

**NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC ĐA PHỐI TỬ
TRONG HỆ Nd(III)-4-(3-METYL-2-PYRIDYLAZO) REZOCXIN - AXIT AXETIC
BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG**

Đến tòa soạn 30 – 12 - 2014

Phạm Yên Khang, Nguyễn Đình Luyện

Trường Đại học Sư phạm - Đại học Huế

Nguyễn Văn Cần, Dương Văn Hậu

Trường Đại học Nông lâm - Đại học Huế

SUMMARY

**STUDY ON THE MULTI-LIGAND COMPLEXATION IN
Nd(III)-4-(3-METHYL-2-PYRIDYLAZO)RESORCINOL-CH₃COOH SYSTEM
BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD**

The multi-ligand complexation in Nd(III) - 4-(3-methyl-2-pyridylazo)resorcinol (3-CH₃-PAR) - acetic acid (CH₃COOH) system has been investigated by spectrophotometric method. The colour Nd(III)-(3-CH₃-PAR)-CH₃COOH complex, with composition 1 : 2 : 1, is formed most favourably at pH = 8.5 ÷ 11.5 and has an absorption maximum at 532 nm. The molar absorption coefficient and stability constant have been determined. It was shown that the complex of Nd(III)-(3-CH₃-PAR)-CH₃COOH is stable with time in accordance with the Beer's law in a rather large limit interval.

1. MỞ ĐẦU

Neodym là một trong những nguyên tố đất hiếm được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như công nghiệp, nông nghiệp, y học [6] và có khả năng tạo phức tốt với các phối tử vô cơ, hữu cơ [7].

Trong các công trình trước, chúng tôi đã thông báo kết quả nghiên cứu sự tạo phức giữa một số ion kim loại với 4-(3-metyl-2-pyridylazo)rezocxin (3-CH₃-PAR) [1-5;

12]. Trong bài báo này, chúng tôi tiếp tục thông báo kết quả nghiên cứu sự tạo phức đa phối tử trong hệ Nd(III)-(3-CH₃-PAR)-CH₃COOH bằng phương pháp trắc quang.

2. THỰC NGHIỆM

Dung dịch Nd(NO₃)₃ được pha chế bằng cách hòa tan một lượng Nd₂O₃ (Merck, Đức) tương ứng trong dung dịch axit HNO₃ đậm đặc (độ sạch PA). Nồng độ Nd(III) được xác định bằng phương pháp chuẩn độ

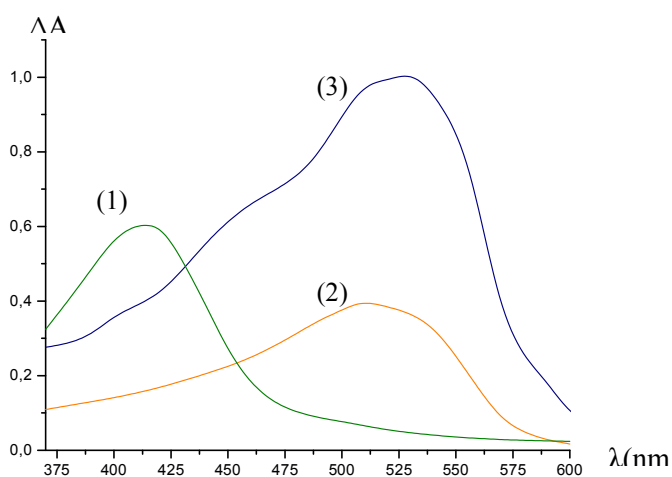
dùng chất chuẩn DTPA với chỉ thị Arsenazo (III) trong môi trường đệm axetat ở pH thích hợp. Dung dịch 3-CH₃-PAR được pha chế bằng cách cân một lượng chính xác trên cân phân tích sau đó hoà tan bằng nước cất và định mức đến vạch. Các dung dịch loãng hơn được pha chế từ dung dịch gốc. Các hoá chất CH₃COOH, HNO₃, NaOH... được pha chế từ hoá chất tinh khiết phân tích của hãng Merck. Độ pH của dung dịch được đo trên máy Model pH 5,5-Martini Instrument (Rumani). Mật độ quang của dung dịch được đo trên máy UV Mini 1240 của hãng Shimadzu (Nhật Bản).

