

УДК 538.975:547.496.3

## ФОРМИРОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ «Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS»

© В. Н. Семенов<sup>1</sup>, Л. С. Нечаева<sup>1\*</sup>, Н. М. Овечкина<sup>2</sup>, В. В. Волков<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет  
Россия, 394006 г. Воронеж, Университетская пл., 1.

<sup>2</sup>Воронежская государственная медицинская академия имени Н. Н. Бурденко  
Россия, 394005 г. Воронеж, ул. Студенческая, 10.

<sup>3</sup>Военно-воздушная академия им. проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина  
Россия, 394064 г. Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54 «А».

Тел.: +7 (473) 220 84 04.  
Email: office@chem.vsu.ru

На основании построенных в трехмерном пространстве диаграмм и сечений линий равных долей для водных растворов ацетата свинца с тиомочевинной найдены области доминирования координационных соединений при одновременном изменении исходных концентраций N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS и Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> для всех пятнадцати существующих в растворе комплексов. Показано, что суммарная доля тиомочевинных координационных соединений, являющихся поставщиком сульфида свинца при формировании полупроводниковых пленок из растворов Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS методом пиролиза аэрозоля, резко возрастает с увеличением концентрации тиомочевины.

**Ключевые слова:** распределительные диаграммы, тиомочевина, ацетат свинца, координационные соединения, комплексообразование.

### Введение

Актуальной проблемой современного материаловедения является поиск, разработка и усовершенствование дешевых методов осаждения пленок сульфидов металлов, позволяющих получать полупроводниковые слои с контролируемыми свойствами [1]. Одним из таких способов является метод пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных комплексов [2], основанный на термической деструкции координационных соединений. Перспективность практического применения этого способа заключается в простоте получения пленок, введения активных примесей и создания тонкослойных композиций в одном технологическом режиме.

Среди материалов, чувствительных в ИК области спектра, особое место занимают соединения на основе сульфида свинца, которые применяются для изготовления фотоприемных устройств, используемых в робототехнике, медицине, космической и военной технике.

Целью данной работы являлось изучение процессов комплексообразования в водных растворах «Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS» и определение концентрационных интервалов доминирования тиомочевинных координационных соединений, являющимися прекурсорами при осаждении пленок сульфида свинца.

### Результаты и их обсуждение

В исходном растворе ацетата свинца и тиомочевины (ТМ) находятся следующие комплексные ионы:

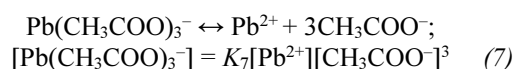
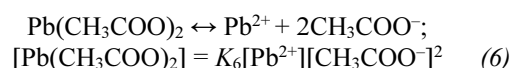
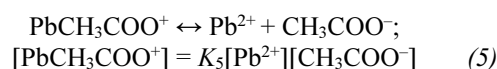
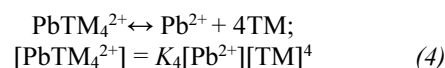
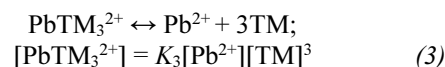
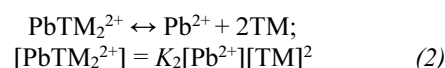
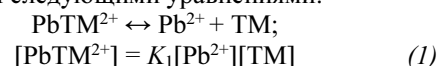
1) комплексы свинца с кислотным остатком: PbCH<sub>3</sub>COO<sup>+</sup>, Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub><sup>-</sup>, Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub><sup>2-</sup>;

