

УДК 541.49

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГАЛОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ С ТИОМОЧЕВИНОЙ

© 2005 г. А. В. Наумов, В. Н. Семенов, Т. Г. Болгова, А.В. Сергеева

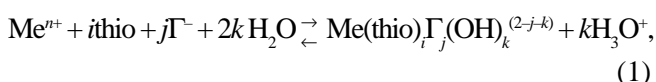
Воронежский государственный университет

Рассмотрены системы равновесий комплексообразования в водных растворах галогенидов металлов с тиомочевинной с учетом протолитических превращений компонентов. Выведено общее уравнение для рН таких растворов, использующее функции распределения основных равновесных форм (ионов металла, галогенид-ионов, молекул тиомочевинны). Расчетно показано, что в случае галогенидов кадмия можно не учитывать существования смешанных гидроксокомплексов.

При получении полупроводниковых пленок сульфидов металлов из растворов в качестве сульфидизирующего агента широко используется тиомочевина ($S=C(NH_2)_2$, thio). Осаждению сульфида предшествует образование тиомочевинных координационных соединений с солью металла, причем состояние и состав комплексов в растворе предопределяет состав и свойства осаждаемых слоев [1]. В этой связи представляется необходимым детальное изучение ионных равновесий в растворах “соль металла – тиомочевина” и выяснение природы всех комплексных и некомплексных форм.

Целью настоящей работы явился анализ взаимодействия галогенидов кадмия с тиомочевинной в водных растворах на основе расчета рН этих растворов с использованием функций распределения комплексных форм.

В системе “ $Me\Gamma_n - thio$ ”, где Γ – галоген, помимо комплексообразования, описываемого диаграммами преобладания [2] и непосредственно не влияющего на рН раствора, имеют место протолитические процессы гидролиза соли металла и превращения тиомочевинны в водном растворе. Под гидролизом соли необходимо понимать как гидролиз “свободного” Me^{n+} , так и общий случай образования форм вида $Me(thio)_i\Gamma_j(OH)_k^{(n-j-k)}$ ($i + j + k \leq v$, v – координационное число Me^{n+}):



где $1 \leq k \leq v$. Очевидно, константа K_{ijk} равновесия (1) связана с константой $K_{st(ijk)}$ устойчивости комплекса $Me(thio)_i\Gamma_j(OH)_k^{(n-j-k)}$ соотношением

$$K_{ijk} = K_{st(ijk)} \cdot K_w^k,$$

где K_w – ионное произведение воды.

Протолитическое поведение тиомочевинны в вод-

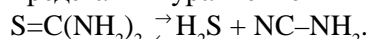
ном растворе сложнее. Известно, что тиомочевина прототропна [3]:



причем показатель кислотного NH-протолиза $pK_{a(thio)} \sim 15$. Изотиомочевина (тиольная форма) должна быть более сильной SH-кислотой, то есть таутомерное равновесие (2) в значительной степени смещено в сторону тиомочевинны (тиокарбонильной формы). В этой связи наиболее вероятен основной протолитиз тиомочевинны:

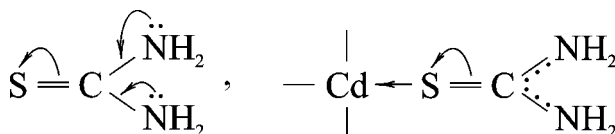


(где $Hthio^+$ – протонированная форма $HS-C^+(NH_2)_2$) с константой $K_{b(thio)} = 1,1 \cdot 10^{-12}$ [4]. Разложение тиомочевинны до цианамиды согласно работе [5] можно представить уравнением



Дальнейший протолитиз сероводорода и цианамиды отвечают по этой схеме за кислотные свойства растворов тиомочевинны. Учитывая приведенную в [5] крайне малую константу этого равновесия $K = 1,6 \cdot 10^{-23}$, можно показать, что превращение тиомочевинны до цианамиды практически не влияет на протолитическую “обстановку” в растворе, и им можно пренебречь.

