



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.21

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3673>

**Процессы комплексообразования в водных растворах « $\text{PbCl}_2\text{-N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » при осаждении пленок сульфида свинца**

**В. Н. Семенов<sup>1</sup>✉, В. В. Волков<sup>2</sup>, Н. В. Переслыцких<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет,  
Московский пр., 14, Воронеж 394026, Российская Федерация

**Аннотация**

В настоящей работе предложен новый подход к оценке процессов комплексообразования в водных растворах на примере взаимодействия хлорида свинца с тиокарбамидом. Целью настоящей работы являлось изучение процессов комплексообразования в водных растворах « $\text{PbCl}_2\text{-N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » и определение областей доминирования тиокарбамидных координационных соединений, являющимися прекурсорами при осаждении пленок сульфида свинца.

На основании построенных в трехмерном пространстве диаграмм и сечений линий равных долей найдены области доминирования всех комплексных форм, существующих в рассматриваемом растворе. Такое графическое изображение наиболее информативно, так как позволяет выбрать концентрационные интервалы преобладания определенных координационных соединений, особенно тиокарбамидных комплексов, являющихся прекурсорами при осаждении пленок сульфида свинца. Было показано, что увеличение концентрации  $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$  приводит к возрастанию суммарной доли тиокарбамидных комплексов: для двукратного избытка  $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$  её доля составляет 0.25, для трехкратного – 0.35, для четырехкратного – 0.5, для пятикратного – 0.7.

**Ключевые слова:** распределительные диаграммы, комплексообразование, тиокарбамид, хлорид свинца, координационные соединения

**Для цитирования:** 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): 543–000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3673>

**For citation:** Semenov V. N., Volkov V. V., Pereslytskikh N. V. Complexation processes in “ $\text{PbCl}_2\text{-N}_2\text{H}_4\text{CS}$ ” aqueous solutions during deposition of lead sulphide films. *kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 543–000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3673>

✉ Семенов Виктор Николаевич, e-mail: [semenov@chem.vsu.ru](mailto:semenov@chem.vsu.ru)

© Семенов В. Н., Волков В. В., Переслыцких Н. В., 2021



### 1. Введение

Традиционно при получении фоточувствительных слоев PbS для ближней и средней ИК-области спектра используют высокотемпературные методы синтеза и вакуумные технологии, требующие сложного и дорогостоящего оборудования. Это обуславливает высокую коммерческую стоимость изготовленных на их основе тонкопленочных детекторов. Поэтому разработка новых дешевых технологий получения таких фоточувствительных слоев на основе сульфида свинца с уникальными свойствами [1–3] остается перспективной задачей.

Одним из таких способов является метод распыления аэрозоля растворов тиокарбамадных координационных соединений (ТКС) на нагреваемую подложку [4], основанный на термодеструкции этих комплексов [5].

В работе [6] были приведены все ионные равновесия, существующие в водном растворе хлорида свинца и тиокарбамида (ТМ), и на их основе рассчитаны равновесные концентрации [Pb<sup>2+</sup>], [ТМ] и [Cl<sup>-</sup>] при заданных исходных C<sub>Pb<sup>2+</sup></sub> и C<sub>ТМ</sub>. Далее по этим данным определяли равновесные концентрации комплексных ионов. Используя полученные данные, находили доли этих комплексных форм и строили распределительные диаграммы (было построено около 100 вариантов таких диаграмм). Процесс построения диаграмм очень трудоемкий и ими неудобно поль-

зоваться для сопоставления и анализа процессов комплексообразования в разных концентрационных интервалах. Для получения более наглядной картины нами было предложено построение трехмерных распределительных диаграмм и сечений линий равных долей для конкретных комплексных форм. Целью настоящей работы являлось изучение процессов комплексообразования в водных растворах «PbCl<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS» и определение областей доминирования ТКС, являющимися прекурсорами при осаждении пленок сульфида свинца.

