

## РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНЫЕ ДИАГРАММЫ КОМПЛЕКСНЫХ ФОРМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ «PbCl<sub>2</sub> — N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS»

В. Н. Семенов<sup>1</sup>, Н. М. Овечкина<sup>2</sup>, В. В. Волков<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет,

<sup>2</sup> Воронежская государственная медицинская академия им. Н. Н. Бурденко,

<sup>3</sup> Военный авиационный университет

Поступила в редакцию 07.09.2009 г.

**Аннотация.** На основании теоретического анализа взаимодействия хлорида свинца с тиомочевинной в водных растворах показано, что образованию тиомочевинных комплексов мешают аква-, гидроксо- и ацидокомплексы, доля которых зависит от концентраций соли и тиомочевинины.

**Ключевые слова:** комплексообразование, тиомочевина, хлорид свинца, распределительные диаграммы.

**Abstract.** The interaction of lead chloride with thiourea in aqueous solutions has been investigated, and it's been shown on the theory basis, that aqua-, hydroxo-, and acidocomplexes prevent the formation of thiourea coordination compounds. The content of these undesirable complexes depends on the salt and thiourea concentrations.

**Keywords:** complexation, thiourea, lead chloride, distributing diagrams.

### ВВЕДЕНИЕ

Создание новых полупроводниковых материалов с небольшой запрещенной зоной позволяет значительно расширить круг функциональных структур для ближнего и среднего ИК диапазонов спектра. Особое место среди фоточувствительных материалов занимают тонкие слои сульфида свинца, которые находят широкое применение в оптоэлектронике.

В настоящее время для осаждения пленок PbS используются различные высокотемпературные методы синтеза, требующие довольно сложного оборудования. Вследствие этого является актуальной задачей разработка и усовершенствование экономичных и доступных методов осаждения тонких слоев сульфидов металлов. Одним из таких способов является метод распыления растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС) на нагретую подложку. До сих пор ограниченность применения этого метода была связана с тем, что не был рассмотрен процесс образования различных комплексных форм в распыляемом растворе.

Целью данной работы являлось изучение процесса комплексообразования в водных растворах хлорида свинца и тиомочевинины и моделирование на этой основе состава раствора для осаждения полупроводниковых пленок PbS, осаждение которых происходит через стадию образования тиомо-

чевинных комплексов. Таким образом, определяя области доминирования этих координационных соединений, можно определять концентрационные интервалы в системе «PbCl<sub>2</sub> — N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS» для получения слоев сульфида свинца.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Для полного представления о процессах осаждения полупроводниковых пленок из водных растворов необходимо знать механизм комплексообразования и количественный состав формируемых в растворе координационных соединений. В связи с этим большое значение имеют исследования равновесий в растворе комплексных соединений. Расчет равновесий представляет трудную задачу из-за присутствия разнотипных частиц. Многие ионы металлов в водных растворах присутствуют в виде комплексов, и, зная равновесные константы комплексообразования, можно теоретически рассчитать содержание различных комплексов в растворе.

По данным работы [1] в исходном растворе соли свинца и тиомочевинины будут находиться следующие координационные ионы:

а) комплексы свинца с кислотным остатком (ацидокомплексы): PbCl<sup>+</sup>, PbCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, PbCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>;

б) тиомочевинные комплексы: PbTM<sup>2+</sup>, PbTM<sub>2</sub><sup>2+</sup>, PbTM<sub>3</sub><sup>2+</sup>, PbTM<sub>4</sub><sup>2+</sup>;

в) гидроксокомплексы: Pb(OH)<sup>+</sup>, Pb(OH)<sub>2</sub>, Pb(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, Pb(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>;

