

# 硝酸钍与N,N'-二(2-吡啶亚甲基)-1,2-乙二胺配合物的合成及性质研究

王长青

谭民裕

甘新民

唐宁

刘伟生

(河南大学化学系)

(兰州大学化学系)

**关键词** N,N'-二(2-吡啶亚甲基)-1,2-乙二胺, 硝酸钍, 配合物.

## 一、前言

N,N'-二(2-吡啶亚甲基)-1,2-乙二胺(简称为bpme\*)与希土盐形成的1:1配合物已有比较深入的研究<sup>[1-5]</sup>。我们也报道过希土高氯酸盐与bpme生成的1:2的固态配合物<sup>[6]</sup>。本文报道bpme与硝酸钍的固态配合物的合成及性质。

## 二、实验部分

### 1. 试剂

Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, 分析纯; bpme, 以乙二胺和α-吡啶甲醛为原料, 按文献[7]的方法合成, 产物经元素分析及核磁共振谱验证。

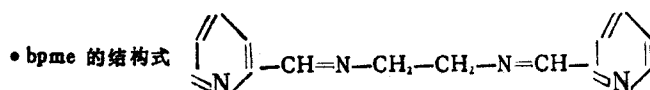
实验中所用溶剂均为分析纯, 使用前经干燥处理。

### 2. 测试方法及仪器

元素分析: 碳、氢、氮含量用意大利产1106型元素分析仪测定, 金属含量用容量法测定; 红外光谱: 用FT-IR170型红外光谱仪, KBr压片, 在4000—200cm<sup>-1</sup>范围内摄谱; 摩尔电导: 用国产DDS-11A型电导率仪测定; 热重-差示扫描量热分析(TG-DSC): 用美国Dupont 1090型热分析仪, 流动空气中测定。

### 3. 配合物的合成

将约0.5mmol的Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O和约0.5mmol的bpme分别溶于15ml甲醇中, 将二者加热至近沸后迅速将其混合, 此时渐渐产生白色晶状沉淀, 静置数小时后过滤, 用甲醇洗涤沉淀数次, 最后将产品置于P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>真空干燥器中干燥至恒重。



1988年9月19日收到, 1989年10月20日收到修改稿。

### 三、结果与讨论

#### 1. 配合物的组成

配合物的元素分析结果为: C, 23.63%; H, 1.95%; N, 15.43%; Th, 32.38%。按分子式 $\text{Th}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_4)(\text{NO}_3)_4$ 计算的各元素含量为: C, 23.41%; H, 1.96%; N, 15.60%, Th, 32.30%。实验值与计算值吻合较好, 由此可推测配合物的组成是正确的。

#### 2. 红外光谱分析

bpme及 $\text{Th}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_4)(\text{NO}_3)_4$ 的主要红外光谱吸收频率列入表1。

表1 bpme及 $\text{Th}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_4)(\text{NO}_3)_4$ 的主要红外光谱吸收频率 ( $\text{cm}^{-1}$ )

| 化 合 物                                                            | 侧链中C=N键的伸缩振动 | 吡啶环的伸缩振动       | 吡啶环的呼吸振动              | $\text{NO}_3^-$ 基团的振动                               | Th←N键的振动     | Th←O( $\text{NO}_3^-$ )的振动 |
|------------------------------------------------------------------|--------------|----------------|-----------------------|-----------------------------------------------------|--------------|----------------------------|
| bpme                                                             | 1646s        | 1589m<br>1564m | 992w<br>979m<br>968s  |                                                     |              |                            |
| $\text{Th}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_4)(\text{NO}_3)_4$ | 1659s        | 1600s          | 1009s<br>986m<br>955w | 1523s 1767w<br>1293s 1731w<br>1032s<br>806w<br>741s | 325s<br>310s | 236m                       |

s——强; m——中; w——弱。

bpme分子中侧链C=N双键的伸缩振动吸收峰( $1646\text{cm}^{-1}$ )和吡啶环的伸缩振动吸收峰( $1589\text{cm}^{-1}$ 和 $1564\text{cm}^{-1}$ )<sup>[1]</sup>在配合物中分别向高波数发生了位移, 侧链C=N伸缩振动位移至 $1659\text{cm}^{-1}$ 处, 吡啶环的伸缩振动由于受到 $\text{NO}_3^-$ 基团振动吸收的掩盖只在 $1600\text{cm}^{-1}$ 处观察到一条吸收峰。在配合物中, 振动频率向高波数的位移与配合物形成时生成的3个五元环有关, 五元环的形成使双键振动受阻, 因而使其振动吸收频率向高波数发生位移。bpme分子中吡啶环的呼吸振动( $992\text{cm}^{-1}$ ,  $979\text{cm}^{-1}$ ,  $968\text{cm}^{-1}$ )<sup>[1]</sup>在配合物中位移至 $1009\text{cm}^{-1}$ ,  $986\text{cm}^{-1}$ 和 $955\text{cm}^{-1}$ 处。在远红外区, 配合物的红外光谱上分别在 $325\text{cm}^{-1}$ 和 $310\text{cm}^{-1}$ 处产生了两条较强的吸收峰。我们推测这两个吸收峰可能是Th←N键引起的振动吸收。