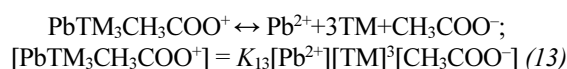
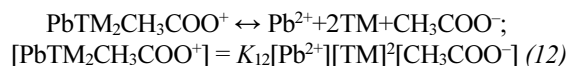
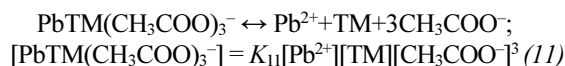
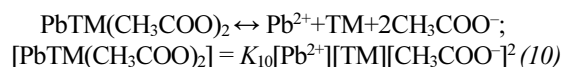
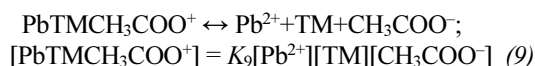
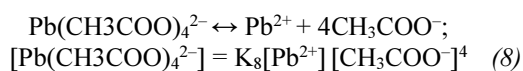
2) комплексы свинца с тиомочевинной: PbTM<sup>2+</sup>, PbTM<sub>2</sub><sup>2+</sup>, PbTM<sub>3</sub><sup>2+</sup>, PbTM<sub>4</sub><sup>2+</sup>;

3) смешанные комплексы: PbTMCH<sub>3</sub>COO<sup>+</sup>, PbTM(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, PbTM(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub><sup>-</sup>, PbTM<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>COO<sup>+</sup>, PbTM<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>COO<sup>+</sup>, PbTM<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.

Согласно исследованию [3], для солей свинца можно не учитывать процессы образования гидросокомплексов.

По аналогии с ранее исследованной системой PbCl<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS [4] ионные равновесия, существующие в растворе ацетата свинца и тиомочевины, описываются следующими уравнениями:





$\text{PbTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{TM} + 2\text{CH}_3\text{COO}^-; \\ [\text{PbTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] = K_{14}[\text{Pb}^{2+}][\text{TM}]^2[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2, \quad (14)$  где [ ] – равновесные концентрации и  $K_i$  – общие константы устойчивости комплексных ионов, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Константы устойчивости однородных и смешанных комплексов системы  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$

$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$	$K_5$
4.27	8.51	5.01	263.03	478.63
$K_6$	$K_7$	$K_8$	$K_9$	$K_{10}$
12022.64	3019951.72	380189396.32	639.74	107151.93
$K_{11}$	$K_{12}$	$K_{13}$	$K_{14}$	
43853069.7	1270.57	36475.39	1896705.92	

Общие константы устойчивости однородных тиомочевинных и ацидокомплексов, определенные экспериментально, приведены в работе [5]. Для смешанных координационных соединений константы ( $K_{10} - K_{14}$ ) не известны, поэтому они были рассчитаны теоретически по формуле, представленной в работе [6].

С учетом уравнений (1–14) исходные концентрации ( $C$ ) соли свинца, тиомочевины и ацетат ионов определяются следующими выражениями:

$$C(\text{Pb}^{2+}) = [\text{Pb}^{2+}](1 + K_1[\text{TM}] + K_2[\text{TM}]^2 + K_3[\text{TM}]^3 + K_4[\text{TM}]^4 + K_5[\text{CH}_3\text{COO}^-] + K_6[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2 + K_7[\text{CH}_3\text{COO}^-]^3 + K_8[\text{CH}_3\text{COO}^-]^4 + K_9[\text{TM}][\text{CH}_3\text{COO}^-] + K_{10}[\text{TM}][\text{CH}_3\text{COO}^-]^2 + K_{11}[\text{TM}][\text{CH}_3\text{COO}^-]^3 + K_{12}[\text{TM}]^2[\text{CH}_3\text{COO}^-] + K_{13}[\text{TM}]^3[\text{CH}_3\text{COO}^-] + K_{14}[\text{TM}]^2[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2).$$

$$C_{\text{TM}} = [\text{TM}]\{1 + [\text{Pb}^{2+}](K_1 + 2K_2[\text{TM}] + 3K_3[\text{TM}]^2 + 4K_4[\text{TM}]^3 + K_9[\text{CH}_3\text{COO}^-] + K_{10}[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2 + K_{11}[\text{CH}_3\text{COO}^-]^3 + 2K_{12}[\text{TM}][\text{CH}_3\text{COO}^-] + 3K_{13}[\text{TM}]^2[\text{CH}_3\text{COO}^-] + 2K_{14}[\text{TM}][\text{CH}_3\text{COO}^-]^2)\}.$$

$$C(\text{CH}_3\text{COO}^-) = [\text{CH}_3\text{COO}^-]\{1 + [\text{Pb}^{2+}](K_5 + 2K_6[\text{CH}_3\text{COO}^-] + 3K_7[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2 + 4K_8[\text{CH}_3\text{COO}^-]^3 + K_9[\text{TM}] + 2K_{10}[\text{TM}][\text{CH}_3\text{COO}^-] +$$

$$3K_{11}[\text{TM}][\text{CH}_3\text{COO}^-]^2 + K_{12}[\text{TM}]^2 + K_{13}[\text{TM}]^3 + 2K_{14}[\text{TM}]^2[\text{CH}_3\text{COO}^-]\}.$$

