

Nguyễn Trọng Uyển,
Phạm Ngô Tuấn

NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC CỦA MỘT SỐ
NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM VỚI AXIT LACTIC BẰNG
PHƯƠNG PHÁP DO PHỔ HẤP THỤ ELECTRON
VÀ XÁC ĐỊNH CÁC HẰNG SỐ BỀN PHỨC
BẰNG PHƯƠNG PHÁP BIERRUM

I. ỨNG DỤNG PHỔ HẤP THỤ ELECTRON NGHIÊN CỨU
SỰ TẠO PHỨC MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM
VỚI AXIT LACTIC TRONG DUNG DỊCH

Những công trình nghiên cứu đo phổ hấp thụ electron của erbi và yterbi với axit lactic [1] cho thấy các hợp chất này kém bền hơn so với các hợp chất phức của chúng với axit xitric [2, 3].

Công trình của chúng tôi nghiên cứu đo phổ hấp thụ electron của các dung dịch neodym, praseodym, holmi và erbi với axit lactic. Neodym và praseodym đại diện cho nhóm đất hiếm nhẹ, holmi và erbi đại diện cho nhóm đất hiếm nặng. Ở tỷ lệ axit lactic và đất hiếm về phân tử 50:1 cho thấy có sự thay đổi rõ rệt hơn của cực đại hấp thụ.

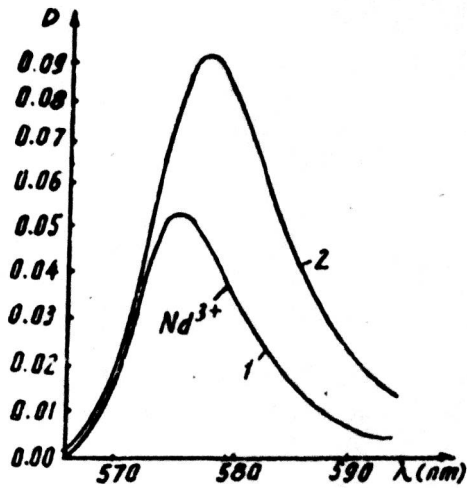
Kết quả nghiên cứu trên các hình 1, 2, 3, 4 cho thấy ở pH khá thấp (pH = 2,5) đã có sự tạo phức tương ứng với cực đại hấp thụ được tăng, hoặc vừa tăng vừa chuyển dịch. Mật độ quang dung dịch đất hiếm nặng tăng mạnh hơn nhiều so với các đất hiếm nhẹ. Các đường 1 là dung dịch đất hiếm clorua (III) $10^{-2}M$, các đường 2 là hỗn hợp đất hiếm clorua (III) $10^{-2}M$ ở pH = 2,5, tỷ lệ phân tử Ln^{3+} : axit lactic = 1:50

Bảng 1: Số liệu tính được về biến thiên hệ số hấp thụ phân tử ($\Delta\epsilon$) và chuyển dịch bước sóng ở cực đại hấp thụ ($\Delta\lambda$) - đó là những dấu hiệu chứng tỏ cụ thể có sự tạo phức trong dung dịch.

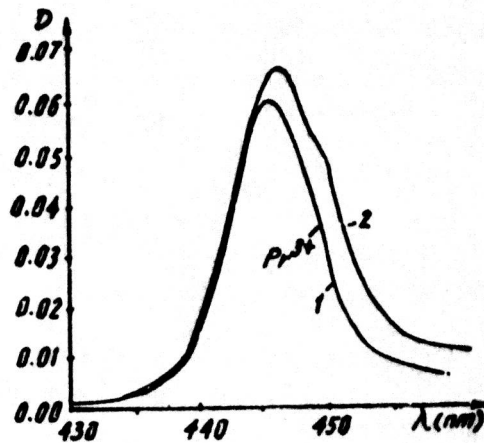
Bảng 1: Sự chuyển dịch cực đại hấp thụ ($\Delta\lambda$) và biến thiên hệ số hấp thụ phân tử ($\Delta\epsilon$) của một số phức chất đất hiếm lactat

Hỗn hợp	$\Delta\lambda$ (nm)	$\Delta\epsilon$
Pr^{3+} - lactat	1	0,4
Nd^{3+} - lactat	3	2,3
Ho^{3+} - lactat	0	6,3
Er^{3+} - lactat	0,5	4,0

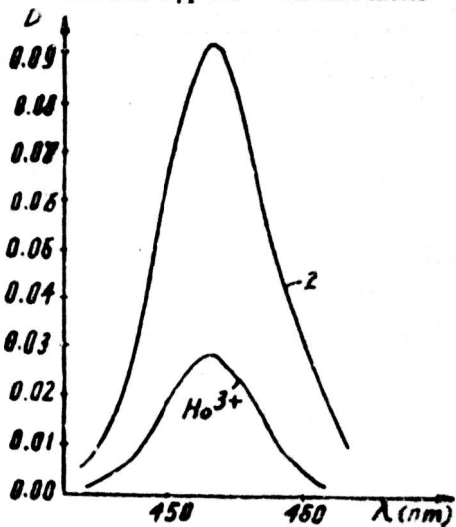
Để xác định độ bền của phức chất các đất hiếm với axit lactic chúng tôi đã tiến hành xác định hằng số bền phức đất hiếm bằng phương pháp Bjerrum.



