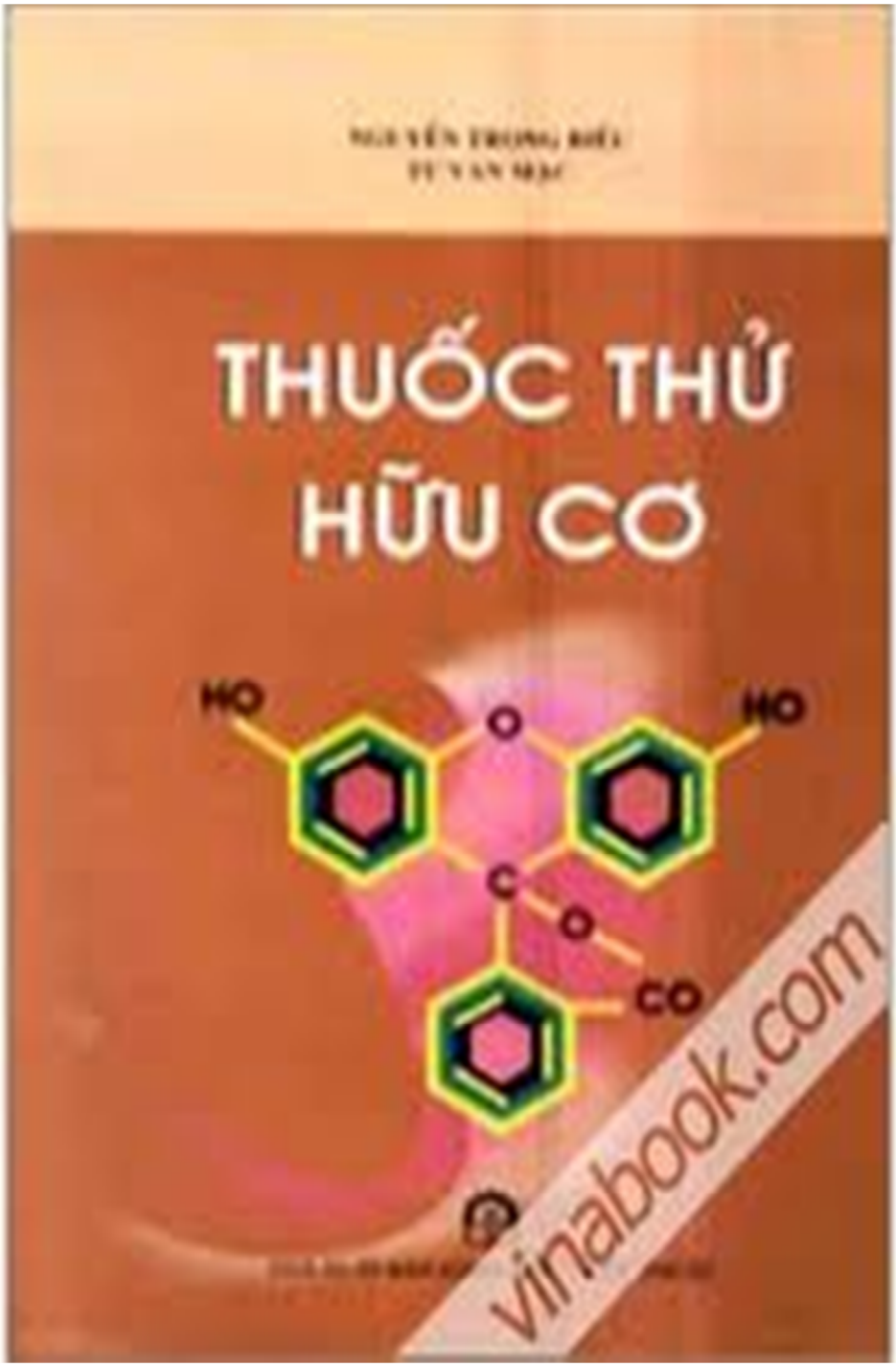

THUỐC THỬ
HỮU CƠ
HO
O
HO
C
O
CO
vinabook.com

Tài liệu “Thuốc thử hữu cơ”

MỤC LỤC

CHƯƠNG I: PHÂN LOẠI THUỐC THỬ HỮU CƠ.....8
I.1. SỰ BẤT HỢP LÝ CỦA CÁCH PHÂN LOẠI TRONG HOÁ HỮU CƠ.....8
I.2. PHÂN LOẠI THEO PHẢN ỨNG PHÂN TÍCH MÀ THUỐC THỬ THAM GIA.....9
I.3. PHÂN LOẠI THEO YOE.....10
I.4. PHÂN LOẠI THEO FEIGL.....10
I.5. PHÂN LOẠI THEO WELCHER.....10
CHƯƠNG II: LÝ THUYẾT VỀ LIÊN KẾT PHỐI TRÍ.....13
II.1. LIÊN KẾT HAI ĐIỆN TỬ 13
II.2. NGUYÊN TỬ HỮU HIỆU.....15
II.3. CẤU TẠO ĐIỆN TỬ CỦA NGUYÊN TỬ.....16
II.4. PHƯƠNG PHÁP LIÊN KẾT HÓA TRI (VB).....19
II.5. LÝ THUYẾT VỀ TRƯỜNG TINH THỂ 20
II.6. THUYẾT QUĨ ĐẠO PHÂN TỬ (MO).....31
II.7. HÌNH DẠNG HÌNH HỌC CỦA CÁC HỢP CHẤT PHỐI TRÍ.....38
II.8. CƯỜNG ĐỘ TRƯỜNG PHỐI TỬ.....41
II.9. CẤU TRÚC PHÂN TỬ VÀ ĐỘ TAN.....42
II.10. PHỨC CHELATE (VÒNG CÀNG).....43
II.11. SỰ ÁN NGỮ KHÔNG GIAN VÀ ĐỘ CHỌN LỌC.....43
II.12. ĐỘ BỀN CỦA HỢP CHẤT PHỐI TRÍ 43
II.13. ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG TRONG THUỐC THỬ HỮU CƠ.....45
CHƯƠNG III: NHÓM CHỨC PHÂN TÍCH VÀ NHÓM HOẠT TÍNH PHÂN TÍCH.....46
III.1. NHÓM CHỨC PHÂN TÍCH.....46
III.2. NHÓM CHỨC PHÂN TÍCH CỦA Th.....49
III.3. NHÓM HOẠT TÍNH PHÂN TÍCH.....51
CHƯƠNG IV: NHỮNG LUẬN ĐIỂM LÝ THUYẾT VỀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG GIỮA THUỐC THỬ HỮU CƠ VÀ ION VÔ CƠ.....53
IV.1. HIỆU ỨNG TRỌNG LƯỢNG 53
IV.2. HIỆU ỨNG MÀU.....54
IV.3. HIỆU ỨNG KHÔNG GIAN.....60
IV.4. THUYẾT SONG SONG CỦA KYZHELOB.....61
IV.5. SỰ PHÂN LY CỦA MUỐI NỘI PHỨC.....62
IV.6. LIÊN KẾT HYDRO.....64
IV.7. TÁCH CHIẾT ĐỐI VỚI THUỐC THỬ HỮU CƠ.....67
IV.8. TÁCH CHIẾT CÁC CHELATE 70

CHƯƠNG V: TÍNH TOÁN CÁC HẰNG SỐ CỦA THUỐC THỬ VÀ PHỨC....72
V.1. NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ TẠO PHỨC ĐƠN PHỐI TỬ....72
V.2. XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ HYDROXO CỦA ION KIM LOẠI....77
V.3. XÁC ĐỊNH THÀNH PHẦN PHỨC....82
CHƯƠNG VI: THUỐC THỬ PHỐI TRÍ O – O....86
VI.1. PHENYLFLUORONE....86
VI.2. PYROCATECHOL TÍM....90
VI.3. CHROMAZUROL S....96
VI.4. N–BENZOYL–N–PHENYL HYDROXYLAMINE VÀ NHỮNG CHẤT LIÊN QUAN....103
VI.5. ACID CHLORANILIC VÀ NHỮNG DẪN XUẤT KIM LOẠI CỦA NÓ....110
VI.6. NHỮNG HỢP CHẤT POLY (MACROCYCILIC)....115
VI.7. CUPFERRON....122
VI.8. THUỐC THỬ HỖN HỢP O,O–DONATING....127
VI.9. β-DIKETONE....131
VI.10. PYROGALLOR ĐỎ VÀ BROMOPYROGALLOL ĐỎ....140
CHƯƠNG VII: THUỐC THỬ O-N....144
VII.1. THUỐC THỬ ALIZARIN COMPLEXONE....144
VII.2. THUỐC THỬ MUREXID....148
VII.3. HYDROXYLQUINOLINE....151
VII.4. ZINCON....157
VII.5. XYLENOL DA CAM VÀ METHYLTHYMOL XANH....160
VII.6. ASENAZO I VÀ MONOAZO DERIVATIVES OF PHENYL ARSONIC ACID...162
VII.7. EDTA VÀ CÁC COMPLEXONE KHÁC....166
VII.8. HỢP CHẤT DIHYDROXYARYLAZO....172
CHƯƠNG VIII: THUỐC THỬ N–N....181
VIII.1. BIPYRIDINE VÀ CÁC HỢP CHẤT FERROIN KHÁC....181
VIII.2. TRIPYRIDYLTRIAZINE(TPTZ) VÀ PYRIDYLDIPHENYLTRIAZINE....189
VIII.3. α–DIOXIME....185
VIII.4. PORPHYRIN....191
VIII.5. DIAMINOBENZIDINE VÀ NHỮNG THUỐC THỬ TƯƠNG TỰ....201
CHƯƠNG IX: THUỐC THỬ VỚI CẤU TRÚC S....207
IX.1. DITHIZONE AND NHỮNG THUỐC THỬ TƯƠNG TỰ....207
IX.2. THIOXIN....213
IX.3. NATRIDIETHYLDTHIOCARBAMATE VÀ CÁC THUỐC THỬ TƯƠNG TỰ...221

IX.4. TOLUENE–3,4–DITHIOL VÀ THUỐC THỬ TƯƠNG TỰ. 230
IX.5. BITMUT II – KHOÁNG CHẤT II..... 233
IX.6. THIOTHENOYLTRIFLUOROACETONE..... 238
IX.7. THIO–MICHLER'S KETONE..... 240
CHƯƠNG X: THUỐC THỬ KHÔNG VÒNG..... 243
X.1. TRI-N-BULTYL PHOSPHATE..... 243
X.2. TRI–n–OCTYLPHOSPHINE OXIDE..... 245
X.3. DI (2–ETHYLHEXYL)PHOSPHORIC ACID..... 248
CHƯƠNG XI: THUỐC THỬ KHÔNG TẠO LIÊN KẾT PHỐI TRÍ.....252
XI.1. THUỐC THỬ OXY HÓA NEUTRAL RED..... ..252
XI.2. BRILLLIANT GREEN..... 252
XI.3. THUỐC NHUỘM CATION RHODAMINE B..... ...253
XI.4. CÁC MUỐI AMONI BẬC 4..... 254
XI.5. TETRAPHENYLASEN CHLORIDE (TPAC) VÀ CÁC MUỐI ONIUM KHÁC...259
XI.6. 1,3–DIPHENYLGUANIDINE..... 261
XI.7. DIANTIPYRYLMETHANE..... .262
XI.8. NATRI TETRAPHENYLBORATE..... 264
XI.9. CÁC CHUỖI ALKYLAMINE MẠCH DI..... 267
CHƯƠNG XII: THUỐC THỬ HỮU CƠ CHO ANION..... 272
XII.1. CURCUMIN..... 272
XII.2. MONOPYRAZOLONE VÀ BISPYRAZOLONE 275
XII.3. 2–AMINOPERIMIDINE 278

LỜI NÓI ĐẦU

Thuốc thử hữu cơ có nhiều ứng dụng trong hoá học phân tích, nó đã được sử dụng trong phương pháp trọng lượng, chuẩn độ, trắc quang và trong các phép phân tích công cụ khác. Trong phân tích trọng lượng, việc tìm ra thuốc thử 8-Hydroxyquinoline và dimethylglioxim là một ví dụ điển hình. Trong phân tích thể tích, thuốc thử hữu cơ quan trọng nhất là EDTA và những chất tương tự. Trong phân tích quang học, nhiều thuốc thử hữu cơ tạo sản phẩm có màu với ion kim loại, được dùng để phân tích dạng vết các ion kim loại. Ngày nay, nghiên cứu thuốc thử hữu cơ hầu như có mặt khắp các phương pháp phân tích. Nó hỗ trợ cho việc tách, chiết, chỉ thị và các chức năng khác làm tăng độ nhạy của phép đo.

Do mỗi chất chỉ thị có tính chất riêng, đặc trưng riêng về màu và khả năng tạo phức… nên nếu có những hiểu biết cơ bản về thuốc thử hữu cơ sẽ giúp cho người làm công tác phân tích chọn lựa đúng chỉ thị cho phép thử cũng như tìm các điều kiện tối ưu cho phản ứng. Biết được tính chất của thuốc thử, nhà phân tích cũng có thể định hướng tổng hợp các thuốc thử mới ưu việt hơn.

Tài liệu "Thuốc thử hữu cơ" gồm 2 phần: phần 1 bao gồm nội dung lý thuyết của Thuốc thử hữu cơ và phần 2 là phần tra cứu các Thuốc thử hữu cơ và ứng dụng của chúng. Đối với sinh viên chuyên ngành phân tích cần thiết nghiên cứu phần 1, khi làm chuyên đề và làm khóa luận tốt nghiệp phải nghiên cứu phần 2. Nội dung phần 1 gồm các phần sau đây: Mở đầu, Phân loại thuốc thử hữu cơ, Nhóm hoạt tính phân tích và nhóm chức phân tích, Những luận điểm cơ bản của về cơ chế phản ứng giữa ion vô cơ và thuốc thử hữu cơ, Liên kết hóa học trong thuốc thử hữu cơ, Dự đoán phổ của thuốc thử, Tính toán một số hằng số của thuốc thử hữu cơ và phức của chúng, Phân loại và giới thiệu tính chất phân tích của thuốc thử hữu cơ, Các thuốc thử quan trọng

Chúng tôi trân trọng cảm ơn những ý kiến đóng góp của các bạn đọc gần xa để lần xuất bản sau được hoàn chỉnh hơn.

Các tác giả

PHẦN I: LÝ THUYẾT THUỐC THỬ HỮU CƠ

CHƯƠNG MỞ ĐẦU

1. ĐỊNH NGHĨA

Một hợp chất hoá học được sử dụng để phát hiện, xác định hay để tách trong quá trình phân tích hoá học một chất hay hỗn hợp của nhiều chất được gọi là thuốc thử phân tích.

Do đó thuốc thử phân tích bao gồm cả những chất chỉ thị, chất điều chỉnh pH, dung dịch rửa kết tủa…

Vậy một hợp chất chứa carbon (CO_2, CO, $CaCO_3$) bất kỳ hoặc trực tiếp hoặc gián tiếp được sử dụng trong hoá phân tích được gọi là chất phản ứng phân tích hữu cơ hoặc gọn hơn là thuốc thử hữu cơ.

Nghiên cứu phản ánh giữa thuốc thử hữu cơ với ion vô cơ và ứng dụng nó vào phân tích thực chất là nghiên cứu quá trình tạo phức. Sự phát triển lý thuyết hoá học trong những năm gần đây và đặc biệt là sự ứng dụng thuyết trường phối tử vào việc nghiên cứu các kim loại chuyển tiếp và phức của chúng đã giúp các nhà khoa học nói chung và phân tích nói riêng hiểu sâu sắc những yếu tố ảnh hưởng đến độ bền của phức chất, bản chất phổ hấp thụ của chúng và những tính chất qúy giá khác. Chúng ta sẽ nghiên cứu thuốc thử hữu cơ trong khung cảnh của những lý thuyết hiện đại này.

2. ƯU ĐIỂM CỦA THUỐC THỬ HỮU CƠ SO VỚI THUỐC THỬ VÔ CƠ

Thuốc thử hữu cơ có một số ưu điểm nổi bật so với thuốc thử vô cơ; vì vậy nó được sử dụng rất rộng rãi trong thực tế của hoá phân tích.

1. Trước hết cần chú ý đến độ tan rất nhỏ của hợp chất tạo bởi thuốc thử hữu cơ và ion vô cơ. Vì vậy, người ta có thể rửa kết tủa cẩn thận để tách hết các chất bẩn mà không sợ mất đi một lượng đáng kể ion cần xác định. Ngoài ra, hiện tượng kết tủa theo khi dùng thuốc thử hữu cơ cũng chỉ rất ít.
2. Thuốc thử hữu cơ thường có trong lượng phân tử lớn do đó thành phần phần trăm của ion được xác định trong hợp chất tạo thành với thuốc thử hữu cơ bao giờ cũng thấp hơn trong bất kỳ hợp chất nào tạo thành bởi thuốc thử vô cơ.

Ví dụ:

Ion cần Xác định	Hợp chất tạo thành giữa Ion cần xác định với thuốc thử	Thành phần % của ion cần xác định trong hợp chất tạo thành với thuốc thử
Al3+	Oxyt nhôm	53,0
	Oxyquinolinat nhôm	5,8
Tl+	Iodua Tali	61,7
	Thionalidat tali	48,6

Thành phần phần trăm của ion được xác định thấp trong sản phẩm cuối cùng làm giảm sai số tính toán, nghĩa là làm tăng độ chính xác của phương pháp phân tích. Mặt khác thể

tích kết tủa tạo thành bởi thuốc thử vô cơ (khi kết tủa 1 lượng ion cần xác định như nhau) do đó độ nhạy của phản ứng tăng lên.

1. 3- Sản phẩm màu của thuốc thử hữu cơ với ion vô cơ, có cường độ màu lớn và trong nhiều trường hợp có cường độ phát hùynh quang lớn, do đó người ta có thể phát hiện cả những lượng vô cùng nhỏ ion vô cơ và định lượng chúng bằng phương pháp đo màu hoặc đo huỳnh quang một cách thuận lợi.

Thêm vào đó, những sản phẩm màu phần lớn là những hợp chất nội phức nên khá bền và dễ chiết bằng dung môi hữu cơ lại là những thuận lợi khác rất đáng kể.

4- Cuối cùng cần chỉ ra rằng, do sự khác biệt của rất nhiều loại thuốc thử hữu cơ nên người ta có thể chọn trong mỗi trường hợp riêng biệt, thuốc thử thích hợp nhất và tìm những điều kiện thuận lợi nhất cho phản ứng tiến hành và do đó phản ứng phân tích đạt độ nhạy và độ lựa chọn cao.

3. MỘT SỐ ĐẶC TÍNH CƠ BẢN CỦA THUỐC THỬ HỮU CƠ

Khi nghiên cứu các thuốc thử hữu cơ người ta thường quan tâm đến các tính chất sau đây:

Độ tinh khiết: Trừ một số ít thuốc thử, hầu hết các hợp chất hữu cơ trên thị trường là không tinh khiết. Tuỳ theo mỗi trường hợp, có thể yêu cầu được làm sạch. Ví dụ: Chloranil như là một thuốc thử dịch chuyển điện tích với amino acid nên phải làm sạch trước khí sử dụng. Đây là yêu cầu đầu tiên trong nghiên cứu các thuốc thử hữu cơ.

Độ tan: Độ tan của thuốc thử trong dung môi nào sẽ quyết định phương pháp phân tích của thuốc thử ấy. Biết được độ tan chúng ta sẽ chủ động trong nghiên cứu.

Ví dụ: EDTA không tan tốt trong nước (môi trường trung tính). Để thay đổi độ tan của nó thì cần trung hòa bằng một baz. 8-Hydroxyquinoline tan yếu trong nước, nó thường không tan trong acid acetic ở dạng băng và pha loãng bằng nước, nếu phối tử hay phức của nó không tan trong nước.

Áp suất hơi: Một phức có thể có áp suất hơi cao hơn các phức khác. Những dẫn xuất của metoxy hay etoxy có áp suất hơi cao hơn những hợp chất "bố mẹ" của chúng. Dựa trên sự khác nhau về áp suất hơi của các phối tử hay phức của chúng, một số chất được tách bằng phương pháp sắc khí phổ.