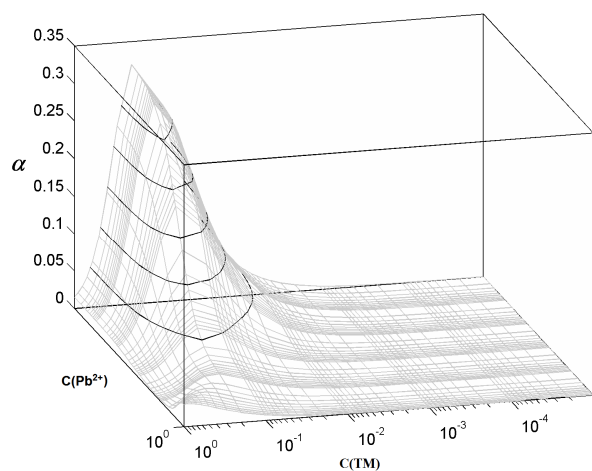
При заданных концентрациях  $C(\text{Pb}^{2+})$  и  $C_{\text{TM}}$  от  $1 \cdot 10^{-5}$  до 1 моль/л были найдены  $[\text{Pb}^{2+}]$ ,  $[\text{TM}]$  и  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  и по уравнениям (1–14) определены равновесные концентрации комплексных ионов, а затем доли ( $\alpha$ ) всех образуемых комплексов в растворе (например,  $\alpha(\text{PbTM}^{2+}) = [\text{PbTM}^{2+}]/C(\text{Pb}^{2+})$ ). В конечном счете, по этим данным были построены диаграммы в трехмерном пространстве. На их основе рассчитаны сечения, представляющие зависимость долей различных комплексных форм от исходных концентраций  $C_{\text{TM}}$  и  $C(\text{Pb}^{2+})$ . Для построения таких диаграмм использовали метод итераций (метод Ньютона–Рафсона). Методика расчета представлена в работах [4, 7]. Таким образом были построены диаграммы для всех 15 комплексных форм, существующих в водном растворе  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ . В настоящей работе в качестве иллюстрации представлены диаграммы и их сечения для трех координационных соединений (рис. 1–3).

Такие диаграммы очень наглядны, так как дают информацию о преобладании определенных комплексных форм при одновременном изменении исходных концентраций тиомочевины и ацетата свинца. Использование аналитических концентраций, а не равновесных, дает возможность реально оценить процесс комплексообразования.

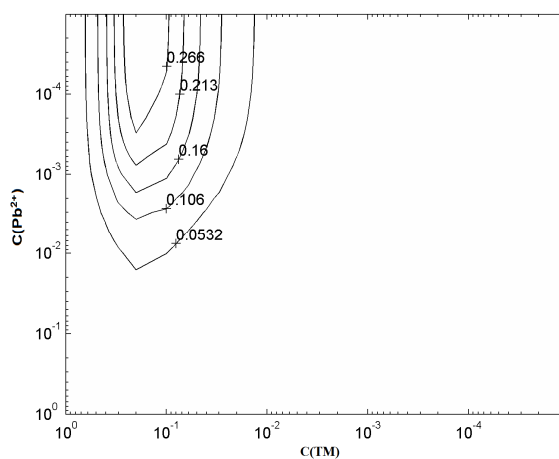
Анализ трехмерных распределительных диаграмм и сечений линий равных долей комплексных частиц позволяет найти концентрационные области существования максимальных долей всех образуемых в растворе координационных соединений (табл. 2).