Dung dịch phức Nd(III)-(3-CH₃-PAR), Nd(III)-(3-CH₃-PAR)-CH₃COOH cũng như dung dịch 3-CH₃-PAR được pha chế trong bình định mức 10 mL bằng cách lấy chính xác thể tích dung dịch các chất để được nồng độ cần pha. Thêm nước cất hai lần cho tới vạch và đo pH, dùng NaOH hoặc HNO₃ để điều chỉnh pH cần thiết, chuyển dung dịch vào cuvet và đo mật độ quang.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hiệu ứng tạo phức đa phối tử trong hệ Nd(III)-(3-CH₃-PAR)-CH₃COOH

Phổ hấp thụ electron của dung dịch thuốc thử 3-CH₃-PAR, phức đơn phối tử Nd(III)-(3-CH₃-PAR) và phức đa phối tử Nd(III)-(3-CH₃-PAR)-CH₃COOH ở pH = 10 với $C_{Nd(III)} = 2.10^{-5}$ M, $C_{3-CH_3-PAR} = 4.10^{-5}$ M, $C_{CH_3COOH} = 1.10^{-2}$ M được biểu diễn trên hình 1. Từ hình 1 cho thấy dung dịch thuốc thử có mật độ quang cực đại tại bước sóng $\lambda_{max} = 414$ nm, phức đơn Nd(III)-(3-CH₃-PAR) có $\lambda_{max} = 510$ nm. Khi có mặt CH₃COOH thì sự hấp thụ của dung dịch màu mạnh hơn và chuyển về vùng sóng dài hơn, dung dịch Nd(III)-(3-CH₃-PAR)-CH₃COOH có cực đại hấp thụ ở $\lambda_{max} = 532$ nm. Sự chuyển dịch bước sóng hấp thụ cực đại chứng tỏ đã có sự tạo phức đa phối tử giữa Nd(III) với 3-CH₃-PAR và CH₃COOH. Giá trị $\lambda = 532$ nm được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

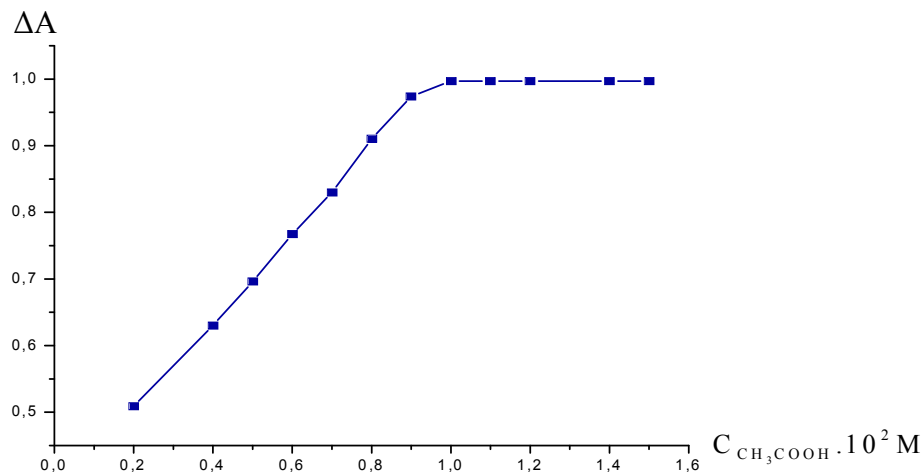


Hình 1. Phổ hấp thụ electron của dung dịch 3-CH₃-PAR (1), phức Nd(III)-(3-CH₃-PAR) (2) và phức Nd(III)-(3-CH₃-PAR)-CH₃COOH (3)

3.2. Sự phụ thuộc của mật độ quang phức vào nồng độ CH_3COOH

Kết quả nghiên cứu sự phụ thuộc mật độ quang của phức $\text{Nd(III)-(3-CH}_3\text{-PAR)-CH}_3\text{COOH}$ vào nồng độ CH_3COOH với $C_{\text{Nd(III)}} = 2.10^{-5} \text{ M}$, $C_{3\text{-CH}_3\text{-PAR}} = 4.10^{-5} \text{ M}$ ở $\text{pH} = 10$ được biểu diễn trên hình 2. Hình 2

cho thấy, mật độ quang của phức đạt cực đại khi nồng độ CH_3COOH lớn hơn nồng độ ion kim loại 500 lần. Trong các thí nghiệm tiếp theo, chọn tỷ lệ $C_{\text{Nd(III)}} : C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1 : 500$.