Độ bền: Một số phức chelate rất bền trong dung môi trơ khi phức hình thành. Tuy nhiên, một số phức bền với nhiệt được tách bằng phương pháp chưng cất mà không bị phân huỷ. Một vài phức nhạy với ánh sáng và không khí thì phải được bảo quản cẩn thận.

Độ phân cực: Độ phân cực của một phân tử cho biết độ tan của nó trong dung môi. Một phân tử phân cực sẽ có thuận lợi trong dung môi chiết. Bên cạnh đó, sự tách dựa trên sự phân cực hay không phân cực của phân tử chất được chiết được sử dụng một cách rộng rãi.

4. HƯỚNG NGHIÊN CỨU CỦA THUỐC THỬ HỮU CƠ

Hiện nay, nghiên cứu thuốc thử hữu cơ đi vào các lĩnh vực chính sau đây:

1. Tổng hợp những thuốc thử hữu cơ mới.

2. Tìm các phương pháp phân tích mới theo hướng đơn giản, nhạy và chọn lọc.

3. Nghiên cứu tác động của các nhóm chức.

4. Nghiên cứu cấu trúc của thuốc thử.

5. Nghiên cứu động học phản ứng.

6. Phức nhựa cây hữu cơ.

7. Các nhóm chiết.
8. Máy tính và chuyển hóa furier.
9. Nghiên cứu phức dịch chuyển điện tích.
10. Thuốc thử cho sự phát huỳnh quang và phát quang hóa học.
11. Chất hoạt động bề mặt.
12. Nghiên cứu trạng thái oxy hoá.

CHƯƠNG I:PHÂN LOẠI THUỐC THỬ HỮU CƠ

Thuốc thử hữu cơ bao gồm rất nhiều loại nên cần thiết phải hệ thống hoá chúng.

I.1.SỰ BẤT HỢP LÝ CỦA CÁCH PHÂN LOẠI TRONG HOÁ HỮU CƠ

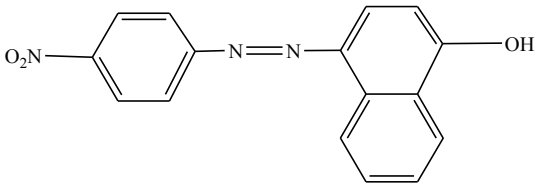
Người ta có thể phân loại thuốc thử hữu cơ theo nguyên tắc rất đơn giản, đó là nguyên tắc phân loại trong hoá hữu cơ (theo các nhóm chức).

Sự phân loại này chỉ thuận lợi khi nghiên cứu những hợp chất đơn giản còn khi nghiên cứu những hợp chất phức tạp nó tỏ ra không đáp ứng được yêu cầu và còn chứa nhiều mâu thuẫn.

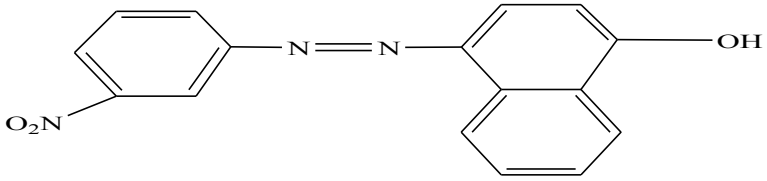
Theo sự phân loại đó thì những acid phenol carboxylic ở trong cùng một nhóm còn những dihydroxybenzene thuộc về một nhóm khác.

So sánh m– và o–hydroxybenzoic acid với m– và o–dihydroxybenzene người ta thấy rằng m–hydroxybenzoic acid và m–dihydroxybenzene (Resocsin) có rất ít tính chất phân tích giống với o–hydroxybenzoic acid (salicylic acid) và o–dihydroxybenzene (Pyrocatechin). Trong khi đó đặc tính phân tích của salixilic acid và Pyrocatesin lại rất gần nhau. Sự đồng nhất tính chất phân tích trong trường hợp này không phải là do trong phân tử có những nhóm chức như nhau mà do Pyrocatesin và salicylic acid cùng có khả năng tạo nội phức lớn (nhờ nhóm tạo phức và nhóm tạo muối ở vị trí ortho đối với nhau).

Ví dụ: chất màu

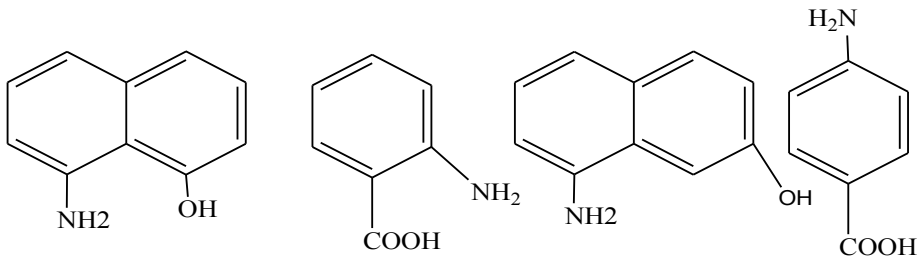


Phản ứng với hydroxide magie trong môi trường kiềm còn chất màu



Mặc dù cùng loại với hợp chất trên nhưng không cho phản ứng ấy.

Theo tính chất phân tích thì 8–oxyquinoline (I) và Anthranilic acid (II) tương đối gần nhau hơn so với 8–oxyquinoline (I) và 7–oxyquinoline (III) hoặc là so với antharanilic acid (II) và Paraaminobenzoic acid (IV)



(I) (II) (III) (IV)

Những dẫn chứng đã nêu trên chứng tỏ rằng cách phân loại thường dùng cho các hợp chất hữu cơ, thì căn cứ vào các nhóm chức trong phân tử thuốc thử để phân loại là không hợp lý.

I.2.PHÂN LOẠI THEO PHẢN ỨNG PHÂN TÍCH MÀ THUỐC THỬ THAM GIA

Theo sự phân loại này, thuốc thử hữu cơ được chia thành 9 nhóm.

1) Những chất tạo phức màu

2) Những chất tạo muối

3) Những chất có khả năng tạo những hợp chất cộng hợp ít tan hoặc có màu đặc trưng.

4) Những chất chỉ thị

5) Những chất màu tạo phức hấp thụ (sơn)

6) Những thuốc thử gây nên sự tổng hợp hữu cơ trong phản ứng, ứng dụng vào phân tích.

7) Những thuốc thử có khả năng tạo phức vòng với ion kim loại (vòng theo thành hoặc là do liên kết hoá trị, liên kết phối tử hoặc là hỗn hợp cả hai loại này).

8) Những chất oxy hoá

9) Những chất khử.

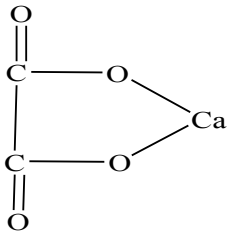
Hệ thống phân loại này cũng mang nhiều mâu thuẫn nội tại:

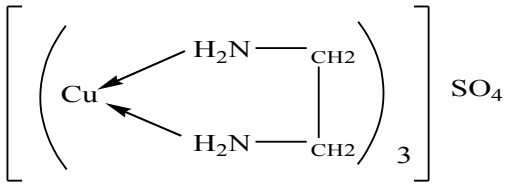
1- Một chất có thể có trong những nhóm phân loại khác nhau.

Ví dụ: Alizarin có thể ở cả nhóm 5 và nhóm 7. Dipyridin cũng có thể ở cả nhóm 1 và nhóm 7.

2- Tác dụng của những thuốc thử trong cùng một nhóm với những ion vô vơ lại có những đặc tính khác nhau về nguyên tắc.

Ví dụ: Theo sự phân loại trên thì acid oxalic, ethyeandiamine dumethylglyoxim phải thuộc về nhóm 7 vì chúng đều tạo vòng với những ion kim loại.

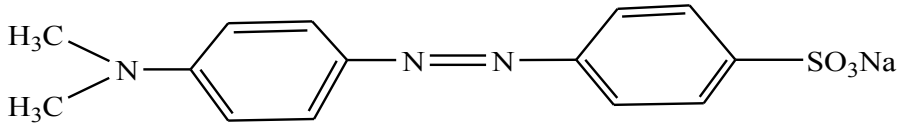




Những bản chất và đặc tính của oxalat can-xi, triethylandiamino đồng sunfat, dimethylglyoximat Ni lại khác nhau rất cơ bản (muối, muối phức, muối nội phức).

3- Sự tách riêng nhóm chất oxy hoá và chất khử là không hợp lý vì một chất tuỳ thuộc điều kiện của phản ứng, có thể đóng vai trò chất khử hay chất oxy hoá.

Ví dụ: Methyl da cam.



Trong phản ứng với Chlor đóng vai trò chất khử còn trong phản ứng với Sn++ lại đóng vai trò chất oxy hoá.

I.3.PHÂN LOẠI THEO YOE

Yoe chia thuốc thử hữu cơ thành 11 nhóm lớn (theo mục đích sử dụng) và mỗi nhóm lớn lại được chia thành nhiều nhóm nhỏ (theo cách phân loại trong nhóm hữu cơ).

Vi dụ: Nhóm lớn thứ nhất là dung môi và chất lỏng rửa bao gồm nhiều nhóm nhỏ: hydrocarbon, rượu, ester, ether, aldehydeketone…

Cách phân loại này thuận tiện cho việc chọn thuốc thử nhưng về cơ bản nó vẫn mang những khuyết điểm của các cách phân loại kể trên.

Ví dụ: Pyrogallol, p–nitrobenzene–azo–resocsin, 8–oxyquinoline ở trong cùng một nhóm nhưng cơ chế tác dụng của mỗi hợp chất đó với ion vô cơ lại rất khác nhau.

I.4.PHÂN LOẠI THEO FEIGL

Feigl chia thuốc thử thành 8 nhóm

1) Những thuốc thử tạo muối
2) Những thuốc thử tạo muối phức
3) Những thuốc thử tạo muối nội phức
4) Những thuốc thử tạo muối hợp chất hấp thụ
5) Những thuốc thử dùng trong những phản ứng tổng hợp hoặc phân huỷ hữu cơ.
6) Những thuốc thử là hệ oxy hoá khử hữu cơ
7) Những thuốc thử tham gia phản ứng với ion vô cơ ở dạng chuyển vi nội phân.
8) Những thuốc thử tham gia vào những phản ứng xúc tác.

Mặc dù chưa thật hoàn hảo nhưng cách phân loại này có ưu điểm cơ bản là dựa trên cơ chế phản ứng và bản chất sau cùng để phân loại. Những thuốc thử được xếp trong cùng một nhóm không phải vì công thức giống nhau mà vì tính phản ứng mà nó tham gia giống nhau.

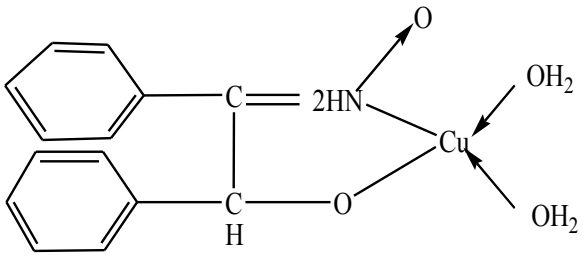
I.5.PHÂN LOẠI THEO WELCHER

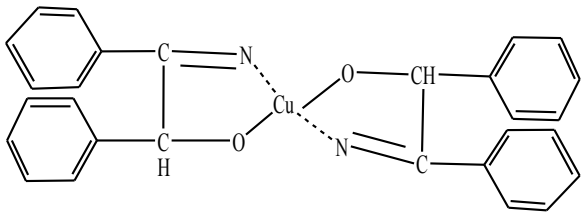
Welcher cho rằng những thuốc thử hữu cơ có giá trị nhất trong phân tích là những thuốc thử tạo phức vòng cùng với ion phân loại. Căn cứ vào số ion hydro bị ion kim loại thay thế trong một phân tử thuốc thử trung hòa để tạo thành một vòng càng, Welcher chia thuốc thử hữu cơ thành 3 loại:

Loại 1: Loại 2 ion hydro bị thay thế. Tham gia vào phản ứng phối trí loại này là ion kim loại và anion thuốc thử 2 điện tích và do đó cứ mỗi bậc phối trí điện tích của phức sẽ bằng điện tích của ion kim loại trừ đi 2 đơn vị.

Nếu số phối trí của nguyên tử kim loại đối với thuốc thử bằng điện tích của ion kim loại thì phức tạo thành là phức trung hòa và thường không tan trong nước.

Ví dụ: α–benzoinxim có hai ion H^+ có thể bị thay thế, tạo với Cu^{2+} hợp chất phối trí có thành phần 1:1.





Nếu số phối trí của nguyên tử kim loại đối với thuốc thử vượt quá điện tích của ion kim loại thì phức anion thường tan trong nước được hình thành. Có thể lấy các phức tan Oxalate ($Fe(C_2O_4)_3$), Citrate ($CaC_3H_4OH(COO)_3$), tactrate ($Fe(C_4H_4Oc)^+$) làm ví dụ. Người ta thường sử dụng các phức này để ngăn cản kết tủa hydroxide trong môi trường kiềm.

Loại 2: Loại 1 ion hydro bị thay thế. Phản ứng phối trí xảy ra giữa ion kim loại và anion thuốc thử 1 điện tích và do đó cứ mỗi mức phối trí điện tích tổng cộng của phức kim loại bằng điện tích của ion kim loại trừ đi một đơn vị. Nếu số phối trí của nguyên tử kim loại đối với thuốc thử hai lần lớn hơn điện tích kim loại thì hợp chất trung hoà không tan trong nước được tạo thành và trong đa số trường hợp, có thể chiết sản phẩm phản ứng bằng những dung môi hữu cơ.

Cần nhấn mạnh rằng, sự phối trí thường dừng lại ở mức tạo phức trung hoà ngay cả trong trường hợp những vị trí còn chưa sử dụng hết.

Điều đó được giải thích như sau: sự phối trí tiếp theo đòi hỏi thuốc thử phải phân ly, và phải hoà tan sản phẩm không tan. Phần lớn thuốc thử hữu cơ biểu lộ tính acid rất yếu do đó sự phân ly là không thuận về mặt năng lượng.

Ví dụ: 8–oxyquinoline (HX) tác dụng với Mg^{2+} tạo sản phẩm dihydrat.

$$Mg(H_2O_6)_2^+ + HX \rightarrow MgX_2 \,.\, 2H_2O + 2H^+ + 4H_2O.$$

Số phối trí của Mg^{2+} bằng 6 nhưng điện tích trưởng thành trung hoà sau khi hai phân tử thuốc thử tác dụng với một ion magie. Còn Al^{3+} tạo 8–oxyquinolat không ngấm nước vì số phối trí của nó đúng 2 lần lớn hơn điện tích. Phần lớn những thuốc thử hữu cơ có ứng dụng rộng rãi trong phân tích điều thuộc loại này: α–nitroso, α–naphtol, dimethylglyoxim, dithizone, v.v…

Loại 3: Loại những ion hydro không bị thay thế. Ở đây phản ứng phối trí xảy ra là do sự thay thế những phân tử nước bằng những phân tử thuốc thử trung hoà. Do đó sản phẩm phản ứng là cation có điện tích đúng bằng điện tích của cation kim loại ban đầu. Mặc dù sản phẩm phản ứng thừơng tan trong nước nhưng đôi khi có thể chiết bằng những dung môi hữu cơ nhờ cation hữu cơ khối lượng lớn và những anion thích hợp.

Ví dụ: Có thể chiết phức của Cu và Fe với những dẫn xuất của 1, 10-phenanthroline bằng rượu cao phân tử.

Những thuốc thử tạo số chelate lớn hơn với 1 đơn phân tử thuốc thử (ví dụ ethylenediaminetetracetic acid và những thuốc thử nói chung) không tạo chelate không thuộc vào ba loại hợp chất kể trên.

CHƯƠNG II:LÝ THUYẾT VỀ LIÊN KẾT PHỐI TRÍ

Lý thuyết phối trí của Werner với quan điểm hoá trị phụ đã cho chúng ta một cách giải thích thống nhất về sự tồn tại của phức chất, như $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Trên cơ sở của thuyết này, thuyết là nền tản của hóa học các hợp chất phối trí ngày nay, ta có thể giải thích tính chất, hóa lập thể của những chất loại tương tự. Vì lý thuyết của Werner đã được nêu lên 20 năm trước khi xuất hiện khái niệm về cấu tạo điện tử của nguyên tử nên thuyết đó không thể mô tả dưới hình thức hiện đại, bản chất của liên kết phụ, hay là liên kết phối trí như chúng ta thường gọi. Để mô tả bản chất của liên kết trong phức chất, ngày nay người ta sử dụng rộng rãi 3 thuyết:

— Phương pháp liên kết hoá trị (VB)

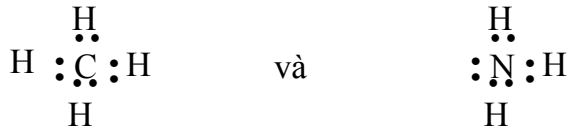
— Thuyết trường tinh thể tĩnh điện

— Thuyết quỹ đạo phân tử (MO)

Trước hết cần nên nhớ lại những đóng góp của Lewis và Sidwick cho lý thuyết liên kết hoá học.

II.1.LIÊN KẾT HAI ĐIỆN TỬ

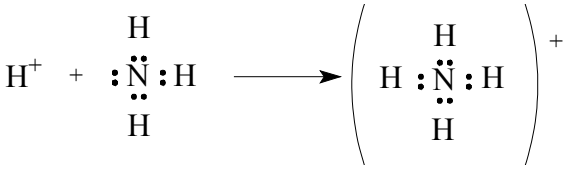
Năm 1916, giáo sư hoá học của trường Đại học Tổng hợp Canifornia, Lewis đã phát biểu tại Berkle: "Liên kết giữa hai nguyên tử A và B được thực hiện bằng đôi điện tử dùng chung của hai nguyên tử. Thường mỗi nguyên tử góp một điện tử vào đôi điện tử dùng chung". Trên cơ sở của những khái niệm đó, Lewis đã mô tả các phân tử CH_4 và NH_3 như sau:



Ngày nay người ta gọi phương pháp mô tả đó là phương pháp biểu đồ phân tử Lewis.

Biểu đồ Lewis cho chúng ta thấy rõ rằng, những phân tử NH_4^+ và NH_3 giống nhau ở điểm là trong những hợp chất này có 2 điện tử (đôi điện tử phân bố) liên kết với mỗi nguyên tử hydro còn đối với các nguyên tử C, N có 8 điện tử. Sự khác nhau cơ bản nhất, quan trọng nhất giữa 2 hợp chất này là ở nguyên tử Nitơ còn một đôi điện tử không phân chia cho nguyên tử hydro. Chính vì vậy mà phân tử ammoniac có khả năng phản ứng, nó cho đôi điện tử tự do của mình để dùng chung với bất kỳ một nguyên tử nào khác. Liên kết này được hình thành cũng là do một đôi điện tử nghĩa là cũng là liên kết cộng hoá trị nhưng vì cả hai điện tử đều do nguyên tử nitơ cung cấp nên người ta gọi loại liên kết này là liên kết cộng hợp hoá trị phối trí.

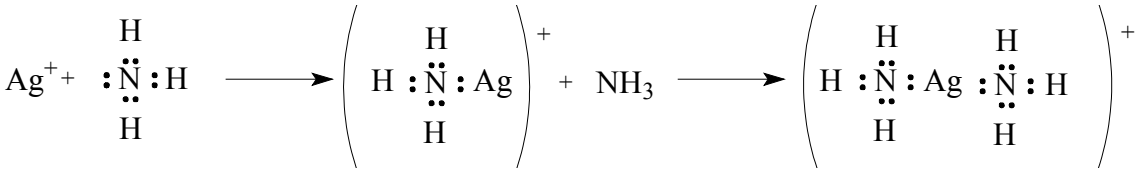
Phản ứng của NH_3 với các acid tạo thành các muối amoni (1) dẫn đến liên kết cộng hóa trị phối trí.



