

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА(I) С N-ФЕНИЛТИОМОЧЕВИНОЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2020 г. А. С. Самадов<sup>а, \*</sup>, И. В. Миронов<sup>б,</sup>, И. Г. Горичев<sup>а,</sup>, А. Ф. Степнова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Московский педагогический государственный университет, ул. Кибальчича, 6, корп. 3, Москва, 129164 Россия

<sup>б</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: s.s.rasul@mail.ru

Поступила в редакцию 21.01.2020 г.

После доработки 25.02.2020 г.

Принята к публикации 27.02.2020 г.

Методом потенциометрического титрования с серебряным электродом изучен процесс комплексообразования ионов серебра(I) с N-фенилтиомочевинной в широкой области концентраций серебра(I) и N-фенилтиомочевинной (L) при 25.0°C и ионной силе  $I = 0.11$  М ( $0.01$  М  $\text{HNO}_3 + 0.1$  М  $\text{NaNO}_3$ ). В изученной области концентраций ионов  $\text{Ag}^+$  ( $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$  моль/л) в растворе присутствуют моно- и биядерные комплексы. Доминирующей формой является  $\text{Ag}_2\text{L}_3^{2+}$ . При  $C_L/C_{\text{Ag}} > 1$  доля моноядерных форм значительно ниже, чем биядерных. Полученные значения полных констант устойчивости комплексов равны:  $\lg\beta_{11} = 5.58$ ,  $\lg\beta_{12} = 10.75$ ,  $\lg\beta_{21} = 10.1$ ,  $\lg\beta_{22} = 17.1$ ,  $\lg\beta_{23} = 23.2$ ,  $\lg\beta_{24} = 25.9$ ,  $\lg\beta_{25} = 29.2$ .

*Ключевые слова:* моно- и биядерные комплексы, константа устойчивости, потенциометрия

DOI: 10.31857/S0044457X2007017X

### ВВЕДЕНИЕ

Равновесия образования комплексов серебра(I) с тиомочевинной в водном растворе изучены потенциометрически и спектрофотометрически в работах [1–6]. Показано, что серебро(I) с тиомочевинной способно образовывать моноядерные [1, 3, 7] и биядерные комплексы [2, 8]. Исследование моноядерных комплексов с тиомочевинной при малой концентрации ионов серебра(I) ( $C_{\text{Ag}}^+ \sim 10^{-4}$  моль/л) было выполнено в работах [6, 9, 10]. Тиомочевина и ее производные имеют высокое сродство к ионам серебра(I) и образуют с ними прочные связи [11], координируясь к атому металла через атом серы. В биядерных комплексах атом серы является мостиковым. Различные комплексы с тиомочевинной обладают высокой термодинамической устойчивостью [12, 13], что позволяет использовать тиомочевину в процессах извлечения серебра из различного сырья наряду с другими благородными металлами [14–16]. Производные тиомочевинной, включая фенилтиомочевину, помимо применения в медицине могут использоваться для очистки воды от ионов тяжелых металлов, в первую очередь ртути(II) [17, 18]. Для этого производные тиомочевинной обычно вводят в состав какого-либо полимера или многокомпонентных органических композиций, чтобы предот-

вратить их переход в раствор при сохранении способности к комплексообразованию. Есть данные о разработке высокочувствительных электрохимических датчиков, в частности на серебро(I) [19], в которых фенилтиомочевина и аналогичные соединения входят в состав паст, которые наносят на электрод. По сравнению с тиомочевинной растворимость в воде фенил- и дифенилтиомочевинной намного ниже (для дифенилтиомочевинной  $S < 5 \times 10^{-4}$  М). С другой стороны, в отличие от тиомочевинной, они хорошо растворяются в органических растворителях, включая малополярные.

