

Efectos del pH sobre la síntesis de cloruro de cadmio di-tiourea

L. E. Trujillo ^{a,◇}, E. A. Chávez-Urbiola ^b, F. Legorreta ^a

^a Área académica de ciencias de la tierra y materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, HGO, MX.

^b Área académica de ciencias de la tierra y materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo-CONACyT, Mineral de la Reforma, HGO, MX.

Resumen

En el presente trabajo se estudió el efecto del pH sobre la síntesis del cloruro de cadmio di-tiourea mediante la técnica de baño químico. El compuesto obtenido $[\text{CdCl}_2\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2]$ se caracterizó por técnicas como: difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Mediante FTIR se describen e identifican las vibraciones de los enlaces que componen la molécula de cloruro de cadmio di-tiourea tanto a un pH ácido como a uno básico. Mediante la técnica de caracterización DRX se observa un mayor desorden en la estructura cristalina para la síntesis desarrollada a un pH básico en comparación a la síntesis realizada a un pH ácido, y se pudo determinar que un medio ácido favorece la obtención del complejo cloruro de cadmio di-tiourea, por lo que las aplicaciones para este compuesto dependerán del pH empleado para su síntesis.

Palabras Clave: cloruro de cadmio di-tiourea, variación de pH, difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja.

1. Introducción

La técnica de deposición por baño químico (chemical bath deposition, por sus siglas en inglés, CBD) empleada en esta síntesis es bien conocida por ser sencilla y económica; sin embargo, existen muchas variables las cuales pueden interferir en los resultados. Entre los factores a considerar en la técnica de baño químico se encuentran los siguientes: temperatura de la solución, pH, concentración del reactivo y, velocidad de agitación. Conocer que variable modifica el resultado en la síntesis de compuestos de cadmio derivados de tioureas abre la puerta a futuras aplicaciones específicas como celdas solares, diodos y óptica no lineal.

El compuesto derivado de tiourea diclorobistiourecadmio(II), comúnmente conocido como cloruro de cadmio di-tiourea (bis(thiourea) cadmium chloride por sus siglas en inglés, BTCC) es un compuesto inorgánico, el cual puede ser sintetizado a partir de dos precursores: cloruro de cadmio (CdCl_2) y tiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$), como se muestra en la siguiente reacción química $\text{CdCl}_2 + 2 \text{SC}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow [\text{CdCl}_2\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2]$. El compuesto cloruro de cadmio di-tiourea ha sido estudiado como posible candidato en la elaboración de materiales ópticos no lineales en áreas de tecnología láser, opto-electrónica y para el almacenamiento de información (V. Venkataramanan et al., 1997).

Se ha informado que el pH de la solución está relacionado de forma específica con su estructura; a pH menores a 5.9 es posible la formación de cristales, así, para un intervalo de pH de 4 a 5.9 se obtienen estructuras hexagonales mientras que a un pH menor a 3.9 la estructura cristalina formada será ortorrómbica (P. M. Ushasree et al., 2000), (P.M. Ushasree, R. Jayavel, 2002). Igualmente se ha descrito la interacción que tiene el cloruro de cadmio di-tiourea con la radiación electromagnética, en caso específico la radiación ultravioleta (L.E. Trujillo et al., 2017), en la cual a rangos menores a 300

nanómetros es posible modificar la morfología de los cristales permitiendo crecimientos mayores.

1.1. Bases para futuras aplicaciones

Estudiar el efecto del pH sobre el compuesto $[\text{CdCl}_2\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2]$ permitirá tener bases de conocimiento general que podrían ser útiles para otro tipo de reacciones derivadas de este tipo de compuestos.

2. Experimentación

A continuación se explican los materiales y la reacción de síntesis para la obtención del compuesto $[\text{CdCl}_2\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2]$.

2.1 Materiales

Para la síntesis se empleó cloruro de cadmio Anh ACS. (CdCl_2) de la marca Fermont al 99.4% de pureza y tiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) de grado técnico de la marca Reasol. Para el cambio de pH se empleó agua desionizada para la preparación de las soluciones y se empleó ácido clorhídrico (HCl) al 36.5% de pureza e hidróxido de sodio (NaOH) en pellets al 98% de pureza ambos de la marca J.T. Baker. Para la filtración se utilizó un embudo de vidrio y papel filtro No. 40 sin cenizas de 125 mm de diámetro de la marca Whatman.