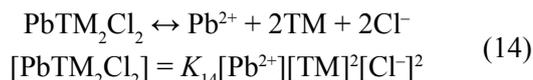
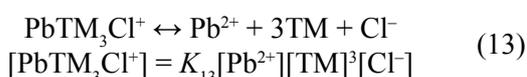
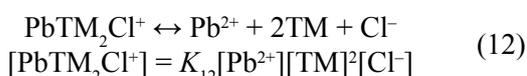
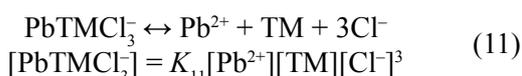
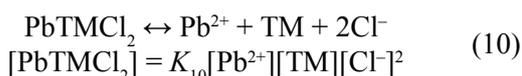
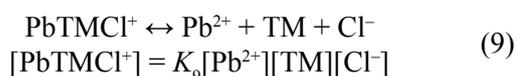
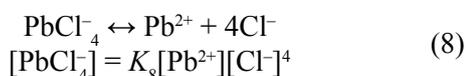
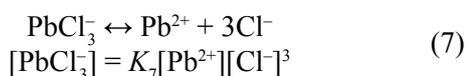
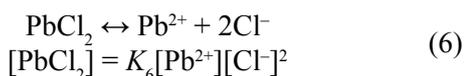
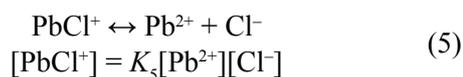
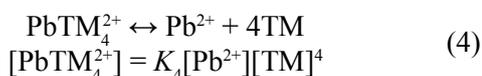
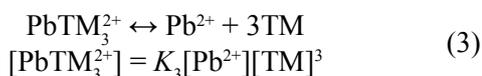
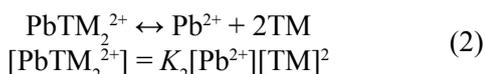
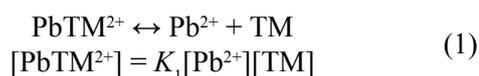
г) смешанные комплексы: PbTMC<sup>+</sup>, PbTMC<sub>2</sub>, PbTMC<sub>3</sub><sup>-</sup>, PbTM<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>, PbTM<sub>3</sub>Cl<sup>+</sup>, PbTM<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Константы устойчивости однородных и смешанных комплексов свинца

$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$	$K_5$	$K_6$	$K_7$
4,36	36,38	2138,06	562340,1	41,7	275,4	109,6
$K_8$	$K_9$	$K_{10}$	$K_{11}$	$K_{12}$	$K_{13}$	$K_{14}$
10	200	885,1	66	2383	146070	14228,2

Нет смысла говорить о ступенчатом образовании аквакомплексов в растворе, так как координационная сфера металла всегда насыщена [2]. Предварительные расчеты [3] также показали, что для хлорида свинца можно не учитывать процессы образования гидроксокомплексов.

Таким образом, существующие в рабочем растворе ионные равновесия представлены следующими схемами:



где  $K_i$  — общие константы устойчивости комплексных ионов.

Имеется ряд работ [4—7], в которых различными методами были определены константы комплексных ионов. Для этого использовались, в основном, классические методы. Судя по исследованиям ряда авторов [4, 5] константы образования тиомочевинных комплексов значительно зависят от ионной силы раствора. Результаты исследований устойчивости тиомочевинных и ацидокомплексов по данным [6, 7] приведены в табл. 1.

Статистические константы устойчивости смешанных комплексов были рассчитаны по уравнению, приведенному в работе [8]

$$\lg K_{ij}^{\text{cr}} = \frac{i \lg K_{ma} + j \lg K_{mb}}{i + j} + \lg \frac{m!}{i!j!}$$

где  $K_{ij}^{\text{cr}}$ ,  $K_{ma}$  и  $K_{mb}$  — константы устойчивости смешанного и однородного комплексов для соединений типа  $\text{PbX}_i\text{Y}_j$ ;  $i + j = m$ .

