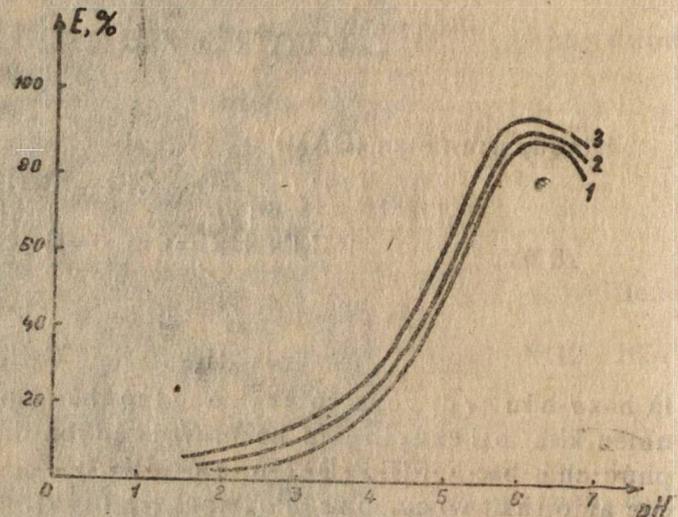




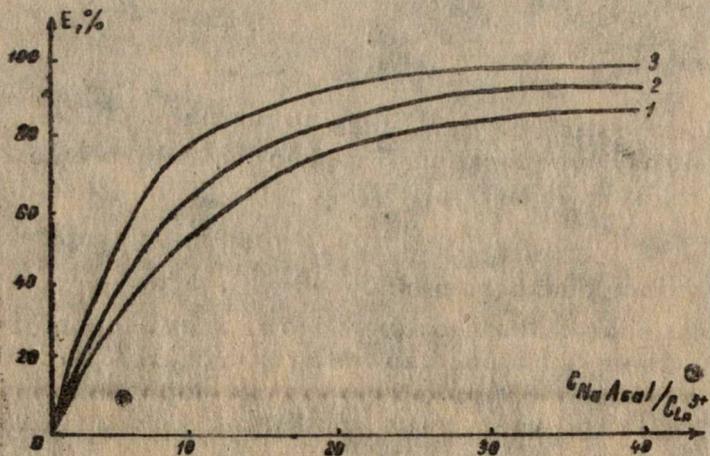
Các phức chất bậc ba tồn tại trong khoảng pH của tương nước từ 1 đến 7 (hình 1). Khi thêm từng giọt HCl vào, kết tủa mịn của phức chất bậc ba tan dần, dung dịch trở nên trong suốt. Còn ở pH > 7 kết tủa đó chuyển dần thành kết tủa dạng nhầy của hidroxit đất hiếm. Nếu lúc này đưa pH trở lại nhỏ hơn 7 (dùng dung dịch HCl), thì kết tủa nhầy bị mất đi và lại xuất hiện kết tủa phức chất bậc ba. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc E vào pH tương nước cho biết phức chất bậc ba được tạo thành và được chiết tốt nhất ở pH 5, 5-6. Các thí nghiệm sau sẽ được tiến hành ở pH này.

Hình 1: Sự phụ thuộc phần trăm chiết phức chất bậc ba vào pH của tương nước

- 1-Hệ  $\text{La}^{3+}$ -Asal<sup>-</sup>-DAM
- 2-Hệ  $\text{Nd}^{3+}$ -Asal<sup>-</sup>-DAM
- 3-Hệ  $\text{Ho}^{3+}$ -Asal<sup>-</sup>-DAM
- $C_{\text{LnCl}_3} = 0,004\text{M}$
- $C_{\text{DAM}} = 0,03\text{M}$
- $C_{\text{NaAsal}} = 0,1\text{M}$
- $V_{\text{nước}} = 5\text{ml}$
- $V_{\text{chloroform}} = 5\text{ml}$



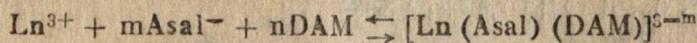
Khi nghiên cứu dãy dung dịch tăng dần nồng độ DAM so với nồng độ ion đất hiếm (lượng NaAsal lấy dư và không đổi) (hình 2) và dãy dung dịch tăng dần nồng độ Asal<sup>-</sup> so với nồng độ ion đất hiếm (lượng DAM lấy dư và không đổi) (hình 3) thấy rằng phần trăm chiết tăng lên dần và trở nên không đổi khi lượng DAM lấy dư 10 lần và lượng NaAsal lấy dư 30 lần. Điều đó có nghĩa là các phức chất bậc ba kém bền, ion đất hiếm chỉ có thể đi hết vào phức chất bậc ba khi hai phối tử được lấy thật dư. Hình 2 và hình 3 còn cho thấy rằng ở cùng các điều kiện (pH tương nước, nồng độ ion đất hiếm và nồng độ các phối tử) phần trăm chiết phức chất bậc ba tăng dần từ lantan qua neodim đến holmi điều đó chứng tỏ khả năng tạo phức bậc ba tăng dần trong dãy  $\text{La}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Ho}^{3+}$