### 2. Моделирование

Построение срезов концентрационных зависимостей долей присутствующих в растворе комплексных форм осуществлялось с использованием прикладного пакета COMSOL Multiphysics методом Ньютона – Рафсона [7]. Таким образом, были построены диаграммы для всех существующих в водном растворе «PbCl<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS» 15 комплексных форм. Использование исходных (аналитических), а не равновесных концентраций, дает возможность реально оценить процесс комплексообразования.

Анализируя полученные для всех координационных соединений диаграммы в трехмерном пространстве и построенные на их основе сечения, были найдены концентрационные области существования этих комплексных форм (табл. 1).

**Таблица 1.** Доли комплексных форм, преобладающих в определенном концентрационном интервале, в системе PbCl<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS

Комплексная форма	Максимальная доля комплексов в растворе	Интервалы существования максимальных долей комплексов, моль/л	
		C <sub>ТМ</sub>	C <sub>Pb<sup>2+</sup></sub>
Pb(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> <sup>2+</sup>	1.00	1·10 <sup>-5</sup> –2·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>-5</sup> –2·10 <sup>-3</sup>
PbTM <sup>2+</sup>	0.08	2·10 <sup>-2</sup> –4·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>-5</sup> –3·10 <sup>-3</sup>
PbTM <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.025	3·10 <sup>-2</sup> –5·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>-5</sup> –4·10 <sup>-3</sup>
PbTM <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	0.06	4·10 <sup>-2</sup> –8·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>-5</sup> –8·10 <sup>-3</sup>
PbTM <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	1.00	8·10 <sup>-2</sup> –1	1·10 <sup>-5</sup> –2·10 <sup>-1</sup>
PbCl <sup>+</sup>	0.6	1·10 <sup>-5</sup> –8·10 <sup>-2</sup>	2·10 <sup>-2</sup> –3·10 <sup>-1</sup>
PbCl <sub>2</sub>	0.6	1·10 <sup>-5</sup> –1	5·10 <sup>-1</sup> –1
PbCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.13	7·10 <sup>-1</sup> –1	8·10 <sup>-1</sup> –1
PbCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.01	9·10 <sup>-1</sup> –1	6·10 <sup>-1</sup> –7·10 <sup>-1</sup>
PbTMC <sup>+</sup>	0.07	6·10 <sup>-2</sup> –3·10 <sup>-1</sup>	2·10 <sup>-2</sup> –2·10 <sup>-1</sup>
PbTMC <sub>2</sub>	0.08	7·10 <sup>-1</sup> –1	4·10 <sup>-1</sup> –1
PbTMC <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.04	9·10 <sup>-1</sup> –1	6·10 <sup>-1</sup> –1
PbTM <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	0.04	2·10 <sup>-1</sup> –4·10 <sup>-1</sup>	8·10 <sup>-2</sup> –2·10 <sup>-1</sup>
PbTM <sub>3</sub> Cl <sup>+</sup>	0.3	7·10 <sup>-1</sup> –1	2·10 <sup>-1</sup> –4·10 <sup>-1</sup>
PbTM <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.1	9·10 <sup>-1</sup> –1	4·10 <sup>-1</sup> –7·10 <sup>-1</sup>

Как видно из этих результатов, в водном растворе «PbCl<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS» доминируют комплексы: Pb(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>2+</sup>, PbTM<sub>4</sub><sup>2+</sup>, PbCl<sup>+</sup>, PbCl<sub>2</sub> и PbTM<sub>3</sub>Cl<sup>+</sup>. Их доли (а) составляют более 0.3. Из однороднолигандных ТКС наиболее устойчивым является комплексный ион PbTM<sub>4</sub><sup>2+</sup>. Из тиокарбамидных комплексов, помимо указанных выше, сравнительно устойчивы формы PbTM<sup>2+</sup>, PbTM<sub>3</sub><sup>2+</sup>, PbTMCl<sup>+</sup>, PbTMCl<sub>2</sub> и PbTM<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Доля их присутствия в растворе превышает 0.05. Максимальная доля однороднолигандных ТКС возрастает в ряду: PbTM<sub>2</sub><sup>2+</sup> < PbTM<sub>3</sub><sup>2+</sup> < PbTM<sup>2+</sup> < PbTM<sub>4</sub><sup>2+</sup>, для разнолигандных: PbTMCl<sub>3</sub><sup>+</sup> ≤ PbTM<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> < PbTM<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> < PbTM<sub>3</sub>Cl<sup>+</sup>. В качестве иллюстрации в настоящей работе представлены диаграммы и их сечения для четырех ТКС (рис. 1–4).

