

NGHIÊN CỨU SỰ TẠO THÀNH PHỨC CHẤT HỖN HỢP GIỮA CÁC ION LANTANIT ANION TIOXIANAT VÀ DẪN SUẤT PYRAZOLON

HOÀNG NHÂM, TRẦN TỬ HIẾU, ĐỖ VĂN THÀNH

Các ion đất hiếm có khả năng tạo phức tốt với các phối tử vô cơ và hữu cơ. Các phức chất của chúng được tổng hợp ngày càng nhiều, đặc biệt là với các thuốc thử hữu cơ. Phức chất hỗn hợp của hệ các ion đất hiếm với các dẫn xuất pyrazolon (pyraz) và các anion axit như CN^- , NO_3^- , ClO_3^- ... đã được nhiều tác giả nghiên cứu, còn hệ phức chất Ln^{3+} -pyraz- SCN^- ít được nghiên cứu, vì vậy chúng tôi nghiên cứu các điều kiện tối ưu để hệ phức chất này được tạo thành và xác định thành phần của chúng trong dung dịch.

PHẦN THỰC NGHIỆM

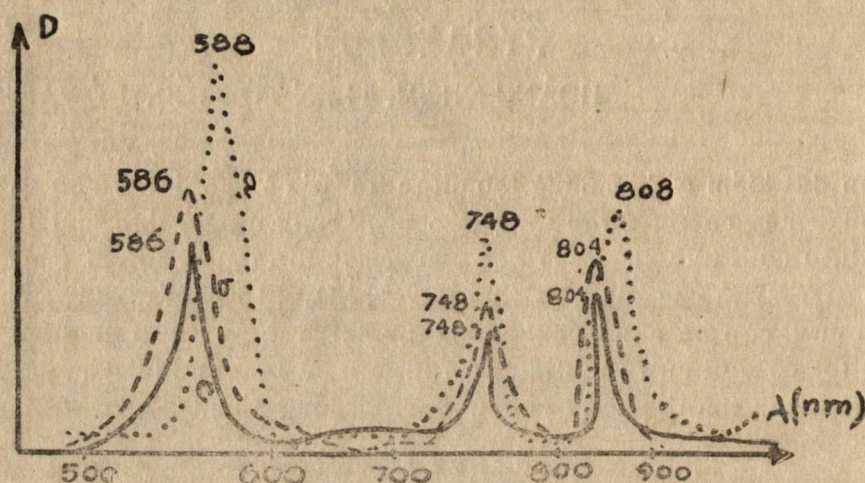
1. Hóa chất và phương pháp nghiên cứu:

Dung dịch đất hiếm clorua được pha từ các oxit đất hiếm loại 99,9% và axit clohydric loại PA, nồng độ ion đất hiếm được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon. Antipyrin (Ant) loại PA nồng độ dung dịch của nó được xác định theo [1]. Diantipyrylmetan (DAM) và diantipyrylpropylmetan (DAPM) được tổng hợp theo [2]. Dung dịch NaSCN được pha từ NaSCN loại PA và nồng độ của nó được xác định bằng phương pháp chuẩn độ thể tích với chất chuẩn là $AgNO_3$. Để khảo sát sự tạo thành phức chất hỗn hợp trong dung dịch, đã sử dụng phương pháp chiết trắc quang. Phổ hấp thụ electron của các phức chất được ghi trên máy VSU-2G (với cuvet cỡ $l=1cm$). pH của dung dịch được đo trên máy pH-meter pW9409 Philip.

2. Khảo sát các điều kiện tạo phức:

Khi trộn lẫn dung dịch $NdCl_3$ 0,05M với dung dịch NaSCN 3M hỗn hợp thu được hoàn toàn trong suốt. Nếu thêm vào hỗn hợp này dung dịch Ant 2M (hoặc dung dịch DAM 0,2M) hoặc dung dịch DAPM 0,2M) thì kết tủa mịn màu hồng xuất hiện ngay tức khắc. Hiện tượng này cũng xảy ra hoàn toàn tương tự khi thêm dung dịch NaSCN 3M vào dung dịch trong suốt chứa $NdCl_3$ 0,05M và dẫn xuất pyraz có nồng độ như trên. Kết tủa không xuất hiện khi trộn lẫn dung dịch chứa NaSCN 3M với dung dịch dẫn xuất pyraz ở cùng nồng độ và pH. Mặt khác các kết tủa trên tuy ít tan trong nước, nhưng lại tan tốt trong các dung môi hữu cơ không phân cực, ví dụ như cloroform, benzen... Tính chất này cho phép giả thiết rằng trong các hệ trên, có thể hình thành phức chất hỗn hợp chứa trong thành phần cả hai phối tử: SCN^- và pyrazolon. Chúng tôi chọn cloroform làm dung môi chiết vì cloform không chiết được ion đất hiếm từ các hỗn hợp hai cấu tử