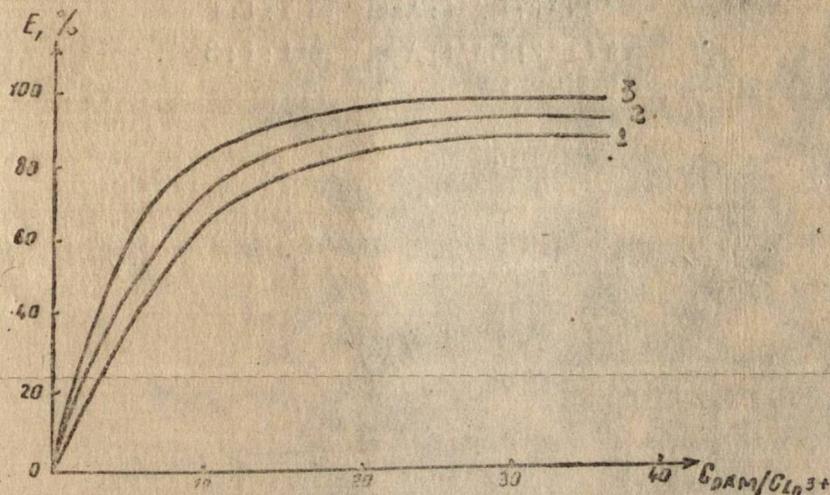
Hình 2: Ảnh hưởng của lượng dư DAM đến cân bằng tạo phức bậc ba:

- 1-Hệ  $\text{La}^{3+}$ -Asal<sup>-</sup>-DAM
- 2-Hệ  $\text{Nd}^{3+}$ -Asal<sup>-</sup>-DAM
- 3-Hệ  $\text{Ho}^{3+}$ -Asal<sup>-</sup>-DAM
- $C_{\text{LnCl}_3} = \text{const} = 0,004\text{M}$
- $C_{\text{NaAsal}} = \text{const} = 0,1\text{M}$
- $C_{\text{DAM}} = 0,002\text{M} - 0,08\text{M}$
- $V_{\text{nước}} = 5\text{ml}$
- $V_{\text{chloroform}} = 5\text{ml}$
- pH tương nước 5, 5-6

Để xác định thành phần của các phức chất bậc ba tạo thành trong các hệ trên, chúng tôi áp dụng phương pháp chuyển dịch cân bằng [4], khi sử dụng dữ kiện của các đồ thị ở hình 2 và hình 3. Vì các phức chất bậc ba ít tan trong nước, nên cân bằng tạo phức có thể diễn ra như sau:



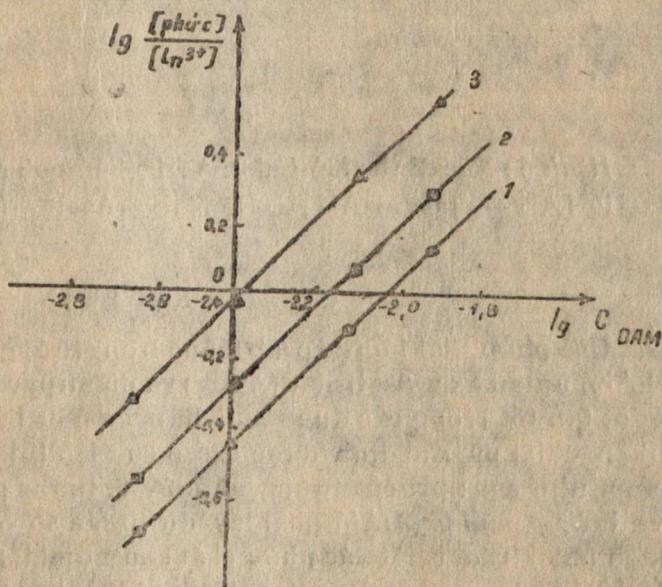
Nếu cơ chế này là đúng, thì các đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc



Hình 3: Ảnh hưởng của lượng dư NaAsal đến cân bằng tạo phức bậc ba:  
 1 - Hệ  $\text{La}^{3+}$ -Asal<sup>-</sup>-DAM; 2 - Hệ  $\text{Nd}^{3+}$ -Asal<sup>-</sup>-DAM; 3 - Hệ  $\text{Ho}^{3+}$ -Asal<sup>-</sup>-DAM;  
 $C_{\text{LnCl}_3} = \text{const} = 0,004\text{M}$ ;  $C_{\text{DAM}} = \text{const} = 0,03\text{M}$ ;  $C_{\text{NaAsal}} = 0,004\text{M} - 0,16\text{M}$   
 $V_{\text{nước}} = 5\text{ml}$ ;  $V_{\text{chloroform}} = 5\text{ml}$ ; pH tương nước 5,5-6

Hình 4: Xác định tỉ lệ  $\text{Ln}^{3+}$ :  
 DAM bằng phương pháp  
 chuyển dịch cân bằng:

- 1 - Hệ  $\text{La}^{3+}$ -Asal<sup>-</sup>-DAM
- 2 - Hệ  $\text{Nd}^{3+}$ -Asal<sup>-</sup>-DAM
- 3 - Hệ  $\text{Ho}^{3+}$ -Asal<sup>-</sup>-DAM

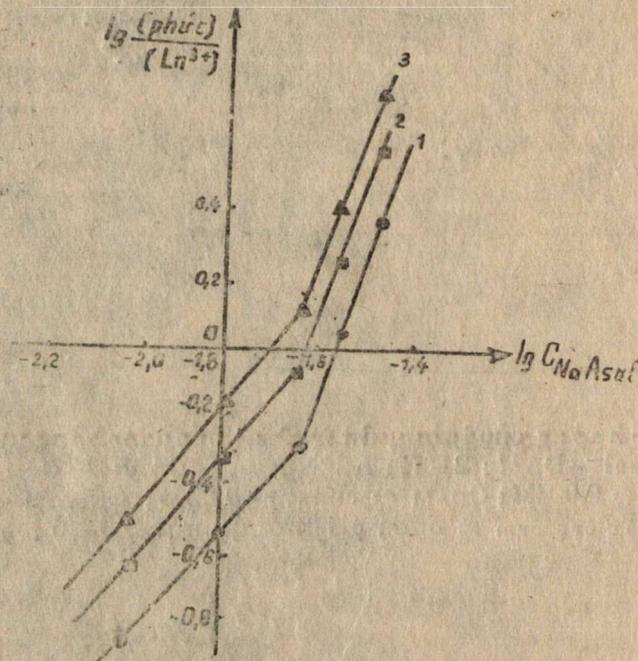
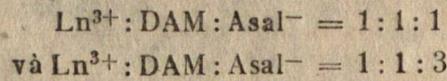


$\lg \frac{[\text{Ln}(\text{Asal})_m(\text{DAM})_n]^{3-m}}{[\text{Ln}^{3+}]}$  vào  $\lg [\text{Asal}^-]$  và vào  $\lg [\text{DAM}]$  sẽ là các đường thẳng và tang góc lệch của chúng bằng các hệ số tỷ lượng  $m$  và  $n$ . Vì phức chất kém bền cho nên dễ vẽ được các đồ thị trên cần thay các giá trị nồng độ cân bằng

[Asal<sup>-</sup>] và [DAM] bằng các giá trị nồng độ đầu C<sub>Asal</sub> và C<sub>DAM</sub>. Kết quả thực nghiệm biểu diễn trên các hình 4 và hình 5 cho thấy các đồ thị đều là đường thẳng. Tỷ lệ Ln<sup>3+</sup>: DAM trong các phức bậc ba đều bằng 1:1. Đồ thị ở hình 5 cho thấy khi C<sub>Asal<sup>-</sup></sub>/C<sub>Ln<sup>3+</sup></sub> < 6, thì tỷ lệ Ln<sup>3+</sup>: Asal<sup>-</sup> = 1:1 và khi:

C<sub>Asal<sup>-</sup></sub>/C<sub>Ln<sup>3+</sup></sub> > 6, thì tỷ lệ Ln<sup>3+</sup>: Asal<sup>-</sup> = 1:3.