По данным [8] растворимость PbCl<sub>2</sub> при 25 °С составляет 4·10<sup>-2</sup> моль/л. Поэтому, рассматривая на рис. 1(б) – 4(б) сечения линий равных долей, можно отметить, что в исходном растворе доля комплексов [PbTM<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] очень мала (рис. 4б), в то время как комплексные формы PbTM<sub>4</sub><sup>2+</sup>, PbTMCl<sup>+</sup> и PbTM<sub>3</sub>Cl<sup>+</sup> реально существуют. В табл. 2 приведена зависимость долей образующихся ТКС от концентрации тиокарбамида при постоянной концентрации хлорида свинца (2·10<sup>-2</sup> моль/л). Расчет проведен на основании построенных распределительных диаграмм.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что суммарная доля тиокарбамидных комплексов, являющихся поставщиком сульфида свинца, для двукратного избытка N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS составляет 0.25, для

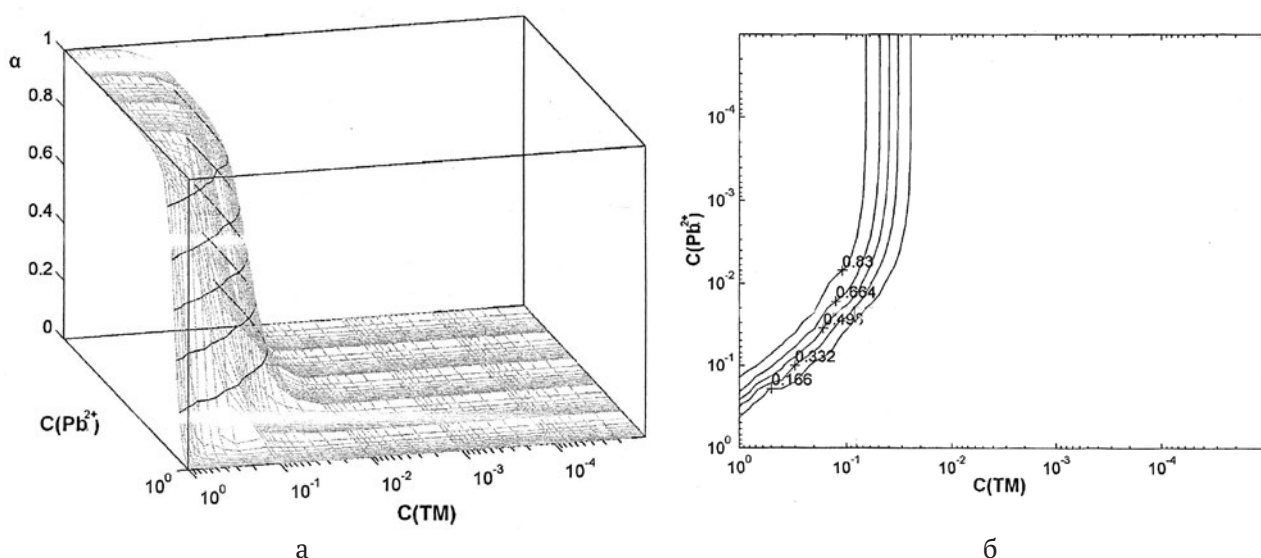


Рис. 1. Трехмерные распределительные диаграммы (а) и линии равных долей (б) для комплекса PbTM<sub>4</sub><sup>2+</sup>

