

Nguyễn Trọng Uyển*, Nguyễn Đình Bảng

Lê Xuân Thành, Phan Trung Thực

CÁC HẰNG SỐ BỀN VÀ CÁC HÀM NHIỆT ĐỘNG CỦA CÁC PHỨC CỦA La, Ce, Pr Nd VỚI AXIT L-aspatic

Các kết quả nghiên cứu về tương tác của axit L-aspatic với các nguyên tố đất hiếm như còn quá ít và chưa được thống nhất [1, 2]. Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu sự tạo phức của La, Ce, Pr, Nd với axit L-aspatic ở các nhiệt độ khác nhau; tính toán các hằng số bền và các hàm nhiệt động của chúng.

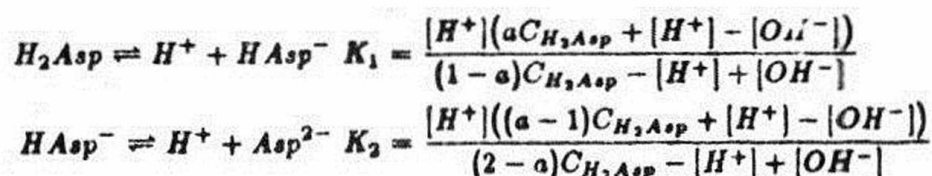
PHẦN THỰC NGHIỆM

Các dung dịch $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ được điều chế từ các oxit tương ứng. Nồng độ của chúng được định bằng phương pháp chuẩn độ complexon. Dung dịch axit L-aspatic có nồng độ xác định, đã chuẩn bị chính xác từ lượng cân.

Dùng KOH 0,05N (đã được tách các ion cacbonat bằng phương pháp sắc ký trao đổi ion) chuẩn độ các dung dịch axit L-aspatic khi không có và có mặt các $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ được lấy theo tỉ lệ $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 : \text{H}_2\text{Asp}$ là 1:1 và 1:2. Nồng độ ban đầu của các ion Ln^{3+} là 10^{-3}M . Các giá trị được đo trên máy Digital pH-meter PW 9409 (Philips) có độ chính xác $\pm 0,01$. Các thí nghiệm được tiến hành ở 30, 40, $50 \pm 0,5^\circ\text{C}$ và lực ion của các dung dịch là 0,1.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các kết quả được tính toán từ các thí nghiệm có $C_{\text{H}_2\text{Asp}}$ là $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$. Trong dung dịch axit L-aspatic phân ly theo sơ đồ:



$C_{\text{H}_2\text{Asp}}$: nồng độ tổng cộng của axit L-aspatic trong dung dịch.

a : số đương lượng basơ kết hợp với một mol axit

Tính toán K_1 và K_2 theo (1) và (2) ta có: (bảng 1)

Bảng 1
Các giá trị pK_1 và pK_2 của axit aspartic ở các nhiệt độ khác nhau

	30	40	50
pK_1	4	4.01	4.02
pK_2	9.84	9.86	9.88

Bảng 2: giá trị các hằng số bền

$t^\circ C$	30	40	50
lgk_1	5,22	5,34	5,46
lgk_2	4,12	4,20	4,32
lgk_1	5,45	5,55	5,68
lgk_2	4,51	4,59	4,68
lgk_1	5,60	5,70	5,80
lgk_2	4,70	4,78	4,86
lgk_1	5,66	5,81	5,94
lgk_2	4,86	4,91	4,98

Bảng 3: Giá trị các hàm nhiệt động

$t^\circ C$	ΔG (Kcal/mol)	ΔH (Kcal/mol)	ΔS (cal/mol độ)
La	30	-12,93	
	40	-13,64	9,84
	50	-14,43	75
Ce	30	-13,79	
	40	-14,26	8,94
	50	-14,56	110
Pr	30	-14,26	
	40	-14,99	8,05
	50	-15,73	108
Nd	30	-14,56	
	40	-15,33	8,94
	50	-16,11	114

Trong khoảng nhiệt độ khảo sát giá trị các hằng số phân ly của axit L-aspartic thay đổi không đáng kể khi nhiệt độ tăng. (Theo [3] giá trị pK_1 và pK_2 của axit L-aspartic ở $25^\circ C$ tương ứng là 4 và 9,8).