Наконец, заметим, что при S-координации акцепторная функция тиокарбонильной группы SC понижена; кислотная функция NH-групп, напротив, повышена вследствие изменения порядка связи S–C:



Тем не менее, представляется возможным считать тиомочевинну протолитически неактивной в координированном состоянии.

Таким образом, систему равновесий в растворе галогенида металла в присутствии тиомочевины можно достаточно полно представить схемами (1), (3). В этом случае уравнение закона сохранения заряда, после необходимых преобразований с учетом уравнений сохранения массы, запишется в виде:

$$\sum_{k=1}^v \sum_{i=0}^{v-k} \sum_{j=0}^{v-k-i} k[\text{Me}(\text{thio})_i \Gamma_j (\text{OH})_k^{(n-j-k)}] + [\text{OH}^-] - [\text{Hthio}^+] - [\text{H}_3\text{O}^+] = 0. \quad (4)$$

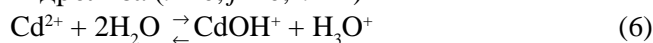
Ранее в работе [2] был сделан детальный расчет равновесий комплексообразования в системах “галогенид кадмия – тиомочевина”, и найдены равновесные активности (в приближении Дэвиса) ионов Cd^{2+} , Γ^- и равновесные концентрации thio. Располагая этими данными, уравнение (4) можно использовать для расчета pH в предположении, что гидролиз (1) и протолитиз (3) не влияют сколько-нибудь существенно на распределение доминирующих форм. Подставляя в (4) выражения законов действующих масс равновесий (1), (3), после преобразований получим:

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+}^7 (K_w + K_{b(\text{thio})} [\text{thio}]) - a_{\text{H}_3\text{O}^+}^5 K_w^2 - a_{\text{Me}^{n+}} \sum_{k=1}^v k a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{v-k} K_w^{k+1} \sum_{i=0}^{v-k} [\text{thio}]^i \sum_{j=0}^{v-k-i} a_{\Gamma^-}^j \frac{f_1}{f_{|n-k-j|}} K_{st(ijk)} = 0, \quad (5)$$

где $f_{|z|}$ – коэффициент активности z-зарядных ионов. Уравнение (5) – наиболее общее уравнение для $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$

в системе “ $\text{Me}\Gamma_n - \text{thio}$ ”, полученное с учетом всех возможных координационных форм.

Проведенные нами вычисления показали, что в случае галогенидов кадмия только первая степень гидролиза ($i = 0, j = 0, k = 1$)



оказывает заметное влияние на pH раствора. В этом случае уравнение (5) приобретает вид:

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{K_w \cdot \frac{K_{h(\text{Me}^{n+})} a_{\text{Me}^{n+}} + K_w}{K_{b(\text{thio})} [\text{thio}] + K_w}}, \quad (7)$$

где $K_{h(\text{Me}^{n+})} = K_{st(001)} K_w$ – константа гидролиза (6). Интересно отметить, что уравнением того же вида описывается равновесие в растворах амфолитов. Это значит, что система “противоположных” по протолитической природе равновесий ведет себя амфолитически.

Зависимости pH растворов галогенидов кадмия от “аналитической” концентрации C_{thio} были рассчитаны с использованием функций $a_{\text{Cd}^{2+}}$ и $[\text{thio}]$, полученных с учетом комплексообразования в системах “ $\text{Cd}\Gamma_2 - \text{thio}$ ” и табулированных в работе [2] (рис.). Хорошее совпадение измеренных и вычисленных значений pH показывают адекватность простой модели (1), (3). Наблюдаемые немонотонные изменения pH в ряду галогенов Cl, Br, I связаны с различным координационным средством галогенид-ионов к катиону кадмия и экспериментально подтверждают картину преобладания координационных форм, описанную в расчетной работе [2].