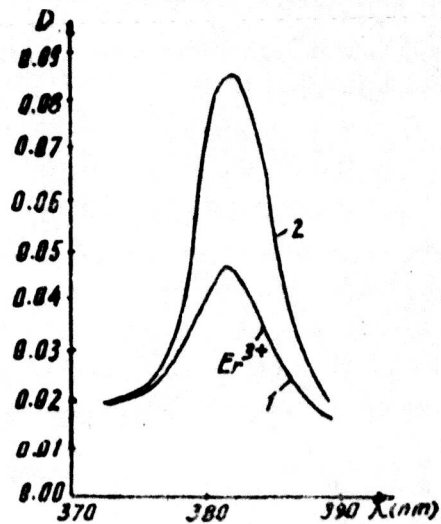
Hình 1: Sự thay đổi cực đại hấp thụ của hỗn hợp Nd^{3+} và axit lactic



Hình 2: Sự thay đổi cực đại hấp thụ của hỗn hợp Pr^{3+} và axit lactic



Hình 3: Sự thay đổi cực đại hấp thụ hỗn hợp Ho^{3+} và axit lactic



Hình 4: Sự thay đổi cực đại hấp thụ hỗn hợp Er^{3+} và axit lactic

II. XÁC ĐỊNH CÁC HẰNG SỐ BỀN PHỨC ĐẤT HIẾM VỚI AXIT LACTIC

Việc xác định các hằng số bền phức đất hiếm với các phối tử có khả năng tạo phức với các ion đất hiếm dạng H_2A , H_3A , H_4A ... như complexonat khá thuận lợi bằng phương pháp đo điện thế pH dùng kiềm để chuẩn [4, 5]. Nhưng đối với các phối tử tạo phức kém bền với đất hiếm dạng HA ví dụ như axit lactic thì phải dùng chất đệm axit để chuẩn [6].

Chúng tôi đã xác định hằng số bền phức đất hiếm lactat theo phương pháp đơn giản và thuận tiện dựa trên kết quả thực nghiệm đã biết theo phương pháp Bjerrum

Công thức Bjerrum:

$$\bar{n} = \frac{K_1|L| + 2K_1K_2|L|^2 + 3K_1K_2K_3|L|^3}{1 + K|L| + K_1K_2|L|^2 + K_1K_2K_3|L|^3}$$

Công thức tính các hằng số bền bậc K_1, K_2, K_3, \dots

$$K_1 = \frac{1}{|L|} \frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n}) + (2 - \bar{n})|L|K_2 + (3 - \bar{n})|L|^2K_2K_3}$$

$$K_2 = \frac{1}{|L|} \frac{(\bar{n} - 1) + \bar{n}/(|L|K_1)}{(2 - \bar{n}) + (3 - \bar{n})|L|K_3}$$

$$K_3 = \frac{1}{|L|} \frac{(\bar{n} - 2) + (\bar{n} - 1)/(|L|K_2) + \bar{n}/(|L|^2K_1K_2)}{(3 - \bar{n})}$$

Ở đây có nhận xét là khi các giá trị $K_1 \gg K_2$ thì $\bar{n} = 0,5$ khi $|L|$ khá nhỏ, có thể loại bỏ các giá trị như bên cạnh các giá trị lớn ở tử số và mẫu số của biểu thức tính K_1 , ta có công thức đơn giản hơn:

$$K_1 = \frac{\bar{n}}{|L|(\ell - \bar{n})} = \frac{0,5}{|L|(\ell - 0,5)} = \frac{1}{|L|}$$

tức là $\lg K_1 \doteq -\lg |L|$ khi $\bar{n} = 0,5$.

Lý luận tương tự đối với các biểu thức tính K_2, K_3 , và mở rộng thêm biểu thức tính K_4 , một cách gần đúng ta có:

$$\bar{n} = 1,5 \text{ thì } \lg K_2 = -\lg |L|$$

$$\bar{n} = 2,5 \text{ thì } \lg K_3 = -\lg |L|$$

$$\bar{n} = 3,5 \text{ thì } \lg K_4 = -\lg |L|$$

Đó chính là cơ sở toán học để xác định nhanh các giá trị $K_1, K_2, K_3 \dots$ từ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc \bar{n} vào $-\lg |L|$ (và được gọi là đường cong tạo thành).

Dựa vào kết quả thực nghiệm đã biết [6] được biểu diễn qua đồ thị đường cong tạo thành ở các hình 5 đối với hệ Holmi-Lactat và hình 6 đối với hệ Yterbi-Lactat để tính.

Từ đồ thị có thể tính gần đúng các giá trị K bền phức (trong ngoặc là giá trị của các tác giả khác).

