8,91 \pm 0,064$	$11,85 \pm 0,07$	$14,13 \pm 0,027$
298	$8,75 \pm 0,012$	$11,71 \pm 0,057$	$13,87 \pm 0,042$

308	$8,70 \pm 0,023$	$11,67 \pm 0,021$	$13,74 \pm 0,030$
318	$7,93 \pm 0,040$	$11,61 \pm 0,024$	$13,63 \pm 0,012$
328	$7,89 \pm 0,041$	$11,13 \pm 0,038$	$13,52 \pm 0,014$

тиокарбогидразида очень близки между собой, в то время как для частиц с одной молекулой ТКЗ они отличаются. В качестве примера на рис. 2 представлены теоретические и экспериментальные зависимости $\Delta E = f(-\lg[\text{ТКЗ}])$ для тиокарбогидразидных комплексов серебра Ag(I) при температуре 298 К. Из рисунка видно, что теоретические и экспериментальные зависимости $\Delta E = f(-\lg[\text{ТКЗ}])$ при высоких концентрациях тиокарбогидразида практически совпадают друг с другом. Но с уменьшением концентрации ТКЗ в растворе происходит их расхождение.

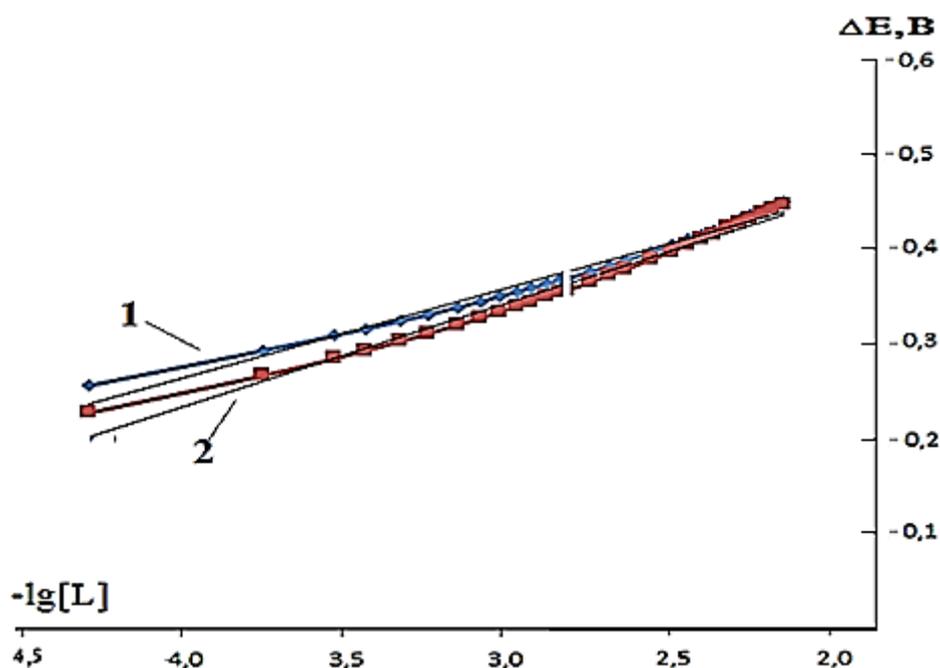
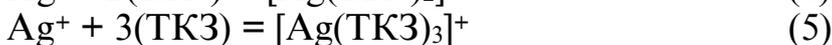
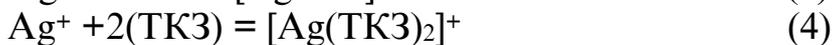
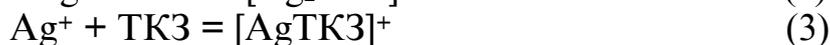
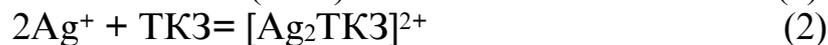


Рис. 2. Экспериментальные (1) и расчётные зависимости потенциалов ΔE от концентрации лиганда $-\lg[L]$ для тиокарбогидразидных комплексов серебра (I) при 298 К.

Причина расхождения экспериментальных и теоретических значений констант устойчивости вероятно, связано с наличием в системе $\text{Ag-ТКЗ-H}_2\text{O}$ наряду с мономерными так и димерных форм комплексов.

Для доказательства образования в системе $\text{Ag-ТКЗ-H}_2\text{O}$ наряду с мономерными так и димерных форм комплексов мы воспользовались возможностями онлайн-компьютерной программе “KEV”. Для расчёта констант устойчивости образующихся комплексов в программу “KEV” вводились значения изменения потенциала системы Ag^+/Ag^0 , стандартный электродный потенциал серебряного электрода, уголь её наклона, концентрации серебра и тиокарбогидразида в каждой точке

титрования, реакция протонизации тиокарбогидразида и возможные реакции с участием ионов серебра и ТКЗ:



Математический анализ результатов титрования с использованием программы “KEV” даёт удовлетворительные результаты для возможного образования в системе Ag-тиокарбогидразид-Н₂О комплексных частиц состава [Ag₂TKЗ]²⁺, [AgTKЗ]⁺, [Ag(TKЗ)₂]⁺ и [Ag(TKЗ)₃]⁺ по реакциям 2-5.

В табл. 5 приведены константы устойчивости комплексов серебра(I) с тиокарбогидразидом рассчитанные по программе “KEV” при 288-328 К. Следует отметить, что димерный комплекс образуется в начале потенциометрического титрования, когда концентрация серебра(I) намного превосходит концентрацию тиокарбогидразида. Далее, с ростом концентрации тиокарбогидразида в растворе скорость образования димерного комплекса снижается и образуются преимущественно мономерные комплексы.