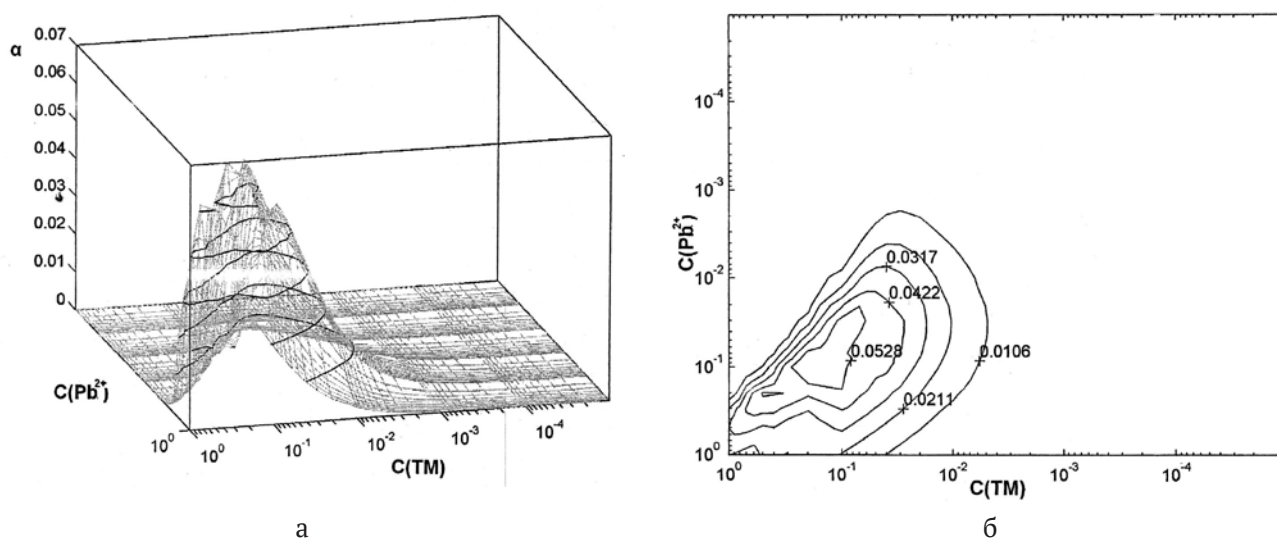


Рис. 2. Трехмерные распределительные диаграммы (а) и линии равных долей (б) для комплекса PbTMCl<sup>+</sup>

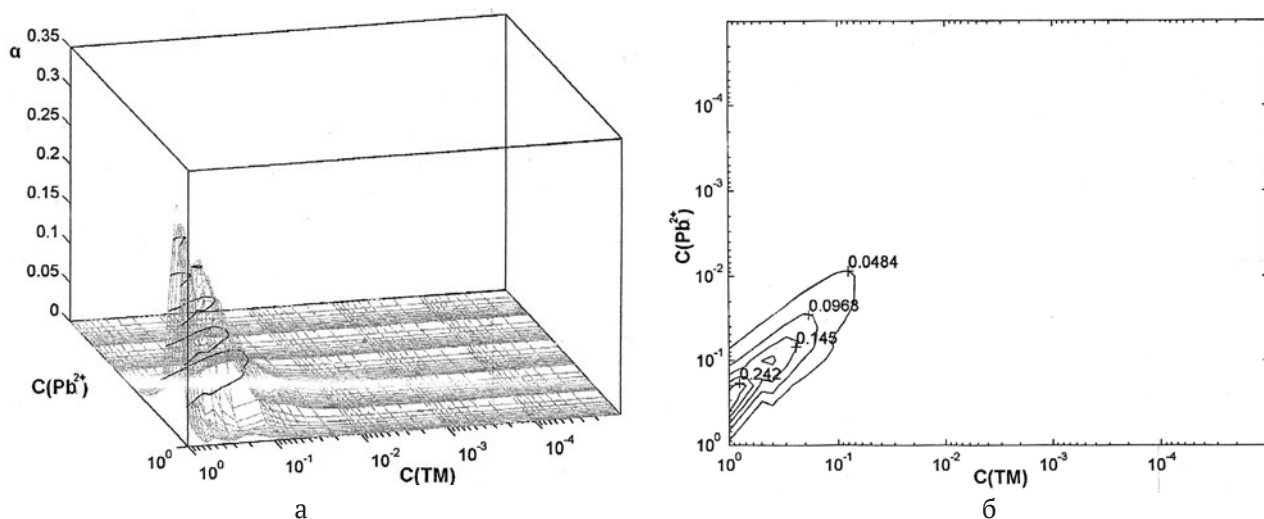


Рис. 3. Трехмерные распределительные диаграммы (а) и линии равных долей (б) для комплекса PbTM<sub>3</sub>Cl<sup>+</sup>

