研究简报

硝酸铕与二甲基甲酰胺配合物的研究

杨秉勤 杨旭武 高胜利*

(西北大学化学系,西安 710069)

关键词: 硝酸铕 二甲基甲酰胺 燃烧能

实验部分

一、配合物合成及溶解性

配合物按文献[1]的方法合成，为微红色粉末，易溶于水、DMF、DMSO、乙醚、甲醇、乙醇、丙酮、氯仿，不溶于甲苯、二甲苯、CCl_4.

二、分析方法及实验条件

分析方法和实验条件同文献[1]；燃烧能的测定仪器、实验条件，量热计当量计算和热交换校正，燃烧焓的换算和生成热的计算同文献[2].

结果与讨论

一、配合物的性质

1.组成分析 元素分析实验值（%）：Eu 27.26，C 20.07，H 3.76，N 14.85；计算值（%）：Eu 27.27，C 19.40，H 3.80，N 15.08.

2.熔点及X-射线粉末衍射分析 配合物熔点为102.0～102.5℃；配合物及硝酸铕水合物的X-射线粉末衍射主要峰值见下表：从中可以看出配合物为一种新的物相.

3.红外光谱 图1为配合物、配体及硝酸铕的红外光谱.可以看出：b曲线中OH的吸收消失，出现DMF的第一吸收（1653cm^{-1}），NO_3^-的特征吸收由a曲线中的1048cm^{-1}和755cm^{-1}移至1030cm^{-1}和742cm^{-1}，说明配体DMF取代了水合物中的结晶水；b曲线在1653cm^{-1}出现较强的C=O伸缩振动吸收，比c曲线中C=O（1666cm^{-1}）的吸收向低波数位移了13cm^{-1}，可以认为配体DMF是以C=O中氧原子与Eu成键.

4.热分析 图2为配合物的TG-DTG图（升温速率10℃·min^{-1}）.从图中看出，TG曲线所得的失重数据和计算值比较接近.同时对中间产物的IR分析表明$EuONO_3$的谱图在1200cm^{-1}附近出现较强吸收峰，与文献[3]一致，Eu_2O_3的谱图与标准图一致，说明配合物的分解为两个阶段：

$$Eu(NO_3)_3(DMF)_3 \xrightarrow[119.5kJ\cdot mol^{-1}]{50\sim387℃} EuONO_3 \xrightarrow[280.6kJ\cdot mol^{-1}]{387\sim700℃} Eu_2O_3$$

本文于1990年6月30日收到.
国家自然科学基金资助课题.
* 通讯联系人.

改变升温速率对分解过程无明显影响. 利用 Kissinger 法求得两个分解过程的表观活化能见分解过程箭头下方数据。

$Eu(NO_3)_3(DMF)_3$		
2θ,°	d,nm	$I/I°$,%
11.32	7.810	100
12.32	7.178	82
13.12	6.742	18
17.68	5.012	46
19.70	4.502	27
20.92	4.242	30
21.04	4.219	31
31.94	2.752	22
$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$		
10.54	8.386	100
11.02	8.022	29
15.40	5.749	78
16.86	5.254	58
20.40	4.349	39
27.74	3.213	36
34.26	2.615	28
42.52	2.124	30

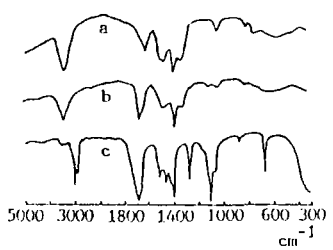

图 1 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$(a), $Eu(NO_3)_3(DMF)_3$ (b) 和 DMF(c) 的 IR

Fig.1 IR spectra of $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$(a), $Eu(NO_3)_3(DMF)_3$ (b) and DMF (c)

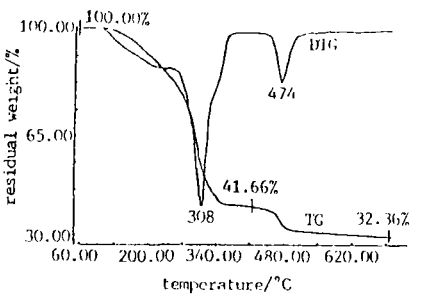

图 2 $Eu(NO_3)_3(DMF)_3$ 的热分解曲线

Fig. 2 Thermolysis curves of $Eu(NO_3)_3(DMF)_3$

二、配合物的燃烧能

表1　$Eu(NO_3)_3(DMF)_3$ 的燃烧能实验结果

Table 1　Combustion Energy of $Eu(NO_3)_3(DMF)_3$

No.	sample weight m(g)	corrected T(℃)	corrected heat value of HNO g_N(J)	corrected value of combustion wire g_C(J)	combustion energy $-\Delta_c U(J \cdot g^{-1})$
1	0.9285	0.52347	23.92	16.60	10062.74
2	0.9785	0.55426	24.86	10.80	9930.69
3	0.9492	0.53458	23.92	12.60	9959.90
4	0.9603	0.54407	23.92	11.70	10057.99
5	0.9558	0.54147	26.43	12.60	9984.91
6	0.9554	0.53472	23.29	12.60	9790.67

试样重量经浮力校正到真空下重量，燃烧能测定结果见表1．用文献[2]的方法处理得配合物的燃烧能:

$\Delta_c\bar{U}=-10084.44\pm20.06 J \cdot g^{-1}$ 用公式 $\Delta_c H^{\ominus}=\Delta_c U\pm\Delta nRT$ 可换算得试样标准燃烧焓: $\Delta_c H^{\ominus}=-5612.19\pm11.16 kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_c H^{\ominus}$ 是指在 298.15K 和 101.325kPa 下，下列理想燃烧反应的热焓:

$$Eu(NO_3)_3(DMF)_3(s)+9O_2(g)=1/2Eu_2O_3(s)+3N_2(g)+9CO_2(g)+21/2H_2O$$

用 Hess 定律计算试样的标准生成焓: $\Delta_f H^{\ominus}=-1761.98(kJ \cdot mol^{-1})$.

参 考 文 献

[1] 高胜利、杨秉勤、贾婴琦、马怀让，稀土，10(5), 26(1989).

[2] 高胜利、杨旭武、杨秉勤、马怀让，中国稀土学报，8(4), 362(1990).

[3] Bungli, G., Jean-Clauele, *Helv, Chim. Acta*, 61(2), 62(1978).

STUDY ON COMPLEX OF EUROPIUM NITRATE WITH DMF

Yang Bingqin　Yang Xuwu　Gao Shengli

(*Department of Chemistry, Northwest University, Xian* 710069)

The solid complex $Eu(NO_3)_3(DMF)_3$ was prepared. It's IR,X-ray diffraction and thermoanalysis was also studied. The combustion energy was determined to be -10084.44 ± 20.06 J / g, with a rotating-bomb calorimeter. The standard enthalpy of combustion and formation were calculated.

Keywords: europium nitrate　dimethyl formanide　combustion energy