2.2 Síntesis del compuesto cloruro de cadmio di-tiourea

Se llevó a cabo la síntesis de la di-tiourea de cadmio a diferentes valores de pH, para lo cual se realizaron dos soluciones: La solución A contenía ácido clorhídrico (HCl) disuelto en agua desionizada en relación (0.3 mL / 500 mL) para reducir el pH hasta 3.2 y la solución B contenía hidróxido de sodio (NaOH) disuelto en agua desionizada en relación (0.27 g

◇ Autor en correspondencia.

Correo electrónico: lalink@live.com.mx (L.E. Trujillo)

/ 1 L) para aumentar el pH hasta 11.13. En dos vasos de precipitado de 100 mL que contenían 50 mL de la solución A y 50 mL de la solución B respectivamente, se colocaron 2.29 g (250 mmol) de cloruro de cadmio (CdCl₂) y 1.33 g (350 mmol) de tiourea (SC(NH₂)₂). Ambas soluciones se colocaron sobre una parrilla a una temperatura de 343 K y con agitación continua moderada por un tiempo de 2 horas dentro de una campana de extracción. Al finalizar el tiempo de reacción las soluciones se filtraron y se dejaron enfriar a temperatura ambiente, durante el proceso de enfriamiento, precipita el compuesto [CdCl₂{SC(NH₂)₂}₂], el cual se filtra nuevamente de la solución y el sólido obtenido se cuantifica obteniendo 2.57 g de la solución A y 1.93 g de la solución B del BTCC.

3. Resultados

Los resultados obtenidos por las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se describen a continuación.

3.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

En la (Figura 1) se comparan los espectros obtenidos por la técnica FTIR y las frecuencias de vibración de ambos precipitados obtenidos mediante CBD a pH 11 (a) y CBD a pH 3 (b) se muestran en la Tabla 1. Estas frecuencias de vibración de enlaces son similares a las descritas previamente sobre el estudio vibracional del BTCC (G.Pabitha, R.Dhanasekaran, 2015). Aunque existe un ligero desplazamiento a vibraciones mayores en todas las intensidades para el precipitado realizado en un medio ácido, esto no indica una variación en los enlaces que componen al cloruro de cadmio di-tiourea.

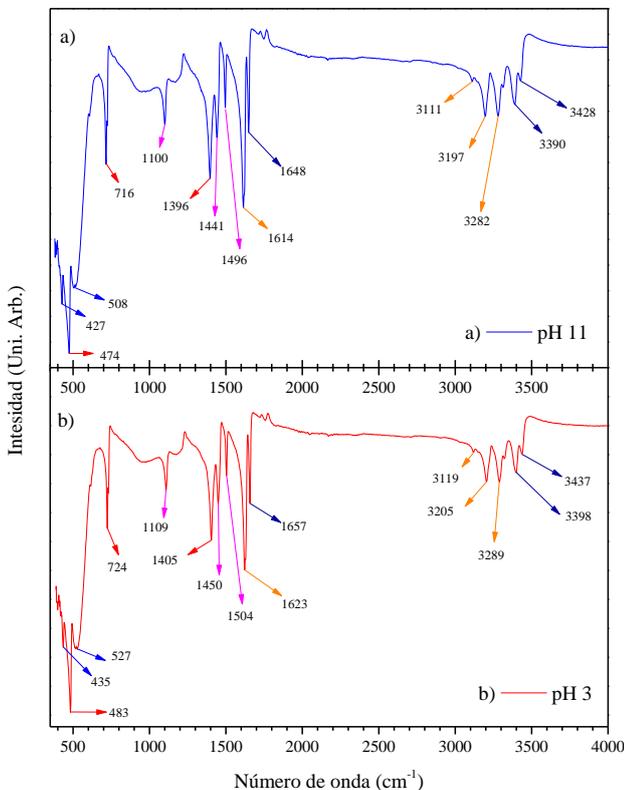


Figura 1 Espectros de FTIR de la di-tiourea de cadmio [CdCl₂{SC(NH₂)₂}₂] obtenidos a pH 11 (a) y a pH 3 (b).