Trong phổ hấp thụ electron phần chiết cloroform của các hệ phức chất Nd^{3+} — $Ant-SCN^-$; Nd^{3+} — $DAM-SCN^-$; Nd^{3+} — $DAPM-SCN^-$ có các đỉnh hấp thụ ở các bước sóng gần giống với phức chất aquo của ion Nd^{3+} : $[Nd(H_2O)_6]^{3+}$ chỉ khác ở chỗ chúng lệch về phía sóng dài từ 2—13nm (hình 1) và có hệ số hấp thụ phân tử lớn hơn so với hệ số hấp thụ phân tử của phức aquo. Điều này một lần nữa chứng tỏ rằng trong dung dịch đã hình thành hợp chất mới.



Hình 1. Phổ hấp thụ electron của các phức chất hỗn hợp Nd^{3+} —pyraz— SCN^-
 a: Hệ Nd^{3+} — $Ant-SCN^-$ $[NdCl_3] = 0,015M$; $pH_{tương nước} = 5$ (I)
 b: Hệ Nd^{3+} — $DAM-SCN^-$ $[NdCl_3] = 0,012M$; $pH_{tương nước} = 4,7$ (II)
 c: Hệ Nd^{3+} — $DAPM-SCN^-$ $[NdCl_3] = 0,012M$; $pH_{tương nước} = 5,2$ (III)

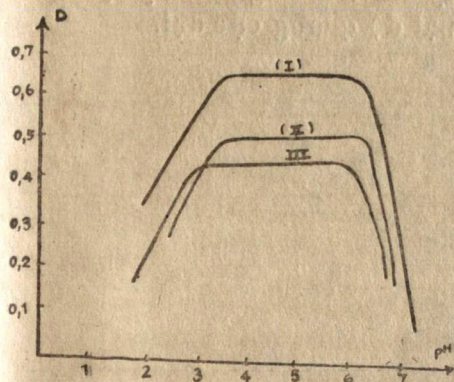
Ở tất cả các thí nghiệm sau chúng tôi đều đo mật độ quang D ở bước sóng 588mm đối với phức chất II; 586mm đối với các phức chất I và III.

Bảng 1: Khả năng chiết các phức chất hỗn hợp bằng cloroform

Ký hiệu phức chất	Hệ phức chất	E (%)
I	Nd^{3+} — $DAM-SCN^-$	96
II	Nd^{3+} — $Ant-SCN^-$	90,5
III	Nd^{3+} — $DAPM-SCN^-$	83

Phần trăm chiết E được tính theo công thức $E = m_1/m_2 \cdot 100$ ở đây m_2 là lượng đất hiếm tổng cộng lấy ban đầu, m_1 là đất hiếm đã tham gia vào thành phần phức chất hỗn hợp. m_1 được xác định theo hiệu số giữa m_2 và lượng đất hiếm còn lại trong tương nước sau khi chiết, lượng đất hiếm này được xác

định theo phương pháp complexon. Khả năng chiết các phức chất hỗn hợp bằng cloroform được trình bày trong bảng 1. Qua đó nhận thấy dung môi cloroform chiết khá tốt các phức chất nói trên.

