

кулярных соединений. Об этих процессах косвенно свидетельствует сдвиг спектров поглощения в длинноволновую часть. Увеличение зоны случайных колебаний в ультрафиолетовой части спектра, по-видимому, можно объяснить появлением легких фракций, которые, взаимодействуя с растворителем, сдвигают случайные колебания спектра в сторону более длинных волн.

Таким образом, определены оптимальные условия гидроимпульсного воздействия на гудрон и доминирующие факторы, увеличивающие выходы легких и средних фракций.

### References

1. Zaykina R.F., Alyev B.A. Synergetic Effects in High-Viscous and Paraffinaceous Oil // Problems of Open Systems Evolution. — Almaty: Complex Publ., 2001. — P. 114–120.
2. Pat. 4298456 USA. Oil purification by deasphalting and hydro-impuls discharge / Coombs Daniel M., Boesiger Durght D. 03.11.81. Bul. № 171201.
3. Lebedev A.K., Cibarilov P.P., Kamyaynov V.F. New performance capabilities of waste treatment oil // Materials of International symposium «Non-traditional springs hydrocarbon primary product and problems of their mastering». — Tomsk, 1992. — P. 85–87.
4. Bishimbaeva V.K., Shevko V.M. Scientific-technological development oil and gas complex // Materials of International conference. — Almaty, 2005. — P. 518–520.

УДК 546.03

## Термохимия комплексов галогенидов кадмия с тиомочевинной

## Thermo chemistry of cadmium halides with thiourea complexes

Абдылдаева Ф.А.

Кыргызский государственный технический университет им. И.Раззакова, Бишкек (e-mail: mb051@yandex.ru)

Макалада тиомочевина мен кадмийдің галогенидтері комплекстерінің термохимиялық зерттеу нәтижелері келтірілген. Тиомочевина күшті  $\sigma$ -донор болатыны анықталған. Калориметрлі әдістермен  $\text{CdCl}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(k)}$ ,  $\text{CdBr}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ,  $\text{CdJ}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  тиомочевина мен кадмий галогенид кристалды комплекстерінің энтальпия түзілуі зерттелді, ол мынаған тең болды:  $-34,79 \pm 0,53$ ,  $-46,23 \pm 0,58$ ,  $-42,30 \pm 0,31$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Тиомочевинаның донорлы қабілеттілігі басқа алифатты және ароматты амидтермен салыстырғанда жоғары екендігі дәлелденді.

The results of thermo chemical investigation of complexes of cadmium halides with thiourea were considered in this article. Thiourea was established to be a strong  $\sigma$ -donor. The enthalpy of formation of crystal cadmium halides complexes with thiourea  $\text{CdCl}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(k)}$ ,  $\text{CdBr}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ,  $\text{CdJ}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  was studied by the calorimetric methods, its meanings being equal to  $-34,79 \pm 0,53$ ,  $-46,23 \pm 0,58$ ,  $-42,30 \pm 0,31$  kJ·mole<sup>-1</sup>. Donor ability of thiourea is higher than that of aliphatic and aromatic amides.

Интерес к образованию и устойчивости комплексов ионов металлов с различными лигандами может быть удовлетворен исследованием с использованием различных методов, среди которых наибольшее значение имеет термохимический метод, так как он позволяет непосредственно получать информацию об энергетике реакций.

Лигандами могут быть соединения, имеющие одну или несколько групп (атом), способные к координации. Среди таких лигандов особый интерес представляют тиоамиды, в частности тиомочевина.

Тиомочевина и ее производные представляют собой легко характеризуемые, очень реакционно-способные и устойчивые кристаллические соединения, служат ценными исходными веществами в органическом синтезе, особенно в области гетероциклических соединений, широко применяются в качестве инсектицидов, консервантов, фармацевтических препаратов, в производстве красителей, пластмасс и тканей.

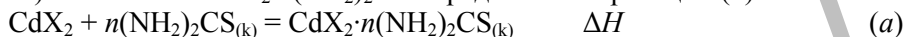
Целью настоящей работы были синтез и термохимическое исследование комплексов  $\text{CdX}_2 \cdot n(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , X = Cl, Br, J; n = 1,2.

## Экспериментальная часть

Комплексы  $\text{CdCl}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ,  $\text{CdBr}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ,  $\text{CdJ}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  синтезированы и охарактеризованы методами физико-химического анализа.