Таблица 5

Температурные зависимости констант устойчивости комплексов серебра (I) с тиокарбогидразидом (I = 0,1 моль/л NaNO₃)

Температура, К	[Ag ₂ TKЗ] ²⁺	[AgTKЗ] ⁺	[AgTKЗ ₂] ⁺	[AgTKЗ ₃] ⁺
288	13,42±0,05	7,59±0,03	12,34±0,009	14,38±0,02
298	13,09±0,12	7,35±0,04	11,69±0,04	13,88±0,039
308	12,76±0,16	7,10±0,09	11,14±0,028	13,42±0,084
318	12,46±0,14	6,88±0,06	10,58±0,05	12,99±0,03
328	12,19±0,14	6,68±0,04	10,10±0,06	12,58±0,05

Анализ табл. 4 и 5 показывает, что при учёте образования димерного соединения в системе Ag-TKЗ-Н₂О константы устойчивости мономерных соединений меняются. Например, разница в константе устойчивости мономерного комплекса состава [AgTKЗ]⁺ при 298 К составляет 1,16, а для [AgTKЗ₃]⁺ 0,24 лог. единиц. Таким образом, для достоверной интерпретации получаемых экспериментальных результатов необходим обязательный учёт образования димерной формы комплекса в системе Ag-TKЗ-Н₂О.

Из табл. 5 видно, что с ростом температуры константы устойчивости комплексных частиц уменьшаются, что свидетельствует об их обратной температурной зависимости и экзотермичности реакции комплексообразования.

В табл. 6 приведены значения термодинамических функций комплексообразования серебра(I) с ТКЗ вычисленных методом температурного коэффициента.

Таблица 6

Термодинамические функции реакции комплексообразования
серебра (I) с тиокарбогидразидом

Реакции образования комплексов	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль
$2Ag^+ + ТКЗ \rightarrow [Ag_2TKЗ]^{2+}$	-55,93	62,80	-74,64
$Ag^+ + ТКЗ \rightarrow [AgTKЗ]^+$	-41,45	1,47	-41,88
$Ag^+ + 2TKЗ \rightarrow [Ag(TKЗ)_2]^+$	-101,03	-114,80	-66,81
$Ag^+ + 3TKЗ \rightarrow [Ag(TKЗ)_3]^+$	-81,26	-6,88	-79,21

Анализ термодинамических функций показывает, что для всех четырёх комплексных частиц, образующихся согласно реакциям, табл. 6, энтальпия (ΔH) принимает отрицательное значение. Отрицательный знак ΔH для всех четырёх комплексных частиц свидетельствует о том, что выделяющаяся при образовании Ag-ТКЗ энергия больше чем энергия, которая затрачивается на разрушение связи Ag-Н₂O.

В табл. 7 представлены средние значения констант устойчивости тиокарбогидразидных комплексов Ag(I) в водно-метанольных и водно-этанольных растворителях. Из данных таблицы

Таблица 7

Усреднённые значения констант устойчивости тиокарбогидразидных комплексов Ag(I) в водно-метанольных и водно-этанольных растворителях T= 298 К, I=0,1 мол/л.

Объёмное содержание спирта, %	Метанол			
	$lg \beta_i$			
	$[Ag_2L]^{2+}$	$[AgL]^+$	$[AgL_2]^+$	$[AgL_3]^+$
0	13,09±0,12	8,75±0,12	11,71±0,57	13,87±0,42
25	12,21±0,15	7,63±0,42	11,01±0,27	13,9±0,22
50	12,64±0,07	8,42±0,19	11,41±0,33	14,45±0,23
75	13,24±0,17	8,70±0,21	11,82±0,19	14,72±0,2
	Этанол			
	$lg \beta_i$			
	$[Ag_2L]^{2+}$	$[AgL]^+$	$[AgL_2]^+$	$[AgL_3]^+$
0	13,09±0,12	8,75±0,12	11,71±0,57	13,87±0,42
25	13,71±0,056	8,06±0,18	11,32±0,23	14,30±0,18
50	13,75±0,19	8,43±0,20	11,54±0,12	14,66±0,25
75	15,84±0,17	9,26±0,17	12,12±0,29	14,88±0,08

видно, что зависимость между константами устойчивости и составом водно-спиртового растворителя достаточно сложная. Так при переходе от воды к водно-метанольному раствору при малой концентрации органического растворителя (25 объём%) устойчивость моно и билигандных комплексов снижается, в то время как у трёхлигандной частицы она изменяется незначительно. Далее, с ростом концентрации органического растворителя устойчивость всех комплексных частиц

возрастает. Такое изменение констант устойчивости, по нашему мнению, связано с изменением структуры водно-спиртового растворителя, сольватацией реагентов и протонированием молекул тиокарбогидразида. Возрастание констант устойчивости комплексов серебра с ростом концентрации органического растворителя можно связать с ослаблением сольватации ТКЗ в водно-спиртовом растворителе по сравнению с водой.

Для установления закономерностей в общности и различии процесса комплексообразования меди(I) и серебра(I) был исследован процесс комплексообразования меди(I) с тиокарбогидразидом. В табл. 8 приведены общие ($\lg\beta_i$) и ступенчатые константы ($\lg K_i$) устойчивости комплексов меди(I) состава $[\text{CuTKЗ}]^+$, $[\text{Cu}(\text{TKЗ})_2]^+$ и $[\text{Cu}(\text{TKЗ})_3]^+$.