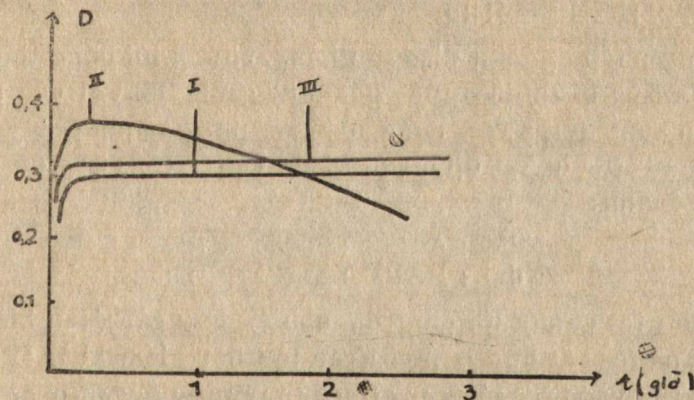


Các phức chất hỗn hợp được tạo nên và bị chiết ở môi trường axit của tương nước. Hình 2 biểu diễn ảnh hưởng của pH của tương nước cho thấy điều kiện tối ưu cho các phức chất III và II là 3,5-6, cho phức chất I là 3-6. Ở $pH < 3$ các phức chất hỗn hợp được tạo thành không đáng kể, bởi vì ở pH thấp có ưu tiên cho sự tạo thành muối của hai phối tử. Ở $pH > 6$ bắt đầu xuất hiện kết tủa $Nd(OH)_3$ không tan trong cloroform, nên mật độ quang D bắt đầu giảm.

Hình 2. Ảnh hưởng của pH của tương nước đến sự tạo thành và chiết phức chất.

$[NdCl_3] = 0,05M$; $V_{\text{tương nước}} = 6ml$; $V_{\text{cloroform}} = 5ml$

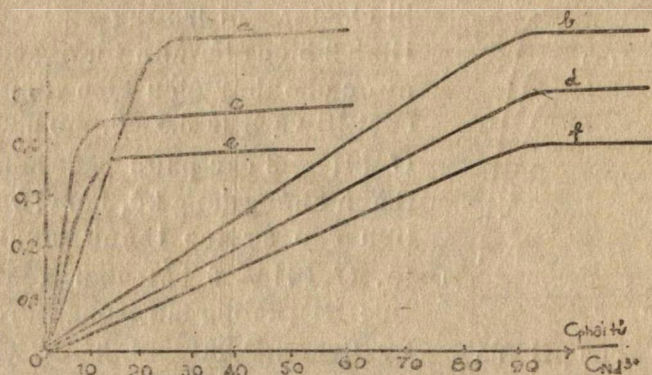
Hình 3 biểu diễn ảnh hưởng của thời gian đến sự tạo thành phức chất hỗn hợp cho thấy cân bằng tạo phức được thiết lập rất nhanh và các phức chất hỗn hợp bền theo thời gian (sau 3 giờ mật độ quang vẫn không giảm), riêng phức chất II thì sau 30 phút bắt đầu bị phân hủy.



Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian đến sự tạo thành các phức chất hỗn hợp $[NdCl_3] = 0,015M$; $pH_{\text{tương nước}} = 5$; $V_{\text{tương nước}} = 3ml$; $V_{\text{cloroform}} = 3ml$

Hình 4 biểu diễn ảnh hưởng của lượng dư các phối tử đến quá trình tạo thành các phức chất hỗn hợp. Đồ thị cho thấy khi lượng dư các phối tử còn ít thì đường biểu diễn đi lên. Khi lượng dư $Ant \geq 25$ lần và $SCN^- \geq 90$ lần đối với phức chất II, $DAM \geq 10$ lần và $SCN^- \geq 90$ lần đối với phức chất I, $DAPM \geq 12$ lần và $SCN^- \geq 90$ lần đối với phức chất III thì các đường biểu diễn bắt đầu nằm ngang, vì lúc này lượng phối tử đã đủ để liên kết hoàn toàn các ion đất hiếm vào phức chất.

Thành phần của các phức chất hỗn hợp tạo nên trong dung dịch được xác định theo phương pháp dãy đồng phân tử gam [3]. Để xác định tỷ lệ của ion trung tâm với một phối tử, chúng tôi pha dãy dung dịch đồng phân tử gam của ion đất hiếm với phối tử này, còn phối tử kia lấy dư và không đổi. Tỷ lệ của ion đất hiếm và phối tử sẽ ứng với dung dịch có mật độ quang cực đại.