Индивидуальность комплексов  $\text{CdX}_2 \cdot n(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  подтверждена рентгенофазовым анализом. В штрихдиаграммах комплексов отсутствуют линии кристаллических галогенидов кадмия и тиомочевины. Рентгенограммы галогенидов кадмия, тиомочевины и комплексов получены на дифрактометре ДРОН-2 ( $K_\alpha$ -Cu излучение). Элементный анализ проведен по общеизвестным методикам [1, 2].

Энтальпии образования ( $\Delta H$ ) комплексов  $\text{CdX}_2 \cdot n(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  определены по реакции (а)



с использованием тепловых эффектов следующих процессов:

а) для комплексов  $\text{CdCl}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ,  $\text{CdBr}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  (ниже приведен цикл для  $\text{CdCl}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ):

1.  $\text{CdCl}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(к)} + [\text{p}, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}] = \text{CdCl}_{2(\text{p})} + (\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(\text{p})} \quad \Delta H_1$
2.  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}_{(к)} + [\text{p}] \rightarrow \text{CdCl}_{2(\text{p})} + 2,5\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})} \quad \Delta H_2$
3.  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(к)} + [\text{p}] = (\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(\text{p})} \quad \Delta H_3$
4.  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}_{(к)} = \text{CdCl}_{2(\text{p})} + 2,5\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})} \quad \Delta H_4$
5.  $2,5\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + [\text{p}] = 2,5\text{H}_2\text{O}_{(\text{cp})} \quad \Delta H_5$
6.  $\text{CdCl}_2 + (\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(к)} = \text{CdCl}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(к)} \quad \Delta H$

$$\Delta H = (\Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5) - \Delta H_1;$$

б) для комплекса  $\text{CdJ}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(к)}$ :

1.  $\text{CdJ}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(к)} + [\text{p}, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}] = \text{CdJ}_{2(\text{p})} + 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(\text{p})} \quad \Delta H_1$
2.  $\text{CdJ}_{2(\text{к})} + [\text{p}] = \text{CdJ}_{2(\text{p})} \quad \Delta H_2$
3.  $2(\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(к)} + [\text{p}] = 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(\text{p})} \quad \Delta H_3$
4.  $\text{CdJ}_{2(\text{к})} + 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(к)} = \text{CdJ}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(к)} \quad \Delta H$

$$\Delta H = (\Delta H_2 + \Delta H_3) - \Delta H_1,$$

где  $\Delta H_1$  — энтальпия растворения комплекса  $\text{CdX}_2 \cdot n(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  в 0,1 НСl;  $\Delta H_2$  — энтальпия растворения  $\text{CdX}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}_{(к)}$  в растворе тиомочевины;  $\Delta H_3$  — энтальпия растворения тиомочевины в растворе соответствующей соли кадмия;  $\Delta H_4$  — энтальпия гидратации галогенида кадмия;  $\Delta H_5$  — энтальпия разбавления раствора соответствующих галогенидов кадмия.

Сокращения (к), (ж), (р) обозначают соответственно кристаллический, жидкий, раствор. Калориметрически измерены тепловые эффекты:  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$  (данные приведены в табл. 1).

Величины  $\Delta H_4$  для  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  взяты из справочных данных [3]. Значение  $\Delta H_5$  в пределах погрешности экспериментальных данных  $\approx 0$ .

Калориметрические измерения проведены при 25 °С в микрокалориметре с изотермической оболочкой, принцип работы которого описан в [4]. Объем калориметрического стакана составляет 50 мл. Регистрацию изменения температуры осуществляли посредством самопишущего потенциометра КСП 4. Время предварительного термостатирования 2,5 ч. Проверку работы калориметра проводили по измерению энтальпии растворения дважды перекристаллизованного из бидистиллята КСl, и среднее значение  $\Delta H_p$  из десяти опытов при разбавлении 1:200 составило  $17540 \pm 140$  Дж·моль<sup>-1</sup>. Рекомендуемое значение энтальпии растворения хлористого калия при разбавлении 1:200 равно  $17877 \pm 34$  Дж·моль<sup>-1</sup> [5]. Специальными опытами была измерена поправка на энтальпию разрушения стеклянной ампулы: она находится в пределах ошибки проводимых измерений и составляет  $\approx 0,10$  Дж. Погрешность экспериментов рассчитана по Стьюденту (доверительный интервал 95 %) [6].

## Обсуждение результатов

На основании полученных экспериментальных и литературных данных [3] рассчитаны стандартные энтальпии образования  $\Delta H^\circ[298,15 \text{ K}]$  компонентов:  $\text{CdCl}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ,  $\text{CdBr}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ,  $\text{CdJ}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  (табл. 1).