Таблица 8

Общие ($\lg\beta_i$) и ступенчатые ($\lg K_i$) константы устойчивости комплексов меди (I) с тиокарбогидразидом в интервале 288-328 К. I = 0.1 моль/л

T, К	$\lg\beta_1$	$\lg K_1$	$\lg\beta_2$	$\lg K_2$	$\lg\beta_3$	$\lg K_3$
288	3,90±0,12	3,90	6,83±0,07	2,93	8,41±0.14	1,58
298	3,48±0,08	3,48	6,32±0,04	2,84	7,87±0.03	1,55
308	3,06±0,13	3,06	5,86±0.14	2,80	7,36±0.08	1,50
318	2,92±0,06	2,92	5,35±0.05	2,43	6,78±0.11	1,43
328	2,88±0,11	2,88	5,18±0,06	2,30	6,52±0,9	1,34

Сравнение реакций комплексообразования меди и серебра с ТКЗ показывает, что оба металла с этим органическим лигандом входят в реакцию ступенчато и образуют три комплексные частицы. Вместе с тем, константы устойчивости комплексов серебра (I) с тиокарбогидразидом в два раза превосходят таковые для комплексов меди (I). Например, при температуре 298 К для $[\text{Cu}(\text{TKЗ})_3]^+$ общая константа устойчивости составляет 7,72 лог. ед., а для $[\text{Ag}(\text{TKЗ})_3]^+$ -13,87 лог. ед.

В табл. 9 приведены константы устойчивости комплексов Ag(I) с N-ацетилтиомочевинной в водных и водно-этанольных растворителях. Из таблицы видно, что при переходе от воды к водно-спиртовому растворителю для комплексной частицы состава $[\text{AgAtc}]^+$ при низкой концентрации (25 объём %) спирта константа устойчивости снижается, а при дальнейшем её возрастании начинает постепенно расти. Для димерной комплексной частицы $[\text{Ag}_2\text{Atc}]^{2+}$ с ростом содержания спирта в растворе константа устойчивости растёт.

Таблица 9

Константы устойчивости комплексов Ag(I) с N-ацетилтиомочевинной в водных и водно-этанольных растворах. T= 298К. I=0,1мол/л.

Объёмное содержание	$\lg\beta_i$
---------------------	--------------

этанол, %	$\lg\beta_{21}[\text{Ag}_2\text{Atc}]^{2+}$	$\lg\beta_1[\text{AgAtc}]^+$	$\lg\beta_2[\text{Ag}(\text{Atc})_2]^+$
0	$14,02\pm 0,12$	$8,71\pm 0,12$	$11,71\pm 0,57$
25	$16,00\pm 0,15$	$8,63\pm 0,42$	-
50	$16,65\pm 0,07$	$8,85\pm 0,20$	-
75	$18,4\pm 0,17$	$10,54\pm 0,21$	-

Четвёртая глава посвящена физико-химическому исследованию комплексных соединений серебра (I) с тиокарбондразидом полученных в твердом виде. Установлено что, с ростом температуры молярная электропроводность (табл. 10) комплексов увеличивается, что связано с возрастанием подвижности комплексных частиц и уменьшением вязкости растворов при высоких температурах. При сравнении результатов электропроводности полученных нами комплексов с литературными данными для других соединений было установлено, что полученные нами комплексы относятся к электролитам типа 1:1.

Таблица 10

Молярная электропроводность комплексов Ag (I) с тиокарбондразидом в диметилформамиде при разных температурах

Комплексное соединение	$\mu, \text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mоль}^{-1}$				
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
$[\text{Ag}(\text{TK3})\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$	66,7	69,6	75,9	78,4	80,5
$[\text{Ag}(\text{TK3})_2]\text{NO}_3$	69,2	73,7	79,9	84,1	88,0
$[\text{Ag}(\text{TK3})_3]\text{NO}_3$	70,2	74,7	78,4	82,1	85,8
$[\text{Ag}(\text{TK3})_3]\text{Cl}$	73	76,3	81,5	82,9	84,3
$[\text{Ag}(\text{TK3})_3]\text{Br}$	75,3	78,3	79,3	84,7	89,3
$[\text{Ag}_2(\text{TK3})_6]\text{SO}_4$	67,2	71,5	78,2	81,4	83,9

Для установления способа координации тиокарбондразидом с ионами серебра были сняты и сопоставлены ИК-спектры тиокарбондразидом, нитрата серебра, синтезированных комплексов, а также имеющиеся литературные данные по интерпретации ТКЗ в интервале $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ (табл. 11).

Таблица 11

Характеристические частоты инфракрасного поглощения тиокарбондразидом, и комплексов серебра (I) с ним

Отнесение	Характеристические частоты, cm^{-1}		
	TK3	$[\text{Ag}(\text{TK3})_2]\text{NO}_3$	$[\text{Ag}(\text{TK3})_3]\text{NO}_3$
$\nu(\text{NH})$	3300 cm^{-1}	3300 cm^{-1}	3300 cm^{-1}

$\nu(\text{NH}_2)$	3274 с	3263 с	3275 с
$\nu(\text{NH}_2)$	3203 с	3205 с	3220 с
$\delta(\text{NH}_2)$	1622 ср	1622 сл	1621 сл
$\delta(\text{NH})+\nu(\text{CN})$	1532 с	1530 с	1531 с
$\nu(\text{CN})+\delta(\text{NH})$	1491 ср	1491 ср	1491 ср
$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CS})$	1287 с	1288с	1286 ср
$\delta(\text{NH}_2)$	1142 с	1143 с	1144 с, 1141с
$\delta(\text{NCS})$	1061ср	1082м	1081ср
$\nu(\text{CS})+\delta(\text{CNN})+\nu(\text{CN})$	932 с	933 сл, 937сл, 920сл	932 с
$\delta(\text{CNN})$	596 ср	600 ср	597ср
νNO_3	-	1383 ос	1384 ос