Полная картина взаимодействий в каждой исследуемой системе может быть представлена только при условии учета всех существующих равновесий (1—14). Исходная концентрация соли свинца в растворе по данным [2] равна:

$$C_{\text{Pb}}^{2+} = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbTM}^{2+}] + [\text{PbTM}_3^{2+}] + [\text{PbTM}_4^{2+}] + [\text{PbCl}^+] + [\text{PbCl}_2] + [\text{PbCl}_3^-] + [\text{PbCl}_4^{2-}] + [\text{PbTMC1}^+] + [\text{PbTMC1}_2] + [\text{PbTMC1}_3^-] + [\text{PbTM}_2\text{Cl}^+] + [\text{PbTM}_3\text{Cl}^+] + [\text{PbTM}_2\text{Cl}_2] \quad (15)$$

Аналогично исходную концентрацию тиомочевины можно записать в виде:

$$C_{\text{TM}} = [\text{TM}] + [\text{PbTM}^{2+}] + 2[\text{PbTM}_2^{2+}] + 3[\text{PbTM}_3^{2+}] + 4[\text{PbTM}_4^{2+}] + [\text{PbTMC1}^+] + [\text{PbTMC1}_2] + [\text{PbTMC1}_3^-] + 2[\text{PbTM}_2\text{Cl}^+] + 3[\text{PbTM}_3\text{Cl}^+] + 2[\text{PbTM}_2\text{Cl}_2] \quad (16)$$

Для аниона соли аналитическая концентрация может быть выражена как:

$$C_{Cl^-} = [Cl^-] + [PbCl^+] + 2[PbCl_2] + 3[PbCl_3^-] + 4[PbCl_4^{2-}] + [PbTMCl^+] + 2[PbTMCl_2] + 3[PbTMCl_3^-] + [PbTM_2Cl^+] + [PbTM_3Cl^+] + 2[PbTM_2Cl_2] \quad (17)$$

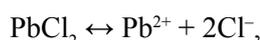
С учетом уравнений (1—14) уравнения материального баланса можно записать в виде:

$$C_{Pb^{2+}} = [Pb^{2+}] (1 + K_1[TM] + K_2[TM]^2 + K_3[TM]^3 + K_4[TM]^4 + K_5[Cl^-] + K_6[Cl^-]^2 + K_7[Cl^-]^3 + K_8[Cl^-]^4 + K_9[TM][Cl^-] + K_{10}[TM][Cl^-]^2 + K_{11}[TM][Cl^-]^3 + K_{12}[TM]^2[Cl^-] + K_{13}[TM]^3[Cl^-] + K_{14}[TM]^2[Cl^-]^2) \quad (18)$$

$$C_{TM} = [TM] (1 + [Pb^{2+}](K_1 + 2K_2[TM] + 3K_3[TM]^2 + 4K_4[TM]^3 + K_9[Cl^-] + K_{10}[Cl^-]^2 + K_{11}[Cl^-]^3 + 2K_{12}[TM][Cl^-] + 3K_{13}[TM]^2[Cl^-] + 2K_{14}[TM][Cl^-]^2) \quad (19)$$

$$C_{Cl^-} = [Cl^-] + (1 + [Pb^{2+}](K_5 + 2K_6[Cl^-] + 3K_7[Cl^-]^2 + 4K_8[Cl^-]^3 + K_9[TM] + 2K_{10}[TM][Cl^-] + 3K_{11}[TM][Cl^-]^2 + K_{12}[TM]^2 + K_{13}[TM]^3 + 2K_{14}[TM]^2[Cl^-]) \quad (20)$$

Из уравнений (18—20) можно найти равновесные концентрации [Pb<sup>2+</sup>], [TM] и [Cl<sup>-</sup>] при заданных концентрациях C<sub>Pb<sup>2+</sup></sub><sup>2+</sup> и C<sub>TM</sub> (1; 5×10<sup>-1</sup>; 1×10<sup>-1</sup>; 5×10<sup>-2</sup>; 1×10<sup>-2</sup>; 5×10<sup>-3</sup>; 1×10<sup>-3</sup> моль/л). Учитывая ионное равновесие



аналитическая концентрация ионов хлора будет превышать в 2 раза исходную концентрацию C<sub>Pb<sup>2+</sup></sub><sup>2+</sup> (C<sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 2; 1; 2×10<sup>-1</sup>; 1×10<sup>-1</sup>; 2×10<sup>-2</sup>; 1×10<sup>-2</sup>; 2×10<sup>-3</sup> моль/л).

