



Краткие сообщения

Краткое сообщение

УДК 541.49:547.496.3:546.817

Научная специальность ВАК – 1.4.1. Неорганическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12878>

Процессы комплексообразования в водных растворах ацетата свинца и тиомочевины

В. Н. Семенов¹, В. В. Волков², Т. В. Самофалова¹✉

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»,
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Изучение процессов комплексообразования в водных растворах, содержащих ацетат свинца и тиомочевину, и установление оптимальных концентрационных областей существования тиокарбамидных координационных соединений.

Моделирование: Изучение ионных равновесий осуществлялось при помощи теоретического расчета с учетом констант устойчивости различных комплексных форм. Построение срезов концентрационных зависимостей долей координационных соединений от исходных концентраций ионов свинца и тиомочевины, а также диаграмм преобладания и распределительных диаграмм в трехмерном пространстве проводилось с помощью прикладного пакета COMSOL Multiphysics методом Ньютона–Рафсона.

Выводы: Определены концентрационные области существования координационных соединений, образующихся в водных растворах ацетата свинца и тиомочевины при варьировании концентрации компонентов. Выявлено, что при малых концентрациях соли свинца в растворе доминируют однороднолигандные тиомочевинные комплексы. При увеличении концентрации тиокарбамида суммарная доля однороднолигандных и разнолигандных тиомочевинных координационных соединений возрастает.

Ключевые слова: тиомочевинные координационные соединения, комплексообразование, распределительные диаграммы, диаграмма преобладания, пленки сульфида свинца, метод пиролиза аэрозоля

Для цитирования: Семенов В. Н., Волков В. В., Самофалова Т. В. Процессы комплексообразования в водных растворах ацетата свинца и тиомочевины. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(2): 323–328. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12878>

For citation: Semenov V. N., Volkov V. V., Samofalova T. V. Complexation processes in aqueous solutions of lead acetate and thiourea. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(2): 323–328. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12878>

✉ Самофалова Татьяна Владимировна, e-mail: TSamofalova@bk.ru

© Семенов В. Н., Волков В. В., Самофалова Т. В., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Тиомочевинные координационные соединения свинца являются востребованными в практическом отношении соединениями ввиду возможности их применения в качестве прекурсоров при получении пленок сульфида свинца. Полупроводниковые пленки узкозонного PbS с шириной запрещенной зоны $E_g = 0.41$ эВ [1] находят применение при изготовлении различных фотовольтаических и оптоэлектронных устройств: фотоэлектрических преобразователей, фотоприемников, различных датчиков, ИК-детекторов в инфракрасной области спектра и других устройств [2–6].

Среди большого числа методов осаждения пленок сульфида свинца с контролируемой кристаллической структурой и свойствами можно выделить химическое осаждение из растворов и пиролиз аэрозоля [7–11]. Метод пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС) позволяет сформировать твердую фазу сульфида металла в процессе термодеструкции комплексных соединений на нагретой подложке [12, 13]. Состав и строение исходного координационного соединения определяет тип кристаллической структуры, оптические, фотоэлектрические и электрофизические свойства осаждаемых сульфидных слоев.

Ранее были изучены процессы формирования координационных соединений в водных растворах различных солей свинца и тиомочевины и определены области доминирования различных ТКС свинца [10, 12, 14–16]. Методом квантово-химического моделирования в работе [17] установлено пространственное строение тиомочевинно-ацетатного комплекса $\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2(\text{mono-CH}_3\text{COO})_2$.

Целью данной работы являлось изучение процессов комплексообразования в водных растворах ацетата свинца и тиомочевины и установление оптимальных концентрационных областей существования тиокарбамидных координационных соединений, являющихся прекурсорами при получении пиролитических пленок сульфида свинца.

2. Моделирование

При изучении процессов комплексообразования были рассмотрены ионные равновесия в водном растворе соли свинца и тиомочевины (ТМ), рассчитаны доли (α) всех присутствующих в нем комплексных форм, построены трехмерные распределительные диаграммы и диаграм-

ма преобладания согласно методике, описанной в работах [10, 14, 16]. На основе зависимости мольных долей комплексных соединений от аналитической концентрации соли свинца и тиокарбамида были выявлены области доминирования конкретных комплексных форм и зафиксированы точки (линии), в которых доли преобладающих в водном растворе координационных соединений равны.