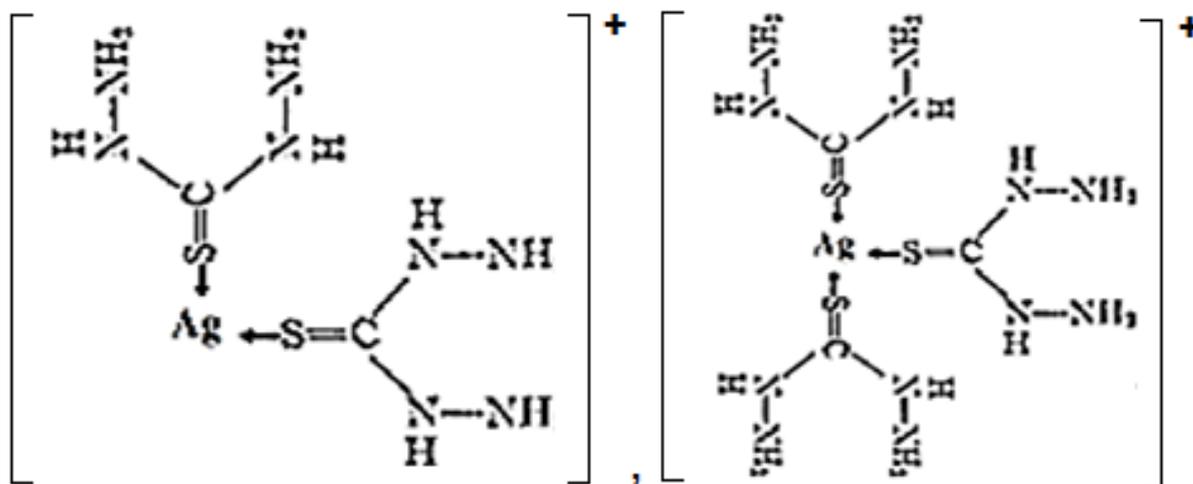
с-сильный; сл-слабый; ср-средний;ос- очень сильный.

В ИК-спектре тиокарбогидразида поглощения в области 3300-1600 см^{-1} соответствуют $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{NH}_2)$ и их смешанным колебаниям. При сравнении спектра тиокарбогидразида со спектрами комплексов было установлено, что валентные и деформационные колебания NH и NH_2 групп в спектрах комплексов не претерпевают заметных изменений. Так, если $\nu(\text{NH}_2)$ для тиокарбогидразида соответствует частоте 3203 см^{-1} , то для комплекса состава $[\text{Ag}(\text{TK3})_2]\text{NO}_3$ эта полоса проявляется при 3205 см^{-1} , а для комплекса $[\text{Ag}(\text{TK3})_3]\text{NO}_3$ 3220 см^{-1} . Деформационные колебания $\delta(\text{NH}_2)$ как в ИК-спектре тиокарбогидразида, так и в комплексах состава $[\text{Ag}(\text{TK3})_2\text{NO}_3]\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ag}(\text{TK3})_3\text{NO}_3]\text{H}_2\text{O}$ проявляются при одной и той же частоте (1622 см^{-1}). Наряду с незначительными изменениями валентного и деформационного колебания NH и NH_2 групп отмечаются также незначительные изменения частот $\delta(\text{NH})+\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{CN})+\delta(\text{NH})$ при переходе от тиокарбогидразида к его комплексным соединениям. Из полученных результатов (неизменность полос поглощения NH и NH_2 групп в спектрах комплексов по сравнению с тиокарбогидразидом) можно заключить, что в синтезированных комплексах атомы азота молекулы тиокарбогидразида не участвуют в координации с серебром(I).

В молекуле тиосемикарбазида $\text{C}=\text{S}$ группа имеет частоту поглощения при 800 см^{-1} , однако в молекуле тиокарбогидразида при этой длине волны полосы поглощения нет. В молекуле тиокарбогидразида вместо $\nu(\text{CS})$ при частоте 1287 см^{-1} наблюдаются поглощения, характерные для группы $\nu(\text{CN})+\nu(\text{CS})$. При сопоставлении ИК-спектров

тиокарбогидразида со спектрами комплексов состава $[Ag(TK3)_2]NO_3$ и $[Ag(TK3)_3]NO_3$ установлено, что полоса поглощения относящаяся к $\nu(CN)+\nu(CS)$ группе, в спектрах комплексов не изменяет частоту проявления, однако её интенсивность уменьшается почти вдвое. В ИК-спектре тиокарбогидразида проявляется полоса при частоте 1061 см^{-1} , которая относится к поглощению $\delta(NCS)$ группы. В спектрах комплексов наблюдается смещение этой полосы в длинноволновую область.

Наблюдаемые изменения в поглощениях $\nu(CN)+\nu(CS)$ и $\delta(NCS)$ групп свидетельствуют об участии атома серы тиокарбогидразида в координации с серебром (I). По результатам ИК-спектроскопических и кондуктометрических исследований можно заключить, что молекулы тиокарбогидразида координируются с ионами серебра монодентантно посредством атома серы, нитрат ион располагаются во внешней сфере комплексного соединения. Полученные комплексные соединения имеют следующие строения:



Для достоверной оценки процесса термического разложения полученных координационных соединений нами, в первую очередь, был исследован процесс терморазложения тиокарбогидразида. Проведенные исследования показали, что тиокарбогидразид при $172-193\text{ }^{\circ}C$ плавится с разложением. В табл. 12 представлены значения тепловых эффектов реакции, интервалы температур и потеря массы при термодеструкции тиокарбогидразида и комплексов составов $Ag(TK3)_3]NO_3$ и $[Ag(TK3)_2]NO_3$.

