

TÍNH HẰNG SỐ BỀN CỦA PHỨC HỖN HỢP GIỮA MỘT SỐ CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM NẶNG (Y, Tb, Dy, Ho) VỚI ETYLENDIAMINDISUCXINIC VÀ AXIT XITRIC

NGUYỄN TRỌNG UYÊN, NGUYỄN ĐÌNH BẢNG
ĐẶNG ỨNG VẬN, TRỊNH HỒNG NGỌC

Axit Etylendiamindisucxinic EDDS (H_4Y) là một amino axit có khả năng tạo phức khá bền với các nguyên tố đất hiếm (Ln) [1] và đã được nghiên cứu để tách cặp didim [2].

Axit xitric (H_3A) cũng có khả năng tạo phức với các nguyên tố đất hiếm, tuy phức tạo thành kém bền hơn so với phức của EDDS [3].

Theo Martunenکو thì khả năng giải hấp tốt các nguyên tố Ln bằng hỗn hợp giữa EDTA và axit xitric là do trong dung dịch ngoài sự tạo thành các phức đơn phối tử còn có sự tạp thành phức hỗn hợp có dạng $LnEDTACit^{4-}$.

Ở đây chúng tôi nghiên cứu khả năng tạo phức hỗn hợp giữa một số các nguyên tố đất hiếm nặng (Y, Tb, Dy và Ho) với EDDS và H_3Cit bằng phương pháp chuẩn độ pH met và đưa ra phương pháp tính hằng số bền của phức tạo thành.

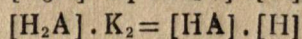
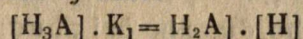
PHẦN THỰC NGHIỆM

Các dung dịch Ln (NO_3)₃ được chuẩn bị từ các dung dịch đất hiếm có độ tinh khiết hóa học, nồng độ của các dung dịch gốc được chuẩn hóa bằng phương pháp chuẩn độ phứcxon ở pH=4 với chỉ thị asenazo III. Các dung dịch Ln(NO_3)₃ và K_2H_2Y có nồng độ cố định là $5 \cdot 10^{-4}M$, thay đổi dần lượng axit xitric cho vào sao cho tỷ lệ $LnK_2H_2Y:H_3A$ lần lượt là 1:1:1 và 1:1:2. Các hỗn hợp này được chuẩn bằng KOH đã loại ion cacbonat bằng sắc ký trao đổi ion pH của dung dịch được đo bằng máy DIGITAL pH meter PW 9409 (Philips) có độ chính xác $\pm 0,01$, điện cực chỉ thị thủy tinh và điện cực so sánh calomen. Các thí nghiệm được tiến hành ở $25^\circ C \pm 0,5$, lực ion được giữ không đổi là 0,1 u bằng KNO_3 .

Tính toán, kết quả và thảo luận.

Chúng tôi giả thiết rằng trong dung dịch các phức của EDDS với Ln có thành phần là LnY , LnY_2 [1] và các phức của axit xitric với Ln là LnA LnA_2 [3] đều tồn tại và có hằng số bền đã biết, ngoài ra còn tạo thành phức hỗn hợp có thành phần $LnYA$ với hằng số bền chưa biết. Các cân bằng xảy ra trong dung dịch và các phương trình cân bằng chất gồm có:

— Các phương trình phân ly axit:



$$\begin{aligned}
[\text{HA}] \cdot K_3 &= [\text{H}] \cdot [\text{A}] \\
[\text{H}_4\text{Y}] \cdot k_1 &= [\text{H}_3\text{Y}] \cdot [\text{H}] \\
[\text{H}_3\text{Y}] \cdot k_2 &= [\text{H}_2\text{Y}] \cdot [\text{H}] \\
[\text{H}_2\text{Y}] \cdot k_3 &= [\text{HY}] \cdot [\text{H}] \\
[\text{HY}] \cdot k_4 &= [\text{Y}] \cdot [\text{H}]
\end{aligned}$$

— Các phương trình tạo phức:

$$\begin{aligned}
[\text{LnA}] &= \beta_1 \cdot [\text{A}] \cdot [\text{Ln}] \\
[[\text{LnA}_2] &= \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot [\text{LnA}] \cdot [\text{A}] \\
[\text{LnY}] &= \beta'_1 \cdot [\text{Y}] \cdot [\text{Ln}] \\
[\text{LnY}_2] &= \beta'_1 \beta'_2 \cdot [\text{LnY}] \cdot [\text{Y}] \\
[\text{LnYA}] &= \mu \cdot [\text{Ln}] \cdot [\text{Y}] \cdot [\text{A}]
\end{aligned}$$

