

# NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC CỦA CERI (III) VỚI PHỐI TỬ N,N- ETYLENBIS - (SALICYLIMIN)

PTS. PHẠM NGUYỄN CHƯƠNG, PTS. CHU XUÂN ANH  
DƯƠNG ĐỨC HUYNH

Nghiên cứu lý thuyết và ứng dụng phức chất chelat của các nguyên tố đất hiếm với các phối tử hữu cơ đang được nhiều nhà nghiên cứu trên thế giới quan tâm (1).

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu sự tạo phức trong dung dịch của đất hiếm Ceri (III) với phối tử N, N'-etylen-bis-(salicylimin) (kí hiệu là H<sub>2</sub>L). Phức chất của các nguyên tố đất hiếm với phối tử loại này còn nghiên cứu ở (2, 3).

## I - TỔNG HỢP PHỐI TỬ

Phối tử N,N'-etylenbis-(salicylimin) được tổng hợp dựa trên phản ứng ngưng tụ giữa salicylaldehyd và etylenđiamin của A. I. Busev (4).

## II - NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC CỦA CERI (III) VỚI PHỐI TỬ N, N'- ETYLENBIS (SALICYLIMIN) TRONG DUNG DỊCH

Dựa vào tính tan của phối tử và của clorua Ceri (III), đã chọn hệ hai dung môi không trộn lẫn CHCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. Hệ này vừa đảm bảo sự tan tốt của phối tử (trong CHCl<sub>3</sub>) và tan tốt của clorua Ceri (III) (trong nước). Quá trình tương tác tạo phức sẽ xảy ra trên bề mặt phân cách 2 pha và phức chất hình thành sẽ được chuyển sang pha CHCl<sub>3</sub>.

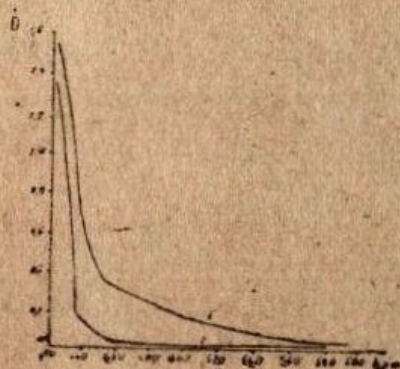
Để khảo sát sự tạo phức chúng tôi dùng phương pháp trắc quang đo mật độ quang của pha CHCl<sub>3</sub> trong vùng bước sóng 400-700nm, vì trong hệ dung môi CHCl<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O, khi phức chất hình thành trên ranh giới hai pha thì được chuyển ngay sang pha CHCl<sub>3</sub> mà không tan trong pha nước.

### 1. Phát hiện sự tạo phức

Cho dung dịch phối tử N, N'-etylen-bis-(salicylimin) trong CHCl<sub>3</sub> vào phễu chiết 250 ml. Sau đó cho dung dịch clorua Ceri (III) trong nước vào phễu trên lập tức trên ranh giới 2 pha xuất hiện màu đỏ nâu và sau đó nhanh chóng pha CHCl<sub>3</sub> chuyển từ màu vàng tươi (màu của phối tử trong CHCl<sub>3</sub>) sang màu đỏ nâu. Đặt phễu vào máy lắc, lắc 3 giờ, để yên cho tách pha, lấy một phần pha CHCl<sub>3</sub> ra đo mật độ quang, đồng thời cũng đo mật độ quang của dung dịch phối tử ban đầu tại các bước sóng trong vùng từ 400-700nm. Với các hệ nghiên cứu các kết quả giá trị đo mật độ quang ghi trên bình 1



Hình 1 cho thấy tại mỗi bước sóng xác định, mật độ quang của hệ  $H_2L(CHCl_3)$  0,1M +  $CeCl_3$  0,1M luôn luôn lớn hơn mật độ quang của hệ  $H_2L(CHCl_3)$  0,1M. Dạng đường cong khác nhau nhiều trong vùng sóng 440 – 500nm. Điều này chỉ có thể giải thích bởi có sự tạo thành hợp chất phức trong hệ.