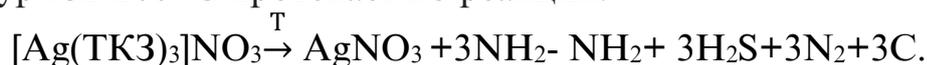
Таблица 12

Тепловые эффекты, интервалы температур и потеря массы при термодеструкции тиокарбогидразида и комплексов составов $Ag(TK3)_3]NO_3$ и $[Ag(TK3)_2]NO_3$

Образец	Мас-са образ-ца,	Тепло-вой эффект реак-	Предел темпе-ратур, $^{\circ}C$	Потеря массы, мг	Потеря массы, %	Оста-точная масса, мг	Оста-точная масса, %
---------	------------------	------------------------	---------------------------------	------------------	-----------------	-----------------------	----------------------

	мг	ции, Дж/мг					
TK3	62,6	-212 -44,36	172-183 184-192	52,93 1,33	83,87 2,12	8,334	13,31
[Ag(TK3) ₂]NO ₃	61,06	14,37 -114,68 -70,13	112-130 152-196 203-216	28,83 2,224	47,21 3,64	30,06	49,14
[Ag(TK3) ₃]NO ₃	61,75	30,58 -183,83 -109,88	112-132 134-193 199-218	33,74 4,93	54,64 7,98	23,081	37,37

Процесс терморазложения комплексов [Ag(TK3)₂]NO₃, [Ag(TK3)₃]NO₃ является достаточно сложным. Комплекс состава [Ag(TK3)₃]NO₃ начинает разлагаться экзотермически в интервале 134-200 °С с максимумом при 193 °С. Тепловой эффект составляет 183,83 Дж/мг. Элементный анализ остатка образца после терморазложения показал наличие в нем серебра (22,13 %), азота (7,86%) и углерода (7,38%). Из этих результатов вытекает, что терморазложение комплекса в интервале температур 132-200 °С протекает по реакции:



В интервале температур 200-230 °С на дериватограмме комплекса проявляется ещё один экзотермический эффект с выделением энергии 110 Дж/г. При этом потеря массы образца составляет 7,98 %. Элементный анализ остатка образца показал наличие 22,11 % серебра и 7,01% углерода. В этой области температур происходит термическое разложение нитрата серебра.

Параметры кристаллической решётки синтезированных комплексов были определены на дифрактометре ДРОН-3. В табл.13 представлены значения параметров элементарной кристаллической решётки для двух и трёхзамещённых комплексов.

Таблица 13

Параметры элементарной кристаллической решётки комплексов серебра (I) с тиокарбогидразидом

Комплексное соединение	Параметры элементарной ячейки			Число структур в ячейке	Сингония
	a, Å	b, Å	c, Å		
[Ag(TK3) ₂]NO ₃	12,845	11,036	10,202	4	триклинная
[Ag(TK3) ₃]NO ₃	15,714	8,67306	9,820	4	моноклинная

Как было отмечено выше, серебро (I) при высоких концентрациях N-ацетилтиомочевинны в растворе образует водорастворимое комплексное соединение состава [Ag(CH₃CO-NH-CSNH₂)₂]⁺. Константа устойчивости этого соединения равняется 12,33±0,062 лог. единиц. С учётом вышеуказанного, нами была поставлена задача создания

высокоэффективного электролита на основе N-ацетилтиомочевины для полировки поверхности серебряных изделий. Разработанный электролит оказался весьма эффективным при электрохимической полировке сплава серебра с медью. Химический состав электролита и режим полировки сплава были следующими:

N-ацетилтиомочевина -15-30 г/л; серная кислота - 10-15 г/л; температура раствора в электролитической ванне- 20-50 °С; напряжение на ванне- 2-4 В; плотность тока электролиза- 1,5-4 А/дм²; время полировки -3-5 мин; катодная пластина из титана; анод-серебряный сплав.

Проведенные исследования показали, что разработанный электролит снижает время полировки и одновременно улучшает её качество.

Из литературы известно, что стабильные электролиты для электрохимического серебрения создаются на основе его устойчивых комплексных соединений. Экспериментально определённая нами константа устойчивости тиокарбогидразидного комплекса состава $[Ag(TK3)_3]NO_3$ в насыщенном растворе ТКЗ составила 13,88 лог. единиц. С учётом высокой устойчивости этого комплекса, нами был разработан оптимальный состав электролита и режим электрохимического покрытия меди и её сплавов.

Состав разработанного электролита следующий: $[Ag(TK3)_3]NO_3$ – 5- 7 г/л; H_2SO_4 – 15-20 г/л; рН растворе-1-3; анод - серебряная пластина; Порядок электроосаждения:

Плотность катодного тока при 25-30 °С и перемешивании электролита-2 А/дм². При температуре $T \geq 20^\circ C$ и перемешивании электролита- 1,2-1,9 А/дм². Разработанный электролит по своей способности электролитического серебрения не уступает цианидным электролитам.

ВЫВОДЫ

1. Впервые с использованием метода рН-метрии исследованы кислотно-основные свойства тиокарбогидразида в водных и водно-спиртовых растворителях. Константа ионизации тиокарбогидразида в водном растворе составляет величину $pK_a=4,15 \pm 0,012$. При переходе от воды к водно-спиртовым растворителям основные свойства тиокарбогидразида изменяются незначительно. Показано, что тиокарбогидразид в пределах рН=6,0-9,0 находится в состоянии нейтральной молекулы [З-А].
2. Установлено, что серебро (I) и медь (I) с тиокарбогидразидом в интервале температур 288-328К реагируют ступенчато с образованием димерных и мономерных комплексов. С использованием современных физико-химических методов рассчитаны константы устойчивости и термодинамические функции комплексов. Показано, что с ростом температуры

константы устойчивости комплексов Ag(I) и Cu(I) с тиокарбогидразидом уменьшаются. Выявлено, что комплексы Ag(I) с тиокарбогидразидом почти в два раза устойчивее комплексов Cu(I) [1-А, 2-А, 3-А].