Найденные равновесные концентрации вводим в уравнения (1—14) и находим равновесные концентрации комплексных ионов. В первой серии для 7 исходных концентраций тиомочевины при каждой постоянной аналитической концентрации соли свинца (C<sub>Pb<sup>2+</sup></sub><sup>2+</sup> = 1; 5×10<sup>-1</sup>; 1×10<sup>-1</sup>; 5×10<sup>-2</sup>; 1×10<sup>-2</sup>; 5×10<sup>-3</sup>; 1×10<sup>-3</sup> моль/л). Всего 49 вариантов. Во второй серии для 7 исходных концентраций соли свинца при каждой постоянной аналитической концентрации тиомочевины. Также 49 вариантов.

Используя равновесные концентрации комплексных ионов свинца находим доли этих комплексных форм в растворе для каждой аналитической концентрации соли свинца (C<sub>Pb<sup>2+</sup></sub><sup>2+</sup>) при постоян-

ной исходной концентрации тиомочевины (C<sub>TM</sub>) и, наоборот, для каждой аналитической концентрации тиомочевины (C<sub>TM</sub>) при постоянной концентрации соли свинца (C<sub>Pb<sup>2+</sup></sub><sup>2+</sup>) по следующим уравнениям:

$$\alpha_0 = \frac{[Pb^{2+}]}{C_{Pb^{2+}}} \quad (21)$$

$$\alpha_1 = \frac{[PbTM^{2+}]}{C_{Pb^{2+}}} \quad (22)$$

$$\alpha_2 = \frac{[PbTM_2^{2+}]}{C_{Pb^{2+}}} \quad (23)$$

$$\alpha_3 = \frac{[PbTM_3^{2+}]}{C_{Pb^{2+}}} \quad (24)$$

$$\alpha_4 = \frac{[PbTM_4^{2+}]}{C_{Pb^{2+}}} \quad (25)$$

$$\alpha_5 = \frac{[PbCl^+]}{C_{Pb^{2+}}} \quad (26)$$

$$\alpha_6 = \frac{[PbCl_2]}{C_{Pb^{2+}}} \quad (27)$$

$$\alpha_7 = \frac{[PbCl_3^-]}{C_{Pb^{2+}}} \quad (28)$$

$$\alpha_8 = \frac{[PbCl_4^{2-}]}{C_{Pb^{2+}}} \quad (29)$$

$$\alpha_9 = \frac{[PbTMCl^+]}{C_{Pb^{2+}}} \quad (30)$$

$$\alpha_{10} = \frac{[PbTMCl_2]}{C_{Pb^{2+}}} \quad (31)$$

$$\alpha_{11} = \frac{[PbTMCl_3^-]}{C_{Pb^{2+}}} \quad (32)$$

$$\alpha_{12} = \frac{[PbTM_2Cl^+]}{C_{Pb^{2+}}} \quad (33)$$

$$\alpha_{13} = \frac{[PbTM_3Cl^+]}{C_{Pb^{2+}}} \quad (34)$$

$$\alpha_{14} = \frac{[PbTM_2Cl_2]}{C_{Pb^{2+}}} \quad (35)$$

Условие материального баланса в этом случае можно записать в виде:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6 + \alpha_7 + \alpha_8 + \alpha_9 + \alpha_{10} + \alpha_{11} + \alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{14} = 1 \quad (36)$$

Решение системы нелинейных уравнений проводили методом Ньютона-Рафсона [9]. По полученным данным строили распределительные диаграммы (рис. 1—3).