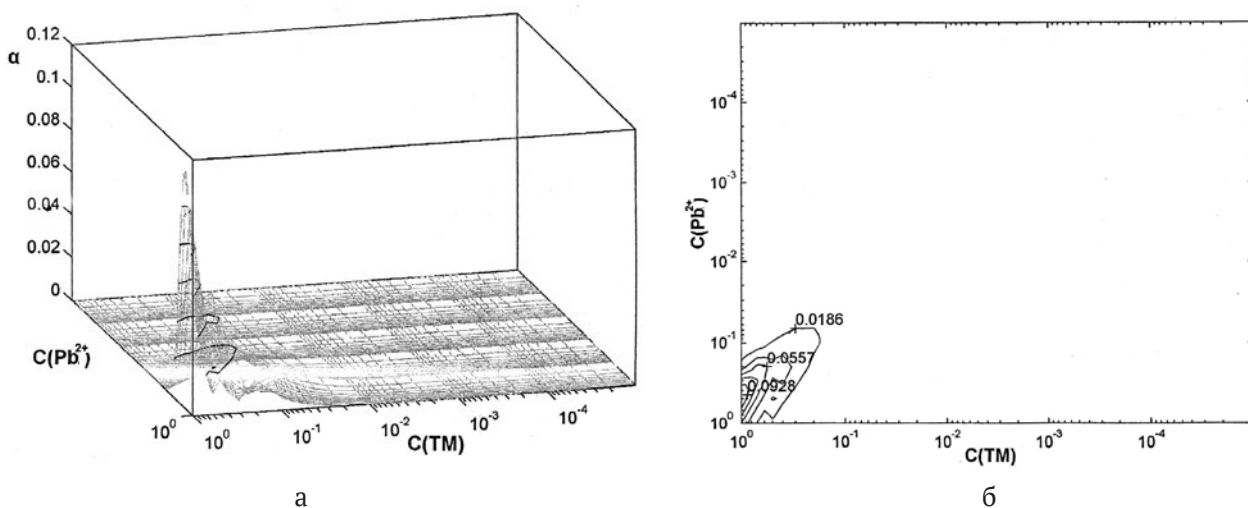


Рис. 4. Трехмерные распределительные диаграммы (а) и линии равных долей (б) для комплекса PbTM<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Таблица 2. Образование тиокарбамидных комплексов в зависимости от концентрации тиокарбамида

C <sub>TM</sub>	Доли комплексов							Суммарная доля ТМ комплексов
	PbTM <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	PbTM <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	PbTM <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	PbTM <sup>2+</sup>	PbTMCl <sup>+</sup>	PbTM <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	PbTM <sub>3</sub> Cl <sup>+</sup>	
0.02	0.12	0.0001	0.003	0.03	0.04	0.007	0.001	0.2
0.04	0.14	0.01	0.007	0.04	0.04	0.01	0.001	0.25
0.06	0.17	0.02	0.01	0.04	0.045	0.02	0.04	0.35
0.08	0.33	0.03	0.01	0.02	0.05	0.02	0.05	0.51
0.1	0.5	0.04	0.01	0.03	0.04	0.02	0.07	0.71

трехкратного – 0.35, для четырехкратного – 0.5, для пятикратного – 0.7. В процессе комплексообразования тиокарбамид, являющейся амбидентатным лигандом, координируется через атом серы. В результате термодеструкции ТКС основным твердофазным продуктом является сульфид свинца. Таким образом процесс полу-

чения PbS протекает через стадию формирования тиокарбамидного комплекса. Рентгенофазовый анализ указывает на осаждение сульфида свинца кубической структуры [9]. Следует отметить, что доля аква- и хлоридных комплексов (0.6) довольно высока (табл. 1), поэтому концентрационные интервалы C<sub>TM</sub> = 1·10<sup>-5</sup>–1·10<sup>-</sup>

<sup>1</sup> и  $C_{\text{PbCl}_2} = 1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л непригодны для осаждения пленок PbS.