3. Впервые методом потенциометрии исследован процесс комплексообразования Ag(I) с тиокарбогидразидом и N-ацетилтиомочевинной в водно-этанольных растворителях переменного состава. Установлено, что зависимость $\lg\beta_i$ от объёмного содержания спирта в смешанном растворителе имеет сложный характер. В целом, с ростом содержания спирта в смешанном растворителе устойчивость комплексов возрастает, что связано с изменением структуры раствора и степени сольватации реагентов [2-А].
4. Установлено, что ΔH для всех комплексных частиц имеет отрицательные значения. Наблюдаемый экспериментальный факт свидетельствует о том, что энергия выделяемая при образовании связи Ag-тиокарбогидразид больше энергии, расходуемой на разрыв связи Ag-H₂O. Энергии Гиббса отрицательна для реакции образования всех комплексных форм [1-А].
5. С использованием препаративных методов синтеза разработаны методы получения целого ряда комплексных соединений Ag(I) с тиокарбогидразидом. Установлен тип электролита к которым они относятся, способ координации тиокарбогидразида с серебром, термические и кристаллографические характеристики синтезированных соединений. Показано, что тиокарбогидразид координируется с серебром монодентантно через атом серы [4-А].
6. На основе тиокарбогидразида и N-ацетилтиомочевины разработаны электролиты для электрохимического полирования поверхности серебряных изделий, а на основе комплекса состава $[Ag(TK3)_3]NO_3$ электролит для серебрения меди и его сплавов. Установлено, что разработанные на основе ТКЗ и Атс электролиты сокращают время полирования и улучшают её качество, а из электролита на основе $[Ag(TK3)_3]NO_3$ можно получать плотные мелкокристаллические и блестящие покрытия [10-А, 14-А, 16-А, 17-А].

Рекомендации к применению

Разработка методики синтеза новых координационных соединений их термодинамическая устойчивость, влияния растворителя на процесс комплексообразование вносят значительный вклад в развитие координационной химии меди и серебра. Разработанные высокоэффективные электролиты на основе используемых органических лигандов и их комплексов будут использованы в промышленности при полировке и серебрения поверхности металлов и их сплавов.

Список публикаций по теме диссертации

- [1-A]. Сангов М.М. Комплексообразование Ag(I) с тиокарбогидразидом в интервале 288-328К/ М. М. Сангов С. М. Сафармамадов// Вестник ТНУ. 1/6(91) – 2015г С. 74-78
- [2-A]. Сангов М.М. Комплексообразование Ag (I) с тиокарбогидразидом в водно-спиртовых растворах/ М.М.Сангов, С.М Сафармамадов // Вестник ТНУ. 2016. 1/3(200). С. 179-183.
- [3-A]. Сангов М.М. Комплексообразование меди (I) с тиокабогидразидом. // С.М.Сафармамадов, К.С.Мабаткадамзода / Известия АН РТ. -2020. №2 (179) – С. 63-71.
- [4-A]. Сангов М.М. Получение и изучение физико-химических свойств координационных соединений Ag(I) с тиокарбогидразидом [Текст] / М.М. Сангов // Вестник ТНУ. –2022. №1 С.209-222.
- [5-A]. Сафармамадов С.М., Сангов М.М., Мабаткадамзода К.С., Разработка высокоэффективных технологий извлечения золота и серебра из отходов ювелирной промышленности. / С.М.Сафармамадов, М.М.Сангов, К.С.Мабаткадамзода//Материалы международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения», Душанбе, 2018. С.6-7.
- [6-A]. Сафармамадов С.М., Сангов М.М., Абдурахмонов Б.Ф. Исследование комплексообразования серебра (I) с тиокарбогидразидом в этаноле/ С.М.Сафармамадов, М.М.Сангов, Б.Ф. Абдурахмонов // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. Душанбе. 2018.– С.525.
- [7-A]. Сафармамадов С. Сангов М.М., Партоева Р. Комплексообразование серебра(I) с тиокарбогидразидом в спиртово- водном растворе. Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «20-ой годовщине Дня национального единства» и «Году молодёжи». Душанбе-2017, – С.536.
- [8-A]. Сафармамадов, С.М. Электролитическая полировка золота в N –ацетилтиомочевинном электролите/ С.М.Сафармамадов, М.М. Сангов, Б.Ф.Абдурахмонов // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «20-ой годовщине Дня национального единства» и «Году молодёжи», Душанбе.-2017. – С.535.
- [9-A]. Сафармамадов, С.М. Комплексообразование серебра (I) с тиокарбогидразидом в водно-этанолных растворах/ С.М.Сафармамадов, М.М.Сангов, // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «20-летию государственной независимости Республики Таджикистан», Душанбе,–2016. –С.545-547.

[10-А]. Сафармамадов, С.М. Разработка электролита для электрохимического полирования серебряных изделий на основе N-атсетилтиомочевини/ С.М.Сафармамадов, М.М.Сангов, Р.О.Партоева // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. Душанбе, 2015. –С. 504.

[11-А]. Сафармамадов, С.М. Комплексообразование серебра (I) с тиокарбогидразидом при 308К/ С.М.Сафармамадов, М.М.Сангов // Научный сборник тезисов докладов научной конференции «Актуальные проблемы современной науки». Душанбе, 21-24 апреля 2015г, С. 30-31,.

[12-А]. Сафармамадов, С.М. Комплексообразование нукраи (I) бо тиокарбогидразид/ С.М.Сафармамадов, М.Сангов // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. Душанбе, 2015. –С. 507-508.