Как видно из полученных результатов, в водном растворе  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$  в определенных концентрационных интервалах доминируют комплексы:  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ ,  $\text{PbTM}^{2+}$ ,  $\text{PbTM}_4^{2+}$ ,  $\text{PbCH}_3\text{COO}^+$ ,  $\text{PbTM}_3\text{CH}_3\text{COO}^+$  и  $\text{PbTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (их доли составляют  $> 0.3$ ). Кроме того, по рассчитанным диаграммам и данным табл. 2 были найдены области доминирования тиомочевинных комплексных форм в диапазоне исходных концентраций  $1 \cdot 10^{-5} - 1$  моль/л  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ . Максимальная доля однородных комплексов возрастает в ряду:  $\text{PbTM}_3^{2+} < \text{PbTM}_2^{2+} < \text{PbTM}^{2+} < \text{PbTM}_4^{2+}$ , для неоднородных –  $\text{PbTM}_2\text{CH}_3\text{COO}^+ < \text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})_2 < \text{PbTMCH}_3\text{COO}^+ < \text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})_3^- < \text{PbTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 < \text{PbTM}_3\text{CH}_3\text{COO}^+$ .

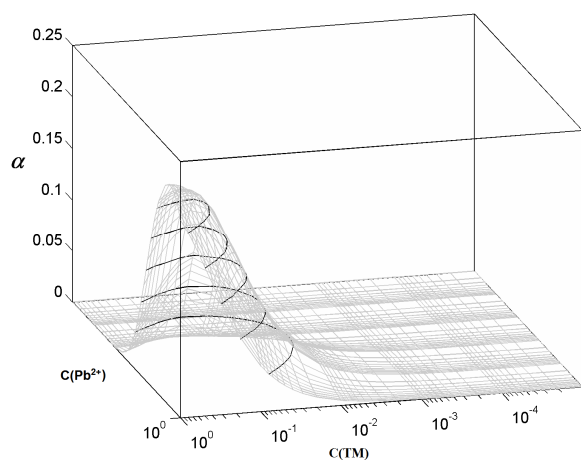
В табл. 3 приведены доли образующихся тиомочевинных комплексов в зависимости от концентрации  $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$  при постоянном содержании ацетата свинца ( $C(\text{Pb}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-1}$  моль/л). При этих условиях осаждались пленки  $\text{PbS}$ . Расчет проведен на основе построенных диаграмм.



