

NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM NHẹ (La, Ce, Pr, Nd) VỚI EDDS BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ĐIỆN THỂ

NGUYỄN TRỌNG UYÊN, LÊ HÙNG,
NGUYỄN ĐÌNH BẰNG, CHU XUÂN ANH

Nhiều phức chất của các nguyên tố đất hiếm (Ln) với complexon đã được nghiên cứu và ứng dụng trong kỹ thuật tách các nguyên tố đất hiếm. EDDS là một trong những complexon đang được nghiên cứu.

Martunenکو và một số tác giả khác đã khẳng định có sự tạo phức của EDDS với các nguyên tố đất hiếm [1], đồng thời nêu ra hằng số bền của các phức này tuy nhiên các dữ kiện nêu ra còn ít và khác nhau.

Bài báo này sẽ nêu lên những kết quả nghiên cứu sự tạo phức của các nguyên tố đất hiếm nhẹ (La, Ce, Pr, Nd) với EDDS bằng phương pháp chuẩn độ điện thế

Phân thực nghiệm

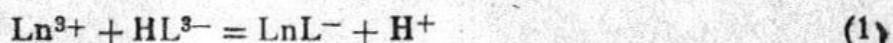
EDDS tổng hợp bằng cách ngưng tụ axit Aspartic với dibrometan trong môi trường kiềm [2,3].

Qua xác định thành phần, xác định hằng số phân ly của axit EDDS bằng chuẩn độ điện thế [3]. EDDS tổng hợp được có thành phần ổn định và tinh khiết.

Các dung dịch $LaCl_3$, $CeCl_3$, $PrCl_3$, $NdCl_3$ được chuẩn bị từ các oxit đất hiếm có độ tinh khiết hóa học, sau đó chuẩn hóa bằng phương pháp chuẩn độ complexon ở pH = 4 với chỉ thị Asenazo III. Chuẩn bị các dung dịch $LnCl_3$ nồng độ $5 \cdot 10^{-2} M$ và $1.25 \cdot 10^{-2} M$, thay đổi dần lượng EDDS sao cho tỉ lệ EDDS: Ln lần lượt bằng 1:1 và 4:1

Kết quả và thảo luận

Trên hình I và hình II cho thấy các đường cong chuẩn độ trung hòa EDDS khi có mặt của đất hiếm (2, 3, 4, 5) và (2', 3', 4', 5'), vùng $0 < a < 2$ gần trùng với đường cong chuẩn độ trung hòa EDDS tinh khiết (1, 1'). (a là đương lượng kiềm cho vào khi chuẩn độ), còn trong vùng $2 < a < 4$ nằm tương đối thấp. Điều đó cho phép giả thiết rằng khi tạo phức với các ion Ln^{3+} chủ yếu chỉ có các tiểu phân HL^{3-} và L^{4-} tham gia theo sơ đồ:



Các hằng số bền của phức β_1 và β_2 tính toán theo cách tính của Svartxenbakh [4]

$$\beta_1 = \frac{n}{(\bar{n}-1)[L]} \times \frac{1}{\beta_2} = \frac{(2-n)[L]}{(\bar{n}-1)(4-a)(1-[H]+[OH])} \quad \text{Trong đó } \bar{n} = \frac{C_1 - \Phi[L]}{C_{Me}}$$

$$L = \frac{4[H]^4}{K_1K_2K_3K_4} + \frac{3[H]^3}{K_2K_3K_4} + \frac{2[H]^2}{K_3K_4} + \frac{[H]}{K_4}$$

$$\Phi = 1 + \frac{[H]^4}{K_1K_2K_3K_4} + \frac{[H]^3}{K_2K_3K_4} + \frac{[H]^2}{K_3K_4} + \frac{[H]}{K_4}$$

Ở đây C_1 và C_{Me} là nồng độ của phối tử và ion kim loại. $[L]$ nồng độ bằng của phối tử tự do. $K_1K_2K_3K_4$ lần lượt là hằng số phân ly của axit ED được tính theo [3]

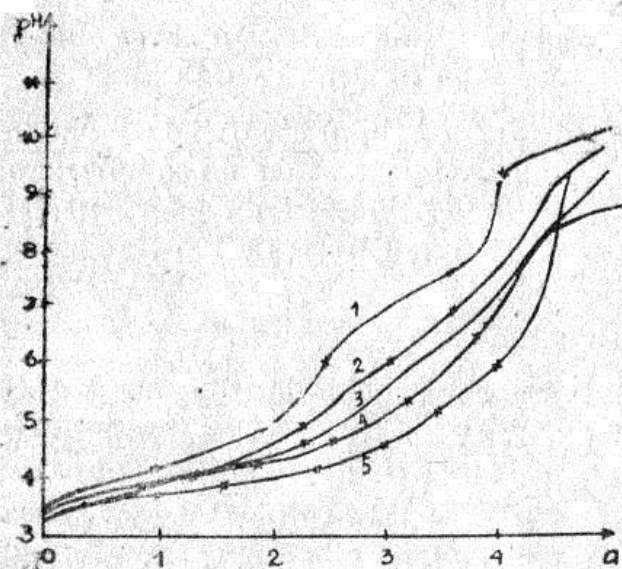
Dạng đường cong chuẩn độ trung hòa EDSS khi có mặt clorua đất hiếm tỉ lệ, EDSS: $Ln^{3+} = 1:1$ và $4:1$. Trên hình I và II tương ứng là gần như nh Điều đó cho phép dự đoán, phức chất thu được trong 2 trường hợp là n nhau, mặc dầu trong trường hợp thứ hai lượng phối tử gấp 4 lần so với lượ đất hiếm. Kết quả này cũng phù hợp với kết luận đã rút ra ở công trình [1] là tạo phức của EDSS với các đất hiếm phân nhóm nhẹ chủ yếu ở dạng LnL^- .