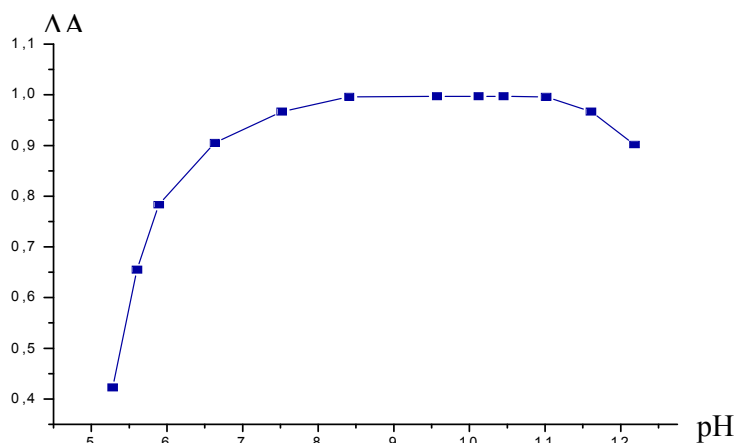
Hình 2. Sự phụ thuộc mật độ quang của phức $\text{Nd(III)-(3-CH}_3\text{-PAR)-CH}_3\text{COOH}$ vào nồng độ CH_3COOH

3.3. Sự phụ thuộc của mật độ quang phức vào pH và thời gian

Ảnh hưởng của pH đến mật độ quang của phức $\text{Nd(III)-(3-CH}_3\text{-PAR)-CH}_3\text{COOH}$ được thể hiện trên hình 3. Hình 3 cho thấy, pH thích hợp của sự tạo phức là 8,5 - 11,5. Kết

quả nghiên cứu cũng cho thấy, mật độ quang của phức ổn định sau 5 phút pha chế và bền theo thời gian.

Các thí nghiệm tiếp theo được thực hiện ở $\text{pH} = 10$ và đo sau 5 phút pha chế.

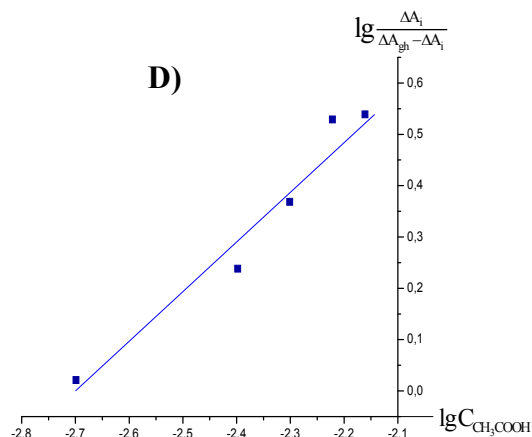
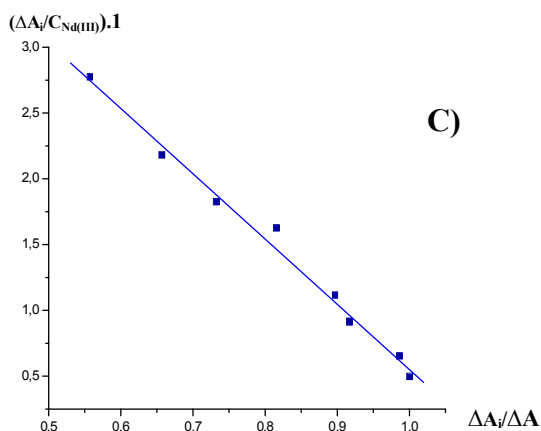
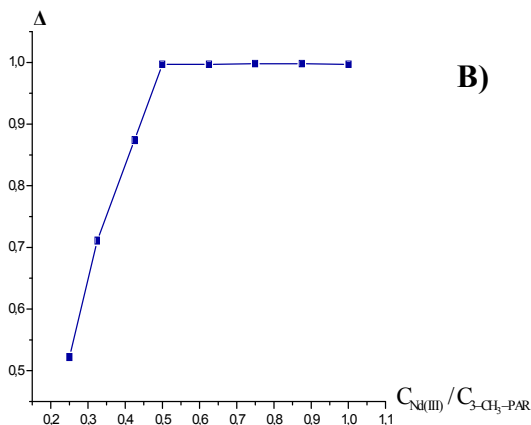
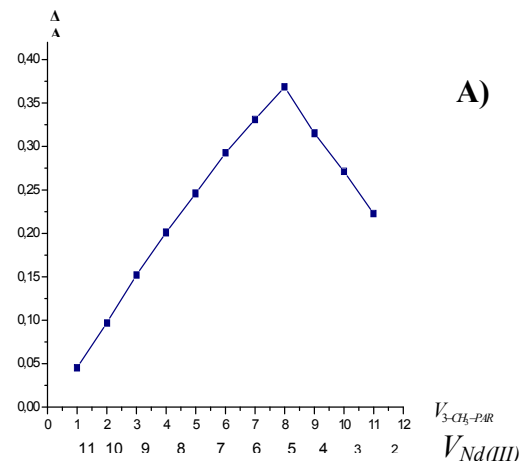