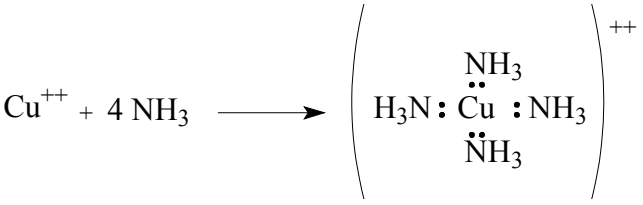
(2.1)

Song, 4 liên kết trong NH_4^+ đều tương đương. Điều đó chứng tỏ rằng sự khác nhau giữa liên kết cộng hóa trị thường và liên kết cộng hóa trị phối trí không đáng kể. Phân tử

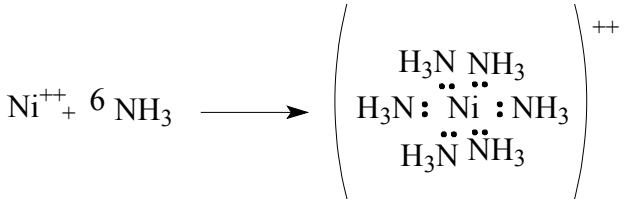
ammoniac cũng có thể cho đôi diện tử tự do của mình để dùng chung với những ion hoặc phân tử khác. Nếu ion kim loại thay thế ion hydro thì hình thành các phức anion kim loại (Phương trình (2.2),(2.4), vì những phản ứng này chủ yếu xảy ra trong dung dịch nước nên nói một cách chính xác hơn là những ion kim loại đầu tiên tồn tại trong dung dịch nước dưới dạng phức nước (phức aqua) và những phân tử nước phối trí bị thay thế bởi những phân tử ammoniac (phương trình (2.5)(2.8)).



(2.2)



(2.3)



(2.4)

$$[H:OH_2]^+ + :NH_3 \Leftrightarrow [H:NH_3]^+ + H_2O \quad (2.5)$$

$$[Ag(:OH_2)_2]^+ + 2:NH_3 \Leftrightarrow [Ag(:NH_3)_2]^+ + 2H_2O \quad (2.6)$$

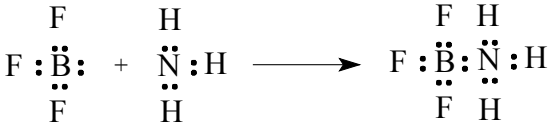
$$[Cu(OH_2)_2]^2 + 4:NH_3 \Leftrightarrow [Cu(:NH_3)_4]^{+2} + 4H_2O \quad (2.7)$$

$$[Ni(:OH_2)_6]^{+2} + 6:NH_3 \Leftrightarrow [Ni(NH_3)_6]^{+2} + 6H_2O \quad (2.8)$$

Những phản ứng tương tự, theo Lewis là những phản ứng acid baz. Theo Lewis acid là những chất, những phân tử có khả năng liên kết đôi điện tử (chất nhận), còn baz là những chất có khả năng cho điện tử (chất cho). Kết quả là, phản ứng acid – baz dẫn đến sự tạo thành những liên kết phối trí theo sơ đồ:

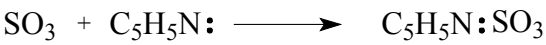
A	+	:B	→	A:B	(2.9)
acid		baz		hợp chất	
(chất cho)		(chất nhận)		phối trí	

Thuyết của Lewis tổng quát hơn thuyết của Arrenius. Theo thuyết của Lewis thì những hợp chất như BF_3, $AlCl_3$, SO_3 và SiF_4 cũng là những acid vì đều có khả năng nhận điện tử. Những hợp chất loại F_3BNH_3 và $C_5H_5NSO_3$ thường gọi là những sản phẩm cộng hợp, chúng cũng là những hợp chất phối trí.

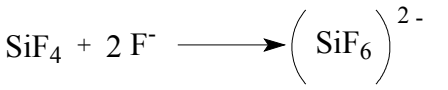


(2.10)

(2.11)

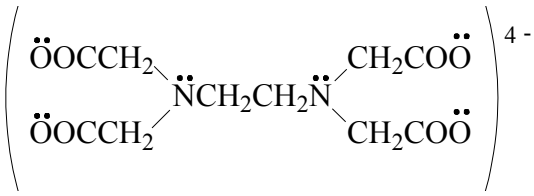


(2.12)



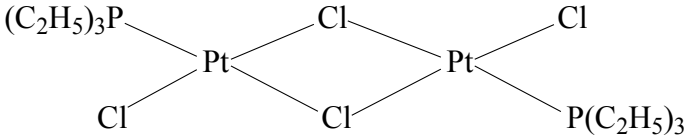
(2.13)

Những phối tử cho đôi điện tử của mình để dùng chung với những kim loại và như vậy theo Lewis chúng chính là những baz. Ta có thể nêu lên những phân tử H_2O:, NH_3:, $(C_2H_5)_3P$:, :CO và :$NH_2CH_2CH_2NH_2$ và những ion :Cl:, :CN, :OH, :NO_2



(2.14)

Rõ ràng rằng EDTA là những phối tử 2 và 6 răng. Nguyên tử có số đôi điện tử không phân chia lớn hơn một có thể dùng là cầu nguyên tử



(2.15)

II.2.NGUYÊN TỬ HỮU HIỆU

Những khí trơ (He, Ne, Ar, Kr, Xe, và Ru) là những chất điển hình không có khả năng phản ứng, chỉ mới gần đây người ta mới điều chế được một số nguyên tử đó. Đã từ lâu người ta nhận xét rằng, những hợp chất trong đó mỗi nguyên tử bằng cách thay thế đôi điện tử chung với các nguyên tố khác để được bao quanh mình một số điện tử bằng số điện tử trong nguyên tử khí trơ là những hợp chất rất bền vững, giáo sư trường tổng hợp Oxford là Sidwick đã mang khái niệm đó vào lĩnh vực phức của kim loại. Ông ta khẳng định rằng, ion kim loại trung tâm sẽ được vây quanh mình một số phối tử sao cho số điện tử chung trong nguyên tử kim loại đạt tới như trong nguyên tử khí trơ. Số điện tử chung đó trong nguyên tử chất tạo phức kim loại được gọi là số nguyên tử hữu hiệu. Ví dụ số nguyên tử hữu hiệu của Co(III) trong $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ dễ dàng tính được như sau:

Co có số nguyên tử bằng 27, có 27 điện tử

Co (III) có 27 – 3 = 24 điện tử

(NH_3) có 2*6 = 12 điện tử được dùng chung

Vậy số nguyên tử hữu hiệu của Co(III) trong phức $(Co(NH_3)_6)^{3+}$ bằng 24 + 12 = 36 điện tử

Số nguyên tử hữu hiệu của nhiều phức khác được xác định bằng cách đó, trong nhiều trường hợp bằng số nguyên tử khí trơ. Nhưng quy luật đó cũng có nhiều ngoại lệ. Ví dụ như đối với phức $[Ag(NH_3)_6]^+$ và $[Ni(en)_3]^{3+}$ thì số nguyên tử hữu hiệu bằng 50 và 38. Nếu số nguyên tử hưu hiệu của kim loại trung tâm luôn luôn chính xác bằng số nguyên tử của khí trơ thì có thể biết được số phối trí của ion kim loại trong tất cả mọi phức.

Loại hợp chất thường tuân theo quy luật số nguyên tử hữu hiệu là những hợp chất carbonyl của kim loại và những dẫn xuất của nó. Nhờ quy luật này có thể xác định chính

xác số nhóm CO trong phân tử những carbonyl đơn giản nhất cũng như có thể dự đoán những hợp chất này có thể tồn tại dưới dạng những monomer hay không. Ví dụ như số nguyên tử hiệu đối với các kim loại trong những hợp chất $Ni(CO)_4$,$Fe(CO)_5$, $Fe(CO)_4Cl_2$, $Mn(CO)_5Br$, $CoNO(CO)_3$, và $Fe(NO)_2(CO)_2$ đều bằng 36. Để tính số nguyên tử hữu hiệu trong các hệ này có thể công nhận một cách thuận lợi là CO, Cl^-, Br^- cho hai nguyên tử để tạo thành liên kết còn NO thì cho 3 điện tử.

Công thức: $(CO)_5Mn\text{-}Mn(CO)_5$ là công thức đơn giản nhất trong số những công thức có thể có của carbonyl mangan nếu công nhận mỗi nguyên tử cần có số nguyên tử hữu hiệu bằng 36.

Số điện tử của mỗi nguyên tử Mn = 25

Số điện tử của 5 nhóm (:CO) = 10

Số điện tử của liên kết Mn-Mn = 1

Tổng cộng là 36

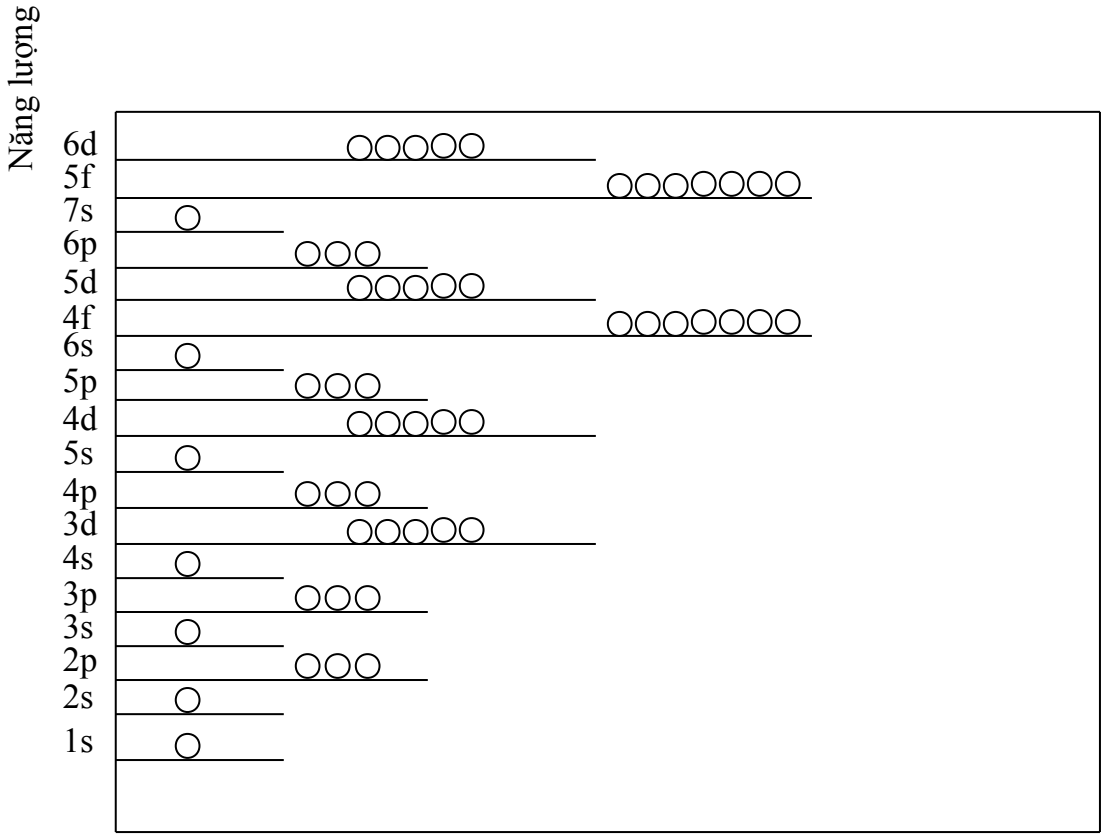
Nguyên tử Mn khi tạo liên kết với nguyên tử Mn khác có thể nhận một điện tử. Khi đó mỗi nguyên tử kim loại góp một điện tử để tạo liên kết và như vậy mỗi nguyên tử có chung với nguyên tử khác 2 điện tử.

II.3.CẤU TẠO ĐIỆN TỬ CỦA NGUYÊN TỬ

Trước khi bàn luận về những vấn đề lý thuyết liên kết, cần thiết phải nêu lên một cách ngắn gọn cấu tạo điện tử của nguyên tử. Những điện tử trong nguyên tử lần lượt chiếm các mức năng lượng. Trên mức năng lượng đầu tiên có thể có nhiều nhất 2 điện tử, trên mức thứ hai là 8, trên mức thứ 3 là 18 và trên mức thứ tư là 32. Những mức năng lượng chính từ 1 đến 7 chia ra làm những mức năng lượng phụ: s, p, d, f. Những điện tử lần lượt chiếm các mức năng lượng phụ chứa đủ điện tử có năng lượng thấp. Trong tất cả các bàn luận sau này chúng ta giả thiết rằng điện tử sẽ ở trên mức năng lượng thấp nhất.

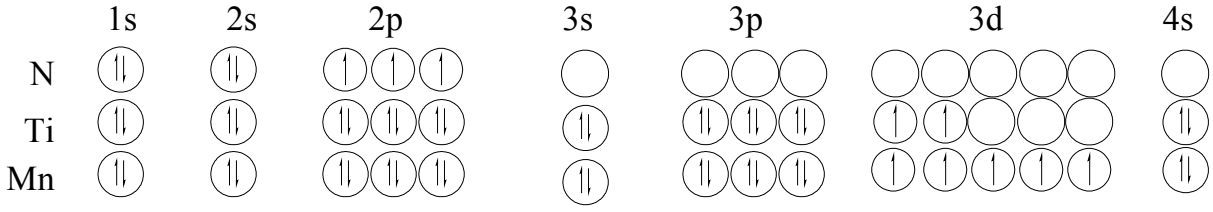
Trong sơ đồ mức năng lượng (hình 2.1) rõ ràng rằng trong mỗi mức năng lượng chính, mức năng lượng phụ s có năng lượng thấp hơn mức năng lượng phụ p, mức năng lượng phụ p thấp hơn mức năng lượng phụ d và cuối cùng mức năng lượng phụ d thấp hơn mức năng lượng phụ f. Sơ đồ cũng chỉ ra rằng mức năng lượng phụ 3d có năng lượng cao hơn mức năng lượng phụ 4s và mức năng lượng phụ 4f có năng lượng cao hơn mức năng lượng phụ 6s. Như vậy mức năng lượng phụ của một mức năng lượng chính có thể có giá trị năng lượng cao hơn mức năng lượng phụ thấp của mức năng lượng chính tiếp theo.

Mặc dù rằng giá trị của mức năng lượng phụ của một mức năng lượng chính luôn luôn phân bố theo trật tự sau: s<p<d>f, năng lượng tương đối của chúng trong các mức năng lượng chính khác nhau còn chiệu ảnh hưởng của sự bao quanh của nguyên tử đang xét và phụ thuộc rất nhiều vào số nguyên tử của nó. Ví dụ như trong nguyên tử Kali mức năng lượng phụ 3d cao hơn 4s. Trong nguyên tử Scandi năng lượng của các mức phụ 3d và 4s bằng nhau và trong nguyên tử kẽm mức năng lượng phụ 4s lại cao hơn 3d. Để hình dung một cách gần đúng các cấu hình điện tử của nguyên tử ta có thể sử dụng sơ đồ đã dẫn ra ở hình 2.1.



Hình 2.1: Sơ đồ mức năng lượng của nguyên tử

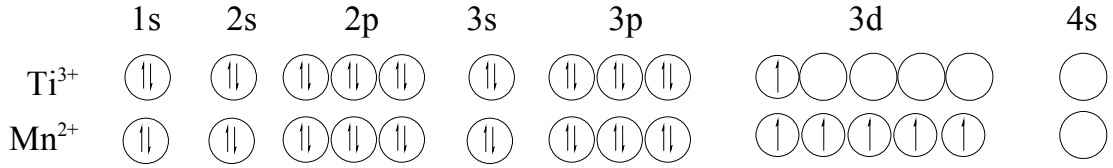
Trên hình 2.1, quỹ đạo được mô tả bằng các vòng tròn nhỏ. Số quỹ đạo của mỗi mức năng lượng phụ tương ứng như sau: s=1, p=3, d=5, f=7. Trên mỗi quỹ đạo có thể có tối đa là 2 điện tử và như vậy số điện tử cực đại của s là 2, của p là 6, của d là 10 và của f là 14. Điện tử sắp xếp vào mỗi mức năng lượng phụ theo nguyên tắc Hund. Theo qui tắc này, điện tử phải sắp xếp vào các quỹ đạo của cùng một mức năng lượng phụ như thế nào đó để có số điện tử không ghép đôi tối đa. Điều đó có nghĩa là điện tử lần lượt được sắp xếp vào các quỹ đạo trống, bởi vì chúng đẩy nhau và có xu thế nằm trên những quỹ đạo khác nhau sao cho càng cách xa càng tốt có thể diễn tả cấu trúc điện tử của N, Ti và Mn như trên hình 2.2.



Hình 2.2: Cấu tạo điện tử của các nguyên tử N, Ti, Mn

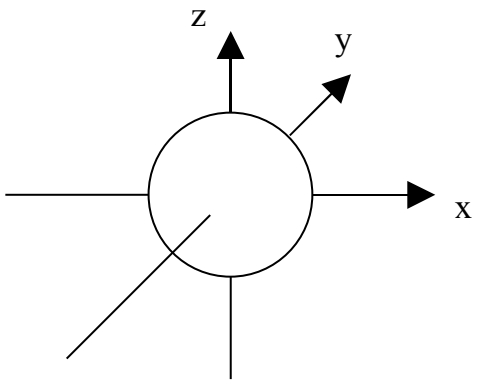
Những điện tử của phức phụ p của nguyên tử Nitơ và những điện tử của mức phụ d của các nguyên tử Ti và Mn không ghép đôi không cần thiết phải viết tất cả các mức năng lượng phụ như trên hình vẽ. Thường người ta chỉ nêu lên những điện tử ở lớp ngoài vỏ khí trơ (những điện tử hóa trị) bởi vì chính chúng tham gia vào sự tạo thành những liên kết hóa học. Cuối cùng cần nhận xét rằng: Sau này để tiện lợi ta sắp xếp mức phụ 3d trước 4s, 4d và 4f trước 5s…

Sau khi nghiên cứu cấu tạo điện tử của nguyên tử chúng ta cần xét cấu tạo điện tử của ion. Nói chung khi tạo thành những ion dương, điện tử hóa trị bị tách ra khỏi quỹ đạo nguyên tử ứng với năng lượng cao nhất. Trong trường hợp của những kim loại chuyển tiếp, những điện tử s ngoài có năng lượng cao nhất và do đó nguyên tử mất những điện tử này trước tiên. Vì vậy có thể hình dung cấu tạo điện tử của Ti^{3+} và Mn^{2+} như hình 2.3.

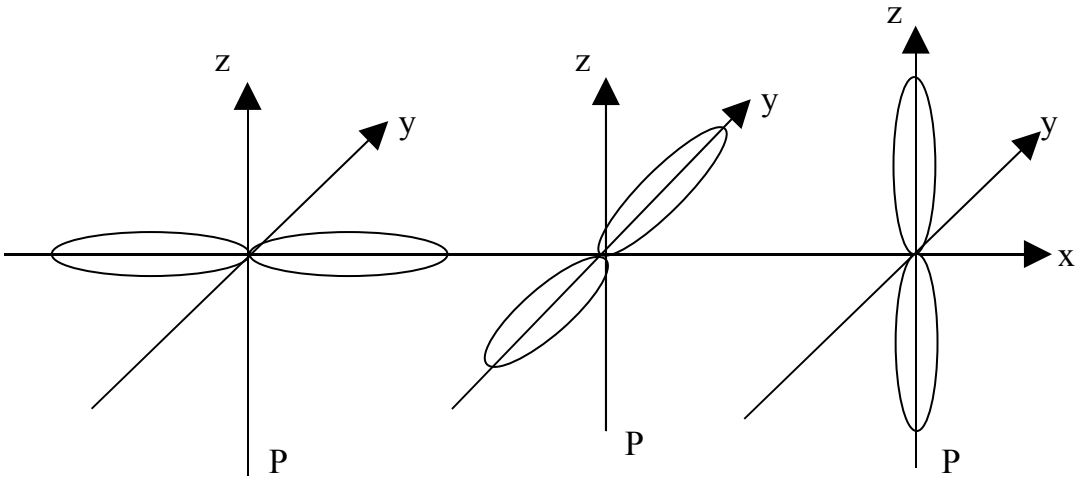


Hình 2.3: Cấu tạo điện tử của những ion Ti^{3+} và Mn^{2+}

Tiếp theo cần phải biết dạng quỹ đạo điện tử. Người ta hiểu hình dạng quỹ đạo là mô hình hình học vùng không gian có xác xuất tìm thấy điện tử lớn nhất trên quỹ đạo đó. Chúng ta giới hạn ở những quỹ đạo s, p,d bởi vì chúng thường tham gia vào sự tạo thành liên kết. Chỉ ở các nguyên tố chuyển tiếp (các nguyên tố đất hiếm và actinide) các quỹ đạo f mới tham gia vào sự tạo thành liên kết điện tử. Quỹ đạo s có hình dạng đối xứng "cầu" (hình 2.4), quỹ đạo p có hình dạng hình "quả tạ" hướng theo một trong ba trục tọa độ. Quỹ đạo p_x hướng dọc theo trục x, quỹ đạo p_y hướng dọc theo trục y, quỹ đạo p_z hướng dọc theo trục z (hình 2.5). Bốn trong số 5 quỹ đạo d có dạng hình "hoa thị" và một có hình "quả tạ" và có vành bao quanh ở trung tâm. Ba quỹ đạo "hoa thị" d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} hướng theo những mặt phẳng xy, xz, yz, chúng được phân bố giữa hai trục xác định mặt phẳng. Quỹ đạo thứ tư $d_{x_2-y_2}$ hướng theo mặt phẳng xy dọc theo các trục x và y.