Kết quả tính hằng số bền khi chuẩn độ dung dịch có tỉ lệ EDSS: $Ln^{3+} =$

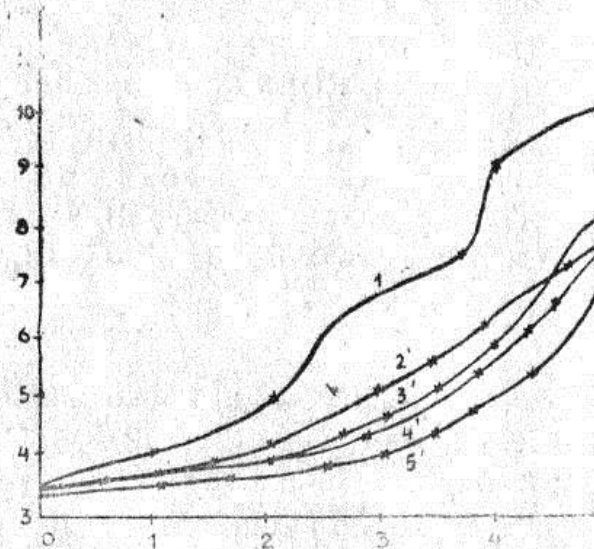
Ln^{3+}	lg
La^{3+}	10,70
Ce^{3+}	10,98
Pr^{3+}	11,35
Nd^{3+}	11,63

Ln^{3+}	$lg \beta_1$
La^{3+}	10,75
Ce^{3+}	11,02
Pr^{3+}	11,40
Nd^{3+}	11,70

Khi chuẩn độ dung dịch có tỉ lệ EDSS: $Ln^{3+} = 4:1$



Hình 1. Đường cong chuẩn độ trung hòa.
1. EDSS $10^{-3}M$; 2. EDSS: $La^{3+} = 1:1$;
3. EDSS: $Ce^{3+} = 1:1,4$ EDSS: $Nd^{3+} = 1:1$
5. EDSS: $Nd^{3+} = 1:1$



Hình 2. Đường cong chuẩn độ trung h
1. EDSS $10^{-3}M$ 2. EDSS: $La^{3+} = 4$
3. EDSS: $Ce^{3+} = 4:14$. EDSS: $Pr^{3+} =$
 $= 4:1$; 5. EDSS: $Nd^{3+} 4:1$.

Kết luận

Nghiên cứu sự tạo phức của EDDS với các nguyên tố đất hiếm La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} thấy rằng:

1) Các nguyên tố La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} có khả năng tạo phức khá bền với EDDS và hằng số bền tăng lên theo dãy:

$\text{La} < \text{Ce} < \text{Pr} < \text{Nd}$ hằng số bền của phức chất LnL^- nằm trung gian với hằng số bền của phức Ln NTA và Ln EDTA^- .

2) Hằng số bền của phức LnL^- thu được phù hợp với các giá trị hằng số bền ở công trình [1] và [5].

3) Các phức tạo thành chủ yếu tồn tại ở dạng LnL^- .

4) Sự tạo phức của các nguyên tố La, Ce, Pr, Nd với EDDS xảy ra tốt ở pH trong khoảng 4 đến 7,5.

Tài liệu tham khảo

1. L.I. Martunenکو, V.I. Xpitxin, N.M. Muratova, J. Neorg. Khimi №3 (1980)
2. John A Neal and Norman J. Rose Inorg. Chem. №11 (1968)
3. Nguyễn Trọng Uyển, Nguyễn Đình Bằng, Trịnh Hồng Ngọc, Lê Hùng Tạp chí Hóa học T.24, N°-1, tr.16-18 (1986)
4. N.M. Dyatlova, Y.A. Temkina, I.D. Kolpakova Kompleksom, Izd. « Khimi » M. (1970)
5. V.A. Babich. J Analit. khim, 26, 1832 (1971)

NGUYỄN TRỌNG UYỂN, LÊ HÙNG
NGUYỄN ĐÌNH BẰNG, CHU XUÂN ANH

A POTENTIOMETRIC STUDY OF COMPLEX FORMATION BETWEEN SOME LIGHT RARE EARTH ELEMENTS (La, Ce, Pr, Nd) AND ETHYLENEDIAMINE N,N-disuccinic acid (EDDS)

The composition and stability of complexes between some rare earth elements (La, Ce, Pr, Nd) and EDDS have been studied by a potentiometric titration at temperature of $25 \pm 0,5$ and ionic strength of 0,1 (KCl).

It has been shown that the complexes LnL^- exist in the solution at pH from 4,5 to 7.

The stability constants of complexes have been calculated.

Khoa hóa

Nhận bài ngày 2-1-1987

Trường Đại học Tổng hợp Hà nội