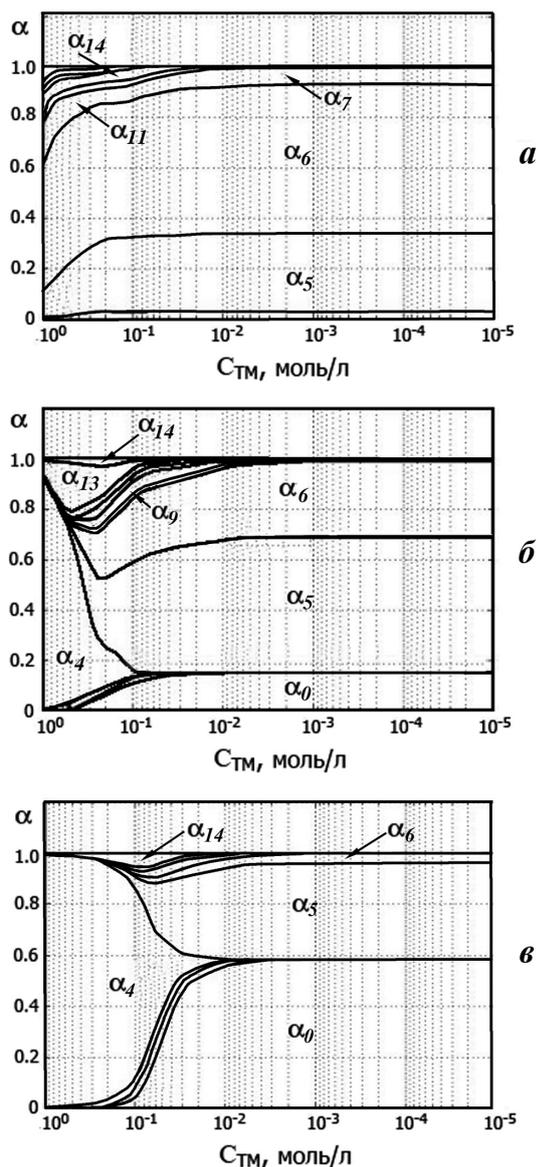


Рис. 1. Распределительные диаграммы для системы  $\text{PbCl}_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$  с аналитической концентрацией:  $C_{\text{Pb}}^{2+} = 1$  моль/л (а),  $C_{\text{Pb}}^{2+} = 0,1$  моль/л (б),  $C_{\text{Pb}}^{2+} = 0,01$  моль/л (в)

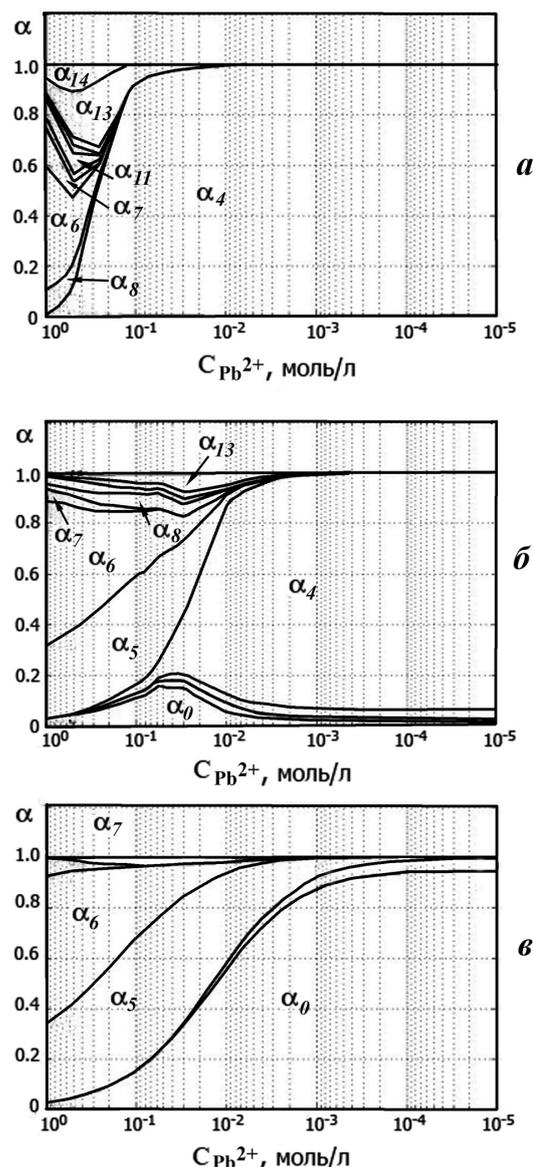
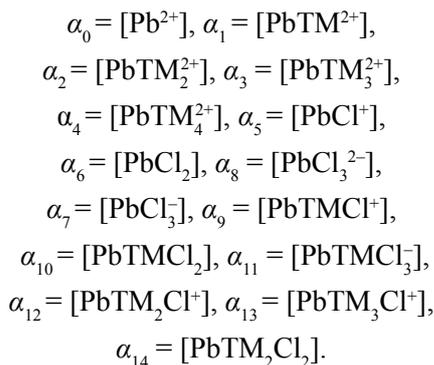