Phù hợp với [1], phức của La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} với H_2Asp trong dung dịch tồn tại dưới dạng $LnAsp^+$ và $LnAsp_2^-$. Xây dựng sự phụ thuộc của \bar{n} theo $pAsp^{2-}$ và xác định các hằng số bền k_1 và k_2 theo phương pháp Bjerrum ($lgk_1 = pAsp^{2-}$ khi $\bar{n} = 0,5$ và $lgk_2 = lg(1/k_1) \cdot [Asp^{2-}]^2$ khi $\bar{n} = 1$). Các kết quả được trình bày ở bảng 2.

Các giá trị biến thiên năng lượng tự do ΔG , biến thiên entanpi ΔH và entropi ΔS là được tính toán ở ba nhiệt độ khác nhau, sử dụng hệ số nhiệt độ và phương trình Gibbs-Helmholtz [4]. Các kết quả được trình bày ở bảng 3.

ΔG được tính toán từ phương trình

$$\Delta G = -RT \ln \beta \quad (3)$$

hằng số bền tổng cộng. ΔH được xác định từ độ dốc ($-\Delta H/4,57$) của đường thẳng biểu diễn sự phụ thuộc của $lg\beta$ vào $1/T$.

ΔS được tính toán từ phương trình:

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \quad (4)$$

Các giá trị \bar{n} ứng tạo phức là thu nhiệt. Mặc dầu biến thiên entanpi là không thuận lợi các phức tạo thành là bền với các giá trị đối lớn do có sự giải phóng các phân tử nước từ lớp vỏ hydrat hóa của các ion trong quá trình tạo phức.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- I. M. Batyaev. J. Neorg. Khimii. Tom 6, Vyp. 1 (1961).
R. C. Agarwal. J. Indian chem. soc., Vol L1, 772-773 (1971).

3. L. Fijer. Orga. khimia. Tom 2. Moc. 1970, trang 634.
4. A. M. Pujari, B. K. N. Munshi. Indian J. Chem., Vol 13, 397-399 (1975).

Nguyen Trong Uyen et al.

**STABILITY CONSTANTS AND THERMODYNAMIC FUNCTIONS
OF L-ASPATIC ACID CHELATES OF
La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III) IONS**

The complex formation of La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III) with aspartic acid has been studied by pH-meter titration method. The stability constants and thermodynamic functions have been calculated.

Bộ môn HVC-DHTH Hà Nội

Nhận ngày 1-12-

TẠP CHÍ KHOA HỌC № 1 - 1991

Trần Ngọc Mai, Trần Mạnh Lục, Tạ Đình Vinh*

**MỘT SỐ KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU ĐỐI VỚI
SÉT BENTONIT DILINH (LÂM ĐỒNG)**

Bentonit là khoáng sét có chứa chủ yếu khoáng vật montmorillonit. Công thức cấu trúc của nó có dạng $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$. Trong trường hợp nhôm bị thay thế bởi sắt thì khoáng vật có tên gọi nont (Fe^{II}, Fe^{III})[Si₄O₁₀](OH)₂.nH₂O. Ở nước ta sét bentonit Cổ Định (Thanh Hóa) thuộc loại nont còn sét Dilinh (Lâm Đồng) thuộc loại montmorillonit kiềm thổ.

Đặc điểm của bentonit là ở chỗ, ngoài những ion OH⁻ thâm nhập vào mạng lưới cơ sở luôn luôn luôn những phân tử nước tự do với số lượng thay đổi nằm giữa những lớp silicat kim loại.

Vì bán kính ion của Al³⁺ và của Si⁴⁺ không khác nhau lắm cho nên khi ion Al³⁺ (r = 0,50) thay vào vị trí của ion Si⁴⁺ (r = 0,41 Å) trong tứ diện, mạng lưới cơ sở không bị phá vỡ, tuy nhiên khung tứ diện trở nên âm thêm một đơn vị ([Si₄O₁₀]⁴⁺ còn [Al₁Si₃O₁₀]⁶⁻)⁶⁻. Để đảm bảo trung tính điện những ion mới này hút về phía mình những ion kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ có sẵn trong thiên nhiên.

Những ion kim loại hóa trị một và hóa trị hai này có tính chất trao đổi. Thí nghiệm cho thấy có thể chuyển bentonit kiềm thổ thành bentonit kiềm và ngược lại.

Cấu trúc tinh thể cùng với những tính chất nói trên của sét bentonit giải thích phạm vi ứng dụng của nó vào thực tế [1].