Hình 2.4: Hình dạng không gian của quỹ đạo s

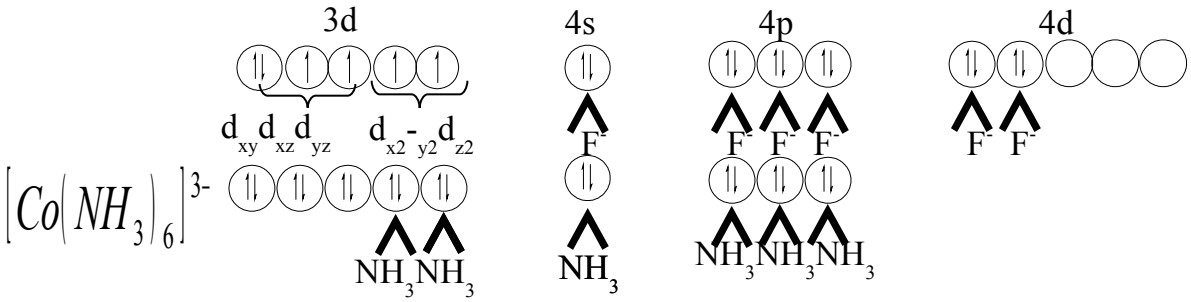


Hình 2.5: Hình dạng không gian của quỹ đạo p.

II.4.PHƯƠNG PHÁP LIÊN KẾT HÓA TRỊ (VB)

Phương pháp liên kết hóa trị đã được giáo sư Pauling (Học viện Kỹ thuật ở California) phát triển và nêu lên một cách dễ hiểu trong quyển sách của mình "Bản chất của liên kết hóa học". Ngoài Marie Cuirie, Pauling là người duy nhất 2 lần được giải thưởng Nobel (một lần về hóa học năm 1954, một lần về hòa bình năm 1962). Quan điểm của Pauling đã ảnh hưởng rất lớn đến tất cả mọi lĩnh vực của hóa học. Lý thuyết cộng hóa trị của ông đã có khả năng thống nhất những quan điểm của các nhà hóa học và do đó được phổ biến rộng rãi. Nhờ thuyết này, có thể giải thích tốt cấu tạo và từ tính của phức kim loại. Lý thuyết này có thể giải thích cả những tính chất khác của các hợp chất phối trí ví dụ như quang phổ hấp thụ nhưng dường như bằng những lý thuyết khác có thể làm những việc này dễ dàng hơn. Do đó, trong những năm gần đây những nhà bác học nghiên cứu vấn đề hóa học của các hợp chất phối trí thích thú lý thuyết trường tinh thể, trường phối tử và lý thuyết quỹ đạo phân tử hơn, Chúng ta sẽ chủ yếu nghiên cứu các lý thuyết này.

Trước hết cần nghiên cứu xem phương pháp liên kết cộng hóa trị đã mô tả sự tạo thành các phức chất $[CoF_6]^{3-}$ và $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ như thế nào và so sánh với những quan điểm của lý thuyết trường tinh thể và lý thuyết quỹ đạo phân tử mà chúng ta sẽ xét tới sau đây. Đầu tiên cần nêu lên rằng $[CoF_6]^{3-}$ chứa 4 điện tử không ghép đôi trong khi đó thì ở $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ tất cả các điện tử đã ghép đôi. Mỗi phối tử (theo Lewis là baz) cho một đôi điện tử để tạo liên kết cộng hóa trị phối trí. Theo phương pháp liên kết cộng hóa trị, cấu tạo điện tử của các phức trên được minh họa ở hình 2.6. Liên kết trong trường hợp này là liên kết cộng hóa trị. Những tổ hợp tương ứng những quỹ đạo nguyên tử của kim loại pha hòa vào nhau và tạo thành dạng quỹ đạo mới gọi là quỹ đạo lai hóa. Những quỹ đạo này tạo thành những liên kết cộng hóa trị bền hơn giữa kim loại và phối tử.



Hình 2.6: Sự tạo phức và $[Co(NH_3)_6]^{3-}$ theo quan điểm của phương pháp liên kết hóa tri

Trong 6 phối tử phối trí, những quỹ đạo lai hóa hình thành do sự pha hòa những quỹ đạo nguyên tử s, px, py, pz, dx_2-y_2 và dz_2. Sáu quỹ đạo lai hóa hình thành sp^3d^2 hướng tới những đỉnh của bát diện. Ta nhận thấy rằng đối với phức $[CoF_6]^{3-}$ những quỹ đạo d cũng cùng có mức năng lượng chính như quỹ đạo s và p. Phức loại ns np^3 nd^2 gọi là phức quỹ đạo ngoài bởi vì những quỹ đạo d "ngoài" tham gia vào sự tạo phức. Mặt khác, những quỹ đạo d có chức mức năng lượng chính thấp hơn quỹ đạo s và p tham gia vào sự tạo phức $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Những phức như (n-1)d^2 ns np^3 được gọi là phức quỹ đạo trong bởi vì những quỹ đạo d trong đã tham gia vào sự tạo thành chúng.

II.5.LÝ THUYẾT VỀ TRƯỜNG TINH THỂ

Phương pháp liên kết hóa trị và thuyết trường tinh thể tĩnh điện khác nhau về bản chất. Phương pháp liên kết hóa trị xuất phát từ giả thuyết liên kết phối trí là cộng hóa trị còn lý thuyết tĩnh điện thì hoàn toàn bác bỏ đặc tính cộng hóa trị của liên kết và giả thuyết rằng liên kết giữa ion kim loại và phối tử là hoàn toàn ion. Có thể tính toán năng lượng của liên kết phối trí khi ta sử dụng những phương trình cổ điển của thế năng, có kể tới lực hút và lực đẩy giữa những hạt nhân tích điện.

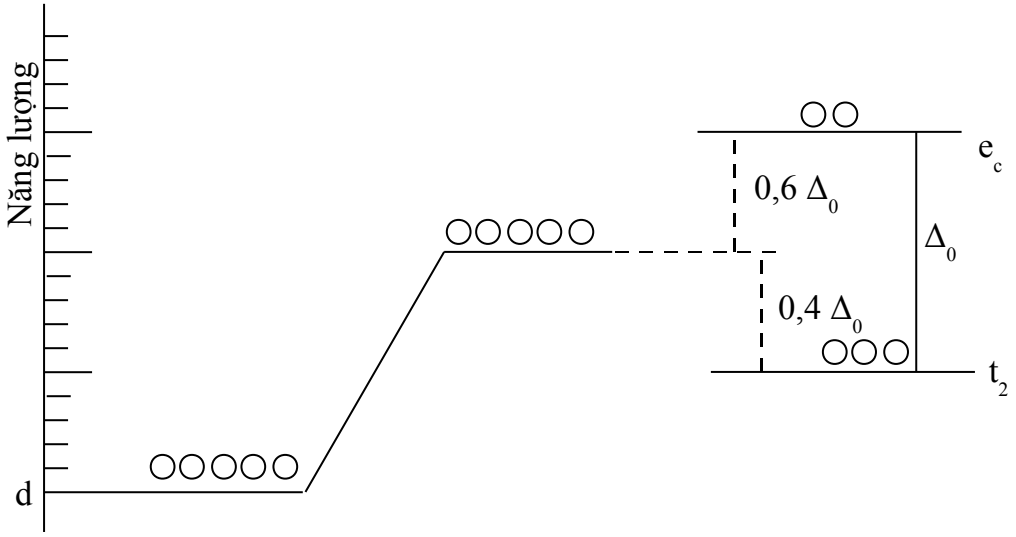
$$\text{Năng lượng liên kết} = q_1q_2/r \qquad (2.16)$$

Trong phương trình (2.16), q_1 và q_2 là những điện tích của những ion tương tác, r là khoảng cách giữa những trung tâm của những ion. Người ta sử dụng phương trình tương tự để mô tả cả những tương tác của phân tử phân cực không tích điện với ion. Phép gần đúng đó cho những kết quả phù hợp khá tốt với những giá trị năng lượng liên kết tìm được bằng thực nghiệm đối với những phức của những kim loại không chuyển tiếp. Đối với phức của kim loại chuyển tiếp những giá trị tính toán trước thường quá nhỏ. Sự không tương ứng đó sẽ được bổ chính lại một cách đáng kể nếu chú ý tới quỹ đạo của những điện tử d và giả thuyết về ảnh hưởng của phối tử lên năng lượng tương đối của những quỹ đạo d.

Năm 1930, lần đầu tiên những nhà vật lý (Beta và Vanflek) đã hoàn thiện lý thuyết tĩnh điện và sử dụng để giải thích màu và từ tính của các muối tinh thể. Lý thuyết này được gọi là lý thuyết trường tinh thể. Mặc dù lý thuyết này nêu lên trong cùng thời gian hoặc là sớm hơn một chút so với phương pháp liên kết hóa trị nhưng 20 năm sau đó mới được các nhà hóa học biết tới và sử dụng. Nguyên nhân có thể là do thuyết trường tinh thể đã được viết cho các nhà vật lý còn phương pháp liên kết hóa trị thì lại cho một quan niệm khá rõ rằng về liên kết giữa các nguyên tử.

Năm 1951, một số nhà hóa học lý thuyết đã sử dụng thuyết trường tinh thể một cách độc lập với nhau để giải thích phổ của phức những kim loại chuyển tiếp. Vì phương pháp đó tỏ ra có hiệu quả nên ngay lập tức hàng loạt công trình nghiên cứu đã được tiếp tục. Người ta đã làm sáng tỏ rằng thuyết trường tinh thể rất thuận lợi cho việc giải thích bán định lượng nhiều tính chất đã biết của các hợp chất phối trí.

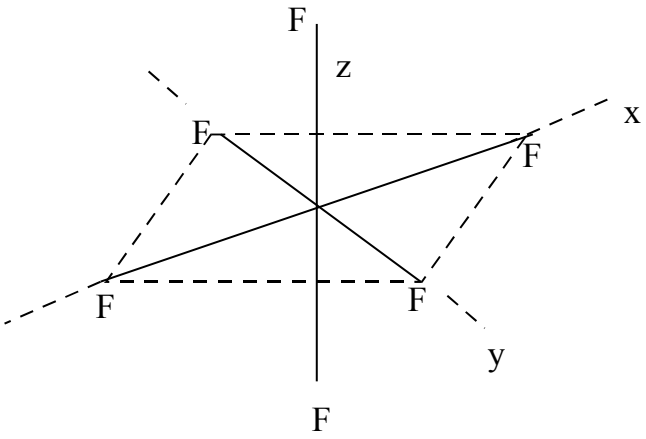
Để hiểu thuyết trường tinh thể còn hình dung một cách rõ ràng sự định hướng không gian của quỹ đạo d (hình 2.7). Tương tác của những quỹ đạo d của những kim loại chuyển tiếp với các phối tử bao quanh, nó sản sinh ra hiệu ứng trường tinh thể. Để minh họa thuyết trường tinh thể, ta hãy xét phức bát diện $[TiF_6]^{2-}$. Trong ion Ti^{4+} tự do nằm cách biệt trong không gian, hình dạng điện tử là như sau: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, ở đó không có điện tử d. Năm quỹ đạo 3d trống trong ion đó được đặc trưng bằng cùng một mức năng lượng. Điều đó cho phép giả thuyết rằng điện tử có thể nằm trên một trong số những quỹ đạo d đó với xác xuất như nhau. Những quỹ đạo tương ứng với cùng một giá trị năng lượng gọi là quỹ đạo suy biến.



Ion kim loại tự do (Ti^{4+}) Phức giả thuyết với các quỹ đạo d suy biến Phức bát diện $[(TiF_6)^{2-}]$

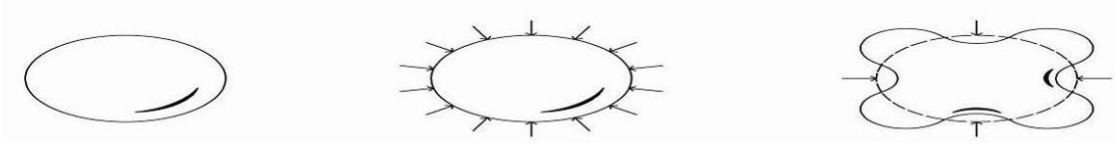
Hình 2.7: Sơ đồ mức năng lượng của những quỹ đạo d của ion kim loại tự do của phức giả thuyết trong đó không có sự tách mức bởi trường tinh thể và của phức bát diện.

Trong phức $[TiF_6]^{2-}$ ion Ti^{4+} được bao quanh bởi 6 ion F^-. Do sự có mặt của những ion F^- đó, tác dụng đẩy của những điện tích âm của chúng gây trở ngại cho sự nạp điện tử vào quỹ đạo d của ion Ti^{4+}. Nói một cách khác, những ion F^- (hoặc là những phối tử khác) khi tiến tới gần quỹ đạo d làm tăng năng lượng tương ứng của chúng (hình 2.7). Nếu như 6 ion F^- bao quanh ion Ti^{4+} trong $[TiF_6]^{2-}$ phân bố trên cùng một khoảng cách tới 5 quỹ đạo d của Ti^{4+} thì tất cả các quỹ đạo d đặc trưng ứng với cùng một giá trị năng lượng (chúng bị suy biến) năng lượng tương ứng lớn hơn so với năng lượng vốn có của ion Ti^{4+} tự do. Phức bát diện với tất cả các quỹ đạo d suy biến là phức giả thuyết. Phức $[TiF_6]^{2-}$ có cấu tạo bát diện. Để tiện lợi cho sự nghiên cứu phức đó chúng ta xem như 6 ion F^- sẽ phân bố trên các trục x, y, z trong hệ tọa độ Descartes. Trong sự phân bố như vậy:



Các ion sẽ nằm gần các quỹ đạo $d_{x_2-y_2}$ và d_{x_2} nhất, đó là những quỹ đạo e_g (hình 2.6). Sự thật là các quỹ đạo e_g hướng thẳng tới các phối tử F^- trong khi đó thì những quỹ đạo d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} kí hiệu là các quỹ đạo t_{2g} lại hướng vào giữa các phối tử (kí hiệu e_g và t_{2g} được sử dụng trong lý thuyết nhóm của toán học, t chỉ sự suy biến bậc 3, e chỉ sự suy biến bậc 2). Do đó điện tử khó chiếm chỗ trên quỹ đạo e_g hơn là trên quỹ đạo t_{2g} và vì vậy những quỹ đạo e_g phải đặc trưng bằng giá trị năng lượng cao hơn so với t_{2g}. Sự phân chia như thế, năm quỹ đạo suy biến của ion kim loại tự do thành những nhóm quỹ đạo đặc trưng bằng những năng lượng khác nhau là đặc điểm chủ yếu của thuyết trường tinh thể. Hiện tượng đó được gọi là sự tách mức do trường tinh thể. Như đã trình bày trên, sự tách mức năng lượng xảy ra là do những quỹ đạo d định hướng không đồng nhất trong không gian nên những nguyên tử, ion hay phân tử bên cạch có thể làm biến đổi năng lượng của những quỹ đạo hướng tới chúng.

Nhiều sinh viên cho rằng rất khó quan niệm một cách rõ ràng về thuyết trường tinh thể và quan điểm tách mức của thuyết này. Trên đây chúng tôi đã trình bày những luận điểm cơ bản nhất dựa trên cơ sở những mô hình không gian của những quỹ đạo d. Đó là con đường đúng đắn đi tới thuyết trường tinh thể. Ta có thể dẫn ra một hình ảnh vật lý như hình 2.8. Chúng ta hãy chú ý tới hình 2.8 và giả thuyết rằng ion kim loại và lớp vỏ điện tử của nó được hình dung dưới dạng quả cầu đàn hồi bằng bọt biển. Bây giờ chúng ta hãy xem quả cầu biến đổi như thế nào nếu bị lớp vỏ hình cầu cứng (tương ứng với các phối tử) tác dụng lên nó từ bên ngoài. Thể tích quả cầu bị thu nhỏ lại và hệ sẽ có năng lượng cao hơn, điều này được khẳng định bởi sự kiện là quả cầu đàn hồi tự lớn lên để chiếm thể tích ban đầu sau khi tách khỏi lớp vỏ ràng buộc nó. Sự biến đổi năng lượng đó tương ứng với sự tăng năng lượng phát sinh do sự đẩy nhau giữa những điện tử trong ion kim loại và điện tử của phối tử trong phức giả thuyết.



Quả cầu bằng bọt biển (ion kim loại tự do)

Quả cầu bằng bọt biển dưới áp lực của lớp vỏ hình cầu (phức giả thuyết)

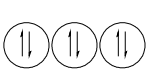
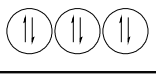
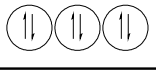
Quả cầu bằng bọt biển dưới áp lực tác động vào những hướng xác định (phức chất).

Hình 2.8 : Hiệu ứng của trường tinh thể được hình dung một cách cụ thể như là áp lực của lớp vỏ hình cầu lên quả cầu bằng bọt biển ở tất cả mọi hướng và như là áp lực lên quả cầu đó khi tập trung vào những chỗ xác định.

Nếu bây giờ lớp vỏ cứng tập trung lực tác dụng của nó vào 6 điểm riêng biệt (ví dụ đỉnh của bát diện chẳng hạn) thì quả cầu sẽ bị lõm vào trong ở những điểm ấy và lồi ra ngoài ở những điểm giữa các điểm ấy. Do kết quả của sức ép đó, nên hệ bọt biển có năng lượng cao hơn ở 6 điểm có áp lực cao và có năng lượng thấp hơn ở những điểm giữa chúng. Điều đó tương ứng với sự tách mức của trường tinh thể và những điểm lồi ra tương ứng với quỹ đạo t_{2g}, những điểm lãm vào trong tương ứng với quỹ đạo e_g. Trước đây ta đã nhận xét rằng năng lượng tương ứng của những quỹ đạo d của ion kim loại tăng lên khi phối tử tiến gần tới ion. Điều đó tự nó cho phép hình dung rằng, phức phải kém bền hơn ion kim loại và phối tử tự do. Nhưng chính sự kiện tạo phức chỉ rõ rằng phức là dạng có năng lượng thấp hơn sao với ion kim loại và phối tử ở riêng lẻ. Sự tăng năng lượng của những quỹ đạo d của ion kim loại hoàn toàn được bù trừ bằng năng lượng tạo liên kết giữa ion kim loại và phối tử. Trong trường phối tử bát diện những quỹ đạo t_{2g} và e_g của ion, tương ứng với những năng lượng khác nhau. Hiệu số năng lượng được kí hiệu là Δ_o. Có thể nói rằng, do đặc điểm hình học của hệ bát diện, năng lượng tương ứng của những quỹ đạo t_{2g} nhỏ hơn $0.4\Delta_o$. so với năng lượng của những quỹ đạo d suy biến bậc 5 của phức giả thuyết, tức là phức thu được nếu như không xảy ra sự tách mức năng lương trường tinh thể (hình 2.7). Cũng do nguyên nhân đó, năng lượng tương ứng của những quỹ đạo eg lớn hơn năng lượng của quỹ đạo giả thuyết suy biến bậc 5: $0,6\Delta_o$. Trong phức bát diện (ví dụ $[Ti(H_2O)^{6+}]$ có một điện tử nằm trên quỹ đạo d có mức năng lượng thấp nhất. Bằng thuyết tĩnh điện đơn giản thì không thể xác định được rằng trong phức chất những quỹ đạo d lại tương ứng với những giá trị năng lượng khác nhau. Do đó thuyết này đã giả thuyết rằng điện tử d cần phải có mức năng lượng của quỹ đạo d suy biến giả thuyết. Sự thật thì quỹ đạo d rơi vào t_{2g} có năng lượng nhỏ hơn năng lượng quỹ đạo suy biến giả thuyết $0,4\Delta_o$ và do đó phức sẽ bền hơn so với phức dựa trên cơ sở mô hình tĩnh điện đơn giản. Có thể nói một cách đơn giản rằng, điện tử d và do đó toàn bộ phức có năng lượng nhỏ là do nó nằm trên quỹ đạo d(t_{2g}) là quĩ đọa có thể tách xa phối tử nhất. Đối với phức, giá trị $0,4\Delta_o$ gọi là năng lượng ổn định hóa bởi trường tinh thể. Trong bảng 1 dưới đây, chúng tôi sẽ dẫn ra năng lượng ổn định hóa bởi trường tinh thể đối với những ion kim loại trong phức bát diện.