### 3. Заключение

На основании построенных в трехмерном пространстве диаграмм и линий сечений равных долей для водных растворов «PbCl<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS» определены области доминирования различных комплексных форм, образующихся в процессе комплексообразования. Показано, что в растворе доминируют комплексные формы: Pb(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>2+</sup>, PbTM<sub>4</sub><sup>2+</sup>, PbCl<sup>+</sup>, PbCl<sub>2</sub> и PbTM<sub>3</sub>Cl<sup>+</sup>. Максимальная доля однороднолигандных ТКС возрастает в ряду PbTM<sub>2</sub><sup>2+</sup> < PbTM<sub>3</sub><sup>2+</sup> < PbTM<sub>2</sub><sup>2+</sup> < PbTM<sub>4</sub><sup>2+</sup>, для разнолигандных PbTMCl<sub>3</sub> < PbTM<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> < PbTM<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> < PbTM<sub>3</sub>Cl<sup>+</sup>. Эти тиокарбамидные координационные соединения являются прекурсорами при осаждении пленок сульфида свинца, причем при увеличении концентрации N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS в исходном растворе их доля резко возрастает.

### Список литературы

1. Сермакашева Н. Л., Новиков Г. Ф., Шульга Ю. М., Семенов В. Н. СВЧ фотопроводимость и фотоэлектрический эффект в тонких пленках, PbS, полученные из тиомочевинных координационных соединений. *Физика и техника полупроводников*. 2004;38(4): 395-400. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20333821>
2. Mohsen Cheraghizade, Ramin Yousefi, Farid Jamali-Sheini, Abdolhossein Sa'aedi. Comparative study of Raman properties of various lead sulfide morphologies. *Majlesi Journal of Telecommunication Devices*. 2013;2(1): 163–166. Режим доступа: <http://journals.iaumajlesi.ac.ir/td/index/index.php/td/article/view/90>
3. Садовников С. И., Гусев А. И., Ремпель А. А. *Полупроводниковые наноструктуры сульфидов свинца, кадмия и серебра*. М: Физмалит; 2018. 464 с.
4. Наумов А. В., Семенов В. Н., Авербах Е. М. Тиомочевинные координационные соединения в процессах синтеза сульфидов металлов. *Химическая промышленность*. 2003;80(2): 17–26. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23712470>

5. Угай Я. А., Семенов В. Н., Шамшеева И. Л. Исследование термического разложения дихлоридиомочевина кадмия (II). *Журнал общей химии*. 1986;56(9): 1945–1950. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28890314>

6. Семенов В. Н., Овечкина Н. М., Волков В. В. Распределительные диаграммы комплексных форм в водном растворе «PbCl<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS». *Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2009;2: 59–63. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12992204>

7. Малоземов В. Н., Тамасян Г. Ш. О направлении наискорейшего спуска. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Прикладная математика. Информатика. Процессы управления*. 2019; 15(4): 489–501. <https://doi.org/10.21638/11702/spbu10.2019.406>

8. Волков А. И., Жарский И. М. *Большой химический справочник*. М.: Современная школа. 2005. 608 с.

9. Семенов В. Н., Овечкина Н. М. Формирование пленок SnS, SnS<sub>2</sub> и PbS из тиомочевинных координационных соединений. *Журнал прикладной химии*. 2011;84(12): 1950-1956. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=43824129>

### Информация об авторах

Семенов Виктор Николаевич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [semenov@chem.vsu.ru](mailto:semenov@chem.vsu.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4247-5667>.

Волков Виталий Витальевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры строительной механики Воронежский государственный технологический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [kotlasc@yandex.ru](mailto:kotlasc@yandex.ru).

Переслыцких Наталья Владимировна, магистр кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [deanery@chem.vsu.ru](mailto:deanery@chem.vsu.ru).

Поступила в редакцию 22.08.2021; одобрена после рецензирования 15.10.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.