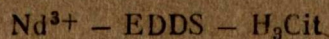


NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC BẬC BA TRONG HỆ



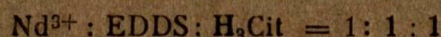
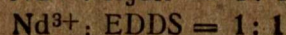
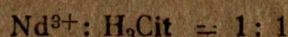
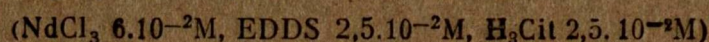
NGUYỄN TRỌNG UYÊN,
LÊ HÙNG, TRỊNH HỒNG NGỌC

Có nhiều công trình nghiên cứu về phức hỗn hợp của các nguyên tố đất hiếm với các phối tử vô cơ và hữu cơ khác nhau, nhưng riêng phức bậc ba giữa các nguyên tố đất hiếm với EDDS (axit etylendiamindisucxinic) và H_3Cit (axit xitric) gần đây mới được nghiên cứu [1, 2].

Phân thực nghiệm

Dung dịch gốc và các thí nghiệm được chuẩn bị như trong các công trình [3, 4]. pH của dung dịch được đo trên máy pH meter PW 9409 (Philip). Mật độ quang của các dung dịch được đo trên máy VSU-2G với bước sóng 801 nm vì ở bước sóng này có mật độ quang rất cao.

Phát hiện sự tạo phức bậc ba trong hệ: $\text{Nd}^{3+} - \text{EDDS} - \text{H}_3\text{Cit}$ bằng cách pha ba dung dịch có tỉ lệ mol các cấu tử như sau:



Thề tích chung các dung dịch là 10ml, đưa các dung dịch đó về pH = 6 bằng Urotropin 25%. Sau đó đo mật độ quang các dung dịch ở các bước sóng khác nhau (Hình 1). Các giá trị cực đại hấp thụ được trình bày trên bảng 1.

Bảng 1: Cực đại hấp thụ của các dung dịch hệ hai và ba cấu tử

Hệ $\text{Nd}^{3+} - \text{Cit}$		Hệ $\text{Nd}^{3+} - \text{EDDS}$		Hệ $\text{Nd}^{3+} - \text{EDDS} - \text{H}_3\text{Cit}$	
λ_{nm}	D	λ_{nm}	D	λ_{nm}	D
525	0,092	526	0,100	528	0,156
582	0,205	580	0,214	584	0,320
745	0,160	748	0,198	749	0,286
798	0,188	798	0,213	801	0,415

Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian, pH môi trường đến sự tạo phức bậc ba, pha dung dịch có nồng độ các cấu tử như nhau 1ml $\text{NdCl}_3 \ 6.10^{-2}\text{M}$, 2,4ml EDDS $2,5.10^{-2}\text{M}$, 2,4ml $\text{H}_3\text{Cit } 2,5.10^{-2}\text{M}$ thề tích chung cũng là 10ml. Xét ảnh

hường thời gian dùng Urotropin 25% đưa về pH = 6, xét ảnh hưởng pH môi trường dùng NaOH và HCl loãng đưa về các giá trị pH khác nhau một cách chính xác.

Khảo sát ảnh hưởng lượng dư phối tử đến sự tạo thành phức chất bậc ba bằng cách pha hai dãy dung dịch: Dãy I cố định nồng độ Nd^{3+} và H_3Cit thay đổi nồng độ EDSS. Dãy II cố định nồng độ Nd^{3+} và EDSS thay đổi nồng độ H_3Cit .

Đo mật độ quang của dung dịch này với dung dịch so sánh là hệ bậc hai của Nd^{3+} với phối tử thay đổi có tỉ lệ nồng độ giống như trong dung dịch nghiên cứu. Để xác định thành phần của phức bậc ba bằng cách pha 2 dãy dung dịch (Bảng 2).