Bảng 2.1: Năng lượng ổn định hóa bởi trường tinh thể đối với những ion kim loại trong phức bát diện

Số điện tử d trong ion kim loại	t_{2g}	e_g	Năng lượng ổn định hóa	t_{2g}	e_g	Năng lượng ổn định hóa Δ_0
1	↑ ◯ ◯	◯ ◯	0,4			
2	↑ ↑ ◯	◯ ◯	0,8			
3	↑ ↑ ↑	◯ ◯	1,2			
4	↑ ↑ ↑	↑ ◯	0,6	↓↑ ↑	◯ ◯	1,6
5	↑ ↑ ↑	↑ ↑	0,0	↓↑ ↓↑ ↑	◯ ◯	2,0
6	↓↑ ↑ ↑	↑ ↑	0,4	↓↑ ↓↑ ↓↑	◯ ◯	2,4
7	↓↑ ↓↑ ↑	↑ ↑	0,8	↓↑ ↓↑ ↓↑	◯ ↑	1.8

8			1,2			
9			0,6			
10			0,0			

Ta nhận thấy rằng năng lượng ổn định hóa bởi trường tinh thể có thể tính một cách dễ dàng bằng cách thêm vào giá trị $0,4\Delta_o$ cho mỗi điện tử chiếm quỹ đạo t_{2g} và giá trị $-0,6\Delta_o$ cho mỗi điện tử chiếm điện tử e_g. Như vậy, năng lượng ổn định hóa bởi trường tinh thể đối với hệ có 5 điện tử d:

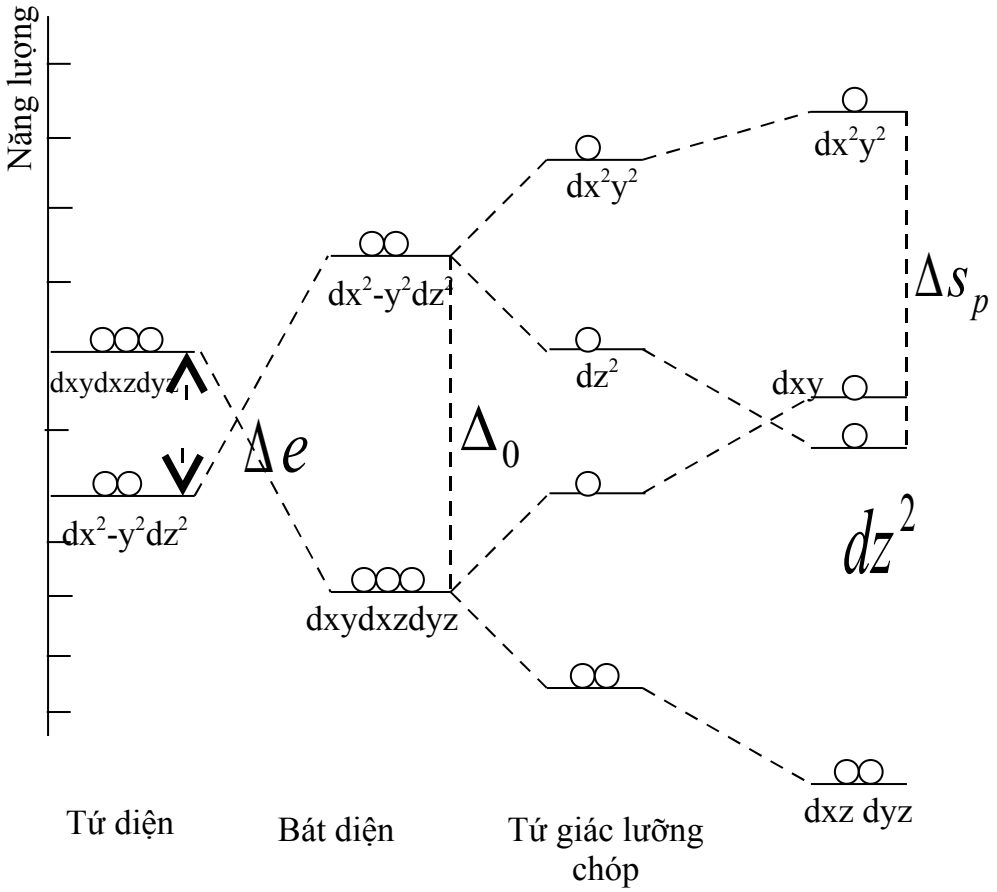
Hoặc là bằng: $3*(0,4\Delta_o) + 2*(-0,6\Delta_o) = 0,0\Delta_o$

Hoặc là bằng: $5*(0,4\Delta_o) + 0*(-0,6\Delta_o) = 2,0\Delta_o$

Nghĩa là phụ thuộc vào sự phân bố 5 điện tử trên quỹ đạo t_{2g} và e_g

Thuyết tĩnh điện đơn giản coi ion kim loại như hạt nhân nguyên tử được bao quanh bởi đám mây điện tử hình cầu. Thuyết trường tinh thể đề nghị mô hình tốt hơn vì thuyết này đã giả thuyết rằng những điện tử d tạo thành đám mây điện tử không phải có dạng hình cầu do xu hướng tránh những vị trí mà phối tử đã chiếm giữ (những điện tử này tạo thành những đám mây điện tử không có hình dạng hình cầu bằng cách tự sắp xếp một cách lựa chọn vào những quỹ đạo có giá trị năng lượng thấp, hướng vào giữa những phối tử). Do đó, thuyết trường tinh thể đã giải thích một cách hoàn toàn có thể hiểu được nguyên nhân vì sao những tính toán tĩnh điện đơn giản cho ta những giá trị thấp hơn về độ bền của phức và những hợp chất của những kim loại chuyển tiếp.

Thuyết tĩnh điện đơn giản đã bỏ qua sự phân bố điện tử không theo hình dạng hình cầu và hậu quả phát sinh do hiện tượng đó – năng lượng ổn định hóa bởi trường tinh thể. Một trong những điểm gây nên sự phản đối việc ứng dụng thuyết tĩnh điện đơn giản cho liên kết trong phức kim loại là sự bất lực của thuyết này trong khi giải thích sự tạo thành những phức phẳng vuông. Có thể chứng minh rằng nếu 4 điện tích âm được giữ xung quanh ion trung tâm dương chỉ bằng lực tĩnh điện, thì những điện tích âm phải nằm ở đỉnh của tứ diện. Chỉ có sự phân bố như thế, những nhóm mang điện âm mới nằm ở khoảng cách cực đại đối với nhau và chịu lực tĩnh điện nhỏ nhất. Điều đó chỉ phù hợp với thực tế trong điều kiện, nếu ion trung tâm có đối xứng cầu. Nhưng sự đối xứng đó không điển hình đối với những ion của kim loại chuyển tiếp bởi vì điện tử nằm trên quỹ đạo có năng lượng thấp hướng vào giữa những phối tử và do đó không có đối xứng cầu. Trong phần cuối của chương này, chúng ta sẽ nêu rõ, thuyết trường tinh thể cho phép giải thích sự tồn tại những phức phẳng vuông cũng như dự đoán tính không bền của một số phức bát diện.

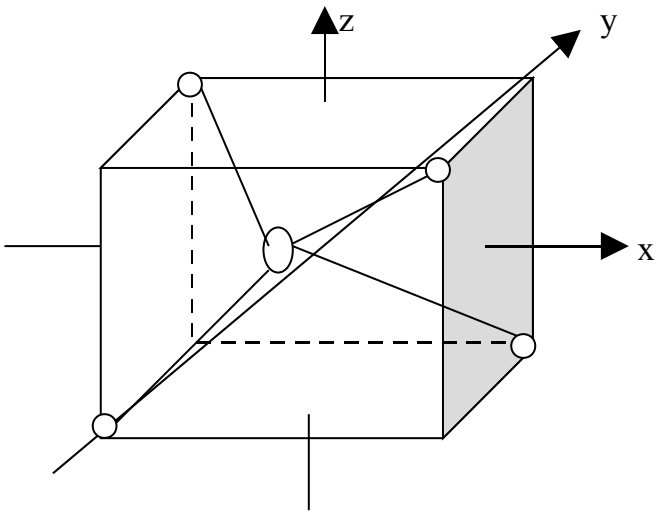


Hình 2.9: Sơ đồ tách mức năng lượng bởi trường tinh thể những quỹ đạo d của ion trung tâm trong những phức đó đối xứng khác nhau. Chỉ số của Δ là kí hiệu cho những đối xứng khác nhau.

Như vậy,chúng ta đã nghiên cứu xong trường hợp tách mức năng lượng của trường tinh thể đối với phức bát diện, và sẽ xét những phức có cấu tạo hình học loại khác. Để thuận tiện ta bắt đầu xét sự tách mức bởi trường tinh thể với cấu hình bát diện và theo dõi xem sự tách mức sẽ biến đổi như thế nào khi hình học hình dạng biến đổi (hình 2.9). Khi chuyển từ cấu hình bát diện sang cấu hình phẳng vuông, hai phối tử nào đó vẫn nằm ở vị trí đối diện trong bát diện bị tách ra.

Nếu những phối tử trên trục z sẽ ở những vị trí như thế nào đó để khoảng cách kim loại-phối tử lớn hơn một chút so với khoảng cách của 4 phối tử trong mặt phẳng xy thì sẽ thu được cấu tạo tứ giác (hình 2.10).

Điều kiện đó cho phép những phối tử trong mặt phẳng xy tiến gần tới ion trung tâm. Những quỹ đạo d tương ứng trong mặt phẳng xy sẽ chịu lực đẩy của các phối tử lớn hơn so với lực đẩy trong cấu tạo bát diện và do đó năng lượng của những quỹ đạo $d_{x_2-y_2}$ và d_{xy} tăng lên (hình 2.10). Trong khi đó những quỹ đạo d trong mặt phẳng xy và yz sẽ chịu lực đẩy nhỏ hơn của các phối tử đã tách xa ra theo trục z thêm một khoảng cách nào đó. Hiện tượng đó dẫn tới sự giảm tương đối năng lượng của quỹ đạo d_{x_2} và sự giảm không nhiều năng lượng của quỹ đạo d_{xz} và d_{yz} so với dạng bát diện.



Hình 2.10: Phức tứ diện, nguyên tử trung tâm ở chính giữa

Chúng ta cũng quan sát thấy hình ảnh tương tự về sự tách mức đối với cấu tạo chóp vuông, trong đó một phối tử nằm trên trục z còn 4 phối tử còn lại và ion trung tâm phân bố trong mặt phẳng xy. Sự tách hoàn toàn hai phối tử trên trục z dẫn tới sự tạo thành dạng thẳng vuông kèm theo sự tăng năng lượng của quỹ đạo $d_{x_2-y_2}$ và d_{xy} và sự giảm năng lượng của các quỹ đạo d_{x_2}, d_{xz}, d_{yz}.

Hình dung một cách rõ ràng sự tách mức năng lượng bởi trường tinh thể những quỹ đạo d đối với cấu tạo tứ diện sẽ gặp khó khăn hơn. Trước hết, cần tưởng tượng hình tứ diện đã vẽ trong khối lập phương (hình 2.10) sao cho 4 đỉnh của tứ diện phân bố vào 4 đỉnh của khối lập phương. Nếu bây giờ ta vẽ các trục x, y, z sao cho chúng đi qua trung tâm của khối lập phương và qua các trung tâm của 6 mặt giới hạn thì có thể hình dung vị trí của 4 phối tử tương đối theo các quỹ đạo d của ion trung tâm. Những quỹ đạo d nằm dọc theo hệ trục Decartes ($d_{x_2-y_2}$ và d_{x_2}) cách xa các phối tử hơn là những quỹ đạo phân bố giữa các trục (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}). Do đó những quỹ đạo e_g ($d_{x_2-y_2}$ và d_{x_2}) tương ứng với giá trị năng lượng thấp, những quỹ đạo t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) được đặc trưng bằng giá trị năng lượng cao hơn. Người ta đã phát hiện ra rằng trong trường hợp này có hiệu số những giá trị năng lượng của những quỹ đạo e_g và t_{2g}, nghĩa là bị tách mức bởi trường tinh thể kí hiệu là Δ_t, chỉ bằng một nửa Δ_o. Do đó, hiệu ứng trường tinh thể tạo điều kiện thuận lợi cho sự tạo phức bát diện hơn là cho sự tạo phức tứ diện

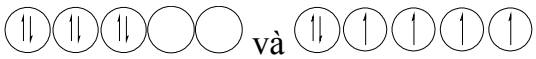
Từ tính của phức những kim loại chuyển tiếp cũng được giải thích mỹ mãn bằng thuyết trường tinh thể. Những kim loại chuyển tiếp có các mức năng lượng phụ d mới chỉ được điện tử lấp đầy một phần, trên những quỹ đạo đó theo định luật Hund sẽ có những điện tử không ghép đôi. Ví dụ: ion kim loại có 3 điện tử d (gọi là hệ d^3) có thể có 3 điện tử không ghép đôi , còn ion kim loại có 8 điện tử d có thể có 2 điện tử không ghép đôi và 3 đôi điện tử .

Chất có những điện tử không ghép đôi bị từ hút gọi là chất thuận từ (sức hút đó tương đối yếu hơn so với những vật liệu Ferro từ như sắt), giá trị lực hút của từ đối với một chất xác định số điện tử không ghép đôi của nó.

Có thể đo độ thuận từ một cách tương đối đơn giản bằng cân. Đặt mẫu vào trong ống treo trên cân, rồi cân trọng lượng mẫu khi có và khi không có lực tác dụng của từ trường.

Nếu một chất là thuận từ thì trọng lượng của nó sẽ tăng lên khi đặt dưới tác dụng hút của từ trường. Sự tăng trọng lượng là số đo số điện tử không ghép đôi trong hợp chất.

Người ta phát hiện rằng một số phức của kim chuyển tiếp không tuân theo quy luật Hund. Ví dụ một số phức của Co(III) có cấu hình điện tử d6 như $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ không bị từ trường hút (những phức này có tính nghịch từ). Những phức, trong đó một số điện tử không ghép đôi của ion kim loại trong trạng thái khí được ghép đôi được gọi là những phức spin thấp. Phức của Co(III). $[CoF_6]^{3-}$ thuận từ và có 4 điện tử không ghép đôi. Đó là ví dụ của phức spin cao. Trong phức này, sự phân bố điện tử trong những ion kim loại đã tạo phức tượng tự như khi nó ở trạng thái khí. Sự phân bố điện tử của hai phức có thể hình dung như sau:

 và

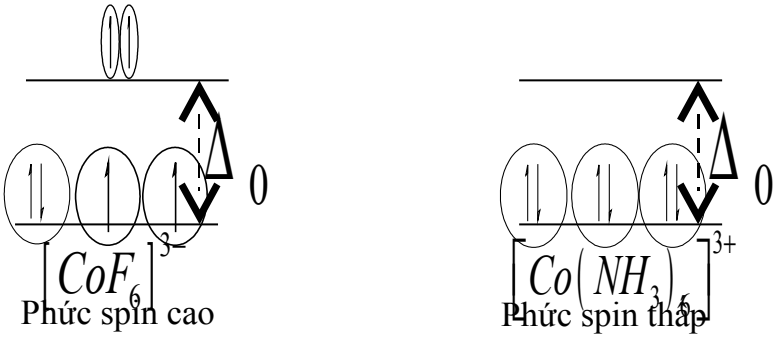
Các phức này có nhiều tên, ví dụ:

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$: Phức spin thấp nội orbital ghép đôi

$[CoF_6]^{3-}$: Phức spin cao ngoại orbital.

Bây giờ cần phải hiểu vì sao điện tử trong những hệ đó lại phân bố trên orbital d theo những cách khác nhau. Trước hết cần phải công nhận, sự phân bố điện tử được quyết định bởi hai yếu tố. Thứ nhất, điện tử có xu hướng sắp xếp như thế nào đó để có thể có số điện tử không bị ghép đôi cực đại, phù hợp với quy tắc Hund. Để cho điện tử ghép đôi cần tiêu tốn năng lượng đủ lớn để thắng lực đẩy của hai điện tử trên cùng quỹ đạo. Thứ hai, trong trường tinh thể những điện tử d có xu hướng chiếm những quỹ đạo có năng lượng thấp nghĩa là tránh được càng nhiều càng tốt tác dụng đẩy của phối tử. Như vậy, nếu độ bền đạt được (Δ) đủ lớn để thắng sự mất đi của độ bền do sự ghép đôi điện tử thì điện tử sẽ ghép đôi và ta sẽ thu được phức loại spin thấp. Khi sự tách mức bởi trường tinh thể (Δ) không đủ lớn thì điện tử giữ trạng thái không ghép đôi của mình và phức spin cao sẽ xuất hiện.

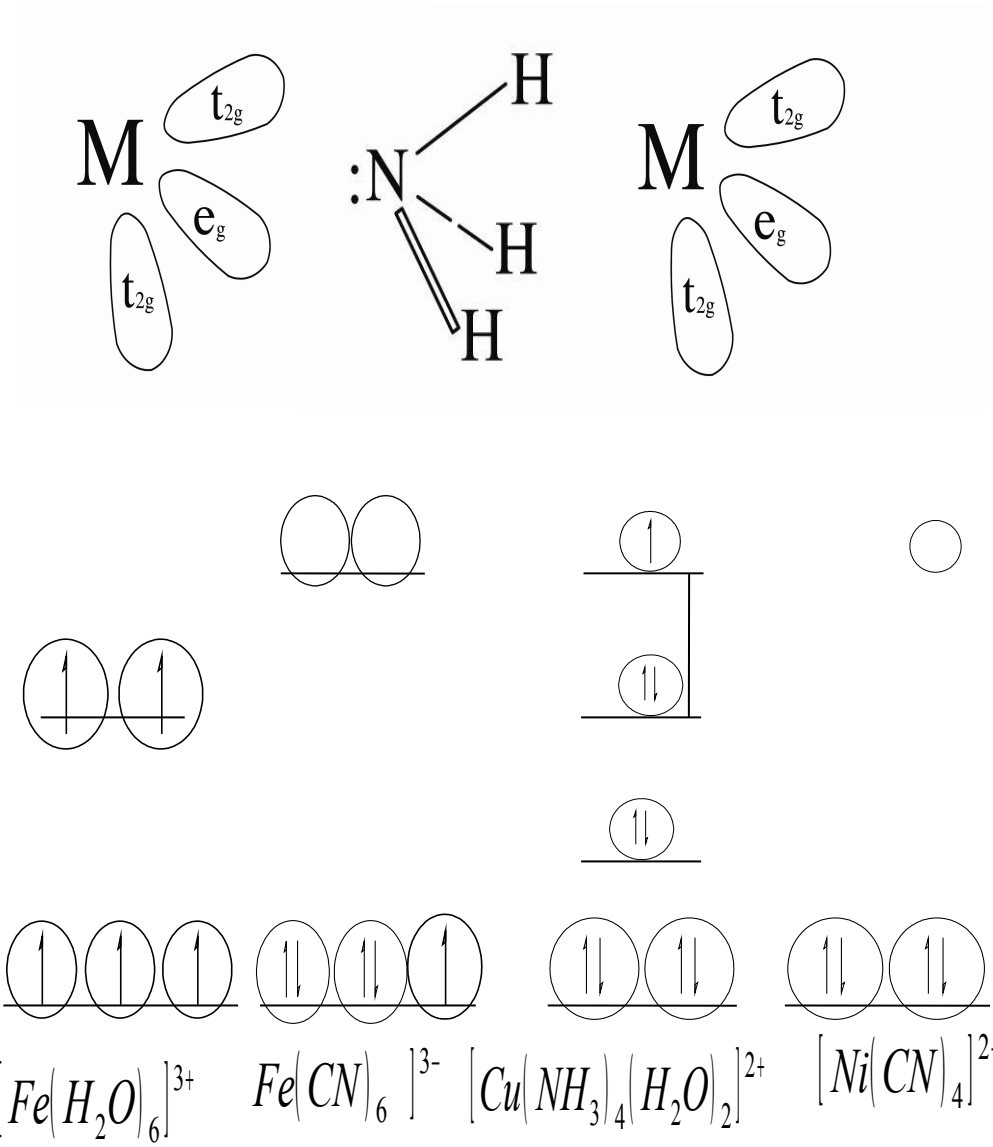
Hình 2.11 chỉ cho ta thấy rằng giá trị Δ_o của $[CoF_5]^{3-}$ nhỏ hơn giá trị Δ_o của $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Phức có giá trị Δ lớn sẽ chủ yếu là phức spin thấp.