Tabla 1: Márgenes de página (cm.)

Especies	CS(NH ₂) ₂ -CdCl ₂ [cm ⁻¹] (pH 11)	CS(NH ₂) ₂ -CdCl ₂ [cm ⁻¹] (pH 3)
(C=NH) <i>v as</i>	3428	3437
(C=NH) <i>v as</i>	3390	3398
(NH) <i>v s</i>	3282	3289
(NH ₂) <i>v s</i>	3197	3205
(NH ₂) <i>v as</i>	3111	3119
(C=N) <i>v s</i>	1648	1657
(C=N) <i>v s</i>	1614	1623
(CN) <i>v as</i>	1496	1504
(CN) <i>v as</i>	1441	1450
(CS) <i>v as</i>	1396	1405
(CN) <i>v s</i>	1100	1109
(C=S) <i>v s</i>	716	724
(NCN) <i>as</i>	508	527
(NCS) <i>v s</i>	474	483
(NCN) <i>v s</i>	427	435

v Extensión, *s* Simétrico, *as* Asimétrico

3.2 Difracción de rayos X (DRX)

Mediante DRX (Figura 2) se determinó que la estructura cristalina obtenida mediante CBD a pH 11 (a) y a pH 3 (b) corresponde al cloruro de cadmio di-tiourea reportada con anterioridad (Sandhya Ravi, S. Chenthamarai, 2014). Se pudo observar un notable ensanchamiento y un doble pico en el patrón de difracción obtenido del precipitado a pH 11 (a) para el plano (020) lo cual indica una baja cristalinidad y bajo orden de los cristalitos que hacen parte del hábito cristalino. Es apreciable una mayor intensidad en el pico para el plano (200) a pH 11 (a) lo cual indica que también existe un orden relativo de los cristalitos esto se refleja en una alta cristalinidad para ese plano en comparación al precipitado realizado a pH 3 (b).

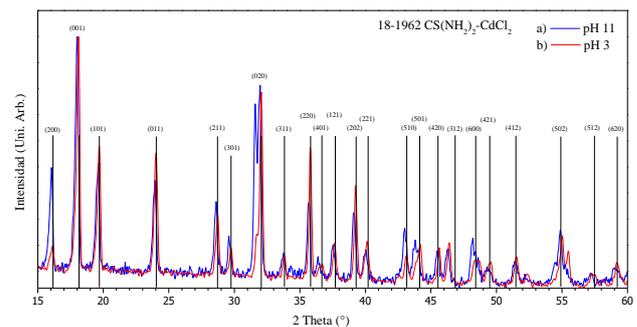


Figura 2 Patrón de DRX aplicada de la di-tiourea de cadmio [CdCl₂{SC(NH₂)₂}₂] a pH 11 (a) y a pH 3 (b).

4. Análisis y conclusiones

Para analizar los efectos del pH sobre el cloruro de cadmio di-tiourea se empleó el software Hydra – Medusa en el cual se introducen los precursores que intervienen en la reacción química analizando su comportamiento a distintos valores de pH (Figura 3), uno de los efectos que se produce a pH ácido es la disociación en iones cadmio (Cd²⁺) y cloruro (Cl⁻) lo que

favorece la unión de cadmio a los iones libres del azufre (HS^-) lo que favorecería la interacción Cd-S y la formación del derivado de cadmio di-tiourea (Figura 4).

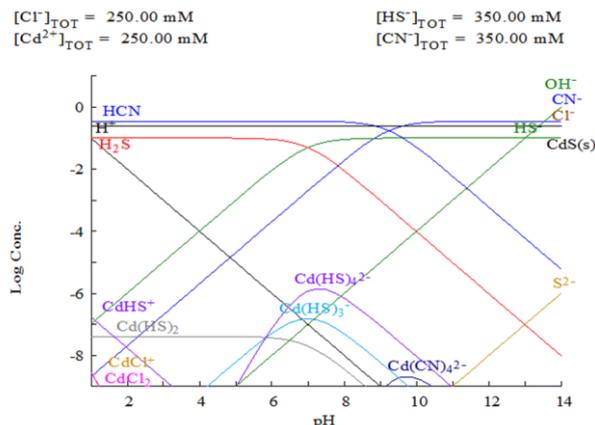


Figura 3 Simulación realizada en Hydra – Medusa del comportamiento del compuesto inorgánico $[\text{CdCl}_2\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2]$ a distintos rangos de pH.