配合物 $\text{Th}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_4)(\text{NO}_3)_4$ 的红外光谱中有7个硝酸根的特征振动吸收峰。其中 $1528\text{cm}^{-1}$ ,  $1298\text{cm}^{-1}$ ,  $1032\text{cm}^{-1}$ ,  $806\text{cm}^{-1}$ 和 $741\text{cm}^{-1}$ 为配位硝酸根的基频振动吸收峰, 而 $1767\text{cm}^{-1}$ 和 $1731\text{cm}^{-1}$ 处的振动吸收则为合频带的振动吸收峰, 该合频带的分裂值 $\Delta\nu=36\text{cm}^{-1}$ , 由此推断硝酸根很可能仅以二齿的形式与 $\text{Th}^{4+}$ 进行配位<sup>[4]</sup>。

#### 3. 摩尔电导分析

配合物在硝基甲烷中的摩尔电导值为 $2.4\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ (浓度为 $1.00\times 10^{-3}\text{mol/l}$ ), 在甲醇中的摩尔电导值为 $2.54\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ (浓度为 $7.86\times 10^{-4}\text{mol/l}$ )。配合物的摩尔电导值表明: 在硝基甲烷和甲醇中配合物为非电解质, 即硝酸根参与了配位。这进一步验证了红外光谱的结论。

#### 4. 热重-差示扫描量热分析

配体与配合物的热谱图有比较明显的差别。配体在67.0°C时有一熔化吸热峰,在213°C开始有一连续的分解过程。配合物的热谱图上则无熔化吸热峰,分解过程分为比较明显的三步,分解温度分别为219.6°C, 297.6°C和417.5°C,至900°C时分解完全,转变为钍的氧化物( $\text{ThO}_2$ ),总失重率为61.67%,理论失重率为63.25%。

### 四、结 论

1. 硝酸钍与bpme在甲醇溶剂中生成配合物 $\text{Th}(\text{bpme})(\text{NO}_3)_4$ 。根据配合物的红外光谱和在硝基甲烷及甲醇中的摩尔电导值推断,bpme分子中的4个氮原子均参与了配位,4个硝酸根很可能仅以二齿的形式参与配位。

2. 配合物的热谱图与配体的热谱图有明显的不同,配合物的热稳定性稍高于配体的热稳定性。

### 参 考 文 献

- [1] Durham, D.A., et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 145 (1969) .
- [2] Arif, A.M., et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2449 (1984) .
- [3] Mazhar, U.H., et al., *Chem. Commun.*, 1240 (1970) .
- [4] Smith, G.D., et al., *Inorg. Chem.*, 12, 2854 (1973) .
- [5] Butter, E., et al., *J. Prakt. Chem.*, 34, 30 (1966) .
- [6] 王长青, 谭民裕等, 无机化学, 待发表.
- [7] Daryle, H.B., et al., *J. A. C. S.*, 1137 (1956) .
- [8] Lever, A.B.P., et al., *Can. J. Chem.*, 49, 1957 (1971) .

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THE COMPLEX OF THORIUM NITRATE WITH N,N'- BIS(2-PYRIDYLMETHYLENE)-1,2-ETHANEDIAMINE

WANG CHANGQING

(Department of Chemistry, Henan University, )

TAN MINYU GAN XINMIN TANG NING

LIU WEISHENG

(Department of Chemistry, Lanzhou University)

(下转第240页, Continued on p.240)

- [3] 徐光宪等, 原子能科学技术, 7, 487 (1963) .
- [4] 伊 敏等, 铀矿选冶, 3, 12 (1981) .
- [5] 伊 敏、王文清, 核化学与放射化学, 4 (4) , 193 (1982) .
- [6] 彭立娥等, 化学试剂, 6, 342 (1983) .
- [7] 高宏成、徐光宪, 北京大学学报 (自然科学), 4, 20 (1979) .
- [8] Walton, G.N. et al., AERE/C/R-768 (1955) .
- [9] 傅献彩、陈瑞华, 物理化学 (上册), 高等教育出版社, 1979年, 第367页.

## SYNERGISTIC EXTRACTION OF URANYL NITRATE BY BINARY SYSTEM OF AB SPECIES COMPOSED OF TTA-N503 IN BENZENE

FENG LI-E KE YIMING

(Department of Technical Physics, Peking University)

### ABSTRACT

The synergistic extraction of uranyl nitrate with binary system of thenoyl trifluoroacetone (TTA) and N, N-Di (1-methyl-heptyl) acetamide (N503) in benzene is studied. By using the usual slope method and equimolar series method the composition of the complex  $\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot \text{N503}$  is confirmed. The binary synergic equilibrium constant is determined to be  $\lg K_{AB} = 2.94$  (average value). The binary synergic thermodynamic parameters are  $\Delta H = -29.3 \text{ kJ}$ ,  $\Delta G = -16.8 \text{ kJ}$ ,  $\Delta S = -41.9 \text{ J/K}$ .

**Key words** Thenoyl trifluoroacetone, N, N-Di(1-methyl-heptyl)acetamide, Synergistic extraction, Uranyl nitrate.

(上接第243页, Continued from p.243)

### ABSTRACT

The solid complex of thorium nitrate with N,N'-bis(2-pyridylmethylene)-1,2-ethanediamine(bpme) having the composition  $\text{Th}(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4)(\text{NO}_3)_4$  was prepared in methanol medium. Its composition and properties have been studied by elemental analysis, IR spectra, TG-DSC analysis and molar conductance.

**Key words** N,N'-bis(2-pyridylmethylene)-1,2-ethanediamine, Thorium nitrate, Complex.