Данных об устойчивости комплексов с производными тиомочевинной мало. Так, спектрофотометрически были изучены моноядерные комплексы висмута(III) с N-фенилтиомочевинной и некоторыми N- и N,N-замещенными производными тиомочевинной [20, 21]. Сведения о константах устойчивости комплексных соединений серебра(I) с N-фенилтиомочевинной в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы является изучение процесса комплексообразования серебра(I) с N-фенилтиомочевинной в широком диапазоне концентраций в водном растворе при  $t = 25^\circ\text{C}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нитрат серебра(I) (х. ч.) и N-фенилтиомочевину (L) (ч.). Исследования проводили потенциометрическим методом. Для этого измеряли ЭДС цепей.

Ag	$C_{\text{AgNO}_3}, C_L$ 0.1 M NaNO <sub>3</sub> , 0.01 M HNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub> нас	KCl <sub>нас</sub>	AgCl, Ag
----	--	----------------------	--------------------	----------

Солевой мост заполняли насыщенным раствором KNO<sub>3</sub> во избежание образования осадка AgCl на границе с исследуемым раствором. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод (НХСЭ), все потенциалы в работе приведены относительно НХСЭ. Индикаторным электродом служила серебряная проволока (99.99%). ЭДС измеряли с помощью прибора Эксперт-001. Для проверки обратимости серебряного электрода проводили измерения ЭДС цепи с  $C_L = 0$  и переменной концентрацией  $C_{\text{Ag}}$  ( $1.0 \times 10^{-5}$ – $1.0 \times 10^{-3}$  моль/л) в той же ионной среде. В этих условиях  $C_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+]$ . Наклон зависимости  $E = E^\ominus + \theta \lg C_{\text{Ag}}$  составил  $\theta = 59 \pm 2$  мВ, что соответствует теоретическому значению 59.16. Величина  $E^\ominus = 591.4$  мВ с учетом потенциала НХСЭ (~200 мВ) соответствует стандартному потенциалу пары  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ . Все измерения потенциалов проводили при температуре ( $25.0 \pm 0.1$ )°С в термостатированной ячейке. Использовали растворы AgNO<sub>3</sub> и N-фенилтиомочевины (L) с концентрациями  $C_{\text{Ag}} = 1 \times 10^{-5}$ – $1 \times 10^{-3}$  моль/л и  $C_L = 1 \times 10^{-3}$ – $1 \times 10^{-2}$  моль/л. Для поддержания постоянной ионной силы раствора использовали 0.1 M NaNO<sub>3</sub> (х. ч.) и 0.01 M HNO<sub>3</sub> (фиксанал). В ходе эксперимента раствор с заданной концентрацией  $C_{\text{Ag}}^0$  титровали раствором N-фенилтиомочевины с измерением потенциала Ag-электрода. Титрование для каждой серии ( $C_{\text{Ag}}^0$ ) проводили не менее двух раз, различие показаний для параллельных титрований не превышало 3–4 мВ.

На начальном этапе такое же титрование выполняли для тиомочевины. Предварительная обработка данных показала, что вычисляемые значения логарифмов констант устойчивости отличаются от результатов работы [1] не более чем на 0.2.

Ввиду сложности системы было опробовано два варианта обработки экспериментальных данных. В первом из них величину констант устойчивости моно- и биядерных комплексов  $\text{AgL}_i^+$  и  $\text{Ag}_2\text{L}_i^{2+}$  ( $i = 1$ – $6$ ) рассчитывали итерационно при помощи модифицированных функций Ледена [22] с использованием программ Mathcad-15 и Excel.

Для области низких концентраций серебра(I) ( $C_{\text{Ag}} = (1-5) \times 10^{-5}$  моль/л), где предполагались в основном моноядерные комплексы, используемая функция Ледена имела вид:

$$F([\text{L}]) = \sum \beta_{li} [\text{L}]^{i-1} = \frac{C_{\text{Ag}^+} - [\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+][\text{L}]}, \quad (1)$$