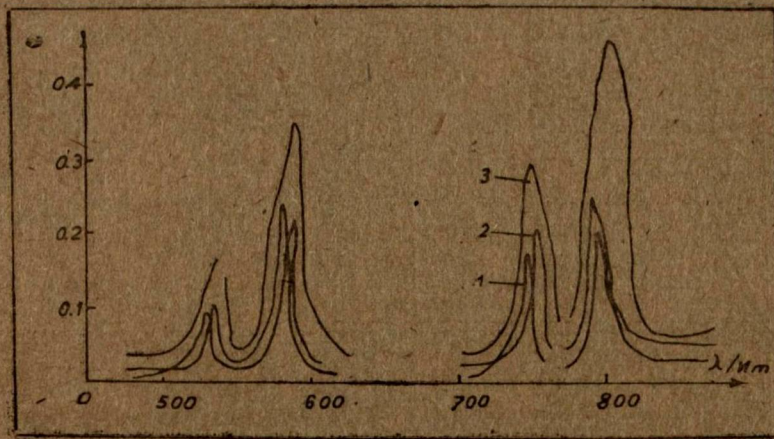
Bảng 2:

ST ² Dung dịch	NdCl ₃ 3 . 10 ⁻² M (ml)	Dãy dung dịch I		Dãy dung dịch II	
		EDDS (3 . 10 ⁻² M) (ml)	H ₃ Cit 3 . 10 ⁻² M (ml)	EDDS 3 . 10 ⁻² M (ml)	H ₃ Cit 3 . 10 ⁻² M (ml)
1	2	2	2	2	2
2	2	4	2	2	4
3	2	10	2	2	10

Dùng Urotropin 25% đưa dung dịch về pH = 6 có thể tích chung V = 25ml.

Thảo luận kết quả

Theo hình 1, phổ hấp thụ electron của ba dung dịch nằm trong vùng 500 – 810 nm có 4 cực đại hấp thụ của các hệ hai cấu tử. Trên phổ ta thấy các cực đại hấp thụ của hệ ba cấu tử đều bị dịch chuyển về sóng dài so với phức bậc hai từ 1–4nm. Chính sự xuất hiện những vạch hấp thụ mới có cường độ lớn hơn và sự dịch chuyển vị trí cực đại trong hệ ba cấu tử chứng tỏ sự tồn tại một phức chất bậc ba trong dung dịch nghiên cứu.



Hình 1. Phổ hấp thụ electron của dung dịch NdCl₃
1. Hệ $Nd^{3+} - H_3Cit$ 2. Hệ $Nd^{3+} - EDSS$ 3. Hệ $Nd^{3+} - EDSS - H_3Cit$

Bảng 3: Sự phụ thuộc của mật độ quang vào thời gian
(hệ Nd^{3+} - EDDS - H_3Cit)

Thời gian (phút)	0	5	9	12	15	20	105
$D_{801\text{nm}}$	—	0,156	0,16	0,163	0,165	0,165	0,165

Phức chất bậc ba tạo thành trong hệ Nd^{3+} - EDDS - H_3Cit bền trong thời gian dài, cân bằng tạo phức đạt được sau khoảng 15 phút.

Bảng 4 cho thấy phức chất bậc ba tồn tại trong khoảng pH khá rộng từ 4 - 6,5. Phù hợp với kết quả nghiên cứu trong công trình [2,3], phức bậc ba bền trong môi trường axit yếu.

Bảng 4: Ảnh hưởng của pH môi trường đến sự tạo phức bậc ba
 Nd^{3+} - EDDS - H_3Cit