Hình 1

1 — Phổ hấp thụ của dung dịch phức chất và dung dịch phối tử trong  $CHCl_3$

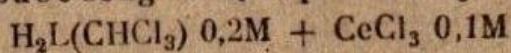
Đường 1: Phổ hấp thụ của dung dịch phức chất trong  $CHCl_3$  tách ra từ hệ:  $H_2L(CHCl_3)$  0,1M +  $CeCl_3$

( $H_2O$ ) 0,1M

Đường 2: Phổ hấp thụ của dung dịch phối tử trong  $CHCl_3$ :  $H_2(CHCl_3)$  0,1M

## 2. Ảnh hưởng PH (pha nước) đến quá trình tạo phức của phối tử $H_2$ với $CeCl_3$

Do mật độ quang ở bước sóng 460 nm pha  $CHCl_3$  tách ra từ hệ:



ở các PH từ 1 đến 6 đã thu được giá trị sau:

PH	1	2	3	4	5	6
D	0,01	0,49	0,6	0,7	0,76	0,75

(Cuvet 1cm)

Các giá trị D cho thấy ở các giá trị pH = 4–5 sự tạo phức xảy ra tốt nhất ở pH=6 song song với quá trình tạo phức có xảy ra phản ứng thủy phân của Ceri một phần, ở các giá trị pH nhỏ hơn 4 ngoài việc tạo phức có xảy ra sự phân hủy một phần phối tử bởi tác dụng của  $H^+$

## 3 Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình tạo phức của phối tử $H_2L$ với dung dịch $CeCl_3$

Pha dung dịch  $CeCl_3$  0,1M (pH 5). Lấy 10ml dung dịch này cho vào phễu chiết cỡ 150 ml. Thêm vào đó 10ml dung dịch  $H_2L(CHCl_3)$  0,2 M rồi đưa lên máy lắc chạy với tốc độ trung bình. Đo mật độ quang pha  $CHCl_3$  ở bước sóng 460 nm như sau:

Thời gian lắc (phút)	30	60	90	120	150	180	210
D	0,2	0,4	0,6	0,7	0,8	0,79	0,8

(cuvet 1cm)

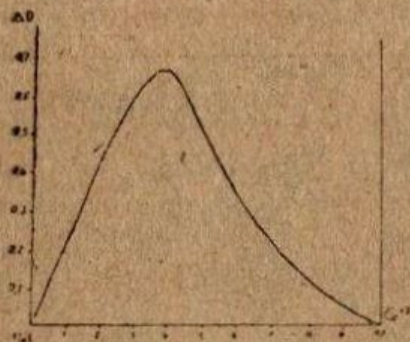
Từ giá trị mật độ quang cho thấy thời gian đủ để phản ứng đạt cân bằng là 150 phút. Đồng thời cũng cho thấy phức bền với thời gian.

## 4. Xác định thành phần của phức bằng phương pháp đồng phân tử gam.

Pha 10 hệ dung dịch, mỗi hệ gồm 10ml pha nước + 10ml pha  $CHCl_3$ . Nồng độ chung của phối tử và clorua Ceri (III) trong mỗi hệ là 0,125M, thời gian lắc 3 giờ, pH = 5.



Đo mật độ quang pha  $\text{CHCl}_3$  của phức chất và phối tử ở cuvet dày 1cm. Các kết quả được biểu diễn trên hình 2.



Hình 2

Đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu số mật độ quang  $\Delta D$  vào tỉ lệ thành phần  $\text{CeCl}_3/\text{H}_2\text{L}$  tại bước sóng 460nm đo trên cuvet dày 1cm.

Dạng đường cong trong hình 2 cho thấy tỉ lệ tạo phức thích hợp nhất của hệ  $\text{CeCl}_3 - \text{H}_2\text{L}$  là  $\text{Ce} : \text{H}_2\text{L} = 1 : 2$  và cực đại của đường cong có dạng khá nhọn nên phức chất hình thành khá bền.

### III – TỔNG HỢP PHỨC CHẤT CỦA CERI (III) VỚI PHỐI TỬ N, N'-ETYLEN-BIS-(SALICYLIMINN) TRẠNG THÁI RẮN

Hòa tan 4,8 gam dung dịch phối tử trong 30 ml etanol 96° trong bình cầu cỡ 100ml có lắp sinh hàn hồi lưu. Đun trên bếp cách thủy ở 75°C thu được dung dịch màu vàng tươi. Giữ nguyên nhiệt độ này, vừa lắc vừa đổ từ từ dung dịch huyền phù gồm 1g  $\text{CeCl}_3$  trong 30ml etanol vào dung dịch trên. Dung dịch lập tức chuyển sang màu đỏ sẫm. Tiếp tục đun cho đến khi tan hết  $\text{CeCl}_3$ . Để nguội. Từ dung dịch tách ra những tinh thể màu tím nâu óng ánh. Lọc tinh thể trên phễu Busne và rửa bằng etanol cho đến khi sạch ion  $\text{Cl}^-$ . Sau đó cho kết tủa vào bình cầu dung tích 100ml có chứa 30ml etanol và lắp sinh hàn hồi lưu. Đun cách thủy dung dịch ở 75°C trong 20 phút để hòa tan phối tử dư. Để nguội dung dịch, lọc tinh thể và rửa bằng etanol. Sấy khô tinh thể ở 60°C trong 3 giờ. Thu được 2,2g, hiệu suất 80%.