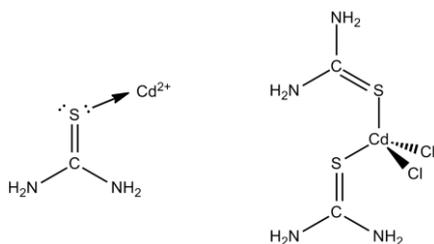


Figura 4 Interacción entre iones Cd^{2+} y el S^- de la tiourea y b) estructura del complejo $[\text{CdCl}_2\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2]$

Al analizar los resultados de DRX (Figura 2) a un pH 3 (b) observamos una estructura más cristalina ya que el ancho de los picos (020) es menor en comparación a los observados a un pH 11 (a). Por otra parte la indexación realizada a un pH 3 (b) no muestra desplazamientos significativos en las intensidades; en los resultados de DRX (Figura 2) y para un pH 11 (a) muestra cierto grado de desorden al tener picos más anchos y desplazados lo cual indica una menor cristalinidad.

Del análisis de los datos de FTIR se concluye que el cambio de pH no altera la naturaleza vibracional de los enlaces perteneciente al cloruro de cadmio di-tiourea.

Al realizar la síntesis a un pH 3 (ácido) se propicia la formación del derivado de cadmio di-tiourea debido a la formación de iones cadmio (Cd^{2+}) (Figura 5) y se evita la degradación de la tiourea (Figura 6) lo que facilita la cristalización del compuesto inorgánico. Al realizar la síntesis a un pH 11 (básico) existe la formación en un inicio de diferentes hidróxidos de cadmio ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) lo que reduce la cantidad de iones libres de cadmio (Cd^{2+}) que reaccionarían con la tiourea libre, y también se observa que existe la disociación en iones de la tiourea a pH mayor a 10 (Figura 6).

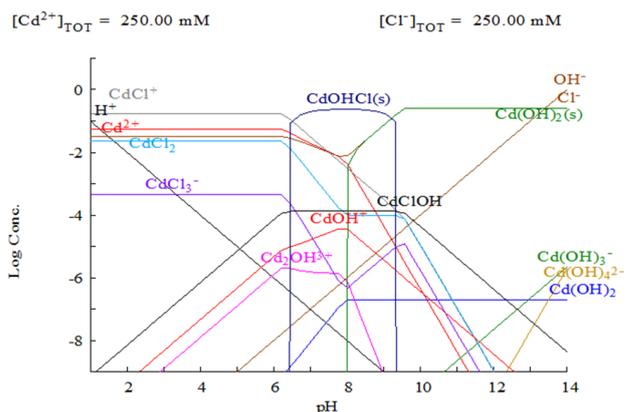


Figura 5 Simulación realizada en Hydra – Medusa del comportamiento de CdCl_2 a distintos rangos de pH.

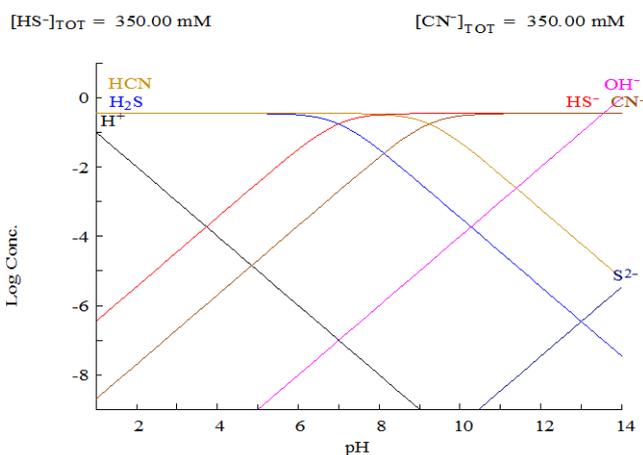


Figura 6 Simulación realizada en Hydra – Medusa comportamiento de la $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2$ a distintos rangos de pH.