где  $C_{\text{Ag}^+}$  – общая концентрация ионов  $\text{Ag}^+$ ;  $[\text{Ag}^+]$  и  $[\text{L}]$  – равновесные концентрации ионов серебра(I) и N-фенилтиомочевины. Для области более высоких концентраций серебра(I) ( $C_{\text{Ag}}^+ \geq 1 \times 10^{-4}$  моль/л), где преобладают биядерные формы, использовали функцию:

$$F([\text{L}]) = \sum \beta_{2i} [\text{L}]^i = \frac{C_{\text{Ag}^+} - [\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]^2}. \quad (2)$$

Величины  $[\text{Ag}^+]$  в ходе титрования рассчитывали из значений потенциалов при помощи уравнения Нернста:  $59.16 \lg([\text{Ag}^+]/C_{\text{Ag}}^0) = \Delta E = E - E^0$ , где  $E^0$  – потенциал электрода в исходном растворе с концентрацией  $C_{\text{Ag}}^0$  в отсутствие лиганда.

Другой способ обработки данных состоял в том, что в каждой экспериментальной точке, исключая данные на скачках потенциалов, проводили расчет равновесных концентраций всех форм из заданного набора на основе известных общих концентраций ( $C_{\text{Ag}}^+$  и  $C_L$ ) и констант равновесий первого приближения. Из рассчитанных ( $[\text{Ag}^+]_{\text{расч}}$ ) и экспериментальных ( $[\text{Ag}^+]_{\text{эксп}}$ ) величин и находили значение целевой функции  $S^2 = \sum (\lg[\text{Ag}^+]_{\text{расч}} - \lg[\text{Ag}^+]_{\text{эксп}})^2$ . Далее, варьируя значения констант и каждый раз заново рассчитывая равновесный состав, добивались снижения  $S^2$  до минимального значения. Поскольку экспериментальная погрешность измерения потенциалов мало изменяется в ходе титрования и от серии к серии, то веса не вводили. Такую обработку проводили как для отдельных серий, так и для всего набора данных. Этот способ полностью аналогичен нелинейному методу наименьших квадратов с единственным отличием, состоящим в том, что расчет равновесного состава по заданному общему составу и константам проводится численно в отдельном блоке [23].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения равновесий комплексообразования серебра(I) с N-фенилтиомочевинной в водном растворе было выполнено потенциометрическое титрование в широкой области концентраций ионов  $\text{Ag}^+$  и лиганда. Как и в случае с тиомочевинной [1], в данной системе возможно образование моно- и биядерных комплексов:

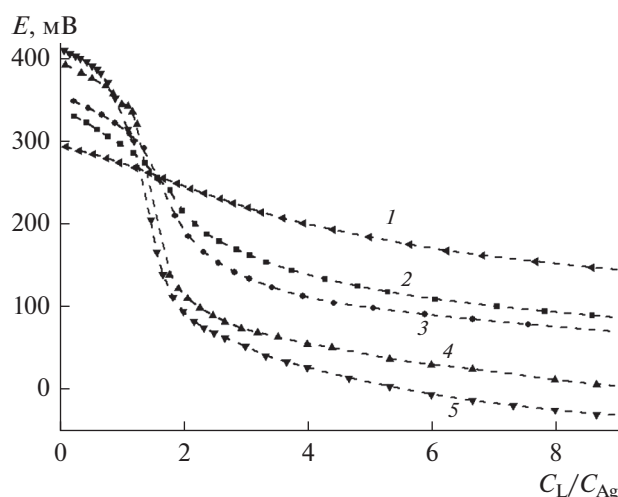
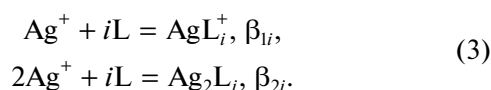


Рис. 1. Зависимости потенциала серебряного электрода ( $E$ ) от соотношения  $C_L/C_{Ag}$  для  $C_{Ag}^+$ : 1— $1 \times 10^{-5}$ ; 2— $5 \times 10^{-5}$ ; 3— $1 \times 10^{-4}$ ; 4— $5 \times 10^{-4}$ ; 5— $1 \times 10^{-3}$  моль/л.