Hình 3. Sự phụ thuộc mật độ quang của phức $\text{Nd(III)-(3-CH}_3\text{-PAR)-CH}_3\text{COOH}$ vào pH

3.4. Xác định thành phần phức Nd(III)-(3-CH₃-PAR)-CH₃COOH

Sử dụng các phương pháp hệ đồng phân tử gam, tỉ số mol, Staric-Bacbanen [8] để xác định tỷ lệ Nd(III) : (3-CH₃-PAR) của phức đa

phối tử ở các điều kiện thích hợp đã chọn, kết quả thu được ở hình 4A, 4B, 4C cho thấy tỉ lệ tạo phức Nd(III) : (3-CH₃-PAR) = 1 : 2 và phức là đơn nhân.



Hình 4. Xác định thành phần phức Nd(III)-(3-CH₃-PAR)-CH₃COOH theo phương pháp:

A) hệ đồng phân tử gam, B) tỉ số mol, C) Staric-Bacbanen, D) chuyển dịch cân bằng

Để xác định tỷ lệ Nd(III) : CH₃COOH của phức đa phối tử, chúng tôi dùng phương pháp chuyển dịch cân bằng (hình 4D), kết quả cho thấy tỷ lệ tạo phức Nd(III) : CH₃COOH = 1:1.

Như vậy, bằng các phương pháp khác nhau đã xác định được tỉ lệ tạo phức Nd(III) : (3-

CH₃-PAR) : CH₃COOH = 1 : 2 : 1, phức tạo thành là phức đơn nhân.

3.5. Nghiên cứu cơ chế tạo phức và xác định các hằng số ϵ , β , K_p

Cơ chế tạo phức đa phối tử trong hệ Nd(III)-(3-CH₃-PAR)-CH₃COOH được nghiên cứu theo [8], kết quả cho thấy ion kim loại đi vào phức dạng Nd(OH)²⁺, thuốc thử 3-CH₃-PAR

đi vào phức dạng R^{2-} và axit axetic đi vào phức dưới dạng CH_3COO^- . Phương trình phản ứng



Hệ số hấp thụ phân tử gam của phức được xác định theo phương pháp Komar [9], sau khi xử lý thống kê [10] thu được kết quả $\varepsilon = (4,66 \pm 0,12) \cdot 10^4 \text{ L.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($n = 5$). Kết quả tính K_p và hằng số bền của phức được ghi ở

tạo phức có thể viết:

bảng 1, sau khi xử lý thống kê ta được $\lg K_p = 4,36 \pm 0,70$,

$\lg \beta = 28,26 \pm 0,70$ ($n = 5$). Kết quả cho thấy các giá trị ε , $\lg \beta$ đều lớn hơn so với phức trong hệ Nd(III)-XO- CH_3COOH [11].

