

В.М.Іщенко, канд. хім. наук  
О.П. Перепелиця, д. хім. наук  
М. І. Осейко, д. техн. наук

Національний університет харчових технологій, м. Київ

## СИНТЕЗ ХЛОРИДНИХ КОМПЛЕКСІВ КАДМІЮ І БІСМУТУ З НІТРОГЕНВМІСНИМИ ОРГАНІЧНИМИ КАТІОНАМИ

*Розроблено спосіб синтезу хлоридних комплексів Кадмію і Бісмуту з нітрогенвмісними органічними катіонами. Синтез проводили ізотермічним випарюванням водних розчинів, які містили органічну сіль RCl та кадмій хлорид у мольному співвідношенні 1:2, а у випадку Бісмуту співвідношення солей було 1:1. Одержані монокристали комплексів  $R_2^+[CdCl_4]$  і  $R^+[BiCl_4]$ , де  $R^+$  -  $CH_3NH_3$ ,  $C_2H_5NH_3$ ,  $C_3H_7NH_3$ ,  $C_4H_9NH_3$ ,  $CN_3H_6$  – гуанідиній,  $CON_3H_6$ -семикарбазидій,  $C_4ON_3H_{10}$  – семикарбазоній. Встановлено хімічний склад та досліджені термічні властивості одержаних сполук. Виявилось, що сполуки є термічно нестійкими: в інтервалі температур 100-300°C відбувається розклад органічного катіону. За температури вище 350°C починається термогідроліз сполук Бісмуту; у сполук Кадмію початок термогідролізу за температури вище 400°C.*

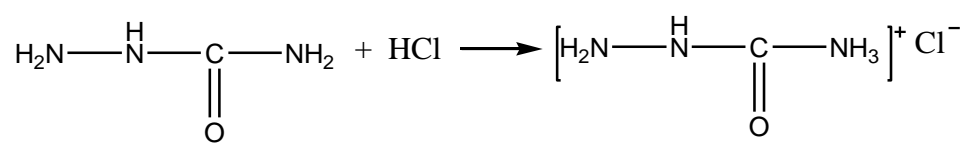
**Ключові слова:** хлоридні комплекси, монокристали, термічні властивості

Хлорокомплекси Кадмію та Бісмуту володіють сегнетоелектричними та нелінійними оптичними властивостями [1, 2, 3]. Тому монокристали цих сполук викликають як теоретичний, так і практичний інтерес [4, 5].

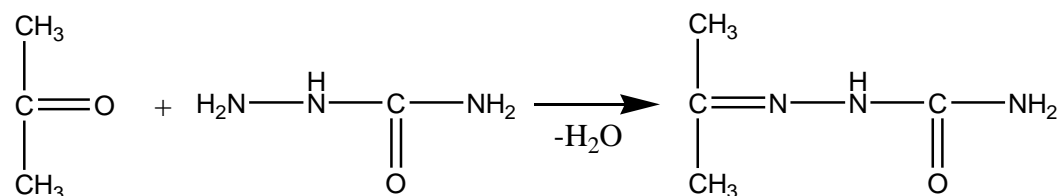
Для кадмію описані монокристали  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{CdCl}_4]$  [2], але про сполуки з іншими органічними катіонами дані або недостатні, або зовсім відсутні. В цій роботі була поставлена мета розробити результативні методи синтезу та одержати монокристали тетрахлоорокомплексів Кадмію і Бісмуту з катіонами  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+$ ,  $\text{CN}_3\text{H}_6^+$  - гуанідиній,  $\text{CON}_3\text{H}_6^+$  семикарбазидій,  $\text{C}_4\text{ON}_3\text{H}_{10}^+$  - семикарбазоній.

Для синтезу використовували хлоридну кислоту, хлориди кадмію і бісмуту кваліфікації «чда» і «хч» відповідно, а також хлориди метил-, етил-, пропіламонію і хлорид гуанідинію. Щоб попередити гідроліз, розчини хлоридів металів підкислювали хлоридною кислотою.

Для виділення семикарбазидій хлориду спочатку очищали перекристалізацією із водно-спиртового розчину сіль семикарбазиду, а тоді одержували хлорид за реакцією:



Семикарбазон одержували за реакцією:



Семикарбазоній хлорид одержували аналогічно як семикарбазидій хлорид.

Хімічний аналіз вихідних розчинів і одержаних кристалів на вміст Кадмію та Бісмуту виконували трилонометрично [6]. Визначення вмісту Хлору в одержаних монокристалах проводили за стандартною методикою аргентометричного титрування [7]. Термогравіметричний аналіз здійснювали на дериватографі системи Л.Паулік і Л. Ердей в корундових тиглях з навантаженням 0,1 г; зі швидкістю нагрівання 10 град/хв, чутливості DTA – 1/2, DTG 1/10.

Органічну сіль RCl та хлорид кадмію брали для синтезу у мольному співвідношенні 2:1, а у випадку Бісмуту мольне співвідношення було 1:1.