+ Đối với hệ Holmi-Lactat:

$$\lg K_1 = 2,92 (3,02 [7]; 2,71 [6]).$$

$$\lg K_2 = 2,23 (2,40 [7]; 2,26 [6]).$$

$$\lg K_3 = 1,71 (1,42 [7]; 1,58 [6]).$$

+ Đối với hệ Yterbi-Lactat:

$$\lg K_1 = 3,08 (3,23 [7]; 2,85 [6]).$$

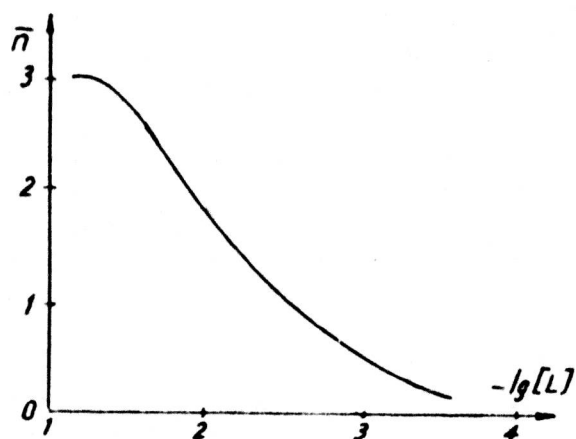
$$\lg K_2 = 2,40 (2,59 [7]; 2,42 [6]).$$

$$\lg K_3 = 1,85 (1,76 [7]; 1,69 [6]).$$

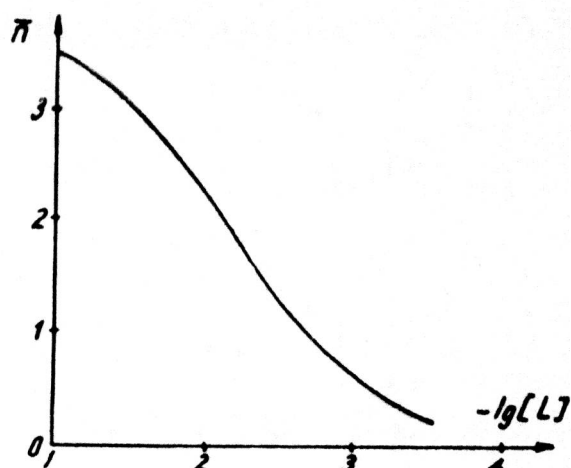
$$\lg K_4 = 1,00.$$

Nhận xét: Từ các kết quả trên cho thấy việc xác định các hằng số bền phức bằng cách gần đúng dựa vào đường cong tạo thành cho kết quả khá phù hợp với các tác giả khác.

Ngoài ra còn xác định được cả giá trị K_4 của trường hợp Yterbi-Lactat $\lg K_4 = 1,00$. Điều đó cho thấy có sự thành phức âm $[\text{LnL}_4]^-$ là một thực tế phù hợp với một số tác giả khác đã phát hiện được [8].



Hình 5. Hệ Holmi-Lactat



Hình 6. Hệ Yterbi-Lactat

KẾT LUẬN

- Bằng phương pháp đo quang phổ hấp thụ electron chứng minh sự tạo phức của các nguyên tố Pr, Nd, Ho, Er với axit lactic.
- Xác định được hằng số bền của phức Holmi-lactat, yterbi-lactat bằng phương pháp Bjerrum.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Пешкова В. М., Громова Л. И., Ефимов И. П., Канаев Н. А., Редкоземельные элементы. Изд. Академи Наук СССР. Стр. 277 - 283. Москва, 1959.
2. Заринский В. ЖФМ, 25, 662, 1950.
3. Рябчиков Д. ДАН СССР, Т. 1, No. 4, 287, 1946.
4. Шлекфер Г. Л., Комплексообразование в растворах. Изд. Химия, Стр. 84 - 106, Ленинград, 1964.
5. Лятлова Н. М., Темкина Б. А., Колпакова И. Д., Комплексоны. Изд. "Химия" Москва, Стр. 38 - 74, 1990.
6. Choppin G. R., Chopporian J. A., J. Inorg. Nucl. Chem., V. 22, p. 97, 1961.
7. Moeller T. et al. Chem. Rev. V. 65, p. 1, 1965.
8. Holm L. M., Choppin G. K., Moy D. J. Inorg. Nucl. Chem. V. 19, p. 251, 1961.

Nguyen Trong Uyen, Pham Ngo Tuan

COMPLEX-FORMATION RESEARCH OF SOME RARE-EARTH ELEMENTS WITH LACTIC ACID BY ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRIC METHOD AND DETERMINATION OF COMPLEX-FORMATION CONSTANTS BY BJERRIUM METHOD

- By absorption spectrophotometric method we proved the complexing of Pr, Nd, Ho, Er and lactic acid.
- We calculated complex-formation constants of Holmium lactate and Yterbium lactate by Bjerrum method.

Khoa Hóa - DHTH Hà Nội