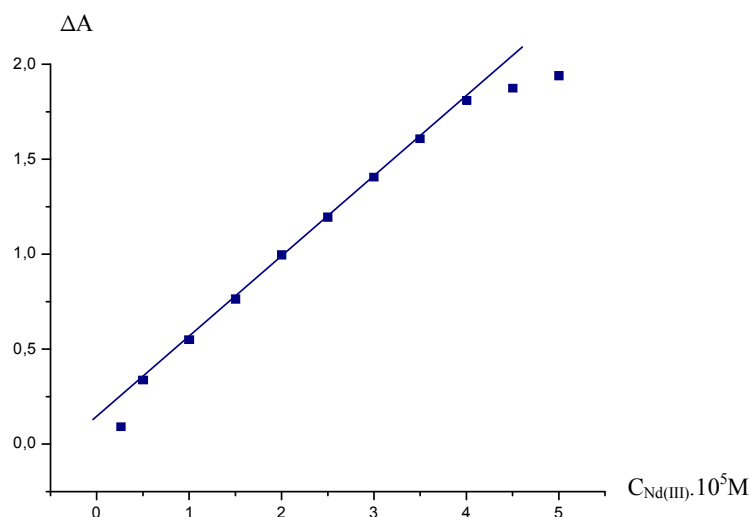
Bảng 1. Kết quả tính $\lg K_p$ và $\lg \beta$ của phức $[Nd(OH)(R)_2(CH_3COO)]^{3-}$

pH	$C_k \cdot 10^5 \text{ (M)}$	$[Nd(OH)^{2+}] \text{ (M)}$	$[CH_3COO^-] \text{ (M)}$	$[R^{2-}] \text{ (M)}$	$\lg K_p$	$\lg \beta$
5,28	0,848	$5,74 \cdot 10^{-7}$	$7,67 \cdot 10^{-3}$	$1,31 \cdot 10^{-13}$	5,15	29,05
5,48	1,140	$6,63 \cdot 10^{-7}$	$8,40 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-13}$	4,61	28,50
5,60	1,314	$6,85 \cdot 10^{-7}$	$8,74 \cdot 10^{-3}$	$3,55 \cdot 10^{-13}$	4,34	28,24
5,71	1,424	$7,12 \cdot 10^{-7}$	$8,98 \cdot 10^{-3}$	$4,81 \cdot 10^{-13}$	4,08	27,98
5,89	1,571	$7,56 \cdot 10^{-7}$	$9,30 \cdot 10^{-3}$	$8,01 \cdot 10^{-13}$	3,64	27,54

3.6. Phương trình đường chuẩn của phức $[Nd(OH)(R)_2(CH_3COO)]^{3-}$

Kết quả đo sự phụ thuộc của mật độ quang phức vào nồng độ Nd(III) ở các điều kiện thích hợp đã khảo sát được biểu diễn trên

hình 5. Qua hình 5 cho thấy khoảng nồng độ ion Nd(III) tuân theo định luật Beer là $(0,5 \div 4) \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Phương trình đường chuẩn có dạng $\Delta A = 43049C_{Nd(III)} + 0,0996$ ($R = 0,9997$) với $C_{Nd(III)}$ là nồng độ mol/L.



Hình 5. Sự phụ thuộc mật độ quang của phức $[Nd(OH)(R)_2(CH_3COO)]^{3-}$ vào nồng độ Nd(III)