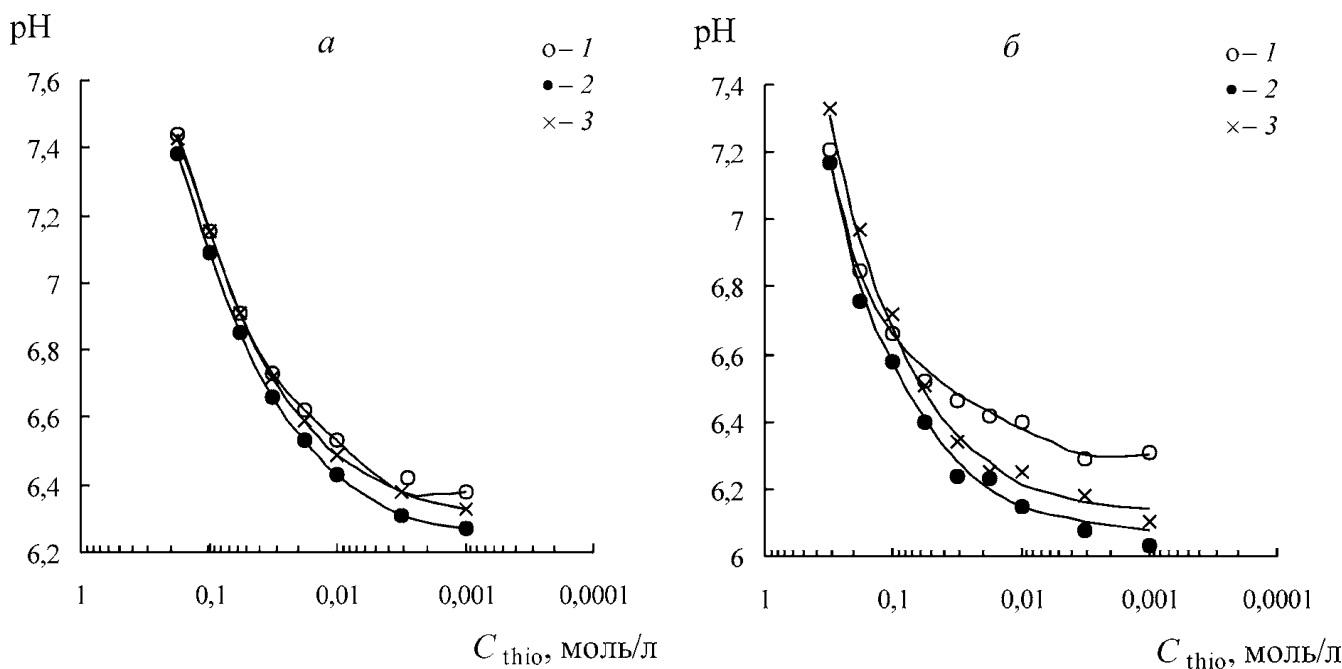


Рис. Зависимость pH растворов галогенидов кадмия в присутствии тиомочевины от концентрации последней: а) концентрация соли кадмия 0,01 моль/л; б) концентрация соли кадмия 0,1 моль/л. 1 – CdCl_2 ; 2 – CdBr_2 ; 3 – CdI_2 . Кривые – расчет, точки – измерение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумов А.В., Семенов В.Н., Авербах Е.М. // Химическая промышленность. 2003. Т. 80, № 2. С. 17–26 (69–78).
2. Семенов В.Н., Горбунова Е.И., Шамиева И.Л. Деп. в ОНИИТЭХИМ. Воронеж, 1989. № 965-хп89.
3. Воробьев-Десятовский Н.В., Кукушкин Ю.Н., Сибирская В.В. // Коорд. химия. 1985. Т. 11, № 10. С. 1299.
4. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448с.
5. Романов И. Т. Исследование реакций разложения и синтеза тиомочевины в водных растворах. Автореф. дисс.... канд. хим. наук. Свердловск, 1975. 24с.