Из представленной диаграммы преобладания координационных соединений в системе « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ » видно, что в малоконцентрированных растворах ($C_{\text{Pb}^{2+}} = 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $C_{\text{ТМ}} = 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-1}$ моль/л) наблюдается широкая область существования аквакомплексов $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ (рис.). При увеличении концентрации ацетата свинца до 1 моль/л в том же интервале концентраций тиомочевины происходит увеличение доли комплексных ионов $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})^+$. Таким образом, указанный диапазон концентраций компонентов исходного раствора « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ » не пригоден для получения пленок PbS.

При осаждении пленок сульфидов металлов наибольший интерес представляет формирование координационных соединений, во внутреннюю сферу которых входит тиомочевина. Среди тиомочевинных координационных соединений в водном растворе « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ » доминирующими являются комплексные ионы PbTM_4^{2+} , $\text{PbTM}_3(\text{CH}_3\text{COO})^+$, $\text{PbTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Максимальные доли этих комплексов в растворе имеют значения 0.87, 0.34, 0.33, 0.32 соответственно. Распределительная диаграмма в трехмерном пространстве и сечения линий равных долей для некоторых комплексов приведены в работах [16, 18]. Доля гидроксокомплексов свинца в рассматриваемой системе не превышает 0.03 %, их концентрация резко возрастает с увеличением pH.

Проведенные исследования показали, что из остальных существующих в водном растворе ацетата свинца и тиомочевины комплексных соединений сравнительно устойчивыми являются $\text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})_3^-$ ($\alpha = 0.2$), PbTM_2^{2+} ($\alpha = 0.14$), $\text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})^+$ ($\alpha = 0.06$), $\text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ($\alpha = 0.06$) [16]. Максимальная доля однороднолигандных ТКС возрастает в ряду $\text{PbTM}_3^{2+} < \text{PbTM}_2^{2+} < \text{PbTM}^{2+} < \text{PbTM}_4^{2+}$, а для разнолигандных комплексов: $\text{PbTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})^+ < \text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \approx \text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})^+ < \text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})_3^- < \text{PbTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 < \text{PbTM}_3(\text{CH}_3\text{COO})^+$. Следует отметить, что из всех

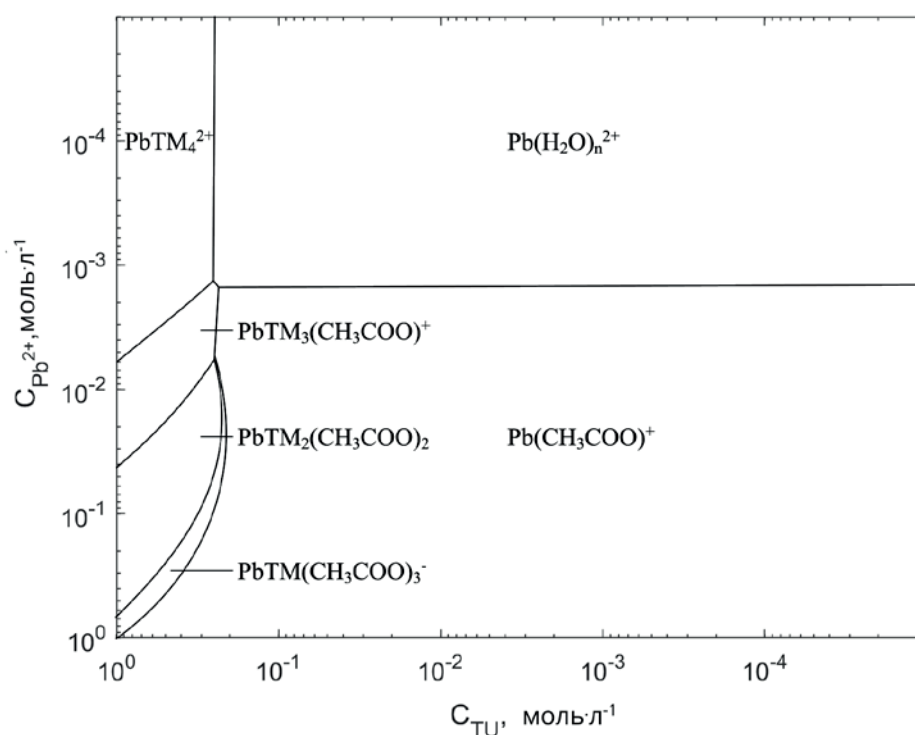


Рис. Диаграмма преобладания координационных соединений в водном растворе ацетата свинца и тиомочевины

тиомочевинных комплексных форм, образующихся в водном растворе хлорида свинца и тиомочевины, также преобладает ион $PbTM_4^{2+}$ ($\alpha = 1$) [14].

