

## 研究简报

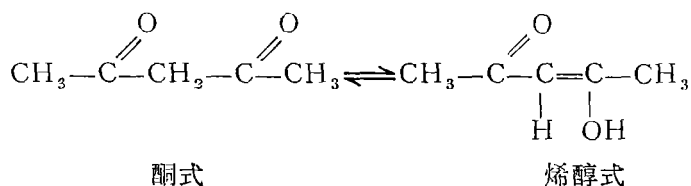
## 乙酰丙酮铕(II)稳定常数的测定

金 林 培

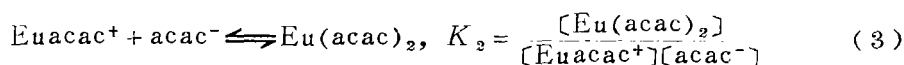
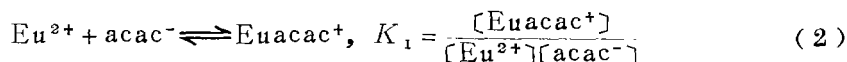
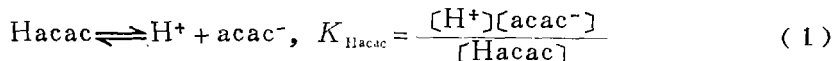
(北京师范大学化学系)

稀土的乙酰丙酮络合物的研究已有 80 多年的历史. 三价稀土离子与乙酰丙酮形成络合物的稳定常数早已系统地测定过<sup>[1]</sup>. 但是, 二价稀土离子, 例如铕(II)与乙酰丙酮形成络合物的稳定常数未见报道. 本文叙述试用 pH 法测定乙酰丙酮铕(II)的稳定常数.

乙酰丙酮存在下列平衡:



在非极性溶剂中, 它主要以烯醇式的形式存在. 在水溶液中, 约有 15% 以烯醇式的形式存在<sup>[2]</sup>. 为叙述方便起见, 下面将以 Hacac 表示乙酰丙酮.



$\text{Eu}^{2+}$  与  $\text{acac}^-$  形成络合物后, 利用在不同 pH 值溶液中络合物稳定性不同, 加入一定量的标准 NaOH 溶液, 测其 pH 值以及从有关的实验数据计算出络合物的稳定常数<sup>[3,4]</sup>.

由(1)得:

$$[\text{acac}^-] = \frac{K_{\text{Hacac}}}{[\text{H}^+]} (T_{\text{Hacac}} - [\text{Na}^+] - [\text{H}^+] + A + [\text{OH}^-])$$

$$\bar{n} = \frac{[\text{Euacac}^+] + 2[\text{Eu}(\text{acac})_2]}{T_{\text{Eu}^{2+}}}$$

$T_{\text{Hacac}}$ : 配位体的总浓度;  $[\text{H}_{\text{Hacac}}]$ : 溶液中未解离的乙酰丙酮浓度;  $[\text{acac}^-]$ : 溶液中解离、未被络合的配位体浓度;  $[\text{Na}^+]$ : 加入的标准 NaOH 溶液浓度;  $A$ : 铕(II)溶液中的游离酸浓度;  $K_{\text{Hacac}}$ : 配位体的亲质子常数 ( $1.318 \times 10^{-9}$ );  $[\text{H}^+]$  和

$[\text{OH}^-]$ : 络合物溶液中  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子浓度。

从实验结果可求得  $[\text{acac}^-]$  和  $\bar{n}$ , 利用  $\bar{n}$  和  $pL$  (即  $-\lg[\text{acac}^-]$ ) 图可以直接读出  $\lg K_1$  和  $\lg K_2$ 。

$$\text{当 } \bar{n} = \frac{1}{2} \text{ 时, } pL_{\frac{1}{2}} = \lg K_1, K_1 = \frac{1}{[\text{acac}^-]_{\frac{1}{2}}};$$

$$\bar{n} = \frac{3}{2} \text{ 时, } pL_{\frac{3}{2}} = \lg K_2, K_2 = \frac{1}{[\text{acac}^-]_{\frac{3}{2}}}.$$