[13-А]. Сафармамадзода С.М. Таъсири ҳалқунанда ба раванди комплексообразования нукраи (I) бо тиокарбогидразид/ С.М. Сафармамадзода, М.М. Сангов, С.С. Саидов // Материалы конференции с международным участием на тему «Комплексные соединения и аспекты их применения», посвященной «70-летию памяти члена-корреспондента АНРТ, д.х.н., профессора Аминджанова Азимджона Алимовича». Душанбе -2021. –С. 158.

[14-А]. Сангов М.М. Таҳқиқи раванди нукрапушкунии маснуотҳо дар асоси пайвастиҳои комплекси нукраи (I) бо тиокарбогидразид [Текст]. / М.М. Сангов // Материалы 17-й Международной конференции молодых ученых АЦМУ «Актуальные вопросы современных научных исследований», Душанбе – 2022. С.191.

[16-А]. Сафармамадов С.М., Сангов М.М. Способ переработки отходов электрохимического полирования ювелирной промышленности – Душанбе, 2015, № ТЖ 763,

[17-А]. Сафармамадов С.М., Сангов М.М. Способ электрохимического полирования серебряных изделий на основе N-атсетилтиомочевини– Душанбе, 2016, № ТЖ 774.

АННОТАЦИЯ

рисолаи Сангов Мақсуд Маҳмадҷӯсовиҷ

дар мавзӯи « Комплексообразования нукра (I), мис (I) бо тиокарбогидразид ва N-атсетилтиомочевина дар об ва ҳалқунандаҳои обии спиртӣ» барои дарёфти дараҷаи илми номзоди илмҳои химия аз рӯи ихтисоси 02.00.01-химияи ғайриорганикӣ

Калидвожаҳо: нукра, тиокарбогидразид, N-атсетилтиомочевина, комплексообразования нукра, солиҳои устуворӣ, солиҳои ионизатсия, сайқалдиҳии электрохимиявӣ, нукракунонӣ.

Объекти таҳқиқот- омӯзиши раванди комплексообразования дар системаҳои $Ag(I)–TK3–H_2O$; $Ag(I)–TK3–C_2H_5OH(CH_3OH)–H_2O$; $Ag(I)–Atc–C_2H_5OH–H_2O$; $Cu(I)–TK3–H_2O$ ва ҳустуҷӯи роҳҳои татбиқи амалии истифодаи $TK3$, Atc ва пайвастиҳои комплекси онҳо.

Ҳадафи тадқиқот: омӯзиш ва муайянкунии қонуниятҳо дар раванди комплексошавии нуқра (I) ва мис (I) бо тиокарбогидразид, N-ацетилтиомочевина дар маҳлули обӣ ва ҳалқунандаҳои обию спиртӣ, инчунин қоркарди электролитҳои самаранок барои сайқалдиҳии электрохимиявӣ ва нуқрапӯшқунии сатҳи металлҳо ва ҳӯлаҳо дар асоси тиокарбогидразид, N-ацетилтиомочевина ва пайвастаҳои комплекси онҳо.

Усулҳои таҳқиқот: Барои омӯзиши раванди комплексошавии $Ag(I)$, $Cu(I)$ бо тиокарбогидразид ва N-ацетилтиомочевина тарихаҳои потенциометрӣ, кондуктометрӣ, термогравиметрӣ, спектроскопияи ИС ва рентгенографӣ, инчунин ҳисобкунии мувозинати комплексошавӣ бо усулҳои Леден, Фридман, Василев, усули ғайрихаттии квадратҳои хурдтарин ва барномаи онлайнӣ KEV истифода шуданд.

Натиҷаҳои таҳқиқот ва навоғониҳо: Аввалин бор раванди комплексошавии $Ag(I)$ ва $Cu(I)$ бо ТКЗ дар маҳлули обӣ ва ҳалқунандаи обию спиртӣ омӯхта шуд. Муайян гардид, ки ҳангоми барзиёд будани концентратсияи нуқра (I) нисбат ба ТКЗ шакли димерӣ ва дар ҳолати баробар шудани таносуб ва зиёдшавии концентратсияи ТКЗ дар маҳлул шаклҳои мономерии комплексо ҳосил мешаванд. Нишон дода шуд, ки устувории пайвастаҳои комплекси $Ag(I)$ ва $Cu(I)$ бо ТКЗ бо зиёдшавии ҳарорат кам мешавад. Маълум гардид, ки собитаҳои устувории комплекси $Ag(I)$ бо ТКЗ аз комплекси $Cu(I)$ бо ин лиганди органикӣ ду баробар зиёд буда, ки ин аз тарзи координатсияшавии ТКЗ бо иони марказӣ вобаста аст. Ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи обию спиртӣ дар умум устувории зарраҳои комплекси меафзояд. Бори аввал дар асоси ТКЗ, Atc ва $[Ag(TKZ)_3]NO_3$ электролитҳои самаранокиашон баланд барои сайқалдиҳӣ ва нуқрапӯшқунии сатҳи мис ва ҳӯлаҳои онҳо қоркард карда шуд.

Дарачаи истифода: Омӯзиши раванди комплексошавии $Ag(I)$ ва $Cu(I)$ бо ТКЗ, Atc дар маҳлули обӣ ва ҳалқунандаи обию спиртӣ, муайянкунии ҳосилшавии комплекси димерӣ ва мономерӣ, таъсири ҳарорат ва таркиби ҳалқунандаи обию спиртӣ ба мувозинати раванди комплексошавӣ барои пешрафти асосҳои назариявии химияи пайвастаҳои координатсионӣ ва физикӣ саҳм мегузоранд.