Монокристали тетрахлоорокомплексів кадмію або бісмуту з органічними катіонами вирощували із слабокислих (для Кадмію) або кислих (для Бісмуту) розчинів у скляних бюксах, які ставили над КОН в ексикаторі, останній видержували в термостаті при  $t = 21^{\circ}\text{C}$ . Перші кристали утворювались через 2-9 днів. Саме ці перші кристали відділяли від маточного розчину і використовували для подальших досліджень.

Як приклади наводимо умови синтезу деяких монокристалів названих сполук.

Синтез гуанідиній тетрахлоорокадміату  $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{CdCl}_4]$ . 1,18 г гуанідиній хлориду і 2,01 г  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  розчиняли в 20 мл дистильованої води, фільтрували через щільний фільтр, підкисляли хлоридною кислотою і залишали на кристалізацію. Через 9 днів утворились тонкі голчаті кристали. Вихід – 34,2 %.

Синтез семикарбазидій тетрахлоорокадміату  $(\text{CON}_3\text{H}_6)_2[\text{CdCl}_4]$ . 1,434 г семикарбазидій хлориду і 1,28 г  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  розчиняли в 15 мл дистильованої води, підкислювали хлоридною кислотою і залишали кристалізуватись в ексикаторі над КОН. Через 2 дні утворились голчаті кристали. Вихід – 38,5 %.

Синтез семикарбазидій тетрахлооробісмутату  $(\text{CON}_3\text{H}_6)[\text{BiCl}_4]$ . 1,12 г семикарбазидій хлориду розчиняли в 10 мл 4 н HCl, розчин фільтрували і залишали в ексикаторі над КОН для кристалізації. Через 7 днів з розчину вирости об'ємні блискучі кристали  $4 \times 2 \times 1 \text{ мм}^3$ . Вихід – 38,0 %.

Синтез семикарбазоній тетрахлооробісмутату  $(\text{C}_4\text{ON}_3\text{H}_{10})[\text{BiCl}_4]$ . 1,06 г семикарбазоній хлориду і 3,07 г  $\text{BiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  розчиняли в 10 мл 6 н HCl, фільтрували і ставили на кристалізацію в ексикаторі над КОН. Через 8 днів з розчину були відібрані об'ємні, а у деяких випадках шестигранні кристали розміром  $3 \times 3 \times 1 \text{ мм}^3$ . Вихід – 36,2 %.

Монокристали комплексів, формули яких наведені у таблиці, одержували подібно до вже описаних, їх вихід лежав у межах 32-39 %. Невисокий вихід пояснюється тим, що кристалізація була неповна: відбирались тільки перші монокристали.

### Результати хімічного аналізу одержаних сполук

Формула сполуки	Знайдено, мас. %		Вирахувано, мас. %		Знайдено співвідношення [Me]:[C1]
	Me	Cl	Me	Cl	
$\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{BiCl}_4]$	53,9	35,6	54,60	37,04	1 : 3,90
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3[\text{BiCl}_4]$	51,3	35,4	52,67	35,37	1 : 4,07
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3[\text{BiCl}_4]$	42,7	29,9	50,87	34,51	1 : 4,12
$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3[\text{BiCl}_4]$	46,9	32,0	48,97	33,38	1 : 4,03
$(\text{CN}_3\text{H}_6)[\text{BiCl}_4]$	50,0	33,9	50,87	34,51	1 : 4,00
$(\text{CON}_3\text{H}_6)[\text{BiCl}_4]$	47,1	32,1	48,97	33,22	1 : 4,02
$(\text{C}_4\text{ON}_3\text{H}_{10})[\text{BiCl}_4]$	44,6	32,0	44,17	30,38	1 : 4,20
$(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{CdCl}_4]$	30,1	38,2	30,04	37,89	1 : 4,01
$(\text{CON}_3\text{H}_6)_2[\text{CdCl}_4]$	28,1	35,1	27,70	34,90	1 : 3,96
$(\text{C}_4\text{ON}_3\text{H}_{10})_2[\text{CdCl}_4]$	24,2	29,1	23,10	29,15	1 : 3,82

Результати хімічного аналізу виділених монокристалів на вміст металічного елемента та Хлору підтверджують їх стехіометричний склад.

Було проведено дослідження термічних властивостей добутих сполук. Сполуки складу  $\text{R}_2[\text{CdCl}_4]$ , де R –  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$  і  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+$  зазнають термолізу, починаючи з 220-250 °C,  $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{CdCl}_4]$  – з 270 °C,  $(\text{CON}_3\text{H}_6)_2[\text{CdCl}_4]$  – вище 100 °C. Після виділення продуктів розкладу органічних катіонів в інтервалі температур вище 400 °C відбувається термогідроліз і спостерігається летючість кадмій хлориду (втрата маси, розмиті ендоефекти на кривих DTA).

Що стосується тетрахлорбісмутатів органічних катіонів, то вони також термічно нестійкі, як і аналогічні сполуки Кадмію, але при температурах вище 350 °С продукти їх термічного розкладу зазнають глибшого термогідролізу, ніж у випадку сполук Кадмію, тому відносна втрата тут більша.