Рис. 2. Распределительные диаграммы для системы  $\text{PbCl}_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$  с аналитической концентрацией:  $C_{\text{TM}} = 1$  моль/л (а),  $C_{\text{TM}} = 0,1$  моль/л (б),  $C_{\text{TM}} = 0,01$  моль/л (в)

Области существования соответствующих комплексных ионов обозначены следующим образом:



Из распределительных диаграмм видно, что при больших исходных концентрациях соли свинца  $C_{\text{Pb}}^{2+} = 1$  моль/л в водном растворе доминируют ацидо-комплексы:  $\text{PbCl}^+$  и  $\text{PbCl}_2$  (рис. 1а, б). При концентрациях  $C_{\text{Pb}}^{2+} = 1 \times 10^{-1}$  и  $1 \times 10^{-2}$  моль/л в области высоких концентраций тиомочевины начинают формироваться комплексные ионы  $[\text{PbTM}_4]^{2+}$ , доля которых приближается к единице при  $C_{\text{TM}} = 5 \times 10^{-1}$  моль/л (рис. 1б, в). Как видно из этих данных, начинают образовываться смешанные координационные соединения  $[\text{PbTMCl}]^+$ ,  $[\text{PbTM}_3\text{Cl}]^+$ ,  $[\text{PbTM}_2\text{Cl}_2]$ .

Рассматривая распределительные диаграммы при постоянной исходной (аналитической) концентрации тиомочевины (рис. 2а, б), можно заметить,

что в интервале концентрации  $C_{\text{Pb}}^{2+} = 1 \times 10^{-5} — 1 \times 10^{-1}$  моль/л в водном растворе доминируют комплексные ионы  $[\text{PbTM}_4]^{2+}$ . При более высоких концентрациях соли свинца начинают преобладать хлоридные комплексы, а при  $C_{\text{TM}} = 1 \times 10^{-1}$  моль/л формируются смешанные координационные соединения.

При низких исходных концентрациях тиомочевинны  $C_{\text{TM}} = 1 \times 10^{-3} — 1 \times 10^{-5}$  моль/л (рис. 2в и 3б) и соли свинца  $C_{\text{Pb}}^{2+} = 1 \times 10^{-3} — 1 \times 10^{-5}$  моль/л (рис. 3а) в растворе доминируют аквакомплексы. При увеличении концентрации этих компонентов начинают преобладать или тиомочевинные комплексы, или хлоридные.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретический анализ взаимодействия хлорида свинца с тиомочевинной в водных растворах показал, что образованию тиомочевинных координационных соединений, являющихся прекурсорами в процессе осаждения сульфида свинца, мешают ацидо- и аквакомплексы. Использование избытка N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS в распыляемом растворе позволяет исключить их образование.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов В.Н. Анализ взаимодействия хлорида кадмия с тиомочевинной в водных растворах / В.Н. Семенов, Е.М. Авербах, И.Л. Шамшеева, Н.М. Овечкина // Черкассы, 1985. — Деп. в «Библиографическом указателе ВИНТИ». — №1. — 1985. — №913хп-Д84. — 147 с.
2. Батлер Д.М. Ионные равновесия / Д.М. Батлер. — Л.: Химия, 1973. — 446 с.
3. Семенов В.Н. Влияние гидроксокомплексов на процесс осаждения и фазовый состав пленок SnS и PbS / В.Н. Семенов, Н.М. Овечкина, Д.А. Ховив // Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация. — 2007. — №2. — С. 50—55.
4. Фридман Я.Д. Окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений металлов и их устойчивость в растворах / Я.Д. Фридман. — Фрунзе, 1966. — 308 с.