Татбиқи амалии натиҷаҳои таҳқиқот: Электролитҳои қоркардшудаи самаранокиашон баланд дар асоси ТКЗ, Atc ва $[Ag(TKZ)_3]NO_3$ дар саноат метавонанд барои сайқалдиҳӣ ва нуқрапӯшқунии сатҳи металлҳо ва ҳӯлаҳои онҳо истифода шаванд.

АННОТАЦИЯ

диссертации Сангова Максуда Махмадюсуфовича

на тему «Комплексообразование серебра (I), меди (I) с тиокарбогидразидом и N-ацетилтиомочевинной в воде и водно – спиртовых растворителях» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия

Ключевые слова: серебро, тиокарбогидразид, N-ацетилтиомочевина, комплексообразование серебра, константа устойчивости, константа ионизации, электрохимическая полировка, серебрение.

Объект исследования: системы $Ag(I)$ — тиокарбогидразид- H_2O ; $Ag(I)$ -тиокарбогидразид- $C_2H_5OH(CH_3OH)-H_2O$; $Ag(I)$ -N-ацетилтиомочевина- $C_2H_5OH-H_2O$; $Cu(I)$ -тиокарбогидразид- H_2O .

Цель исследования: установление закономерностей процессов комплексообразования серебра(I) и меди(I) с тиокарбогидразидом, N-ацетилтиомочевинной в водных и водно-спиртовых растворителях, а также разработка эффективных электролитов для электрохимической полировки и серебрения поверхности металлов и сплавов.

Методы исследования: В работе использованы методы потенциометрии, кондуктометрии, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, расчёт равновесия комплексообразования произведён методами Ледена, Фридмана, Васильева, нелинейным методом наименьших квадратов и онлайн программы KEV.

Полученные результаты и их новизна: Впервые исследован процесс комплексообразования серебра Ag(I) и меди Cu(I) с тиокарбонгидразидом в водных и водно-спиртовых растворителях. Установлено, что при низких концентрациях тиокарбонгидразида по сравнению с серебром(I) происходит образование димерных а при возрастании концентрации тиокарбонгидразида, мономерных комплексов. Установлено, что с возрастанием температуры в растворе устойчивость комплексных соединений Ag(I) и Cu(I) с тиокарбонгидразидом уменьшается. Выявлено, что константы устойчивости комплексов серебра Ag(I) с тиокарбонгидразидом в два раза превышают таковые для комплексов Cu(I). При переходе от воды к водно-спиртовым растворителям наблюдается рост устойчивости образующихся комплексных частиц.

Разработаны высокоэффективные электролиты на основе тиокарбонгидразида, N-ацетилтиомочевины и $[Ag(TK3)_3]NO_3$ для электрохимической полировки серебра, её сплавов и серебрения поверхности меди.

Степень использования: подтверждаются тем, что установленные закономерности комплексообразования серебра и меди с тиокарбонгидразидом и N-ацетилтиомочевинной могут стать важным принципиальным дополнением в химическую теорию координационных соединений.

Область применения: разработанная технология получения высокоэффективных электролитов для электрохимического полирования серебра и серебрения металлических поверхностей может быть внедрена в производство для электрохимического полирования и серебрения, и их сплавов при производстве ювелирных изделий.

ANNOTATION

dissertations of Sangov Maksud Makhmadyusufovich on the topic "Complex formation of silver (I), copper (I) with thiocarbonyhydrazide and N-acetylthiourea in water and water-alcohol solvents" for the degree of candidate of chemical sciences in the specialty 02.00.01- inorganic chemistry

Keywords: silver, thiocarbonyhydrazide, N-acetylthiourea, silver complexation, stability constant, ionization constant, electrochemical polishing, silvering.

The object of study -is Ag(I)-thiocarbonyhydrazide-H₂O systems; Ag(I)-thiocarbonyhydrazide-C₂H₅OH(CH₃OH)-H₂O; Ag(I)-N-acetylthiourea-C₂H₅OH; Cu(I)-thiocarbonyhydrazide-H₂O.

The purpose of the study: to establish the regularities of the processes of complexation of silver(I) and copper(I) with thiocarbonyhydrazide, N-acetylthiourea in aqueous and aqueous-alcoholic solvents, as well as the development of effective electrolytes for electrochemical polishing and silvering of the surface of metals and alloys

Research methods: The methods of potentiometry, conductometry, thermogravimetry, IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis were used in

the work, the calculation of the equilibrium of complex formation was carried out by the methods of Leden, Friedman, Vasiliev, nonlinear least squares methods and the online program KEV.

The results obtained and their novelty: For the first time the process of complex formation of silver Ag(I) and copper Cu(I) with thiocarbohydrazide in aqueous and water-alcohol solvents was studied. It has been established that at low concentrations of thiocarbohydrazide compared to silver(I), the formation of a dimeric form of the complex occurs, and with an increase in the concentration of thiocarbohydrazide, a monomeric complex forms. It has been established that with increasing temperature in solution, the stability of Ag(I) and Cu(I) complex compounds with thiocarbohydrazide decreases. It was found that the stability constants of Ag(I) silver complexes with thiocarbohydrazide are two times higher than those for Cu(I) complexes. When passing from water to water-alcohol solvents, an increase in the stability of the resulting complex particles is observed. High-performance electrolytes based on thiocarbohydrazide, N-acetylthiourea and $[\text{Ag}(\text{TK3})_3]\text{NO}_3$ for electrochemical polishing of silver and its alloys and silvering of copper surfaces have been developed.

Degree of use: : confirmed by the fact that the established patterns of complex formation of silver and copper with thiocarbohydrazide and N-acetylthiourea can become an important fundamental addition to the chemical theory of coordination compounds.

Scope: the developed technology for producing high-performance electrolytes for electrochemical polishing of silver and silvering of metal surfaces can be introduced into production for electrochemical polishing and silvering and their alloys in the production of jewelry