### 实验部分

仪器: pH-2 型酸度计。

试剂:  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_2$  溶液; 标准  $\text{NaOH}$  溶液 ( $0.1124N$ ); 乙酰丙酮溶液 ( $0.5M$  水溶液);  $1M \text{NaClO}_4$  溶液 (二级)。乙酰丙酮在使用前必须重蒸馏, 取沸点  $138-140^\circ\text{C}$ 。

$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_2$  溶液的制备: 称取一定重量的  $99.99\% \text{Eu}_2\text{O}_3$ , 溶于稍过量的  $\text{HClO}_4$  中得到  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$  溶液, 利用电解还原制备  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_2$  溶液<sup>[5]</sup>。这个报告中所用的铈(II)含量都超过  $99.8\%$ 。不论在电解过程或测定络合物溶液的 pH 值时, 整个系统均需用  $\text{Cr}^{2+}$  除去其中极微量氧的高纯氮作保护气氛, 溶液通氮气搅拌。

铈(II)在酸性水溶液中是极不稳定的<sup>[6]</sup>。电解高氯酸铈(III)得到的高氯酸铈(II)溶液必须马上使用。铈(II)溶液的 pH 值约等于 3 时为宜。在滴定过程中, 每当加入一定数量的标准  $\text{NaOH}$  溶液后, 用氮气充分搅拌, 并使复合电极平衡, 重复数次读取准确的 pH 值。

1. 取  $6.00\text{ml } 0.0614M \text{Eu}(\text{ClO}_4)_2$  溶液, 加入  $5\text{ml } 1M \text{NaClO}_4$  溶液和  $35.00\text{ml}$  水, 测得  $\text{pH}=2.72$ , 即游离酸浓度  $A=1.9 \times 10^{-3}M$ 。最后加入  $4.00\text{ml } 0.5M \text{Hacac}$  溶液, 溶液总体积为  $50.00\text{ml}$ 。

以  $0.1124N \text{NaOH}$  溶液滴定, 测得 pH 数值并计算结果(列于表 1)。

表 1

$\mu=0.1, t=15^\circ\text{C}$

$V_{\text{总}}$ ml	$V_{\text{NaOH}}$ ml	pH	$[\text{Na}^+]$ $\times 10^{-3}$	$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$	$A$ $\times 10^{-3}$	$T_{\text{Hacac}}$ $\times 10^{-2}$	$T_{\text{Eu}^{2+}}$ $\times 10^{-3}$	$[\text{Euacac}^+] +$ $2[\text{Eu}(\text{acac})_2]$	$[\text{acac}^-]$ 即 $[\text{L}^-]$	$pL$	$\bar{n}$
51.00	1.00	3.62	2.20	$2.40 \times 10^{-4}$	$4.17 \times 10^{-11}$	1.86	3.92	7.22	$5.77 \times 10^{-4}$	$2.12 \times 10^{-7}$	6.67	0.08
52.00	2.00	4.58	4.32	$2.63 \times 10^{-5}$	$3.80 \times 10^{-10}$	1.83	3.89	7.08	$2.52 \times 10^{-3}$	$1.82 \times 10^{-6}$	5.74	0.35
53.00	3.00	5.46	6.36	$3.47 \times 10^{-6}$	$2.88 \times 10^{-9}$	1.79	3.77	6.95	$4.55 \times 10^{-3}$	$1.26 \times 10^{-5}$	4.80	0.65
54.00	4.00	6.50	8.32	$3.16 \times 10^{-7}$	$3.16 \times 10^{-8}$	1.76	3.70	6.82	$6.43 \times 10^{-3}$	$1.27 \times 10^{-4}$	3.80	0.94

2. 取  $5.00\text{ml } 0.0537M \text{Eu}(\text{ClO}_4)_2$  溶液, 加水  $35.20\text{ml}$ , 由于电解液中  $\text{H}^+$  离子浓度偏高, 加入  $5.00\text{ml } 1N \text{NaOH}$  溶液, 测得  $\text{pH}=3.6$ , 即  $A=2.5 \times 10^{-4}M$ 。最后加入  $5.00\text{ml } 0.5M \text{Hacac}$  溶液, 溶液总体积为  $50.20\text{ml}$ ,  $\mu$  约等于 0.1。