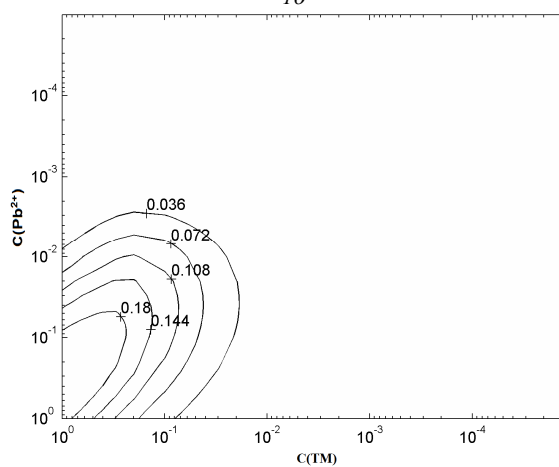
1а



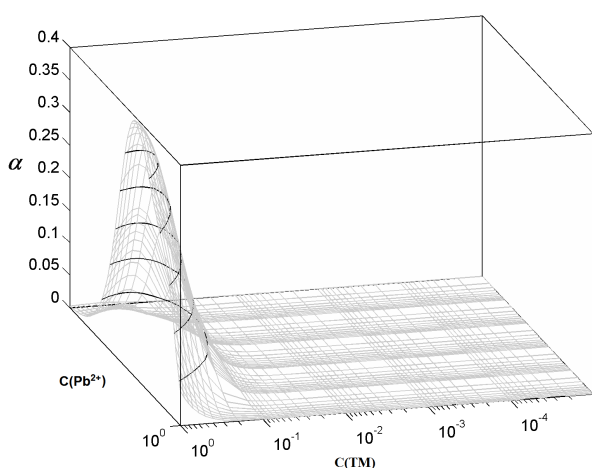
1б



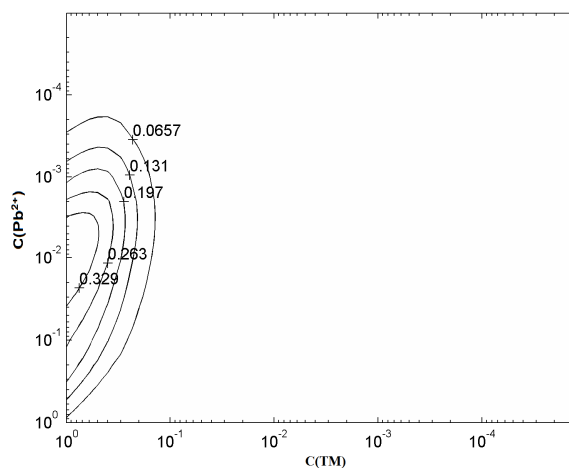
2а



2б



3а



3б

Рис. 1а–3а. Трехмерные распределительные диаграммы для комплексов:  $\text{PbTM}^{2+}$  (1а),  $\text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})_3^-$  (2а),  $\text{PbTM}_3\text{CH}_3\text{COO}^+$  (3а).

Рис. 1б – 3б. Сечения линий равных долей для комплексов:  $\text{PbTM}^{2+}$  (1б),  $\text{PbTM}(\text{CH}_3\text{COO})_3^-$  (2б),  $\text{PbTM}_3\text{CH}_3\text{COO}^+$  (3б).

Приведенные данные показывают, что суммарная доля тиомочевинных комплексов, являющихся поставщиком сульфида свинца, для двукратного избытка  $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$  составляет 0.48; для четырехкратного – 0.74; для шестикратного – 0.86. Таким образом, увеличение концентрации тиомочевины приводит к значительному возрастанию доли тио-

мочевинных координационных соединений, а, следовательно, к большей устойчивости этих комплексных форм.

Процесс осаждения сульфида свинца протекает через стадию образования тиомочевинных координационных соединений. В результате формирования комплекса образуется ковалентная связь Pb-

Таблица 2

Доли комплексных форм, преобладающих в определенном концентрационном интервале, в системе «Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS»

Комплексная форма	Максимальная доля комплексов в растворе	Концентрационные интервалы существования максимальных долей комплексов, моль/л	
		C <sub>TM</sub>	C(Pb <sup>2+</sup> )
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>-4</sup>
PbTM <sup>2+</sup>	0.35	1·10 <sup>-1</sup> –2.5·10 <sup>-1</sup>	1·10 <sup>-5</sup> –3·10 <sup>-4</sup>
PbTM <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.16	2.5·10 <sup>-1</sup> –5·10 <sup>-1</sup>	1·10 <sup>-5</sup> –3·10 <sup>-4</sup>
PbTM <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	0.03	3.5·10 <sup>-1</sup> –7·10 <sup>-1</sup>	1·10 <sup>-5</sup> –3·10 <sup>-4</sup>
PbTM <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	0.90	5.5·10 <sup>-1</sup> –1	1·10 <sup>-5</sup> –7·10 <sup>-4</sup>
PbCH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>	0.70	1·10 <sup>-5</sup> –2·10 <sup>-2</sup>	2·10 <sup>-3</sup> –2·10 <sup>-2</sup>
Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0.10	1·10 <sup>-5</sup> –2·10 <sup>-2</sup>	1·10 <sup>-2</sup> –1
Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.20	1·10 <sup>-5</sup> –2·10 <sup>-2</sup>	3·10 <sup>-2</sup> –1
Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.20	1·10 <sup>-5</sup> –2·10 <sup>-2</sup>	8·10 <sup>-2</sup> –1
PbTMCH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>	0.065	1·10 <sup>-1</sup> –3·10 <sup>-1</sup>	1.5·10 <sup>-3</sup> –2·10 <sup>-2</sup>
PbTM(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0.06	1.5·10 <sup>-1</sup> –1	1·10 <sup>-2</sup> –1
PbTM(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.20	3·10 <sup>-1</sup> –1	6·10 <sup>-2</sup> –1
PbTM <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>	0.03	2.5·10 <sup>-1</sup> –5·10 <sup>-1</sup>	2·10 <sup>-3</sup> –1.5·10 <sup>-2</sup>
PbTM <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>	0.40	5·10 <sup>-1</sup> –1	3·10 <sup>-3</sup> –3·10 <sup>-2</sup>
PbTM <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0.35	5·10 <sup>-1</sup> –1	3·10 <sup>-2</sup> –3·10 <sup>-1</sup>