— Các phương trình cân bằng chất và bảo toàn proton:

$$\begin{aligned}
C_Y &= [\text{Y}] + [\text{HY}] + [\text{H}_2\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}] + [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{LnY}] + \\
&\quad + 2 \cdot [\text{LnY}_2] + [\text{LnYA}] \\
C_A &= [\text{A}] + [\text{HA}] + [\text{H}_2\text{A}] + [\text{H}_3\text{A}] + [\text{LnA}] + 2 \cdot [\text{Ln}_2\text{A}] + [\text{LnAY}] \\
C_{\text{Ln}} &= [\text{Ln}] + [\text{LnA}] + [\text{LnA}_2] + [\text{LnY}] + [\text{LnY}_2] + [\text{LnYA}] \\
[\text{H}] + [\text{K}] + [\text{Ln}] \cdot 3 &= [\text{OH}] + [\text{NO}_3] + [\text{H}_2\text{A}] + 2 \cdot [\text{HA}] + \\
&\quad + 3 \cdot [\text{A}] + [\text{H}_3\text{Y}] + 2 \cdot [\text{H}_2\text{Y}_2] + 3 \cdot [\text{HY}] + 4 \cdot [\text{Y}] + \\
&\quad + [\text{LnY}] + [\text{LnY}_2] + 5 + 3 \cdot [\text{LnA}_2] + 4 \cdot [\text{LnYA}]
\end{aligned}$$

Thay các đại lượng đã biết vào 4 phương trình trên, thu được hệ 4 phương trình phi tuyến đối với 4 ẩn:

$x_A = [\text{A}]$; $x_Y = [\text{Y}]$; $x_{\text{Ln}} = [\text{Ln}]$ và $x_\mu = \mu$. Trong đó $[\text{A}]$, $[\text{Y}]$, $[\text{Ln}]$ là nồng độ cân bằng của các ion tự do tương ứng trong dung dịch, μ là hằng số bền điều kiện của phức hỗn hợp.

$$\begin{aligned}
C_A &= \left[1 + \frac{[\text{H}]}{K_3} + \frac{[\text{H}]^2}{K_3 K_2} + \frac{[\text{H}]^3}{K_3 K_2 K_1} \right] x_A + x_{\text{Ln}} x_A \cdot \beta_1 + 2\beta_1 \beta_2 x_{\text{Ln}} x_A + \\
&\quad + x_\mu x_{\text{Ln}} x_A \cdot x_Y \\
C_Y &= \left[1 + \frac{[\text{H}]}{k_4} + \frac{[\text{H}]^2}{k_4 k_3} + \frac{[\text{H}]^3}{k_4 k_3 k_2} + \frac{[\text{H}]^4}{k_4 k_3 k_2 k_1} \right] x_Y + \beta'_1 x_{\text{Ln}} x_Y \\
&\quad + 2\beta'_1 \beta'_2 x_{\text{Ln}} x_Y^2 + x_\mu x_{\text{Ln}} x_A x_Y \\
C_{\text{Ln}} &= x_{\text{Ln}} + \beta_1 x_{\text{Ln}} x_A + \beta_1 \beta_2 x_{\text{Ln}} x_A^2 + \beta'_1 x_{\text{Ln}} x_Y + \beta'_1 \beta'_2 x_{\text{Ln}} x_Y^2 + x_\mu x_{\text{Ln}} x_A x_Y \\
[\text{H}] + C_{\text{KOH}} + 2C_Y + 3x_{\text{Ln}} &= \frac{\omega}{[\text{H}]} + 3C_{\text{Ln}} + x_Y \left[4 + \frac{3[\text{H}]}{k_4} + \right. \\
&\quad + \left. \frac{2[\text{H}]^2}{k_4 k_3} + \frac{[\text{H}]^3}{k_4 k_3 k_2} \right] + x_A \left[3 + \frac{2[\text{H}]}{K_3} + \frac{[\text{H}]^2}{K_3 K_2} \right] \beta'_1 x_{\text{Ln}} x_Y + \beta'_1 \beta'_2 x_{\text{Ln}} x_Y^2 + \\
&\quad + 3\beta_1 \beta_2 x_{\text{Ln}} x_A^2 + 4x_\mu x_{\text{Ln}} x_A x_Y.
\end{aligned}$$

Như chúng ta đã biết, việc giải hệ phương trình như vậy rất phức tạp, sau quá trình biến đổi chúng tôi thu được hệ hai phương trình bậc 3 đủ đối với x_Y và x_A , dạng tổng quát là:

$$Mx_A^3 + Nx_A^2 + Ox_A + P = 0 \quad (1)$$

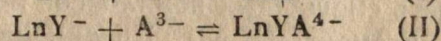
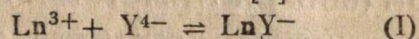
$$M'x_Y^3 + N'x_Y^2 + O'x_Y + P' = 0 \quad (2)$$

Ở đây M, N, O, P , là các hàm số của x_Y và M', N', O', P' là các hàm số của x_A .