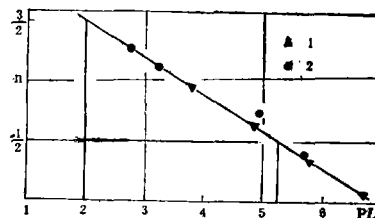
以  $0.1124N \text{NaOH}$  溶液滴定, 测得 pH 数值并计算结果(见表 2)。

以  $\bar{n}$  对  $pL$  作图。(见下页图)

表 2

 $\mu=0.1, t=15^{\circ}\text{C}$ 

$V_{\text{总}}$ (ml)	$V_{\text{NaOH}}$ (ml)	pH	$[\text{Na}^{+}]$ $\times 10^{-3}$	$[\text{H}^{+}]$	$[\text{OH}^{-}]$	$A$ $\times 10^{-4}$	$T_{\text{Hacac}}$ $\times 10^{-2}$	$T_{\text{Eu}^{2+}}$ $\times 10^{-3}$	$[\text{Euacac}^{+}] +$ $2[\text{Eu}(\text{acac})_2]$	$[\text{acac}^{-}]$ 即 $[\text{L}^{-}]$	pL	$\bar{n}$
51.20	1.00	4.36	2.20	$4.37 \times 10^{-5}$	$2.29 \times 10^{-10}$	2.46	4.88	5.24	$1.99 \times 10^{-3}$	$1.42 \times 10^{-6}$	5.85	0.38
52.20	2.00	5.31	4.31	$4.90 \times 10^{-6}$	$2.04 \times 10^{-9}$	2.41	4.79	5.12	$4.06 \times 10^{-3}$	$1.18 \times 10^{-5}$	4.93	0.79
53.20	3.00	6.94	6.34	$1.15 \times 10^{-7}$	$8.71 \times 10^{-8}$	2.37	4.70	5.05	$5.63 \times 10^{-3}$	$4.70 \times 10^{-4}$	3.28	1.12
54.20	4.00	7.55	8.30	$2.82 \times 10^{-8}$	$3.55 \times 10^{-7}$	2.32	4.61	4.95	$6.29 \times 10^{-3}$	$1.78 \times 10^{-3}$	2.75	1.27

由  $\bar{n}$ -pL 图得到当  $\bar{n} = \frac{1}{2}$  时, pL = 5.25,  $\lg K_1 = 5.25$ ,  $K_1 =$  $1.78 \times 10^5$ ;  $\bar{n} = \frac{3}{2}$  时, pL = 1.97,  $\lg K_2 = 1.97$ , $K_2 = 93$ .

从实验结果看,乙酰丙酮铕(Ⅱ)的稳定常数( $K_1 = 1.78 \times 10^5$ ,  $K_2 = 93$ )都比相应的乙酰丙酮铕(Ⅲ)的稳定常数小, ( $K_1 = 7.41 \times 10^5$ ,  $K_2 = 3.02 \times 10^4$ ,  $K_3 = 1.95 \times 10^3$ ),这可以由铕离子所带电荷的多少及其它们与配位体之间的作用力大小不同得到解释。

## 参 考 文 献

- (1) Grenthe, I. and Fernelius, W. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 6258 (1960).
- (2) Wheland, *Advanced Organic Chemistry*, 602, Wiley New York, 1949.
- (3) 张祥麟编, 络合物化学, 冶金工业出版社, 156, 1979年.
- (4) Dutt, N. K. and Bendyopadhyay, P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 729 (1964).
- (5) 金林培、吴仲达, 北京师范大学学报, 自然科学报, 3, 53 (1981).
- (6) Davis, D. D., Stevenson, K. L. and King, G. K., *J. Inorg. Chem.*, 16, 670 (1977).

## DETERMINATION OF STABILITY CONSTANTS OF EUROPIUM (II) ACETYLACETONATE

Jin Linpei

(Department of chemistry, Beijing Normal University, Beijing)

## ABSTRACT

This paper describes the determination of stability constants of  $\text{Eu}(\text{acac})_3$  by pH method in  $\text{N}_2$  at  $t=15^{\circ}\text{C}$  and  $\mu \approx 0.1$  ( $\text{NaClO}_4$ ), with the results as follows:  $K_1 = 1.78 \times 10^5$ ,  $K_2 = 93$ .