Предполагалось, что при низких концентрациях ( $C_{Ag}^+ < 5 \times 10^{-5}$  моль/л) образуются преимущественно моноядерные, а при высоких ( $5 \times 10^{-5} < C_{Ag}^+ \leq 1 \times 10^{-3}$  моль/л) — биядерные комплексы. На наличие обоих видов комплексов в системе указывает, в частности, пересечение обычных функций Ледена  $F = C_{Ag}/[Ag^+]$  в зависимости от  $C_L$  для разных  $C_{Ag}$ . Зависимости  $E$  от отношения  $C_L/C_{Ag}$  для разных концентраций  $C_{Ag}$  приведены на рис. 1.

Предварительное рассмотрение экспериментальных данных показало следующее. Во всех случаях для  $C_{Ag} \geq 5 \times 10^{-5}$  моль/л наблюдается скачок при соотношении  $C_L/C_{Ag} \sim 1.5$ , т.е., как и для тиомочевины [2], в данной системе присутствует устойчивый комплекс  $Ag_2L_3^{2+}$ . Более того, зависимости с  $C_{Ag} \leq 5 \times 10^{-4}$  моль/л пересекаются вблизи скачка в узком диапазоне  $E$ , что свидетельствует о близких значениях  $[Ag^+]$  независимо от  $C_{Ag}$ . Такое возможно, если помимо  $Ag_2L_3^{2+}$  основными формами в этой области являются  $Ag_2L_2^{2+}$  и  $AgL_2^+$ , причем для равновесия  $AgL_2^+ + Ag^+ = Ag_2L_2^{2+}$  величина константы равна  $\lg K \sim -\lg [Ag^+] - \lg 2 \sim 6$ . Таким образом, биядерные формы присутствуют в системе уже при низких значениях  $C_{Ag}$ . Расчеты по экспериментальным данным в области  $C_L \gg C_{Ag}$  (в 10–50 раз), где можно принять  $[L] \sim C_L$ , не показали значимых превышений производных  $d \lg F / d \lg C_L$  по сравнению с 2, что свидетельствует о малом вкла-

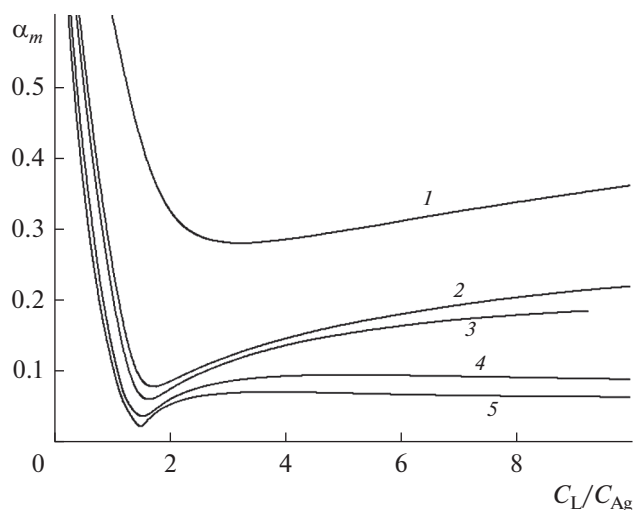
де в материальный баланс системы форм с соотношением  $L/Ag^+ > 2$ . Вероятно, для получения формы  $AuL_3^+$  или  $Au_2L_6^{2+}$  требуется более высокая концентрация лиганда. Таким образом, основными формами системы являются  $AgL_i$  ( $i = 0-2$ ) и  $Ag_2L_i$  ( $i = 1-4$ ). Результаты расчетов констант по описанной выше процедуре для всех экспериментальных точек приведены в табл. 1. В ходе обработки производили включение или, наоборот, исключение новых форм в модель системы для улучшения сходимости. В частности, проверяли влияние комплексов с большей степенью полимеризации, таких как  $Ag_3L_3^{3+}$  и др. Заметного улучшения описания данных это не дало.