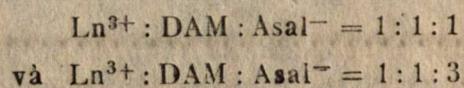
Như vậy, trong hệ có thể tạo thành hai phức chất có thành phần ứng với tỷ lệ:



Hình 5: Xác định tỷ lệ Ln<sup>3+</sup>: Asal<sup>-</sup> bằng phương pháp chuyển dịch cân bằng: 1-Hệ La<sup>3+</sup>-Asal<sup>-</sup>-DAM; 2-Hệ Nd<sup>3+</sup>-Asal<sup>-</sup>-DAM; 3-Hệ Ho<sup>3+</sup>-Asal<sup>-</sup>-DAM

### KẾT LUẬN

Các phức chất hỗn hợp tạo thành trong tương tác giữa ion Ln<sup>3+</sup> (La<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>), anion axetylsalisilat (Asal<sup>-</sup>) và diantipyrinmetan (DAM) là những tinh thể mịn, tan tốt trong các dung môi hữu cơ như benzen, clorofom. Bằng phương pháp chiết đã xác định được các điều kiện tối ưu của quá trình tạo phức và chiết như sau: pH của tương nước 5-6, lượng phối tử Asal<sup>-</sup> phải lấy dư 30 lần và lượng phối tử DAM phải lấy dư 10 lần so với lượng ion Ln<sup>3+</sup>. Ở cùng điều kiện phần trăm chiết các phức chất hỗn hợp tăng lên theo trật tự La<sup>3+</sup> < Nd<sup>3+</sup> < Ho<sup>3+</sup>. Các phức chất được tạo thành có thành phần ứng với tỷ lệ hợp thức của các cấu tử:



## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. A. Tisenko, G. I. Geraximenko, N. X. Poluektov, DAN XXXR. T222, 5, 1105 (1975)
2. I. Komukova, V. P. Jivopitxev, J. neorg. khim. XIX, 7, 1743 (1976)
3. I. X. Komukova, V. P. Mezenseva, P. V. Krixtalev, J. neorg. khim. XX, 4, 901 (1975)
4. A. K. Babko, Fiziko — khimicheskii analiz kompleknukh soedinenii v raxtvorakh, Izd. AN YXXR, Kiev, (1965)

Le Thi Kien, Le Thi Tzuy

### ИЗУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ МЕЖДУ ТРЁХВАЛЕНТНЫМИ ИОНАМИ ЛАНТАНИДОВ АНИОНОМ АЦЕТИЛСАЛИЦИЛАТА И ДИАНТИПИРИНМЕТАНОМ

Смешанные комплексные соединения, формирующиеся между трёхвалентными ионами Лантанидов ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ), анионом ацетилсалицилат  $\text{Asal}^-$  и диантипиринметаном (DAM) являются воднонерастворимыми экстрагируются с помощью органического растворителя.

Экстракционный метод был использован для изучения этих вышесказанных трёхкомпонентных систем.

Следующие оптимальные условия для формирования и экстракции хлороформом:

pH водной фазы 5,5–6,0, концентрация лигандов DAM и  $\text{Asal}^-$  нужна от 10 до 30 раз больше, чем концентрация ионов—Лантанидов.

Отношение  $\text{Ln}^{3+} : \text{DAM} : \text{Asal}^-$  в экстрагируемых комплексных соединениях равно 1:1:1 (если  $C_{\text{Asal}^-} : C_{\text{Ln}^{3+}} < 6$ ) и 1:1:3 (если  $C_{\text{Asal}^-} : C_{\text{Ln}^{3+}} > 6$ )

Le Chi Kien Le Thi Thuy

### STUDY OF THE MIXED COMPLEX COMPOUNDS FORMED BETWEEN THE TRIVALENT IONS LANTHANID, ANION ACETYLSALICYLAT AND DIANTIPYRYLMETHAN

The mixed complex compounds formed between the trivalent ions lanthanid  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Ho}$ ), anion acetylsalicylat ( $\text{Asal}^-$ ) and diantipyrylmethane (DAM) have been water-insoluble and extracted with organic solvent. The extract method have been used for studying these tricomponents systems above. The optimum conditions of their formation and extraction with chloroform are: pH of the water phase 5, 5–6, the concentration of the ligands DAM and  $\text{Asal}^-$  must keep 10 and 30 times more than the concentration of the ion lanthanid.

The ratio of  $\text{Ln}^{3+} : \text{DAM} : \text{Asal}^-$  in the extracted complex compound are 1:1:1 (when  $C_{\text{Asal}^-} : C_{\text{Ln}^{3+}} < 6$ ) and 1:1:3 (when  $C_{\text{Asal}^-} : C_{\text{Ln}^{3+}} > 6$ ).