**Висновки.** Проведено дослідження взаємодії хлоридів кадмію та бісмуту з хлоридами нітрогенвмісних органічних катіонів при різному мольному співвідношенні вихідних реагентів. Показано, що вивчені реакції можуть бути зручним методом синтезу монокристалів  $R_2^+[CdCl_4]$  і  $R^+[BiCl_4]$ , де  $R^+$  -  $CH_3NH_3$ ,  $C_2H_5NH_3$ ,  $C_3H_7NH_3$ ,  $C_4H_9NH_3$ ,  $CN_3H_6$  – гуанідиній,  $CON_3H_6$  – семикарбазидій,  $C_4ON_3H_{10}$  – семикарбазоній. Встановлено хімічний склад та досліджені термічні властивості одержаних сполук.

#### Література

1. Шарутин В.В., Егорова И.В., Клепиков Н.Н., Бояркина Е. А., Шарутина О. К. Синтез комплексных соединений висмута из иодида висмута и солей аммония, фосфония // Журн. общ. химии. - 2008. - Т. 78, вып. 7.- С. 1089-1090.
2. Александров К.С., Анистратов А.Т., Безносиков Б.В., Федосеева Н.В. Фазовые переходы в кристаллах галогенидных соединений  $ABX_3$ . – Новосибирск: Наука, сиб. отд. – 1981. – 180С.
3. Morhlisse Rachid, Couzi Michel // Mol. Cryst. and liquid Cryst. – 1983. – Vol.96, Issue 4. – P.387-399.
4. Синтез монокристалів тетрахлороцинкатів і тетрахлорокадміатів метиламонію: Тез. доп. XV Укр. конф. з неорган. хімії (Київ, 3-7 вересня 2001 р.). – С.39.
5. А.с. 1327454 СССР, М.К<sup>3</sup> С01G11/00, С01G1/06 Сегнетоэлектрический монокристаллический материал и способ

его получения / Перепелица А.П., Ищенко В.Н., Фоменко В.В., Бондар А.В., Галущенко Т.Н.; опубл. 15.09.1989.

6. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360с.

7. Уильямс У. Дж. Определение анионов. – М.: Химия, 1982. – 620с.

Разработан способ синтеза хлоридных комплексов Кадмия и Висмута с азотсодержащими органическими катионами. Синтез проводили изотермическим испарением водных растворов, которые содержали органическую соль RCl и хлорид кадмия в мольном соотношении 1:2. В случае висмута соотношение солей было 1:1. получены монокристаллы комплексов  $R_2^+[CdCl_4]$  и  $R^+[BiCl_4]$ , где  $R^+$  -  $CH_3NH_3$ ,  $C_2H_5NH_3$ ,  $C_3H_7NH_3$ ,  $C_4H_9NH_3$ ,  $CN_3H_6$  – гуанидиний,  $CON_3H_6$ -семикарбазидий,  $C_4ON_3H_{10}$  – семикарбазоний. Определен химический состав, а так же исследованы термические свойства полученных соединений. Установлено, что соединения являются термически нестабильными: в интервале температур 100-300 °С происходит разложение органического катиона. При температуре выше 350 °С начинается термогидролиз соединений висмута, а при температуре выше 400 °С – кадмия.

**Ключевые слова:** хлоридные комплексы, монокристаллы, термические свойства.

**В.Н.Ищенко,**

**А.П. Перепелиця,**

**Н. И. Осейко**

**СИНТЕЗ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ И ВИСМУТА С  
АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ**

A method of synthesis of chloride complexes of Cadmium and Bismuth with nitrogen-contained organic cations was developed. Synthesis was carried out by isothermal evaporation of aqueous solutions that contained organic salt RCl and cadmium chloride in the molar ratio of 1:2. In case of bismuth ratio of salts was 1:1. The single crystal complexes  $R_2^+[CdCl_4]$  and  $R^+[BiCl_4]$ , where  $R^+$  -  $CH_3NH_3$ ,  $C_2H_5NH_3$ ,  $C_3H_7NH_3$ ,  $C_4H_9NH_3$ ,  $CN_3H_6$  – guanidinium,  $CON_3H_6$ -semicarbazidum,  $C_4ON_3H_{10}$  – semicarbazomium, were obtained by the method of isothermal evaporation. The chemical composition and thermal properties of resulting compounds were determined. It was found that the compounds are thermally unstable: in the temperature range 100-300 °C decomposition of organic cations is observed. For the temperature above 350 °C thermic hydrolysis of Bismuth compounds was observed. Thermic hydrolysis of Cadmium compounds begins above 400 °C.

**Keywords:** chloride complexes, single crystals, thermal properties

**V.M. Ischenko**

**O.P. Perepelytsa**

**M. I. Oseyko**

**Synthesis of chloride complexes of Cadmium and Bismuth with  
nitrogen-contained organic cations**

*Одержана редколегією*

## Відомості про авторів

Іщенко Віра Миколаївна, к.х.н., доцент., 04214, вул. Героїв Дніпра, 30, кв. 91, 412-64-66

Перепелиця Олександр Петрович, д.х.н., професор, 03148, вул. Семашка, 12, кв. 48.

Осейко Микола Іванович, д.т.н., професор, 04205, Оболонський проспект, 16/В, кв. 83, 419-07-40