Из данных табл. 1 видно, что присоединение второго иона  $Ag^+$  к  $AgL^+$  ( $AgL^+ + Ag^+ = Ag_2L^{2+}$ ) с образованием мостиковой связи через атом серы лиганда имеет заметно меньшую константу ( $\lg K = 4.5$ ) по сравнению с образованием  $AgL^+$  (5.6). Присоединение третьего лиганда ( $AgL_3^+$ ,  $Ag_2L_4^{2+}$ ,  $Ag_2L_5^{2+}$ ), избыточного по отношению к характерному для  $Ag^+$  КЧ = 2, характеризуется намного меньшей константой, чем в случае присоединения первого и второго лигандов. Кроме того, сравнение дан-

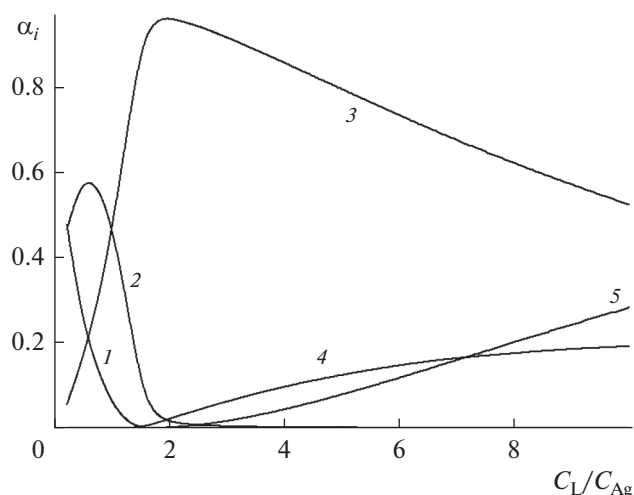
Таблица 1. Логарифмы констант устойчивости моно- и биядерных комплексов серебра(I) с N-фенилтиомочевинной при 25.0°C и  $I = 0.11$  М (0.1 М  $NaNO_3$  + 0.01 М  $HNO_3$ )

$\lg \beta_{11}$	$\lg \beta_{12}$	$\lg \beta_{21}$	$\lg \beta_{22}$	$\lg \beta_{23}$	$\lg \beta_{24}$	$\lg \beta_{25}^*$
5.58	10.75	10.1	17.1	23.2	25.9	(29.2)

\* Форма  $Ag_2L_5^{2+}$  имеет малый вклад в материальный баланс системы, и вероятно, что приведенная оценка  $\beta_{25}$  учитывает влияние всех форм с  $L/Ag^+ > 2$ .



**Рис. 2.** Зависимость доли моноядерных комплексов от соотношения  $C_L/C_{Ag}^+$  для  $C_{Ag}^+$ : 1 –  $1 \times 10^{-5}$ ; 2 –  $5 \times 10^{-5}$ ; 3 –  $1 \times 10^{-4}$ ; 4 –  $5 \times 10^{-4}$ ; 5 –  $1 \times 10^{-3}$  моль/л.



**Рис. 3.** Распределение долей форм  $Ag_2L_3^{2+}$  в подсистеме биядерных комплексов  $i = 1$  (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5).

ных табл. 1 с аналогичными данными для тиомочевина [1] показывает, что соответствующие константы соизмеримы. Моноядерные комплексы с тиомочевинай более устойчивы, а устойчивость биядерных, наоборот, на 1–1.5 лог. ед. ниже.

На рис. 2 показано изменение общей доли подсистемы моноядерных комплексов ( $Ag^+$ ,  $AgL^+$ ,  $AgL_2^+$ ) в общей концентрации серебра(I) для различных  $C_{Ag}$ .