S, которая сохраняется при термодеструкции комплекса. Результаты рентгенофазового анализа [3] указывают на осаждение гомогенной фазы PbS из тиомочевинных комплексов.

Учитывая, что область доминирования ацидо- и аквакомплексов велика и равна 0.7 для комплекса PbCH<sub>3</sub>COO<sup>+</sup> и 1.0 для Pb(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>2+</sup> (табл. 2), концентрационные интервалы C<sub>TM</sub> = 1·10<sup>-5</sup>–2·10<sup>-2</sup> и C(Pb<sup>2+</sup>) = 2·10<sup>-2</sup>–1.0 моль/л непригодны для осаждения пленок сульфида свинца.

### Выводы

1. Построенные с помощью термодинамического расчета распределительные диаграммы для системы «ацетат свинца – тиомочевина» показывают, что при малых концентрациях тиомочевины в растворе доминируют ацидо- и аквакомплексы, а с увеличением концентрации тиомочевины в растворе доминируют однородные тиомочевинные координационные соединения. Формирование смешан-

ных комплексов происходит в более концентрированных растворах Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS.

2. Образованию тиомочевинных координационных соединений, являющихся прекурсорами в процессе осаждения пленок сульфида свинца, мешает формирование ацидо- и аквакомплексов. Концентрационные области их преобладания находятся в интервале C<sub>TM</sub> = 1·10<sup>-5</sup>–2·10<sup>-2</sup> и C(Pb<sup>2+</sup>) = 2·10<sup>-2</sup>–1.0 моль/л.

3. Увеличение концентрации N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS приводит к значительному возрастанию долей тиомочевинных координационных соединений. Суммарная доля тиомочевинных комплексов при постоянной концентрации C(Pb<sup>2+</sup>) = 1·10<sup>-1</sup> моль/л для двукратного избытка тиомочевины составляет 0.48; для четырехкратного – 0.74; для шестикратного – 0.86.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 217 с.

Таблица 3

Доли тиомочевинных комплексов в зависимости от концентрации тиомочевины

Комплексная форма	C <sub>TM</sub> , моль/л				
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
PbTM <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	0.001	0.007	0.016	0.022	0.026
PbTM <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	0.001	0.002	0.003	0.003	0.003
PbTM <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.009	0.014	0.012	0.008	0.006
PbTM <sup>2+</sup>	0.034	0.027	0.014	0.007	0.003
PbTMCH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>	0.040	0.036	0.022	0.014	0.009
PbTM(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0.053	0.053	0.041	0.032	0.025
PbTM(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.170	0.190	0.190	0.180	0.170
PbTM <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>	0.010	0.019	0.019	0.017	0.014
PbTM <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>	0.039	0.140	0.230	0.290	0.320
PbTM <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0.120	0.250	0.310	0.350	0.350
Суммарная доля ТМ комплексов	0.477	0.738	0.857	0.923	0.926

2. Наумов А. В., Семенов В. Н., Авербах Е. М. Тиомочевинные координационные соединения в процессах синтеза сульфидов металлов // Химическая промышленность. 2003. Т. 80. №2. С. 17–26.
3. Семенов В. Н., Овечкина Н. М. Формирование пленок SnS, SnS<sub>2</sub> и PbS из тиомочевинных координационных соединений // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. №12. С. 1950–1956.
4. 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 Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2009. №2. С. 59–63.
5. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. Санкт-Петербург: Професионал, 2004. Т. 3. 998 с.
6. Мигаль П. К., Циплякова А. М., Ву Нгюк Бан. Исследование простых и смешанных комплексов кадмия с тиомочевинной и галогенами в водно-спиртовых растворах // Журнал неорганической химии. 1977. Т. 22. №10. С. 2669–2674.
7. Джонсон К. Численные методы в химии. Москва: Мир, 1983. 227 с.