Các dữ kiện phân tích hàm lượng ceri và nitơ như sau :

Hàm lượng ceri %		Hàm lượng nitơ %	
Tim thấy	Tính theo lý thuyết	Tim thấy	Tính theo lý thuyết
20,37	20,80	8,23	8,32

Từ các dữ kiện về hàm lượng Ce và Nitơ trong phức chất ghi ở trên cho phép suy ra phức chất hình thành theo tỉ lệ Mol Ceri : phối tử = 1 : 2.

Kết quả này phù hợp với kết quả tìm được bằng phương pháp nghiên cứu phức trong dung dịch dùng hệ dung môi  $\text{CHCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Phức chất tan tốt trong clorofoc, tan kém trong etanol, tetracolorocacbon, không tan trong nước.

### IV – KẾT LUẬN

1. Đã nghiên cứu sự tạo phức của Ceri (III) với phối tử N, N'-etylen-bis-(salicylimin) trong hai dung môi không trộn lẫn  $\text{CHCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Là tìm ra điều kiện pH tạo phức tối ưu là  $\text{pH} = 4-5$ . Thành phần phức chất hình thành trong dung dịch đã được xác định bằng phương pháp đồng phân tử gam ứng với tỉ lệ n:ol



Ceri : phối tử = 1 : 2

2. Đã nghiên cứu sự tạo phức của Ceri (III) với phối tử N, N' — etylen-bis (salicylimin) trong dung môi etanol 96° và đã tìm ra phương pháp tổng hợp phức chất tách ra ở pha tinh thể. Các kết quả phân tích nguyên tố đã xác nhận rằng, cũng như ở phương pháp nghiên cứu phức chất trong hệ dung môi không trộn lẫn  $\text{CHCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , ở đây phức chất cũng được hình thành theo tỉ lệ mol:

Ceri : phối tử = 1 : 2

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Спицын В.И., Мартыненко Л.Н. Координационная химия редкоземельных элементов. Изд. Мир, 1974.
2. Gupta S.P. Z. Prakt. Chem., 321, 691, 1979.
3. Gupta C.P. Ж. неор. хим. 1, 85, 1982.
4. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неограниченного анализа. Изд. МГУ. 1972. 86.

### ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНА Ce (III) С ЛИГАНДОМ N,N' — ЭТИЛЕН — БИС — САЛИЦИЛИМИНА

Фам Нгуен Чыонг, Чу Суан Ан  
Зыонг Дык Гуйн

#### РЕЗЮМЕ

Образование комплексного соединения между ионом Ce (III) и лигандом N, N' — этилен — бис — салицилимина изучено.

Экспериментальные результаты показывают образование комплексного соединения между ионом Ce (III) и N, N' — этилен — бис — салицилимином в системе растворителей  $\text{CHCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  и этот образованный комплекс экстрагируется хлороформом. Мольный состав компонентов комплексного соединения соответствует пропорции Ce (III) : лиганд = 1 : 2

Оптимальное pH в водной фазе 4.

Этот комплекс выделяется реакцией между Ce (III) и N, N' — этиленбис — салицилимином в этаноле 96°.

### INVESTIGATION OF THE FORMATION OF COMPLEXES BETWEEN THE ION CERIUM (3+) AND N, N' — ETYIEN — BIS (SALICYLIMINE)

Phạm Nguyễn Chương, Chu Xuân Anh,  
Dương Đức Huỳnh

The formation of complexes between the ion cerium (3+) and the ligand N, N'-etylen-bis (salicylimine) has been investigated.

The experimental results indicate the formation of the complex between the ion cerium (3+) and N, N'-etylen-bis (salicylimine) in the solvent system  $\text{CHCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  and this formed complex is extracted by the solvent  $\text{CHCl}_3$ . The mole ratio of the composition of complex is : cerium : ligand = 1 : 2.

The optimum condition of the pH of the water phase is : 4—5.

This complex is isolated by reaction of  $\text{CeCl}_3$  with N, N'-etylen-bis (salicylimine) in ethanol 96°.

Bộ môn Hóa Kỹ thuật

Ngày nhận bài : 5-7-1985