Наблюдаемый минимум зависимостей (рис. 2) расположен близко к  $C_L/C_{Ag}^+ = 1.5$  и обусловлен

доминированием формы  $Ag_2L_3^{2+}$  в подсистеме биядерных комплексов. Резкий рост  $\alpha_m$  при  $C_L/C_{Ag}^+ < 1.5$  связан с нехваткой лиганда и присутствием в системе свободных ионов  $Ag^+$ . При  $C_L/C_{Ag}^+ > 1.5$  вклад моноядерных комплексов небольшой (для  $C_{Ag}^+ = 1.0 \times 10^{-3}$  моль/л несколько процентов), хотя при неограниченном росте  $C_L$  он, вероятно, будет возрастать вследствие появления формы  $AgL_3^+$ . Однако увеличение  $C_L$  ограничено невысокой растворимостью N-фенилтиомочевинай ( $\sim 2 \times 10^{-2}$  моль/л).

На рис. 3 приведено долевое распределение по формам в подсистеме биядерных комплексов. Доминирующей формой является  $Au_2L_3^{2+}$ . Вклад остальных форм намного меньше.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Система комплексов серебра(I) с N-фенилтиомочевинай аналогична системе комплексов с тиомочевинай, в первую очередь в отношении вида форм. Константы соответствующих равновесий несколько различаются: для тиомочевинай моноядерные комплексы устойчивее, а биядерные, наоборот, менее устойчивы. В обоих случаях наиболее устойчивой формой является  $Ag_2L_3^{2+}$ , и при  $C_L/C_{Ag}^+ > 1$  общая доля биядерных комплексов в несколько раз превышает долю моноядерных.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миронов И.В., Цвелодуб Л.Д. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 2. С. 240.
2. Миронов И.В. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. С. 1769.
3. Krzewska S., Podsiadly H. // Polyhedron. 1986. V. 5. P. 937.
4. Ahmad S. // Trans. Met. Chem. 2002. V. 27. P. 782.
5. Isab A.A., Ahmad S.M. // Polyhedron. 2002. V. 21. P. 1267.
6. Domenico De Marco // ISRN Inorg. Chem. 2013. V. 2013. P. 1.
7. Самадов А.С., Изотов А.Д., Горичев И.Г. // VIII Междунар. конф. "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов". Москва 19–22 ноября 2019 г. Сб. материалов. М.: ИМЕТ РАН, 2019. 860 с.
8. Lukinskas P., Savickaja I., Šukiene V. et al. // J. Coord. Chem. 2008. V. 61. № 16. P. 2528.

9. Содатдинова А.С., Сафармамадов С.М., Амиджанов А.А. и др. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. № 7. С. 62.
10. Содатдинова А.С., Сафармамадов С.М., Мабаткадамова К.С. и др. // Вестник Пермского ун-та. Сер. Химия. 2016. № 1(21). С. 69.
11. Pearson R.G. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 22. P. 3533.
12. Domenico De M., Marchese A., Linert W. // Thermochim. Acta. 1990. V. 167. № 1. P. 1.
13. Dotyico De M., Giannetto A., Varone F. et al. // Thermochim. Acta. 1994. V. 246. № 1. P. 229.
14. Ji-In Y., Saurabha B., Yeoung-Sang Y. et al. // J. Hazardous Mater. 2018. V. 344. P. 398.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.050>
15. Calla-Choque D., Lapidus G.T. // Hydrometallurgy. 2020. V. 192. Paper 105289.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105289>
16. Fupeng L., Jinliang W., Chao P. et al. // Hydrometallurgy. 2019. V. 185. P. 38.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.01.017>
17. Okuniewski A., Rosiak D., Chojnacki J. et al. // Polyhedron. 2015. V. 90. P. 47.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.01.035>
18. Shaker M.A. // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 162. P. 580.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.06.032>
19. El-Mai H., Espada-Bellido E., Stitou M. et al. // Talanta. 2016. V. 151. P. 14.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.01.008>
20. Головнев Н.Н., Новикова Г.В., Лешок А.А. // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 54. № 2. С. 374.
21. Головнев Н.Н., Петров А.И., Лыхин А.О. и др. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 4. С. 661.
22. Хартли Ф., Бергес К., Олкок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 365 с.
23. Mironov I.V., Kal'nyi D.B., Kokovkin V.V. // J. Solution Chem. 2017. V. 46. P. 989.  
<https://doi.org/10.1007/s10953-017-0616-9>