На основании распределительных диаграмм были получены данные о количественном распределении тиомочевинных координационных соединений, содержащихся в исходном растворе, при постоянной концентрации ацетата свинца и варьируемой концентрации тиокарбамида. Так, при концентрации соли свинца 0.1 моль/л в растворе существуют тиомочевинные комплек-

сы, имеющие во внутренней сфере ацетат-ион, и их суммарная доля имеет значения от 0.384 до 0.825 (табл.). Суммарное содержание ацетатных ТКС с ростом концентрации тиомочевины возрастает. При $C_{Pb^{2+}} = 0.01$ моль/л в исходном растворе содержатся все однороднолигандные тиомочевинные комплексы $Pb(TM)_m^{2+}$, а также разнOLIгандные $PbTM_n(CH_3COO)_m^{2-m}$. С увеличением содержания тиомочевины в исходном растворе суммарная доля всех ТКС возрастает.

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что наиболее вероятными прекурсо-

Таблица. Содержание тиокарбамидных координационных соединений при разной концентрации тиомочевины в растворе ($C_{Pb^{2+}} = 0.1$ моль/л)

Доли комплексов	Концентрация тиомочевины, моль/л				
	0.2	0.4	0.6	0.8	1
$PbTM(CH_3COO)^+$	0.040	0.041	0.034	0.019	0.009
$PbTM(CH_3COO)_2$	0.048	0.048	0.047	0.038	0.026
$PbTM(CH_3COO)_3^-$	0.145	0.183	0.190	0.198	0.180
$PbTM_2(CH_3COO)^+$	0.014	0.018	0.018	0.017	0.015
$PbTM_3(CH_3COO)^+$	0.035	0.082	0.198	0.215	0.278
$PbTM_2(CH_3COO)_2$	0.102	0.193	0.238	0.310	0.317
Суммарная доля тиомочевинных комплексов	0.384	0.565	0.725	0.797	0.825

рами в процессе осаждения пленок PbS при использовании разных концентраций соли свинца могут являться комплексные формы PbTM_4^{2+} , PbTM^{2+} , $\text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})_3^-$, $\text{PbTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{PbTM}_3(\text{CH}_3\text{COO})^+$. Варьирование концентрации тиомочевины и ацетата свинца позволяет сформировать в исходном растворе комплекс нужного состава для синтеза пленок PbS с контролируемыми свойствами в зависимости от практического назначения формируемых слоев [19]. Таким образом, на стадии образования координационного соединения в водном растворе формируются связи “металл–серы”, которые являются фрагментами структуры сульфида металла, выделяющегося при термическом разложении ТКС на нагретой подложке.

Термолиз однороднолигандных тиокарбамидных комплексов PbTM^{2+} , PbTM_2^{2+} , PbTM_3^{2+} , PbTM_4^{2+} приводит к осаждению более стехиометричных по составу пленок PbS с большим содержанием серы. Для получения таких образцов необходимо использовать малые концентрации соли свинца от 10^{-5} до $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а тиомочевины – $4 \cdot 10^{-2}$ – $8 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

В концентрационных интервалах $C_{\text{Pb}^{2+}} = 10^{-3}$ – $6.5 \cdot 10^{-1}$ моль/л и $C_{\text{TM}} = 9 \cdot 10^{-2}$ –1 моль/л формируются ацетатные ТКС, в которых атом свинца связан ковалентными связями с атомом серы молекулы тиокарбамида и атомом кислорода ацетат-иона. Так, по данным квантово-химического расчета строения координационного соединения $\text{PbTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ближайшим окружением атома металла является сильно искаженный тетраэдр состава PbS_2O_2 [16]. При термодеструкции ацетатных комплексов кислород входит в состав образующегося сульфида, замещая серу в анионной подрешетке (O_s), что может сказываться на его фотоэлектрических и электрофизических свойствах.

Ранее было установлено [20], что примеси кислорода и окисные фазы оказывают влияние на механизм токопереноса и фотопроводимости в пленках различных сульфидов. В присутствии кислорода в образцах в межкуристаллитных прослойках увеличиваются потенциальные барьеры, контролируемые токоперенос, в результате чего может снижаться электропроводность. Повышению электропроводности и фоточувствительности пленок PbS способствует отжиг на воздухе, в ходе которого происходит адсорбция кислорода на поверхности образца, изменение его дефектной структуры, а также упорядочение кристаллической структуры сульфида [12,

19]. Синтезированные методом пиролиза аэрозоля растворов ТКС пленки PbS имеют кубическую структуру независимо от типа исходного тиомочевинного комплекса [10, 17, 18].