Для качественного объяснения могут быть использованы представления о поляризуемости ионов и молекул, о жестких и мягких кислотах и основаниях.

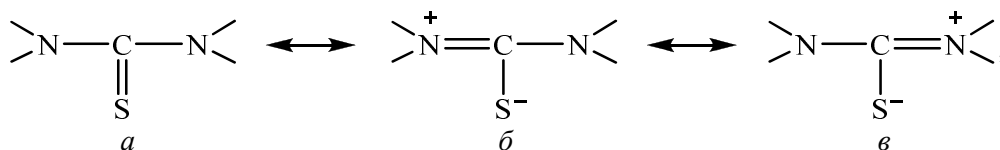
Прежде всего следует отметить, что вследствие заполненности *d*-подуровня у иона  $\text{Cd}^{+2}$  (как и у  $\text{Zn}^{+2}$ ) в комплексных соединениях кадмия не установлен эффект стабилизации полем лиганда, а также вследствие особенностей электронной структуры иона кадмия возможность любого *d*- $\pi$ -связывания между металлом и лигандом значительно слабее, чем у других *d*-переходных элементов. Ион  $\text{Cd}^{+2}$  обладает достаточно высокой поляризуемой способностью, что можно объяснить большей легкостью искажения его *d*-заполненного слоя. Высокая поляризуемость, низкая плотность заряда и малая электроотрицательность иона кадмия классифицируют его как мягкую кислоту Льюиса.

Т а б л и ц а 1

Значения ( $\Delta H_1$ ) – ( $\Delta H_4$ ),  $\Delta H$ , кДж·моль<sup>-1</sup>, 298,15 К. Растворитель — 0,1 н. HCl

Соединение	Навеска, г	$\Delta H_1$	Соединение	Навеска, г	$\Delta H_2$	Соединение	Навеска, г	$\Delta H_3$	$\Delta H_4$ [3]	$\Delta H$	$-\Delta_f H^\circ$
1. CdCl <sub>2</sub> ·2(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS <sub>(к)</sub> + [р, HCl, 553 H <sub>2</sub> O] = CdCl + (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS											
2 [р, (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS, 4HCl, 2130H <sub>2</sub> O] [р, (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS, 4HCl, 2130H <sub>2</sub> O]											
CdCl <sub>2</sub> ·(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS	0,3536	+38,21	CdCl <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O	0,1932	+8,58	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS	0,1604	+19,72	-24,41±0,38	-34,79	626,3
	0,3536	+38,42		0,1932	+8,32		0,1612	+19,42			
	0,3536	+38,58		0,1932	+8,46		0,1604	+19,62			
	$\Delta H_{1cp}$	38,40±0,24		$\Delta H_{2cp}$	+8,45±0,18		$\Delta H_{3cp}$	19,57±0,21			
2. CdBr <sub>2</sub> ·2(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS <sub>(к)</sub> + [р, HCl, 553 H <sub>2</sub> O] = CdBr + 2(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS											
2 [р, 2(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS, 6HCl, 3165H <sub>2</sub> O] 2 [р, 2(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS, 6HCl, 3165H <sub>2</sub> O]											
CdBr <sub>2</sub> ·2(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS	0,3545	+59,49	CdBr <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0,1648	+6,28	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS	0,1268	+19,56	-32,01±0,49	-689,4	
2(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS	0,3545	+5980		0,1648	+6,32		0,1268	+19,38			
	0,3526	+59,68		0,1650	+6,51		0,1268	+1942			
	$\Delta H_{1cp}$	+59,66±0,23		$\Delta H_{2cp}$	+6,37±0,17		$\Delta H_{3cp}$	+19,45±0,12			
3. CdJ <sub>2</sub> ·2(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS <sub>(к)</sub> + [р, HCl, 553 H <sub>2</sub> O] = CdJ + 2(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS											
2 [р, (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS, 7HCl, 4000H <sub>2</sub> O] 2 [р, 2(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS, 7HCl, 4000H <sub>2</sub> O]											
CdJ <sub>2</sub> ·2(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS	0,3535	99,32	CdJ <sub>2</sub>	0,2439	18,31	2(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS	0,1109	+19,54			
	0,3535	99,61		0,2440	18,48		0,1112	+1927	-42,30±0,31	-501,1	
	0,3535	99,44		0,2440	18,42		0,1121	+1934			
	$\Delta H_{1cp}$	99,46±0,22		$\Delta H_{2cp}$	18,40±0,14		$\Delta H_{3cp}$	1938±0,18			