Hình 2.11: Giá trị tương đối về tách mức bởi trường tinh thể (Δ_o) đối với những quỹ đạo d của phức bát diện spin cao và spin thấp của Co(III)

Một số ví dụ khác về sự tách mức bởi trường tinh thể và sự phân bố điện tử trong phức được dẫn ra trên hình 2.12. Như đã trình bày trên đây, giá trị tách mức bởi trường tinh thể quyết định việc các điện tử d trong ion kim loại ghép đôi hay là tuân theo quy luật Hund. Đại lượng này ảnh hưởng nhiều đến tính chất của kim loại chuyển tiếp. Mức độ tách mức bởi trường tinh thể phụ thuộc vào nhiều yếu tố. Bản chất của phối tử gây nên trường tinh thể là yếu tố đặc biệt quan trọng. Phù hợp với những khái niệm tĩnh điện, những phối tử có điện

tích âm lớn và những phối tử có thể tiến gần tới ion kim loại (năng lượng ion nhỏ) gây nên sự tách mức lớn nhất. Những ion có điện tích không lớn khi tiến gần đến quỹ đạo d làm cho những quỹ đạo này không thuận lợi cho điện tử về mặt năng lượng. Điều này được khẳng định bằng thực nghiệm qua sự kiện: những ion F^- có kích thước nhỏ nên gây nên hiệu ứng trường tinh thể lớn hơn so với những ion có kích thước lớn hơn như: Cl^-, Br^-, I^-. Vì sự tách mức bởi trường tinh thể là kết quả của tương tác mạnh của phối tử với các quỹ đạo hướng tới giữa chúng nên tách mức lớn chỉ có thể đạt được khi những phối tử "hội tụ" những điện tích âm của mình lên quỹ đạo. Ta có thể hình dung dễ dàng rằng phối tử có một đôi điện tử tự do (ví dụ như NH_3) có khả năng hội tụ lớn hơn so với những phối tử có 2 hoặc có một số đôi điện tử tự do lớn hơn (III) và (IV)



Hình 2.12: Sự tách mức bởi trường tinh thể và sự phân bố điện tử theo mức năng lượng đối với một số phức.

Hai phức đầu tiên có cấu tạo bát diện, những phức khác (từ trái qua phải) có cấu tạo tứ giác, phẳng vuông và tứ diện (hình 2.10)

Có thể sử dụng tính chất nêu trên để giải thích hiện tượng, những phân tử NH_3 trung hòa điện gây nên sự tách mức của trường tinh thể lớn hơn trường hợp của những phân tử nước hoặc là của những ion halogen mang điện tích âm.

Nói chung, ta sẽ thấy khá rõ khó khăn khi sử dụng mô hình tĩnh điện đơn giản để giải thích khả năng gây sự tách mức của trường tinh thể của những phối tử khác nhau. Người ta đã thấy rằng, khả năng đó giảm theo trật tự dẫn ra dưới đây:

Trường phối tử mạnh Trường phối tử trung bình Trường phối tử yếu

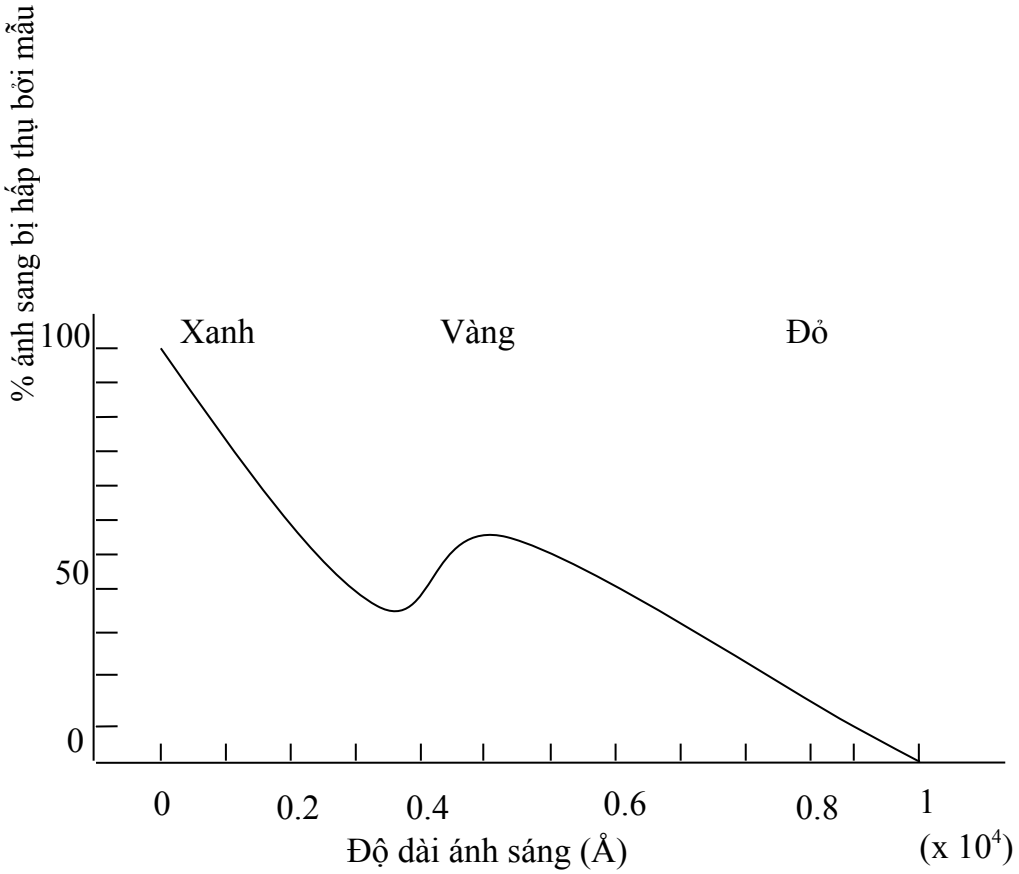
$CO, CN^- > Phen > NO_2 > en > NH_3 > NCS^- > H_2O > F^- > RCO_2 > OH^- > Cl^- > Br^- > I^-$

Để giải thích dãy đó cần phải từ bỏ mô hình hoàn toàn chỉ có tính chất ion tĩnh điện đối với liên kết trong phức và công nhận rằng ở đây tương tác cộng hóa trị cũng tồn tại. Đó là lý do xuất hiện thuyết trường phối tử.

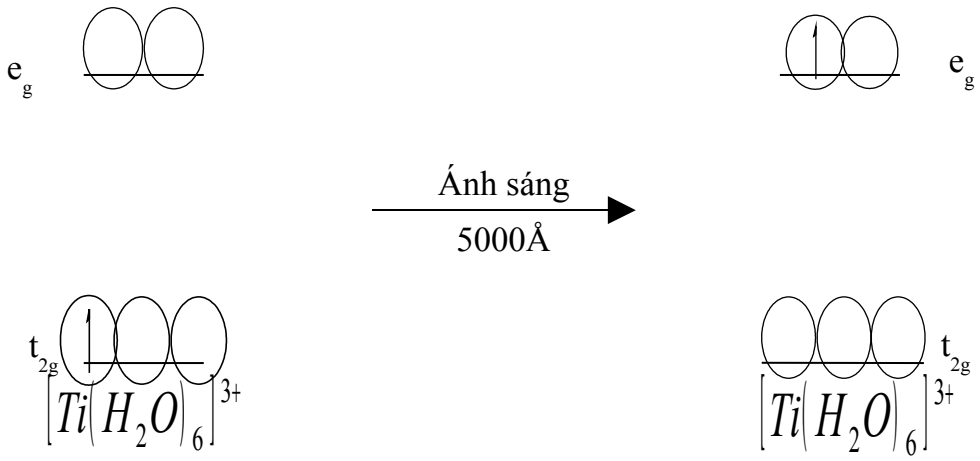
Biến dạng của thuyết trường tinh thể là thuyết trường phối tử. Theo thuyết này thì trong phức chất còn tồn tại liên kết cộng hóa trị, ít nhất thì thuyết này cũng có thể giải thích một cách định tính giá trị tách mức bởi trường tinh thể gây nên bởi những phối tử khác nhau. Những hạt như CO, CN^-, Phen và NO_2^- là những phối tử tạo nên trường tinh thể mạnh nhất, chúng ta có khả năng tạo liên kết Л với nguyên tử kim loại trung tâm. Liên kết Л có thể làm tăng mạnh sự tách mức bởi trường tinh thể.

Trạng thái oxy hóa của ion kim loại và loại các điện tử d của nó cũng ảnh hưởng đến mức độ tách. Trạng thái oxy hóa cao của ion kim loại gây nên sự tách mức lớn hơn. Phức $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ nghịch từ và là phức spin thấp còn phức $[Co[NH_3)_6]^{2+}$ lại thuận từ và là phức spin cao. Sự tách mức bởi trường tinh thể trong phức Co(III) gần hai lần lớn hơn so với phức của Co(II). Điều đó được giải thích bằng sự ghép đôi các điện tử. Giá trị Δ_o lớn đối với Co(III) có thể giải thích như sau: Vì ion kim loại có thể tích nhỏ hơn và điện tích cao hơn nên phối tử tiến gần hơn và do đó tương tác mạnh hơn với các điện tử d cảu nó. Sự tách mức bởi trường tinh thể trong các phức $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$, $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$, lớn hơn so với phức $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Nói chung sự tách mức ở những phức có chứa các điện tử 5d thì lớn hơn còn sự tách mức ở những phức có chứa các điện tử 3d thì nhỏ hơn. Có thể giải thích sự kiện đó như sau: Những quỹ đạo 5d trải dài trong không gian xa hơn và như vậy tương tác với các phối tử mạnh hơn.

Thành tựu lớn nhất của trường tinh thể là giải thích thành công màu của những hợp chất của kim loại chuyển tiếp. Hiệu số năng lượng không lớn Δ trong những phức kim loại chuyển tiếp là hậu quả của chuyển điện tử từ mức năng lượng thấp lên mức năng lượng cao (giữa những quỹ đạo d không tương đương: t_{2g} và e_g) được thức hiện nhờ sự hấp thụ ánh sáng trông thấy. Đó là nguyên nhân gây màu của phức, ví dụ dung dịch nước của Ti(III) màu tím, màu được giải thích bằng phổ hấp thụ của phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (hình 2.13). Sự hấp thụ ánh sáng của phức trong vùng phổ trông thấy được giải thích bằng sự chuyển điện từ quỹ đạo t_{2g} lên e_g (hình 2.14).



Hình 2.13: Phổ hấp thụ của phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Dung dịch $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ có màu tím đỏ, vì nó hấp thụ các tia vàng cho qua các tia xanh và đỏ.



Hình 2.14: Sự chuyển điện tử d-d gây nên màu tím của phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

Phổ hấp thụ của những phức có số điện tử d lớn hơn một phức tạp hơn vì số cách chuyển điện tử nhiều hơn.

Phương trình Plank (2.17) liên hệ năng lượng chuyển điện tử với độ dài sóng λ của ánh sáng bị hấp thụ.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \qquad (2.17)$$

h: Hằng số plank (6,62 erg/giây).

C: tốc độ ánh sáng (3,00 cm/giây).

Năng lượng được đo bằng erg trên phân tử còn λ đo bằng cm. Từ phương trình 2.17 có thể xác dịnh được hiệu số năng lượng điện tử Δ đối với những quỹ đạo d mà điện tử thức hiện bị chuyển. Thay những giá trị h, C và sử dụng những hệ số chuyển tương ứng (số Avogadro $6,02\times10^{23}$ phân tử/mol) và hằng số Ioule $4,18\times10^{7}$ erg/kcal) thì có thể thu được công thức (2.18)

$$E = \frac{2,84*10^5}{\lambda} \qquad (2.18)$$

E: đo bằng kilocalo/mol và $\lambda_{đo}$ bằng Å. Người ta đã phát hiện cực đại trong phổ hấp thụ của $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ nằm ở λ = 5000Å. Cực đại đó tương ứng với giá trị hiệu năng lượng giữa những quỹ đạo t_{2g} và e_g khoảng 57 kilocalo/mol là đại lượng bậc nhất với năng lượng liên kết. Mặc dù rằng, đại lượng đó nhỏ không đáng kể so với nhiệt hydrate hóa của Ti^{3+} (phương trình 2.19) là 1027 Kcal/mol, đại lượng này rất quan trọng và cần thiết để hiểu hóa học của các kim loại chuyển tiếp.

Ti^{3+}(trạng thái khí)+$H_2O\rightarrow[Ti(H_2O)_6]^{3+}$(trong dung dịch nước)+1027Kcal/mol (2.19)

Cơ sở ion của thuyết trường tinh thể đã cho ta mô hình đơn giản để giải thích nhiều tính chất của kim loại chuyển tiếp, cấu tạo, độ bền, phổ hấp thụ của phức. Nhưng cần nhận xét rằng mô hình ion đơn giản của thuyết trường tinh thể không cho một khái niệm rõ ràng về liên kết trong những hợp chất của kim loại chuyển tiếp. Mặt khác, trong khi nghiên cứu phức chất, người ta đã thu được nhiều bằng chứng thức nghiệm khẳng định vai trò của cả hai loại liên kết: liên kết ion và liên kết cộng hóa trị. Thuyết phản ánh trung thành cả hai đặc tính ấy trong liên kết của phức là thuyết quỹ đạo phân tử.

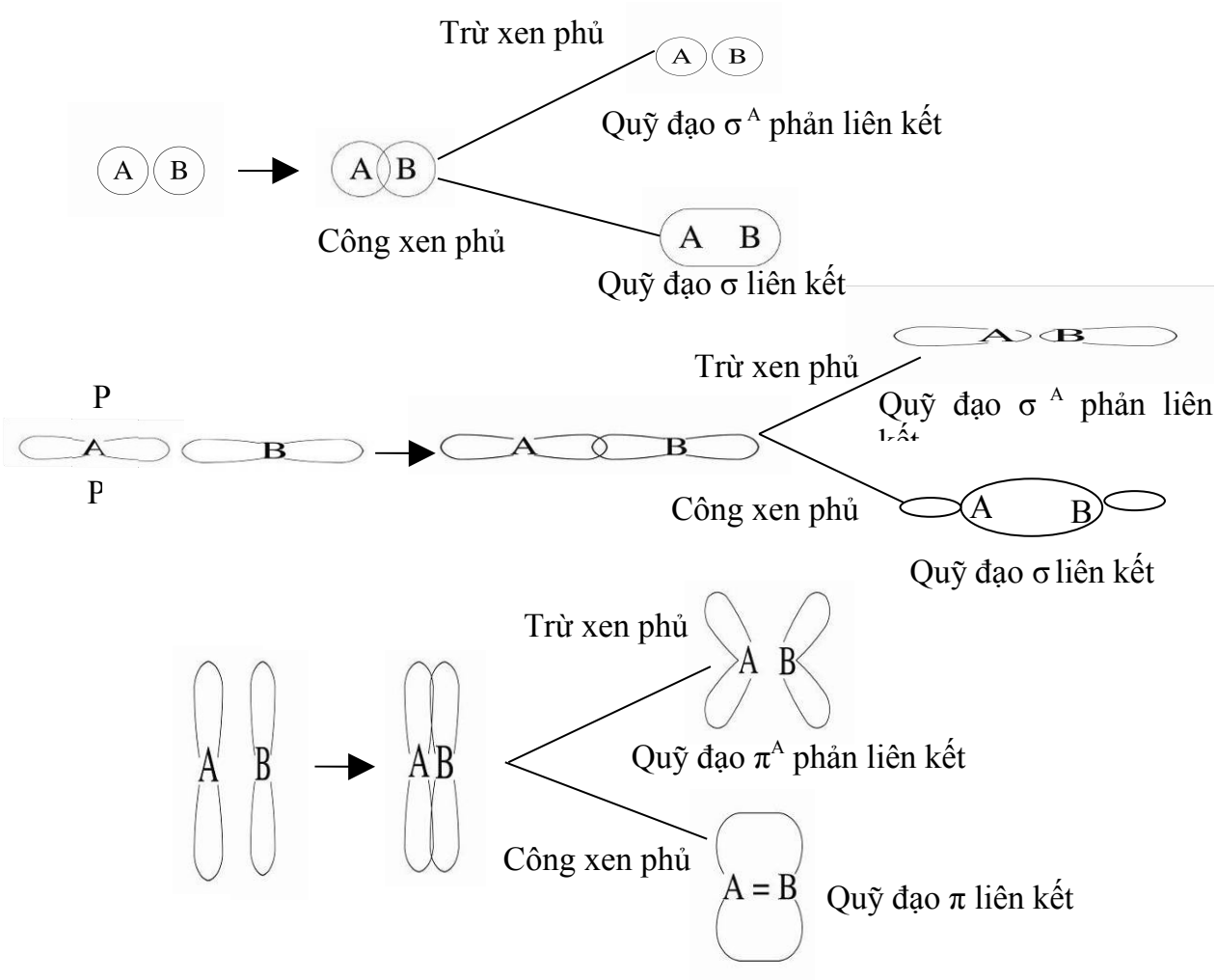
II.6.THUYẾT QUĨ ĐẠO PHÂN TỬ (MO)

Thuyết quỹ đạo phân tử càng ngày càng phổ biến đối với các nhà hóa học. Thuyết này chú ý tới cả đặc tính cộng hóa trị cả đặc tính ion của liên kết hóa học mặc dù không nêu lên những điểm này. Phương pháp MO xem xét sự phân bố điện tử trong phân tử giống như lý thuyết hiện đại giải thích sự phân bố điện tử trong nguyên tử. Trước tiên là vị trí của các hạt nhân trong nguyên tử và của các quỹ đạo quay quang chúng được xem như là xác định, những quỹ đạo phân tử này (MO) phân bố trong những vùng có xác suất tìm thấy điện tử lớn nhất trong không gian. Thay thế cho sự phân bố của một nguyên tử những quỹ đạo phân tử này trải ra trên toàn phân tử hoặc là trên một phần của nó. Dưới đây chỉ dẫn ra những tính toán dạng quỹ đạo phân tử cho trường hợp những phân tử đơn giản nhất.

Vì sự tính toán dựa trên cơ sở những nguyên tắc chung gặp nhiều khó khăn nên người ta thường sử dụng phương pháp tính gần đúng tổ hợp tuyến tính những quỹ đạo nguyên tử (LIKAO). Tất nhiên là, MO của phân tử cần phải làm cho người ta nhớ lại những quỹ đạo nguyên tử mà từ đó phân tử được xây dựng lên. Xuất phát từ những dạng đã biết của quỹ đạo nguyên tử có thể sơ bộ hình dung các dạng MO đặc trưng.

