

В.М.Іщенко¹, доцент, канд. хім. наук,

О.П. Перепелиця¹, професор, д-р хім. наук

Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська, 68, м. Київ, Україна, 01601

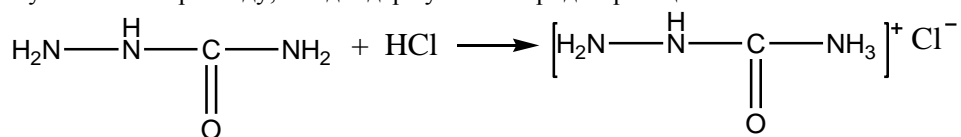
КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ КАДМІЮ І БІСМУТУ З ОРГАНІЧНИМИ КАТІОНАМИ

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

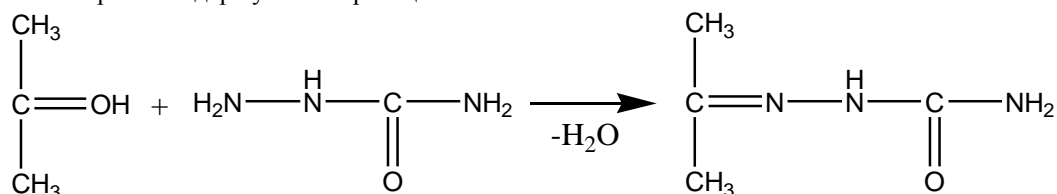
Для кадмію описані монокристали $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{CdCl}_4]$, [2], але про сполуки з іншими органічними катіонами дані або недостатні, або зовсім відсутні. В цій роботі була поставлена мета розробити результативні методи синтезу та одержати монокристали тетрахлорокомплексів Кадмію і Бісмуту з катіонами $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+$, CN_3H_6^+ - гуанідиній, CON_3H_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 гуанідінію. 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.

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

Монокристали тетрахлорокомплексів кадмію або бісмуту з органічними катіонами вирощували із слабких (для кадмію) або сильних (для бісмуту) розчинів у скляних бюксах, які ставили над КОН в ексікаторі, 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 тетрахлорокадміату $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{CdCl}_4]$. 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 голчасті кристали. Вихід – 34,2 %.

Синтез семикарбазидій тетрахлорокадміату $(\text{CON}_3\text{H}_6)_2[\text{CdCl}_4]$. 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 ексікаторі над КОН. Через 2 дні утворились голчасті кристали. Вихід – 38,5 %.

Синтез семикарбазидій тетрахлоробісмутату $(\text{CON}_3\text{H}_6)[\text{BiCl}_4]$. 1,12 г семикарбазидій хлориду розчиняли в 10 мл 4 н HCl, розчин фільтрували і залишали в ексікаторі 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 тетрахлоробісмутату $(\text{C}_4\text{ON}_3\text{H}_{10})[\text{BiCl}_4]$. 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 ексікаторі 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]:[Cl]
	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 елементу (визначали трилонометрично) та Хлору (аргентометрично) підтверджують їх стехіометричний склад.

Було проведено дослідження термічних властивостей добутих сполук. Сполуки складу $\text{R}_2[\text{CdCl}_4]$, де R – CH_3NH_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 °С, $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{CdCl}_4]$ – з 270 °С, $(\text{CON}_3\text{H}_6)_2[\text{CdCl}_4]$ – вище 100 °С. Після виділення продуктів розкладу органічних катіонів в інтервалі температур вище 400 °С відбувається термогідроліз і спостерігається летючість кадмій хлориду (втрата маси, розмиті ендоефекти на кривих ДТА).

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 маси тут більша.

Бібліографічний список

1. Шарутин В.В. Синтез комплексных соединений висмута из иодида висмута и солей аммония, фосфония / В.В. Шарутин [и др.] // Журн. общ. химии. - 2008. - Т. 78, вып. 7. - С. 1089-1090.
2. Александров К.С. Фазовые переходы в кристаллах галогенидных соединений ABX_3 / Александров К.С., А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева – Новосибирск: Наука, сиб. отд., 1981. – 180 с.
3. А.с. 1327454 СССР, М.К³ С01G11/00, С01G1/06. Сегнетоэлектрический монокристаллический материал и способ его получения / Перепелица А.П., Ищенко В.Н (СССР). - №1536874 опубл. 15.09.1989.