*Поступила в редакцию 18.09.2014 г.*

**FORMATION OF COORDINATION COMPOUNDS IN THE SYSTEM  
“Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS”**

© V. N. Semenov<sup>1</sup>, L. S. Nechaeva<sup>1\*</sup>, N. M. Ovechkina<sup>2</sup>, V. V. Volkov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Voronezh State University*

*1 Universitetskaya Sq., 394006 Voronezh, Russia.*

<sup>2</sup>*Voronezh State Medical Academy named after N. N. Burdenko*

*10 Studencheskaya St., 394005 Voronezh, Russia.*

<sup>3</sup>*Air Force Academy named after Professor N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin*

*54a Starykh Bolshevikov St. 394064 Voronezh, Russia.*

*Phone: +7 (473) 220 84 04.*

*\*Email: office@chem.vsu.ru; lsnechaeva06@yandex.ru*

Based on the diagrams constructed in the three-dimensional space and sections of lines of equal shares for aqueous solutions of lead acetate with thiourea (TU), the regions of dominance of thiourea coordination compounds by simultaneous change of N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS and Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> analytical concentrations were found. From the analysis of this data, the concentration ranges of maximal shares existence of all the fifteen existing in solution “Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS” coordination compounds were determined. Complexes Pb(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>2+</sup> and PbTM<sub>4</sub><sup>2+</sup> have maximum shares (~1). The process of deposition of lead sulfide films goes through the stage of formation of thiourea coordination compounds by formation of a covalent bond Pb - S, that persists at thermal destruction systems. So the concentration areas of thiourea complex forms dominance were found. Maximum share of homogeneous complexes increases in the order: PbTM<sub>3</sub><sup>2+</sup> < PbTM<sub>2</sub><sup>2+</sup> < PbTM<sup>2+</sup> < PbTM<sub>4</sub><sup>2+</sup>; for inhomogeneous: PbTM<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>COO<sup>+</sup> < PbTM(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> < PbTMCH<sub>3</sub>COO<sup>+</sup> < PbTM(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub><sup>-</sup> < PbTM<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> < PbTM<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>COO<sup>+</sup>. The total share of thiourea coordination compounds, which provide the lead sulfide, for double excess of thiourea is 0.48; for fourfold – 0.74; for sixfold – 0.86. So the increasing of the N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS concentration leads to significant increase in shares of thiourea coordination compounds.

**Keywords:** *distribution diagrams, thiourea, lead acetate, coordination compounds, complexation.*

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin\_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

## REFERENCES

1. Markov V. F., Maskaeva L. N., Ivanov P. N. *Gidrokhimicheskoe osazhdenie plenok sul'fidov metallov: modelirovanie i eksperiment* [Hydrochemical Deposition of Films of Metal Sulfides: Modeling and Experiment]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2006.
2. Naumov A. V., Semenov V. N., Averbakh E. M. *Khimicheskaya promyshlennost'*. 2003. Vol. 80. No. 2. Pp. 17–26.
3. Semenov V. N., Ovechkina N. M. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2011. Vol. 84. No. 12. Pp. 1950–1956.
4. Semenov V. N., Ovechkina N. M., Volkov V. V. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*. 2009. No. 2. Pp. 59–63.
5. *Novyi spravochnik khimika i tekhnologa. Khimicheskoe ravnovesie. Svoistva rastvorov* [New Handbook of Chemist and Technologist. Chemical Equilibrium. Properties of Solutions]. Sankt-Peterburg: Professional, 2004. Vol. 3.
6. Migal' P. K., Tsiplyakova A. M., By Ngok Ban. *Issledovanie prostykh i smeshannykh kompleksov kadmiya s tiomochevinoi i galogenami v vodno-spirtovykh rastvorakh Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1977. Vol. 22. No. 10. Pp. 2669–2674.
7. Dzhonson K. *Chislennyye metody v khimii* [Numerical Methods in Chemistry]. Moskva: Mir, 1983.

*Received 18.09.2014.*