Trong quá trình tính toán chúng tôi sử dụng máy tính Programmable II 59 và phương pháp giải gần đúng để giải theo sơ đồ:

Cho $x_Y \rightarrow$ Tính $x_A \rightarrow$ Thay x_A vào (1) \rightarrow Xét sự hội tụ
theo (2) tích x_Y của x_Y

Từ kết quả tính được, chúng tôi thấy rằng trong dung dịch với thành phần Ln: K_2Y^{2-} ; H_3A tương ứng là 1:1:1 và 1:1:2, có tạo thành phức hỗn hợp. Do phức tạo thành bởi EDSS với Ln bền hơn rất nhiều so với phức của H_3A với Ln nên sự tạo phức được giả thiết theo sơ đồ [4]:



KẾT LUẬN

1. Trong dung dịch gồm có Ln, EDSS, và axit xitric khi nồng độ axit xitric đủ lớn sẽ có sự tạo thành phức hỗn hợp có dạng $LnYA$.

2. Việc dùng mô hình tính toán gần đúng bậc không để tính hằng số bền của phức cho kết quả tốt.

3. Phức hỗn hợp được tạo thành khá bền.

Kết quả tính toán hằng số bền điều kiện của phức hỗn hợp

Đối với dung dịch Ln: K_2Y^{2-} : $H_3A = 1:1:1:2$

PH ^x	x_A	x_Y	x_{In}	lg x	NT
6,10	$3,989 \cdot 10^{-4}$	$7,290 \cdot 10^{-8}$	$9,367 \cdot 10^{-9}$	16,115	
6,54	$4,470 \cdot 10^{-4}$	$8,690 \cdot 10^{-8}$	$8,201 \cdot 10^{-9}$	16,440	Y
6,96	$7,300 \cdot 10^{-4}$	$1,216 \cdot 10^{-7}$	$1,052 \cdot 10^{-9}$	16,450	
6,17	$4,174 \cdot 10^{-4}$	$7,210 \cdot 10^{-9}$	$1,498 \cdot 10^{-8}$	16,566	
6,66	$4,063 \cdot 10^{-4}$	$1,057 \cdot 10^{-8}$	$2,824 \cdot 10^{-9}$	16,466	Tb
6,95	$4804 \cdot 10^{-4}$	$1,701 \cdot 10^{-8}$	$1,6y1 \cdot 10^{-9}$	16,487	
5,95	$3,800 \cdot 10^{-4}$	$9,932 \cdot 10^{-9}$	$2,654 \cdot 10^{-8}$	16,497	
6,58	$4,708 \cdot 10^{-4}$	$1,901 \cdot 10^{-8}$	$2,691 \cdot 10^{-9}$	16,5510	Dy
6,94	$4,97410^{-4}$	$3,901 \cdot 10^{-8}$	$1,242 \cdot 10^{-9}$	16,770	
5,47	$2,512 \cdot 10^{-4}$	$3,500 \cdot 10^{-10}$	$1,290 \cdot 10^{-9}$	17,670	
6,07	$2,512 \cdot 10^{-4}$	$9,460 \cdot 10^{-10}$	$1,230 \cdot 10^{-9}$	17,890	Ho
6,61	$4,472 \cdot 10^{-4}$	$1,220 \cdot 10^{-9}$	$1,270 \cdot 10^{-10}$	17,970	

Tài liệu tham khảo

1. E. Drorakova, Z. Pikulikova, J. Majer, Chem. Zvesti., 29, 44, 1975.
2. L. I. Martunenko, V. I. Xpitzurn, N. M. Muratova, J. neor. khimi 260, 1980.
3. I. Xpitzurn, L. I. Martunenko, N. M. Muratova, Doklady Akademi nauk. XXXR 179, 1348, 1968.
4. M. A. Tokmhdjyan, N. A. Dobrunina, J. neor. khimi, 2885, 1975.

Нгуен Чонг Уиен и др.

РАСЧЁТЫ КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ СМЕШАННО — КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИИ НЕКОТОРЫХ ТЯЖЁЛЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Y, Tb, Dy, Ho) С ЭТИЛЕНДИАМИНДИАНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ (EDDS) И ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ

Состав и устойчивость смешанных комплексов между некоторыми тяжёлыми редкоземельными элементами, EDDS и лимонной кислотой были изучены методом потенциометрического титрования при температуре $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5$ ионной силе 0,1.

Смешанный комплекс LnYA существует в растворе при достаточной высокой концентрации лимонной кислоты.

Константы устойчивости смешанного комплексных соединений были определены.

Nguyen trong Uyen a. o.

A CALCULATION OF THE STABILITY CONSTANTS OF MIXED COMPLEX BETWEEN SOME HEAVY EARTH ELEMENTS (Y, Tb, Dy, Ho), ETHYLENEDIAMINOSUCXINIC ACID AND CITRIC ACID.

The composition and stability of mixed complex between some heavy rare earth elements, EDDS and acid citric have been studied by a potentiometric titration at ionic strength of 0,1 and temperature $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5$.

It has been shown, the mixed complex LnYA exist in the solution at rather high concentration of citric acid.

The stability constants of mixed complex have been calculated.

Nhận bài ngày 7-7-1985