Se puede concluir que cada pH tiene una utilidad específica, la síntesis a pH básico propicia la obtención de otros compuestos como el sulfuro de cadmio (CdS) (R. Elilarassi et al., 2010) mientras que un pH ácido permite mantener la integridad estructural y geométrica del compuesto inorgánico cloruro de cadmio di-tiourea $[\text{CdCl}_2\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2]$ (BTCC) lo que favorecería su desarrollo en un campo óptico no lineal. Por lo que dependiendo del rango de pH sobre el cual se establezcan las condiciones de trabajo, la aplicación final de esta especie inorgánica puede variar considerablemente, desde dispositivos ópticos hasta la formación de celdas solares.

English Summary

Effects of pH on the synthesis of di-thiourea cadmium chloride.

Abstract

In the present work the effect of pH on the synthesis of (bis)thiourea cadmium chloride was studied by the chemical bathing technique. The obtained compound $[\text{CdCl}_2\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2]$ was characterized by techniques such as: X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). FTIR describes and identifies the

vibrations of the bonds that make up the (bis)thiourea cadmium chloride molecule at both an acid and a basic pH. Using the DRX characterization technique, a greater disorder is observed in the crystalline structure for the synthesis developed at a basic pH compared to the synthesis carried out at an acidic pH, and it was determined that an acidic medium favors the obtaining of the cadmium chloride complex (bis)thiourea, so the applications for this compound will depend on the pH used for its synthesis.

Keywords:

(Bis)thiourea cadmium chloride, pH variation, X-ray diffraction, infrared spectroscopy

Agradecimientos

Agradezco de forma especial el apoyo recibido por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) el cual promueve y estimula el desarrollo científico y tecnológico en México. Agradezco a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo que apertura programas enfocados en el desarrollo tecnológico y que permiten que muchos estudiantes continúen con su formación profesional.

Referencias

- [1] V. Venkataramanan, S. Maheswaran, J. N. Sherwood, H. L. Bhat, Crystal growth and physical characterization of the semiorganic bis (thiourea) cadmium chloride, *J. Cryst. Growth* 179 605–610 (1997), [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(97\)00137-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00137-1).
- [2] P. M. Ushasree, R. Muralidharan, R. Jayavel, P. Ramasamy, Growth of bis (thiourea) cadmium chloride single crystals a potential NLO material of organometallic complex, *J. Cryst. Growth* 218 365–371 (2000), [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00593-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00593-5).
- [3] P.M. Ushasree, R. Jayavel, Growth and micromorphology of as-grown and etched bis(thiourea) cadmium chloride (BTCC) single crystals, *Opt. Mater.* 21 569-604 (2002), [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(02\)00208-2](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00208-2).
- [4] L.E. Trujillo, E.A. Chávez-Urbiola, F. Legorreta, I.R. Chávez-Urbiola, F.J. Willars-Rodriguez, R. Ramírez-Bon, M. Ramírez-Cardona, Di-thiourea cadmium chloride crystals synthesis under UV radiation influence, *Journal of Crystal Growth*, 478(1) 140-145 (2017), <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.09.004>.
- [5] G.Pabitha, R.Dhanasekaran, Growth and characterization of a nonlinear optical crystal - bis thiourea cadmium chloride, *International Journal of Innovative Research in science, engineering and technology* 4 34-38 (2015), ISSN (Online): 2319 - 8753.
- [6] S. Selvasekarapandkia, K. Vivekananda , P. Kolandaivel, T. K. Gundurao, "Vibrational Studies of Bis(thiourea) Cadmium Chloride and Tris(thiourea) Zinc Sulphate Semiorganic Non-linear Optical Crystals", *Cryst. Res. Technol.* (1997), <https://doi.org/10.1002/crat.2170320214>.
- [7] Sandhya Ravi and S. Chenthamarai, "Growth and characterization of single crystals of thiourea based compounds", *Indian J.Sci.Res.* 051-057, (2014). DOI: 10.5958/2250-0138.2014.00009.1
- [8] R. Elilarassi, S. Maheshwari, G. Chandrasekaran, Structural and optical characterization of CdS nanoparticles synthesized using a simple chemical reaction route, *Optoelectronics and advanced materials – Rapid communications* 4(3) 309-312 (2010), <https://oam-rc.inoe.ro/download.php?idu=978>.