Проведенные ранее ИК спектроскопические исследования ТКС, образующихся в растворе ацетата свинца (0.1 моль/л) и тиомочевины [15], показали, что при трех-, четырех-, пятикратном избытке $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ в растворе преобладает координационное соединение $\text{PbTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, а избыток молекул тиомочевины остается в несвязанном состоянии. Также с ростом концентрации $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ в растворе происходит образование пленок PbS с более развитым рельефом поверхности и менее плотной упаковкой зерен [18]. Таким образом, для получения качественных слоев сульфида свинца желательно не превышать пятикратный избыток тиокарбамида в исходном растворе.

Концентрация $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ в исходном растворе также оказывает влияние на фотоэлектрические и электрофизические свойства сульфидных пленок. По данным работы [21] с увеличением концентрации тиомочевины в исходном растворе уменьшается удельное сопротивление и дифференциальная ТЭДС осажденных слоев PbS, а удельная электропроводность увеличивается. В работе [22] также было выявлено, что применение разных концентрационных соотношений ацетата свинца и тиомочевины позволяет варьировать не только удельное сопротивление пленок PbS, но и их структурные и морфологические характеристики. По данным авторов [23] увеличение температуры синтеза приводит к снижению удельного сопротивления пиролитических слоев сульфида свинца.

3. Заключение

На основании диаграмм преобладания и трехмерных распределительных диаграмм определены области доминирования различных координационных соединений, образующихся в водных растворах ацетата свинца и тиомочевины. Установлено, что диапазон концентраций $C_{\text{Pb}^{2+}} = 10^{-5}$ –1 моль/л и $C_{\text{TM}} = 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л не пригоден для получения пленок сульфида свинца, поскольку в нем преобладают аква- и ацидокомплексы $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})^+$. Показано, что из всех существующих в растворе тиомочевинных координационных соединений доминируют комплексные формы: PbTM_4^{2+} , PbTM^{2+} , $\text{PbTM}_3(\text{CH}_3\text{COO})^+$, $\text{PbTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Максимальная доля однороднолигандных