Для тиомочевины характерна высокополяризованная структура с частично простой C=S (а), частично двойной C(S)–N связями (б, в)



что очень хорошо согласуется с высокими температурами плавления тиомочевины и ее производных, значениями длин связей и углов [7]. Тиомочевина имеет очень высокое значение поляризуемости ( $\hat{\alpha}$ ), вклад группы >C=S в общую поляризуемость достаточно большой и составляет  $(3,7-4,07) \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$  [8]. Молекула тиомочевины имеет три возможных центра координации: атом серы, атом азота и  $\pi$ -система электронов. В работе [7] в результате подставления значений констант устойчивости тиомочевинных комплексов ионов  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Bi}^{+3}$  в водно-спиртовых растворах и их электронных спектров поглощения показано, что  $\pi$ -дативное взаимодействие для исследуемых систем не играет важной роли. Это согласуется с результатами рентгеноэлектронной спектроскопии, согласно которым тиомочевина является сильным  $\sigma$ -донором. Следовательно, как показано выше (б) и (в), нуклеофильный характер в молекуле тиомочевины имеет атом серы. Нуклеофильность и высокая поляризуемость атома серы характеризуют ее как мягкое основание, и она может быть очень активным донором при взаимодействии с кислотами Льюиса. В работе [8] были определены энтальпии образования  $\Delta H$  кристаллических аддуктов  $\text{CdX}_2 \cdot n\text{L}$ , где X = Cl, Br, J; L = формамид (Ф), N,N-диметилформамид, (ДМФ), ацетамид (Ац), мочевины (Мч) (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Энтальпии образования  $\Delta H$ , кДж·моль<sup>-1</sup>, 298,15 К

Соединение	$-\Delta H$	Соединение	$-\Delta H$	Соединение	$-\Delta H$
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{TMч}$	34,51	$\text{CdBr}_2 \cdot \text{TMч}$	46,43	$\text{CdJ}_2 \cdot \text{TMч}$	42,3
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{Mч}$	24,7 [9]	$\text{CdBr}_2 \cdot \text{Mч}$	18,8 [9]	$\text{CdJ}_2 \cdot \text{Mч}$	15,4 [9]
$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{Ф}$	25,9 [9]	$\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{Ф}$	18,0 [9]		
$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{ДМФ}$	35,7 [9]	$\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{ДМФ}$	26,5 [9]		

Как видно из таблицы 2, донорная способность тиомочевины выше, чем исследованных в работе [8] амидов.

Таким образом, в статье приведены результаты термодимического исследования комплексов галогенидов кадмия с тиомочевинной. Установлено, что тиомочевина является сильным  $\sigma$ -донором. Калориметрически определены энтальпии образования кристаллических комплексов галогенидов кадмия с тиомочевинной  $\text{CdCl}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(к)}$ ,  $\text{CdBr}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ,  $\text{CdJ}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , которые соответственно равны  $-34,79 \pm 0,53$ ,  $-46,23 \pm 0,58$ ,  $-42,30 \pm 0,31$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Донорная способность тиомочевины выше, чем алифатических и ароматических амидов.

## References

1. *Tsherbakov D.P., Matvesh M.A.* Analytic chemistry. — М.: Nauka, 1973. — 252 p.
2. *Klimova V.A.* Based micromethods of analysis of organic compounds. — М.: Khimiya, 1975. — 224 p.
3. Thermal constants of compounds. VINITI AN SSSR. — М.: Khimiya, 1972. — Vol. 6. — 1970 p.
4. *Abdyldaeva F.A., Stambekova B.B.* Thermochemistry of aminocomplexes of pentachlorides stibium // Collection of the scientific works. FPI, 1989. — 78 p.
5. *Mitshenko K.P., Poltoratskii G.M.* Thermodynamics and construction of aqueous and non-aqueous electrolyte solutions. — L.: Khimiya, 1976. — 328 p.
6. *Spiridonov V.P., Lopatkin A.V.* Mathematical processing of physical-chemical data. — М.: MGU, 1970. — 221 p.
7. General organic chemistry. — 1994. — 65 p.
8. *Golovnev N.N.* The regularities of the formation fluoride and thiourea complexes of p-elements in water solution: The Abstract on competition. dokt. chem. sciences. — Krasnoyarsk, 1998. — 45 p.