pH	2	3	4	5	6,5	7	8
$D_{801\text{nm}}$	0,1	0,15	0,165	0,168	0,168	0,150	0,138

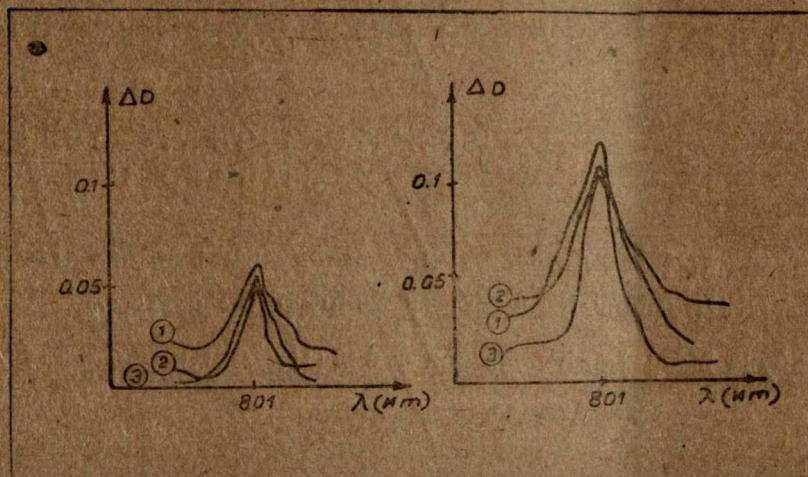
Bảng 5 cho biết cân bằng đạt được ($D = \text{const}$) khi lấy axit citric dư gấp 30 lần và EDDS dư gấp 10 lần so với lượng Nd^{3+}

Bảng 5: Ảnh hưởng của lượng dư EDDS và H_3Cit đến sự tạo thành phức chất bậc ba trong hệ Nd^{3+} - EDDS - H_3Cit

NdCl_3 $6 \cdot 10^{-2}\text{M}$ (ml)	Dãy dung dịch I			Dãy dung dịch II		
	EDDS $6 \cdot 10^{-1}\text{M}$ (ml)	H_3Cit $6 \cdot 10^{-1}\text{M}$ (ml)	D	EDDS $6 \cdot 10^{-1}\text{M}$ (ml)	H_3Cit $6 \cdot 10^{-1}\text{M}$ (ml)	D
1	2	0,2	0,18	0,20	2	0,12
1	2	0,5	0,245	0,5	2	0,19
1	2	1	0,36	1	2	0,30
1	2	3	0,77	3	2	0,30
1	2	5	0,77	5	2	0,30

Bảng 6 cho thấy cực đại hấp thụ của tất cả các dung dịch đều ở cùng một bước sóng. Dung dịch ứng với tỉ lệ:

$Nd^{3+} : EDDS : H_3Cit = 1 : 1 : 1$ có mật độ quang lớn nhất (hình 2)



Hình 2. Sự phụ thuộc của mật độ quang của các dung dịch có tỉ lệ $Nd^{3+} - EDDS - H_3Cit$ khác nhau vào λ (nm)

Bảng 6: Xác định thành phần của phức bậc ba.

D (nm)	Dãy dung dịch I			Dãy dung dịch II		
	Nd^{3+}	H_3Cit	EDDS	Nd^{3+}	EDDS	H_3Cit
	1 : 1 : 1	1 : 1 : 2	1 : 1 : 5	1 : 1 : 1	1 : 1 : 2	1 : 1 : 5
799	0,035	0,018	0,025	0,048	0,022	0,014
800	0,048	0,028	0,048	0,052	0,048	0,038
801	0,060	0,058	0,057	0,104	0,108	0,118
802	0,032	0,053	0,034	0,084	0,09	0,112
803	0,011	0,01	0,026	0,022	0,030	0,042

Điều này chứng tỏ rằng trong dung dịch chỉ tồn tại một phức chất bậc ba và phức này có tỉ lệ cấu tử tương ứng như sau $Nd^{3+} : EDDS : H_3Cit = 1 : 1 : 1$. Kết quả này phù hợp với giả thiết [1] và các kết luận trước đây [2, 3]

KẾT LUẬN

Xác định được thành phần phức chất bậc ba tạo thành trong hệ $Nd^{3+} - EDDS - H_3Cit$ ở $pH = 4 - 6,5$ có tỉ lệ tương ứng $Nd^{3+} : EDDS : H_3Cit = 1 : 1 : 1$.

(Xem tiếp trang 22)