комплексов повышается в ряду $\text{PbTM}_3^{2+} < \text{PbTM}_2^{2+} < \text{PbTM}^{2+} < \text{PbTM}_4^{2+}$, а для разнолигандных ТКС: $\text{PbTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})^+ < \text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \approx \text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})^+ < \text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})_3^- < \text{PbTM}_3(\text{CH}_3\text{COO})^+ < \text{PbTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. При увеличении концентрации тиомочевины в исходном растворе суммарная доля тиомочевинных комплексных соединений повышается.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. *Физические величины. Справочник* / под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М: Энергоатомиздат; 1991. 1232 с.
2. Варлашов И. Б., Митасов П. В., Мирошникова И. Н., Мирошников Б. Н., Мохамед Хемдан С. Х. Исследование фоточувствительных структур на основе PbS методом Оже-электронной спектроскопии. *Вестник Московского энергетического института*. 2015;2: 103–107. Режим доступа: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_23378338_69530465.pdf
3. Ахмедов О. Р., Гусейналиев М. Г., Абдуллаев Н. А., Абдуллаев Н. М., Бабаев С. С., Касумов Н. А. Оптические свойства тонких пленок PbS. *Физика и техника полупроводников*. 2016;50(1): 51–54. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25668016>
4. Абраков Д. Д., Сулимов М. А., Райков Д. В., Марков В. Ф., Огородников И. Н. Экспериментальные исследования фотоэлектрических характеристик фоторезисторов на основе сульфида свинца. *Техносферная безопасность*. 2015; 4(9): 66–72. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25317094>
5. Uhuegbu C. C. Growth and characterization of lead sulphide thin film for solar cell fabrication. *Canadian Journal on Scientific and Industrial Research*. 2011;2(6): 230–241. Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/310147417_Growth_and_Characterization_of_Lead_Sulphide_Thin_Film_for_Solar_Cell_Fabrication
6. Kouissa S., Djemel A., Aida M. S., Djouadi M. A. PbS infrared detectors: experiment and simulation. *Sensors & Transducers Journal*. 2015;193(10): 106–113. Режим доступа: https://www.sensorsportal.com/HTML/DIGEST/october_2015/Vol_193/P_2743.pdf
7. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. *Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент*. Екатеринбург: УрО РАН; 2006. 217 с.
8. Маскаева Л. Н., Мостовщикова Е. В., Марков В. Ф., ... Михайлова А. И. Химически осажденные пленки сульфида свинца, легированные кобальтом. *Физика и техника полупроводников*. 2021;55(11): 1049–1058. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.11.51560.9706>
9. Faraj M. G., Pakhuruddin M. Z. Deposited lead sulfide thin films on different substrates with chemical spray pyrolysis technique. *International Journal of Thin Film Science and Technology*. 2015;4(3): 215–217. <https://doi.org/10.12785/ijtfst/040310>
10. Семенов В. Н., Овечкина Н. М., Крысин М. Ю., Волков В. В., Самофалова Т. В. Осаждение пленок PbS методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений. *Журнал прикладной химии*. 2022;95(2): 239–245. <https://doi.org/10.31857/S0044461822020049>
11. Abdulnabi R. K. Using spray pyrolysis technique to prepare PbS lead sulfide thin films and study their structural and electrical properties as function of thickness. *International Journal of Soft Computing and Engineering*. 2016;6(4): 60–63. Режим доступа: <https://www.ijscce.org/wp-content/uploads/papers/v6i4/D2902096416.pdf>
12. Семенов В. Н. *Процессы формирования тонких слоев полупроводниковых сульфидов из тиомочевинных координационных соединений*. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Воронеж. 2002. 355 с. Режим доступа: <https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/498/1/urgu0138s.pdf?ysclid=lvktqjtrk0360012790>
13. Krunk M., Mellikov E. Metal sulfide thin films by chemical spray pyrolysis. *Proceedings of SPIE*. 2001;4415: 60–65. <https://doi.org/10.1117/12.425472>
14. Семенов В. Н., Волков В. В., Переслыцких Н. В. Процессы комплексообразования в водных растворах « $\text{PbCl}_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » при осаждении пленок сульфида свинца. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 543–547. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3673>
15. Семенов В. Н., Карнушина В. А., Овечкина Н. М. Синтез тиомочевинно-ацетатных координационных соединений свинца. *Вестник Воронежского государственного университета*. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2016;(1): 25–29. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25910296&ysclid=ljnjk6njw6427245614>
16. Семенов В. Н., Нечаева Л. С., Овечкина Н. М., Волков В. В. Формирование координационных соединений в системе « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ ». *Вестник Башкирского университета*. 2014;19(3): 817–822. Режим доступа: https://elibrary.ru/download/elibrary_22483478_58987710.pdf
17. Семенов В. Н., Наумов А. В., Нечаева Л. С., Малыгина Е. Н. Диацетатодитиокарбамидосвинец как прекурсор для осаждения пленок сульфида свинца. *Физика и химия стекла*. 2020;46(1): 82–89. <https://doi.org/10.31857/s0132665120010151>
18. Ганнова Е. А., Гречкина М. В., Семенов В. Н., Лукин А. Н., Ивков С. А., Самофалова Т. В. Осаждение пленок сульфида свинца из водных растворов « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » и их свойства. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 238–246. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12070>
19. Самофалова Т. В., Семенов В. Н. Пленки на основе твердых растворов системы $\text{CdS} - \text{ZnS}$ из тиомочевинных координационных соединений и их свойства. *Журнал*

прикладной химии. 2013;86(12): 1863–1871. https://elibrary.ru/download/elibrary_43815791_82363870.pdf

20. Алешин А. Н., Бурлак А. В., Мандель В. Е., Пастернак В. А., Тюрин А. В., Цукерман В. Г. Фоточувствительные слои сульфида свинца, полученные методом пульверизации. *Неорганические материалы*. 1999;35(4): 406–409.

21. Карнушина В. А., Семенов В. Н., Лукин А. Н., Овечкина Н. М., Никитин Л. Н. Свойства пленок сульфида свинца, осажденных из координационного соединения $[Pb(N_2H_4CS)_2(CH_3COO)_2]$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(2): 215–221. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29332700>

22. Veena E., Kasturi V. Bangera, Shivakumar G. K. Influence of lead precursor concentration on properties of spray deposited lead sulphide thin films. *International Journal of Pure and Applied Physics*. 2016;12(2): 97–112.

23. Rajashree C., Balu A. R., Nagarethinam V. S. Substrate temperature effect on the physical properties of spray deposited lead sulfide thin films suitable for solar control coatings. *International Journal of ChemTech Research*. 2014;6(1): 347–360.

Информация об авторах

Семенов Виктор Николаевич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4247-5667>
office@chem.vsu.ru

Волков Виталий Витальевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры строительной механики, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1114-984X>
kotlac@yandex.ru

Самофалова Татьяна Владимировна, к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4277-4536>
TSamofalova@bk.ru

Поступила в редакцию 04.10.2024; одобрена после рецензирования 25.10.2024; принята к публикации 15.11.2024; опубликована онлайн 25.06.2025.