Tổ hợp tuyến tính cộng và trừ hai quỹ đạo s cho hai quỹ đạo phân tử được mô tả trong hình 2.15. Một quỹ đạo phân tử xuất hiện do sự cộng những phần xen phủ của quỹ đạo nguyên tử. Còn một quỹ đạo khác xuất hiện do sự trừ các vùng xen phủ của AO. Quỹ đạo phân tử thu được do sự cộng vùng xen phủ của hai quỹ đạo s chiếm vùng không gian giữa hai hạt nhân, quỹ đạo này được gọi là quỹ đạo phân tử liên kết. Năng lượng tương ứng với quỹ đạo phân tử này thấp hơn năng lượng của mỗi quỹ đạo nguyên tử s tạo thành nó. Quỹ đạo phân tử thu được bằng cách trừ những vùng xen phủ của quỹ đạo nguyên tử không chiếm vùng không gian chứa những hạt nhân, có năng lượng cao hơn năng lượng của những quỹ đạo nguyên tử khởi đầu được gọi là quỹ đạo phân tử phản liên kết. Hiệu năng lượng của

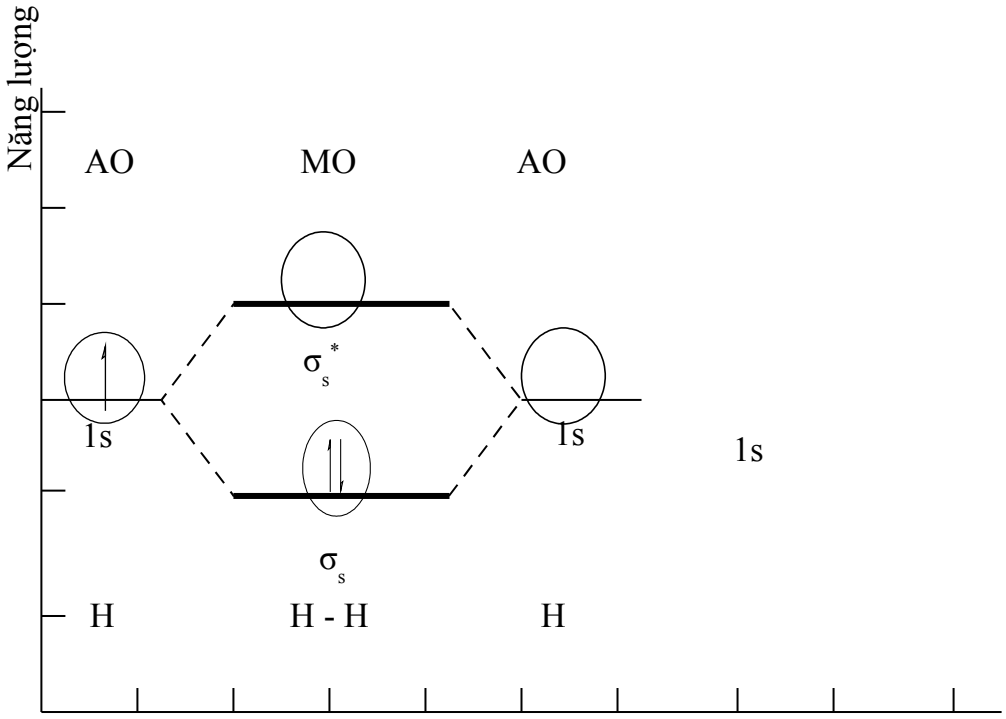
những quỹ đạo phân tử phản liên kết và liên kết có thể tính được nếu chú ý rằng điện tử của quỹ đạo liên kết nằm dưới tác dụng của cả hai hạt nhân còn điện tử của quỹ đạo phân tử phản liên kết thì chỉ chịu tác dụng của 1 hạt nhân.



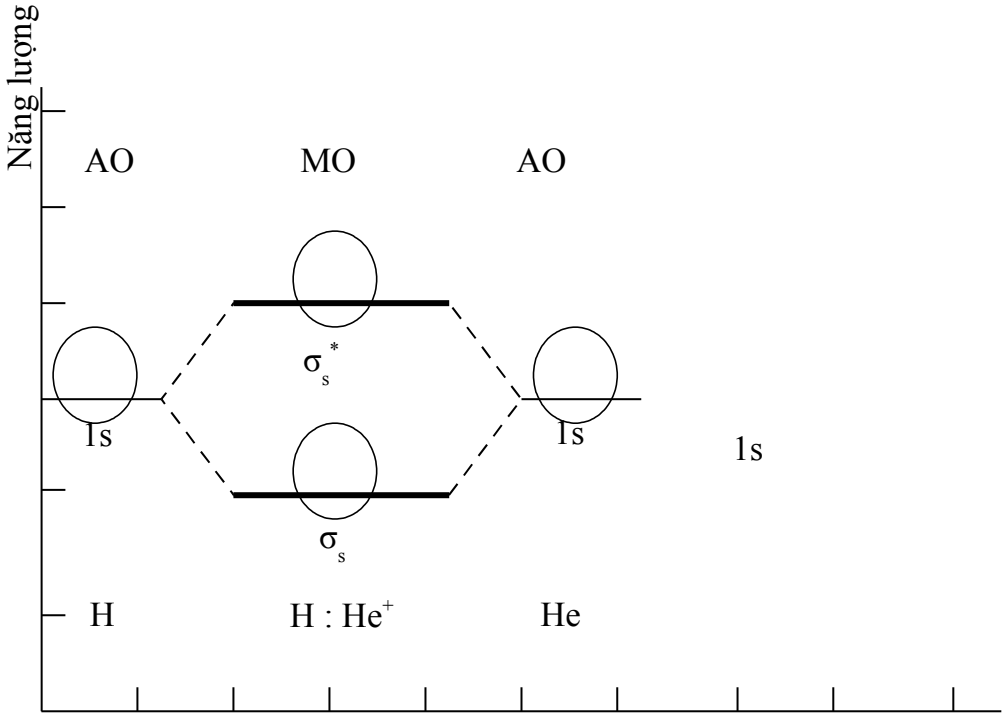
Hình 2.15: Sự tạo thành quỹ đạo phân tử theo phương pháp ЛКАО

Tổ hợp những quỹ đạo nguyên tử s cho quỹ đạo phân tử σ (sigma). Tổ hợp những quỹ đạo nguyên tử p như đã chỉ rõ trên hình 2.15, có thể cho hoặc là quỹ đạo phân tử σ hoặc là quỹ đạo phân tử π. Trong trường hợp quỹ đạo phân tử Л mặt phẳng qua hai nhân có xác xuất điện tử tìm thấy bằng không. Điện tử trong quỹ đạo phân tử π chỉ nằm ở trên hoặc dưới trục liên kết.

Để minh họa việc sử dụng MO, có thể xem biểu đồ năng lượng MO với một số phân tử đơn giản. Biểu đồ năng lượng phân tử H_2 được nêu lên ở hình 2.16. Trong những nguyên tử Hydro riêng biệt, mỗi quỹ đạo nguyên tử chỉ có một điện tử. Trong phân tử H_2 cả hai điện tử cùng nằm trên quỹ đạo phân tử liên kết có năng lượng thấp. Phân tử H_2 bền hơn những nguyên tử hydro tự do bởi vì cả hai điện tử trong phân tử đều nằm trên quỹ đạo có năng lượng thấp. Hiệu năng lượng giữa những quỹ đạo nguyên tử và quỹ đạo phân tử liên kết phụ thuộc vào vấn đề là những quỹ đạo nguyên tử trong phân tử xen phủ lên nhau nhiều hay ít. Xen phủ nhiều gây khác nhau lớn về năng lượng và do đó liên kết nhau chặt, xen phủ ít thì sự khác nhau về năng lượng nhỏ và trong trường hợp này phân tử sẽ có giá trị năng lượng chỉ nhỏ hơn một chút so với những nguyên tử riêng biệt.



Hình 2.16: Biểu đồ mức năng lượng quỹ đạo phân tử của phân tử H2

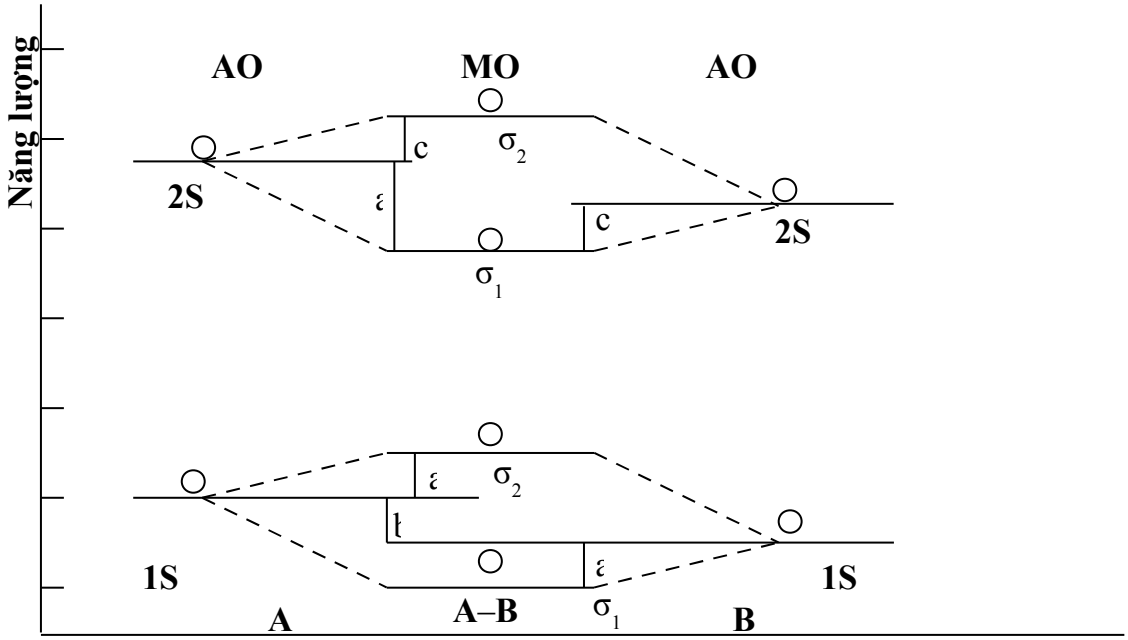


Hình 2.17: Biểu đồ mức năng lượng quỹ đạo phân tử của ion diheli.

Ion He^{2+} (ion diheli) là hệ ba điện tử, biểu đồ mức năng lượng của những quỹ đạo phân tử của nó được nêu lên ở hình 2.17. Vì trên một quỹ đạo chỉ có thể dung nạp 2 điện tử nên điện tử thứ ba phải đi vào quỹ đạo phân tử phản liên kết σ*, quỹ đạo này tương ứng với năng lượng cao hơn năng lượng quỹ đạo nguyên tử của những nguyên tử Heli riêng biệt. Như vậy, sự nạp điện tử vào quỹ đạo phân tử σ* được đặc trưng bằng sự mất đi năng lượng

và do đó hệ tạo thành kém bền hơn. Điều đó phù hợp với những quan sát thực nghiệm. Năng lượng liên kết của He^{2+} chỉ bằng 5 Kcal/mol trong khi đó năng lượng liên kết của phân tử He_2 là 103 Kcal/mol. Phân tử He_2 có 4 điện tử không bền hơn so với 2 nguyên tử Heli tự do.

Biểu đồ mức năng lượng MO trong trường hợp tổng quát đối với phân tử AB được diễn tả trong hình 2.18. Đối với phân tử này có thể có một số vô hạn MO có năng lượng cao cũng như nguyên tử A và B có thể có một số vô hạn quỹ đạo nguyên tử có năng lượng cao, nhưng điều đáng chú ý là những quỹ đạo có năng lượng thấp, trên đó có điện tử. Nếu như có hai loại nguyên tử khác nhau thì năng lượng quỹ đạo nguyên tử cũng khác nhau (ví dụ: năng lượng tương ứng với những quỹ đạo 1s của những nguyên tử A và B là khác nhau). Quỹ đạo nguyên tử ở những nguyên tử âm điện hơn có năng lượng thấp hơn. Sự khác nhau về năng lượng của những quỹ đạo nguyên tử của hai nguyên tố (hình 2.18 những đại lượng b và d) là thước đo mức độ ion của liên kết. Trong phân tử H_2, những quỹ đạo 1s của hai nguyên tử hydro tương ứng với cùng một giá trị năng lượng và do đó liên kết không có đặc tính ion.



Hình 2.18: Biểu đồ mức năng lượng quỹ đạo phân tử của phân tử AB.

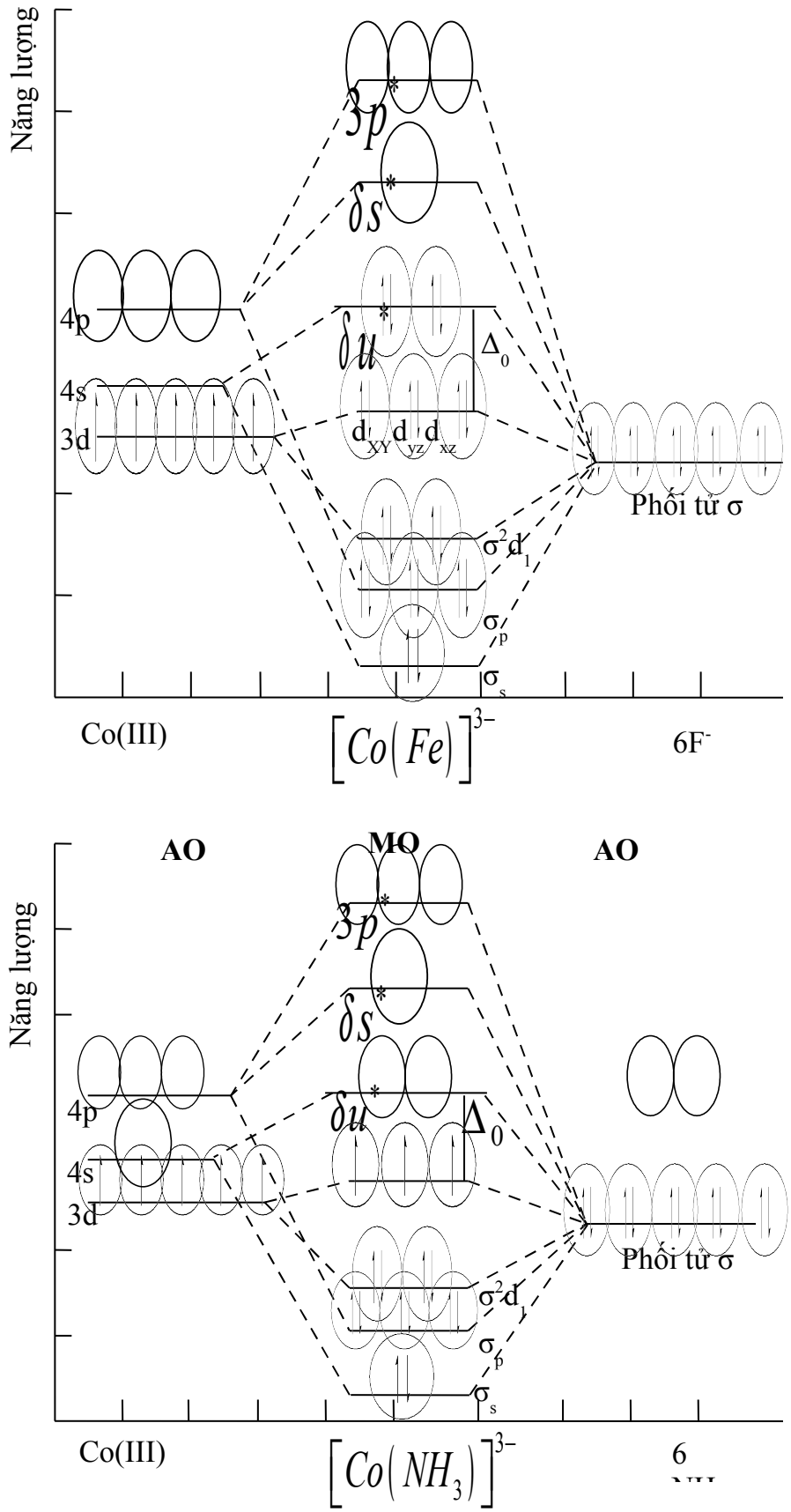
Sự khác nhau lớn về năng lượng của hai quỹ đạo nguyên tử tổ hợp thành quỹ đạo phân tử được đặc trưng bằng tính ion cao của liên kết. Trong phân tử AB, năng lượng quỹ đạo phân tử σ_1 gần với năng lượng của quỹ đạo 1s của nguyên tử B. Điều đó có nghĩa là quỹ đạo phân tử σ_1 giống quỹ đạo 1s của B nhiều hơn so với quỹ đạo 1s của A. Nếu mỗi nguyên tử A và B đều đưa ra một điện tử để tạo thành quỹ đạo phân tử thì sẽ dẫn tới sự chuyển điện tích từ nguyên tử A đến nguyên tử B bởi vì giá trị năng lượng của σ_1 gần với giá trị năng lượng của quỹ đạo nguyên tử B hơn là của A. Nhưng đại lượng a và c còn được rất đáng chú ý trong một mối quan hệ khác, chúng phụ thuộc vào mức độ xen phủ những quỹ đạo nguyên tử của A và B và là mức độ cộng hóa trị của liên kết. Trên hình 2.18: a < c và như vậy có nghĩa là mức độ xen phủ những quỹ đạo của các nguyên tử A và B trong không gian không lớn trong trường hợp 1s, còn trong trường hợp của những quỹ đạo 2s thì lớn hơn vì chúng trải dài ra xa hạt nhân hơn. Giá trị năng lượng thoát ra khi tạo thành liên kết A–B phụ thuộc vào số điện tử và năng lượng điện tử của các nguyên tố A và B tham gia vào sự tạo thành phân tử. Bảng 2.2 minh họa những điều trình bày trên.

Bảng 2.2: Năng lượng thoát ra khi tạo thành phân tử AB

Điện tử của A tham gia vào liên kết	Điện tử của A tham gia vào liên kết	Năng lượng thoát ra khi tạo thành phân tử AB
$1s^1$	0	a+b
0	$1s^1$	A
$1s^1$	$1s^1$	2a+b
$1s^2$	0	2a+b
$1s^2$	$1s^2$	0
$1s^22s^1$	$1s^2$	c+d
$1s^2$	$1s^22s^1$	C
$1s^2$	$1s^22s^2$	2c
$1s^22s^1$	$1s^22s^2$	C
$1s^22s^2$	$1s^22s^2$	0

Biểu đồ mức năng lượng quỹ đạo phân tử đối với phức kim loại tương đối phức tạp hơn so với những phân tử hai nguyên tử đơn giản. Nhưng cuối cùng dựa trên biểu đồ năng lượng quỹ đạo phân tử cũng có thể phát hiện khá tốt những đặc điểm đã biết của phức, ví dụ: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ và $[CoF_6]^{3-}$ (hình 2.19). Phía bên trái mô tả những quỹ đạo nguyên tử 3d, 4s và 4p của Co^{2+}. Những quỹ đạo nguyên tử có năng lượng cao hơn hoặc thấp hơn chúng ta không cần chú ý tới. Khi cộng hợp 6 phối tử thì chỉ cần bên phải của biểu đồ là khác một chút so với những biểu đồ đã trình bày trên. Ở đây chỉ nêu lên một mức năng lượng tham gia vào sự tạo thành liên kết σ (đôi khi người ta sử dụng biểu đồ năng lượng phức tạp hơn). Vì 6 phối tử đồng nhất nên mức năng lượng đó tương ứng với năng lượng quỹ đạo của mỗi phối tử.

Năng lượng quỹ đạo của phối tử nói chung thấp hơn năng lượng của kim loại và vì vậy liên kết có đặc tính ion đến một mức độ nào đó. Do những quỹ đạo phân tử liên kết giống quỹ đạo phối tử hơn là giống quỹ đạo kim loại và sự chuyển điện tử của kim loại vào những quỹ đạo phân tử ấy dẫn đến sự chuyển điện tích từ ion kim loại đến phối tử. Hai quỹ đạo d (quỹ đạo e_g: $d_{x_2-y_2}$ và d_{x_2}), quỹ đạo 4s và 3 quỹ đạo p hướng dọc theo các trục x, y và z trên đó phân bố phối tử. Do sự xen phủ quỹ đạo kim loại và phối tử dẫn đến sự tạo thành 6 quỹ đạo phân tử liên kết và 6 quỹ đạo phân tử phản liên kết: $\sigma_s(1)$, $\sigma_p(3)$, $\sigma_d(2)$, $\sigma_d^*(2)$, $\sigma_s^*(1)$, $\sigma_p^*(3)$. Những quỹ đạo t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) không hướng tới quỹ đạo của phối tử và do đó không tham gia vào sự tạo thành liên kết σ. Năng lượng của chúng không biến đổi và chúng được gọi là những quỹ đạo không liên kết.