4. KẾT LUẬN

Phức đa phối tử Nd(III)-(3-CH₃-PAR)-CH₃COOH có cực đại hấp thụ ở bước sóng $\lambda_{\max} = 532 \text{ nm}$ ở pH_{thích hợp} = 8,5 ÷ 11,5 và ổn định theo thời gian. Bằng các phương pháp khác nhau đã xác định được thành phần phức có tỷ lệ Nd(III) : (3-CH₃-PAR) :



với $\lg K_p = 4,36 \pm 0,70$ ($n = 5$), $\lg \beta = 28,26 \pm 0,70$. Phức thu được có $\varepsilon = (4,66 \pm 0,12) \cdot 10^4 \text{ L.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($n = 5$). Khoảng nồng độ phức tuân theo định luật Beer là $(0,5 - 4) \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Phương trình đường chuẩn có dạng $\Delta A = 43049C_{\text{Nd(III)}} + 0,0996$ ($R = 0,9997$) với $C_{\text{Nd(III)}}$ là nồng độ mol/L.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Đình Luyện, Nguyễn Minh Đạo, Nguyễn Hữu Hiền, (2010) Nghiên cứu sự tạo phức của Fe(III) với 4-(3-metyl-2-pyridylazo) rezocxin bằng phương pháp trắc quang, Tạp chí Khoa học, Đại học Huế, tr 81 – 86, số 59.
2. Nguyễn Đình Luyện, Nguyễn Minh Đạo, Võ Tiến Dũng, Quách Nguyễn Khánh Nguyên, (2010) Nghiên cứu sử dụng thuốc thử 4-(3-metyl-2-pyridylazo)rezocxin để xác định sắt trong nước giếng ở thành phố Đồng Hới, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, tr 26-30, tập 15, số 2.
3. Nguyễn Đình Luyện, Nguyễn Đức Vượng, Phimphathavong Kanit, (2013) Nghiên cứu sự tạo phức của Zn(II) với thuốc thử 4-(3-metyl-2-pyridylazo) rezocxin bằng phương pháp trắc quang, Tạp chí Khoa học, Đại học Huế, tr 85 – 91, tập 81, số 3.
4. Nguyễn Đình Luyện, Nguyễn Hữu Hiền, Nguyễn Thị Thùy Giang, (2013) Nghiên cứu sự tạo phức của Co(II) với thuốc thử 4-(3-metyl-2-pyridylazo) rezocxin bằng phương pháp trắc

CH₃COOH = 1 : 2 : 1 và là phức đơn nhân. Ion kim loại đi vào phức dưới dạng Nd(OH)²⁺, thuốc thử 3-CH₃-PAR đi vào phức dạng R²⁻ và axit axetic đi vào phức dưới dạng CH₃COO⁻. Phương trình phản ứng tạo phức



quang, Tạp chí Khoa học và Giáo dục – Trường ĐHSP Huế, tr 51-56, tập 26, số 02.

5. Nguyễn Đình Luyện, Nguyễn Đức Vượng, Trần Kim Ngân, (2013) Nghiên cứu sự tạo phức giữa Ni(II) với thuốc thử 4-(3-metyl-2-pyridylazo)rezocxin bằng phương pháp trắc quang, Tạp chí Hóa học, tr 455-458, tập 51, số 6ABC.

6. Đặng Vũ Minh, (1992) Tình hình nghiên cứu công nghệ và ứng dụng đất hiếm, Viện Khoa học Việt Nam, Trung tâm Thông tin Tư liệu, Hà Nội.

7. Hoàng Nhâm, (2007) Hóa học các nguyên tố chuyển tiếp, tập ba, NXB Giáo dục.

8. Hồ Viết Quý, (1999) Các phương pháp phân tích quang học trong hoá học, NXB ĐHQG Hà Nội.

9. Hồ Viết Quý, (2000) Phức chất trong hoá học, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.

10. Hồ Viết Quý, (2010) Cơ sở hoá học phân tích hiện đại, tập 4, NXB Đại học sư phạm.

11. Đặng Kim Tại, Nguyễn Đình Luyện, Võ Tiến Dũng, (2007) Nghiên cứu sự tạo phức đa phối tử trong hệ Nd(III) – xylene da cam (XO) – CH₃COOH bằng phương pháp trắc quang, Tạp chí khoa học, Đại học Huế, tr 51 – 56, tập 38, số 4.

12. Nguyễn Đức Vượng, Nguyễn Đình Luyện, Trương Minh Hiếu, (2012) Nghiên cứu sự tạo phức của Cu(II) với thuốc thử 4-(3-metyl-2-pyridylazo)rezocxin bằng phương pháp trắc quang, Tạp chí Hóa học, tr 340-342, tập 50, số 3.