Семенов Виктор Николаевич — профессор Воронежского государственного университета, декан химического факультета; e-mail: office@chem.vsu.ru, тел.: (4732) 208404, факс: (4732) 208797

Овечкина Надежда Митрофановна — ассистент Воронежской государственной медицинской академии имени Н. Н. Бурденко; e-mail: natalja.ovechkina@rambler.ru, тел.: (906) 5836858;

Волков Виталий Витальевич — доцент Воронежского военного авиационного университета; e-mail: katfac@yandex.ru, тел. (4732) 231676

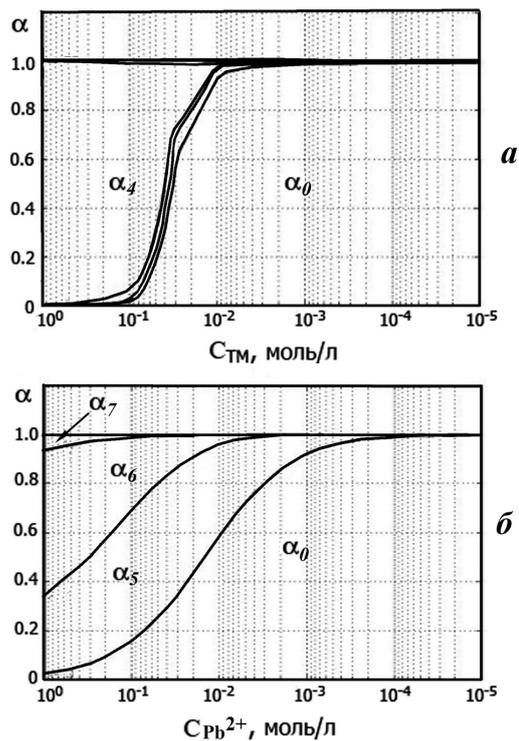


Рис. 3. Распределительные диаграммы для системы PbCl<sub>2</sub> — N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS с аналитической концентрацией:  $C_{\text{Pb}}^{2+} = 1 \times 10^{-3} — 1 \times 10^{-5}$  моль/л (а),  $C_{\text{TM}} = 1 \times 10^{-3} — 1 \times 10^{-5}$  моль/л (б)

5. Федоров В.А., Федорова А.В. О комплексообразовании ионов свинца, кадмия и цинка с тиомочевинной // Неорганическая химия. — 1974. — Т.19, №4. — С. 990—994.
6. Новый справочник химика и технолога в 7 Т. С-Пб.: АНО НПО «Профессионал 2004. — Т. 3. — Химическое равновесие. Свойства растворов. С.118
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. — М.: Химия, 1989. — 448 с.
8. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин. — М.: Высшая школа, 1985. — 455 с.
9. Джонсон К. Численные методы в химии / К. Джонсон. — М.: Мир, 1983. — 227 с.

Semenov Viktor N. — professor of Voronezh State University, dean of chemical department; e-mail: office@chem.vsu.ru, tel.: (4732) 208404, fax: (4732) 208797

Ovechkina Nadezhda M. — assistant of Voronezh State Medical Academy after N. N. Burdenko; e-mail: natalja.ovechkina@rambler.ru, tel. (906) 5836858

Volkov Vitaliy V. — assistant professor of Voronezh military aircraft University; e-mail: katfac@yandex.ru, tel. (4732) 231676