Hình 4 : Ảnh hưởng của lượng dư các phối tử đến quá trình tạo thành phức chất hỗn hợp

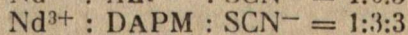
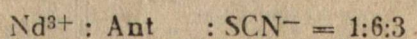
Ảnh hưởng của lượng dư Ant (a) và SCN⁻ (b) trong phức chất II

Ảnh hưởng của lượng dư DAM (c) và SCN⁻ (d) trong phức chất I

Ảnh hưởng của lượng dư DAPM (e) và SCN⁻ (f) trong phức chất III

Nghiên cứu sự phụ thuộc của mật độ quang D vào tỷ lệ thành phần của hai cấu tử trong hệ phức chất I cho thấy tỷ lệ các cấu tử trong thành phần của phức chất là Nd³⁺ : DAM : SCN⁻ = 1:3:3.

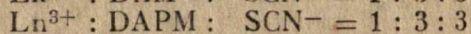
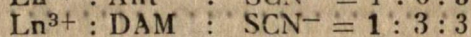
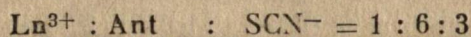
Bằng phương pháp chuyển dịch cân bằng, chúng tôi cũng thu được kết quả phù hợp với phương pháp dãy đồng phân tử gam. Đối với các phức chất hỗn hợp của hai dẫn xuất pyraz còn lại, cũng bằng phương pháp dãy đồng phân tử gam và phương pháp chuyển dịch cân bằng, chúng tôi cũng đã xác định được thành phần của chúng:



Ngoài neodim ra, chúng tôi cũng đã nghiên cứu các điều kiện tạo phức và thành phần các phức chất hỗn hợp của các ion đất hiếm khác (Pr³⁺, Sm³⁺) với các dẫn xuất pyraz và SCN⁻; kết quả thu được cũng giống như hệ Nd³⁺ - pyraz - SCN⁻.

KẾT LUẬN

Phức chất hỗn hợp đã được tạo thành giữa Ln³⁺, SCN⁻ và Ant, DAM, DAPM không tan trong nước và bị chiết bởi dung môi kiểu clorofom. Đã nghiên cứu các điều kiện tạo thành phức chất và chiết phức chất bằng clorofom. Thành phần các phức chất trong dung dịch xác định được là:



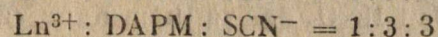
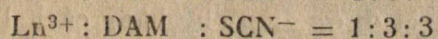
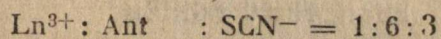
TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Dược điển Việt nam Tập I, trang 50, Nxb. Y học 1971.
2. А.И. Вусев. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. Стр. 192. Изд Московского университета 1972.
3. А. К. Бабко. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Изд. АНУССР. Киев, 1965.

Хоанг Нам и др.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СМЕШАННЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕЖДУ ИОНАМИ ЛАНТАНИДОВ, АНИОНОМ ТИОЦИАНАТА И ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРАЗОЛОЛА

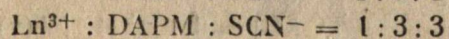
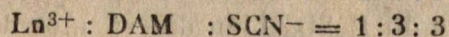
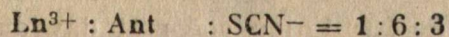
Смешанные комплексы, образованные между Ln^{3+} , SCN^- и антипирином (Ant), диантипирилметаном (DAM), диантипирилпропилметаном (DAPM), нерастворимы в воде и экстрагируются такими органическими растворителями как хлороформом. Оптимальные условия образования и экстракции хлороформом изучены, Состав экстрагируемых цветных комплексов соответствует молярным пропорциям:



Hoang Nham a. o.

STUDY OF THE MIXED COMPLEX FORMATION BETWEEN THE LANTHANID IONS THIOCYANATE ANION AND PYRAZOLONE DERIVATIVES.

The mixed complex compounds formed between Ln^{3+} , SCN^- and antipyrine (Ant) diantipyrilmethane (DAM) diantipyrilpropyl methane (DAPM) have been water-insoluble and extracted with organic solvents like chloroform. The optimum conditions of their formation and extraction with chloroform have been studied. The mole ratio of:



Nhận bài ngày 5-6-1985