Hình 2.19: Biểu đồ mức năng lượng quỹ đạo phân tử của phức spin cao $[CoF_6]^{3-}$ và phức spin thấp $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

Những điện tử của Co(OH) và phân tử nằm trên quỹ đạo phân tử của phức thì chúng lấp đầy 6 quỹ đạo liên kết phân tử, tương ứng với 6 liên kết kim loại phối tử. Những điện tử còn lại phân bố trong số những quỹ đạo phân tử không liên kết (quỹ đạo t_{2g}) và quỹ đạo phân tử σ_d* (phản liên kết). Quỹ đạo phân tử σ_d* là kết quả tương tác những quỹ đạo dx_2-y_2 và dz_2 của kim loại với những quỹ đạo của phối tử nhưng vì những quỹ đạo phân tử σ_d* gần về giá trị năng lượng với những quỹ đạo $d_{x_2-y_2}$ và d_{z_2} của kim loại, chúng khác nhau không đáng kể. Do đó, sự phân bố những điện tử dư trên các quỹ đạo phân tử t_{2g} và trong sự phân bố điện tử của mô hình trường tinh thể đã nêu lên trước đây càng với số điện tử phân bố giữa những quỹ đạo t_{2g} và e_g.

Nếu sự khác nhau về năng lượng Δ giữa những quỹ đạo t_{2g} không liên kết và những quỹ đạo phân tử σ_d* ít, thì qui luật Hund được thực hiện. Phức $[CoF_6]^{3-}$ hoàn toàn giống trường hợp này, những điện tử d phân bố theo các quỹ đạo t_{2g}, σ_d*^{2}. Hai điện tử nằm trên quỹ đạo σ_d* làm giảm số điện tử trên quỹ đạo liên kết σ_d và do đó làm yếu liên kết Co–F. Nếu Δ lớn như ở $[Co(NH_3)_6^{3+}]$ tất cả các điện tử có xu thế chiếm quỹ đạo t_{2g}. Nguyên nhân của sự phân bố năng lượng giữa những quỹ đạo t_{2g} và σ_d* hoặc là e_g theo hai thuyết là khác nhau. Theo thuyết trường tinh thể thì sự tách mức năng lượng là hậu quả của tác dụng đẩy tĩnh điện của phối tử đối với những điện tử d. Lý thuyết quỹ đạo phân tử thì chủ yếu lại qui sự tách mức cho sự tạo thành liên kết cộng hóa trị. Những quỹ đạo e_g của kim loại và quỹ đạo của phối tử xen phủ lên nhau càng nhiều thì năng lượng của những quỹ đạo σ_d* càng cao.

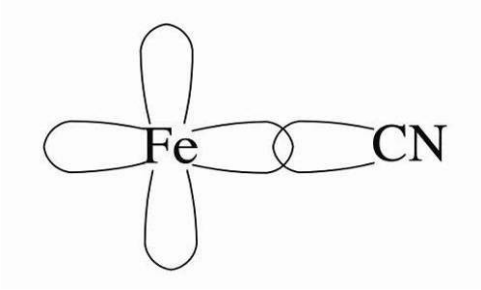
Lý thuyết quỹ đạo phân tử có thể giải thích ảnh hưởng của liên kết π đến độ bền của phức kim loại và đến giá trị tách mức của trường tinh thể gây nên bởi những loại tinh thể khác nhau. Vì sự giải thích định lượng tương đối phức tạp nên ở đây chỉ đưa ra sự giải thích định tính. Trên đây đã nêu lên rằng, lực tương tác cộng hóa trị phụ thuộc vào mức độ xen phủ những quỹ đạo nguyên tử của 2 nguyên tử liên kết. Trong các ví dụ trước ta mới chỉ nghiên cứu sự xen phủ σ. Trong $[Fe(CN)_6]^{4-}$ và trong phần lớn những phức khác có đồng thời cả liên kết σ và liên kết π (hình 2.20). Trong liên kết σ phối tử sử dụng như là một baz Lewis và đưa đôi điện tử của mình vào quỹ đạo trống e_g (ở hình 2.20, $d_{x_2-y_2}$) để dùng chung. Trong liên kết π ion CN^- xử sự như là một acid Lewis và nhận điện tử từ những quỹ đạo t_{2g} đã hoàn thành của kim loại (trên hình 2.21, từ quỹ đạo d_{xy}). Sự có mặt của liên kết π cũng như của liên kết σ làm tăng liên kết kim loại–phối tử và làm cho ion $[Fe(CN)_6]^{4-}$ bền một cách đặc biệt. Trong những ion chứa oxy như MnO_4^- liên kết σ và π cũng rất quan trọng. Trong trường hợp này phối tử (oxy) đưa điện tử để tạo liên kết π.

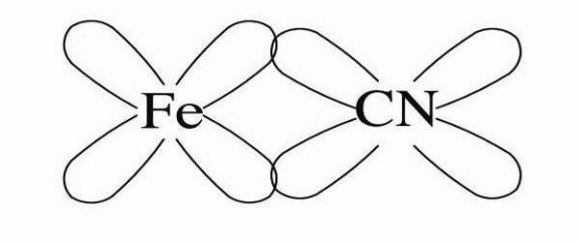
Có thể giải thích hiệu ứng trường tinh thể lớn tạo bởi những phối tử như CN, CO và các phối tử khác tạo liên kết π cũng bằng con đường như vậy. Những quỹ đạo t_{2g} của kim loại trong phức bát diện hướng thẳng theo những liên kết π (hình 2.20). Như đã nhận xét trước đây, những quỹ đạo t_{2g} hướng tới giữa những phối tử và do đó không có thể tạo liên kết σ. Trong liên kết π với các phối tử loại CN những điện tử t_{2g} một phần chuyển tới các phối tử. Quá trình đó (tương tác liên kết) hạ thấp năng lượng những quỹ đạo t_{2g}. Trên hình 2.7 rõ ràng rằng quá trình hạ thấp năng lượng những quỹ đạo t_{2g} phải làm tăng Δ_0.

Tất cả những điều trình bày trên đây chỉ là phương pháp đơn giản của thuyết quỹ đạo phân tử. Phương pháp này chỉ minh họa được một số luận điểm cơ bản và sự ích lợi của thuyết này. Lý thuyết quỹ đạo phân tử rất có hiệu quả để tính toán, sự đóng góp ion và cộng hóa trị vào liên kết kim loại–phối tử.

Cuối cùng ta hình dung một cách rõ ràng rằng cả 3 thuyết trong những trường hợp tốt nhất cũng chỉ được một gần đúng mà thôi. Cả 3 thuyết trên đều có thể giải thích một cách định tính nhiều đặc tính của phức kim loại. Hiện nay cả 3 thuyết đều được sử dụng, hoặc là thuyết này hoặc là thuyết khác có thể thuận lợi đối với một trường hợp nào đó. Thuyết quỹ

đạo phân tử là linh hoạt nhất và có thể là gần đúng với sự thật nhất. Đáng tiếc lý thuyết này là phức tạp nhất và không thuận lợi cho một khái niệm rõ ràng, cụ thể về mặt hóa học đối với những nguyên tử liên kết.





Liên kết σ Fe-CN Liên kết π Fe-CN

Hình 2.20: Liên kết π và liên kết σ trong phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

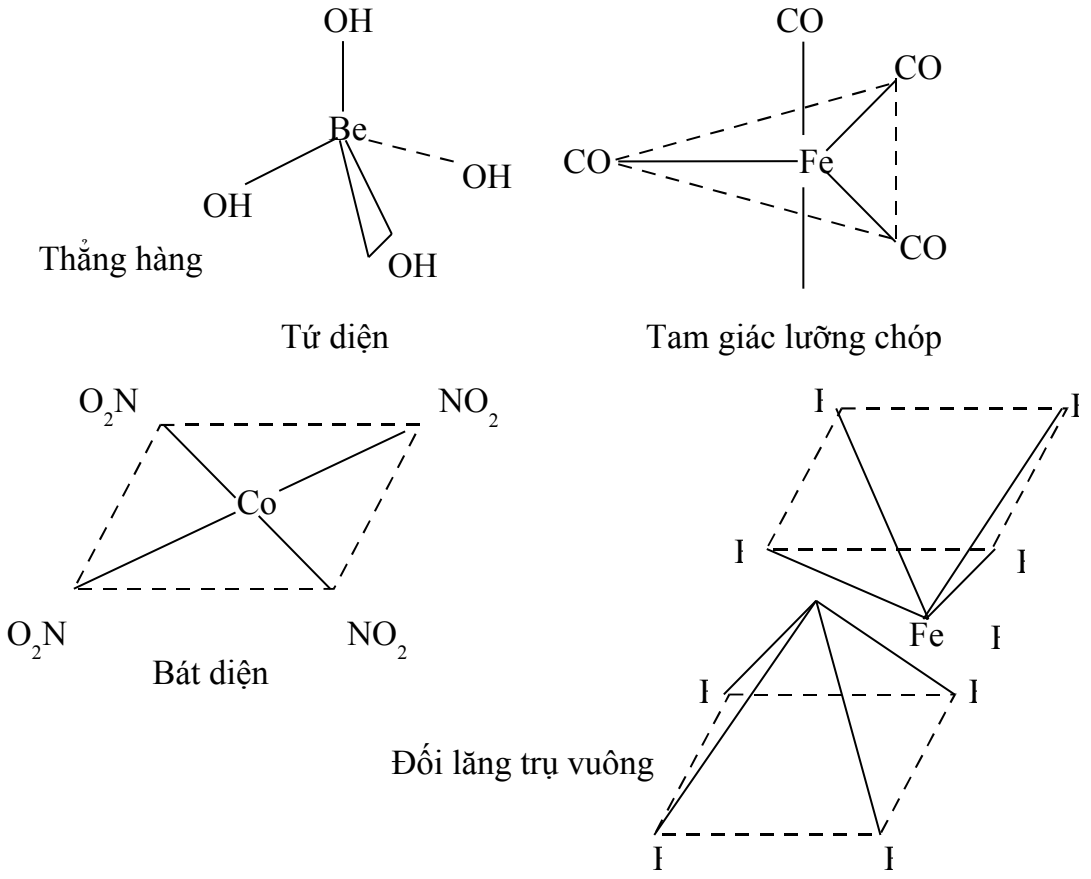
Liên kết π được tạo thành nhờ sử dụng quỹ đạo d đã đầy đủ điện tử của ion Fe^{2+} và quỹ đạo π" phản liên kết đang còn trống của CN^- (xem π* trên hình 2.15).

II.7.HÌNH DẠNG HÌNH HỌC CỦA CÁC HỢP CHẤT PHỐI TRÍ

Người ta đã xác nhận rằng phức kim loại có cấu trúc rất là khác nhau. Phức của Ag thường là thẳng hàng, phức của Be thường là tứ diện. Sắt tạo các hợp chất carbonyl có cấu trúc tam giác lưỡng chóp, phức của Co(III) thì luôn luôn là bát diện còn ta phối trí quanh mình 8 nguyên tử F (hình 2.21). Mặc dù rằng phức kim loại có cấu trúc và số phối trí rất khác nhau nhưng người ta vẫn thường hay gặp số phối trí là 4 hoặc 6, chúng thường tương ứng với dạng tứ diện và phẳng vuông (đối với số phối trí là 4) và bát diện (đối với số phối trí là 6). Khi nghiên cứu phức kim loại ta sẽ thấy rõ ràng vì sao dạng bát diện là thường gặp nhất.

Thuyết "lực đẩy của đôi điện tử hóa trị" cho ta hình ảnh gần đúng và rất có lợi để dự đoán cấu hình những hợp chất của nguyên tử trung tâm có số phối trí đã biết.

Hệ quả rút ra từ thuyết này là kết luận: Những phức có số phối trí là 4 và 6 chủ yếu có hình dạng tứ diện và bát diện. Những phức của kim loại chuyển tiếp đôi khi không tuân theo quy luật ấy vì chúng có những điện tử d. Thuyết trường tinh thể cho ta sự giải thích đơn giản nhất về ảnh hưởng có thể có của những điện tử d đến cấu trúc của phức.



Hình 2.21: Những hợp chất minh họa một số cấu hình của phức kim loại.

Lý thuyết này khẳng định rằng những quỹ đạo d có dạng hình học và hướng trong không gian đặc biệt đồng thời những điện tử d nằm trên những quỹ đạo xa hạt nhân nhất. Những điện tử d trong những phức chất có số phối trí là 6 và 4 gây nên sự méo mó hình dạng bát diện và tứ diện. Sự méo mó cấu hình là do phối tử tránh những vị trí mà những điện tử d đã chiếm ở xung quanh ion kim loại. Ví dụ trong phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, xung quanh ion Ti^{3+} có 6 phân tử nước do đó hy vọng rằng phối tử sẽ phân bố theo hình bát diện.

Nhưng cần phải nghiên cứu ảnh hưởng của những điện tử d của kim loại đến cấu trúc của phức. Nếu như trên mức phụ d ngoài có không, năm (không ghép đôi) hoặc là 10 điện tử d thì những điện tử này không gây nên sự méo mó cấu hình. Mức phụ d đã hoàn thành 10 điện tử, thì có sự đối xứng điện tử hình cầu. Những hạt tích điện (ví dụ phối tử) nằm trên mặt cầu đó có ion kim loại ở trung tâm sẽ chịu tác dụng của lực tĩnh điện đồng nhất, không phụ thuộc vào vị trí của hạt trên mặt cầu. Nếu trên 5 quỹ đạo d có một điện tử thì ion kim loại cũng có đối xứng cầu. Như vậy, trong những trường hợp này, những điện d sẽ không ảnh hưởng gì đến vị trí của phối tử.

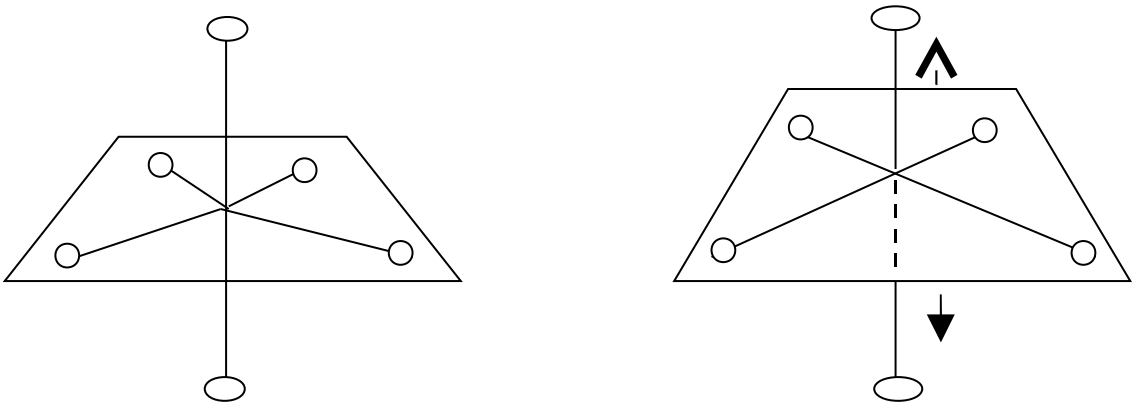
Phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ có một đôi điện tử, điện tử này sẽ đẩy những phối tử ở gần nó. Theo thuyết trường thì điện tử này nằm trên quỹ đạo t_{2g} có năng lượng thấp và trải dài ra giữa những phân tử H_2O. Bởi vì điện tử nằm trên quỹ đạo d_{xy} nên sẽ có sự thay đổi của cấu hình bát diện đã dự đoán. Vì quỹ đạo d_{xy} nằm gần 4 phối tử trong mặt phẳng xy nên những phối tử này sẽ tách xa ion kim loại hơn 4 phối tử kia. Hiệu ứng cũng xảy ra tương tự nếu điện tử nằm trên các quỹ đạo d_{xz} hay d_{yz} .

Vì những quỹ đạo t_{2g} hướng tới giữa những phối tử nên ảnh hưởng của điện tử nằm trên một trong các quỹ đạo đó sẽ khá nhỏ. Sự thật không có những bằng chứng thực nghiệm về sự thay đổi tứ giác cấu hình của phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ hoặc là hệ d khác. Trong những phức bát

diện chứa 2 hay 3 điện tử , chúng chiếm các quỹ đạo t_{2g} trải dài giữa những phối tử. Mặt dù có thể hy vọng sự thay đổi ít nhiều cấu hình của hệ d^2 bát diện nhưng một lần nữa điều đó không được xác nhận bằng dữ kiện thực nghiệm. Trong phức d^3 bát diện như $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ trên mỗi quỹ đạo t_{2g} có một điện tử. Đối với các orbital d, mỗi một phối tử trong số 6 phối tử phân bố theo hình bát diện, số nằm gần 2 điện tử d và do đó chịu lực đẩy. Trong trường hợp này không nên chờ đợi một sự thay đổi cấu hình nào cả và điều đó cũng không được phát hiện bằng thực nghiệm.

Phức $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ là hệ d^4 spin cao, ba điện tử đầu tiên rơi vào những quỹ đạo t_{2g} và không gây nên sự thay đổi cấu hình bát diện. Điện tử thứ 4 rơi vào một trong những quỹ đạo e_g hướng tới phối tử. Nếu điện tử nằm trên quỹ đạo $d_{x_2-y_2}$ thì nó bị 4 phối tử trên mặt phẳng xy đẩy. Sự thật, người ta đã thấy rằng những phức kim loại d^4 có số phối trí là 6 có cấu tạo thay đổi trong tất cả mọi trường hợp đã được nghiên cứu. Ví dụ trong phức MnF_3 , mỗi nguyên tử Mn(III) được bao quanh bởi 6 ion F, phân bố như thế nào đó để cho 4 phối tử trong số đó gần với ion Mn^{3+} hơn 2 phối tử khác (hình 2.22).

Bây giờ cần nghiên cứu sự thay đổi cấu hình bát diện do sự có mặt của 0, 1, 2, 3, 4, 5 (không ghép đôi) và 10 điện tử gây nên. Những hệ spin cao d^6, d^7 , d^8 và d^9 tương tự như hệ d^1, d^2, d^3 và d^4 tương ứng (năm điện tử đầu tiên cho đám mây điện tử đối xứng cầu, những điện tử còn lại gây nên sự méo mó). Ở những phức d^9 có số phối trí là 6 thì sự thay đổi tứ giác cấu hình có thể nhận thấy giống như ở những phức d^4. Những phức của Cu (II) thường được lấy làm ví dụ. Trong phức $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, xảy ra sự thay đổi tứ giác mạnh đến là thu được phức phẳng vuông.



Hình 2.22: Ví dụ hiệu ứng phức An Telep

Nhưng cần nhận xét rằng những phân tử dung môi trong dung dịch phức loại chiếm các vị trí ở dưới và ở trên mặt phẳng. Chúng nằm xa ion kim loại hơn những nhóm nằm trên mặt phẳng. Sự thay đổi cấu trúc đối xứng là hệ quả của sự lấp đầy từng phần những mức năng lượng điện tử (trong những trường hợp này là mức phụ d) được gọi là hiệu ứng An Telep.

Cũng cần thiết phải xét sự thay đổi cấu hình bát diện được quan sát thấy ở những dạng spin thấp. Những hệ d^6 spin thấp tương tự như những hệ d^3, 6 điện tử lấp đầy những quỹ đạo t_2 .Vì mỗi một trong số 6 phối tử đều nằm gần trực tiếp 2 trong số những quỹ đạo đó nên sự thay đổi không xảy ra và người ta quan sát thấy cấu hình bát diện đều đặn. Những phức d^8 spin thấp tương tự như những hệ d^4. Hai điện tử cuối cùng rơi vào một quỹ đạo e_g và tác dụng mạnh với những phối tử hướng về phía quỹ đạo này. Sự thay đổi dễ nhận thấy là trường hợp khi hai phối tử bị tách xa ion trung tâm tương đối nhiều so với 4 phối tử khác. Sự thật là, hầu như tất cả những phức d^8 spin thấp, không có sự ngoại lệ nào đều phẳng luôn. Sự thay đổi những phức bát diện gây nên bởi những điện tử d được nêu lên trong bảng 2.3.

Như vậy, chúng ta đã thấy sự thay đổi cấu trúc bát diện do những điện tử d gây nên, những phức kim loại có thể có cấu trúc tứ diện nhưng nó ít phổ biến hơn phức bát diện và những dạng bát diện thay đổi. Nếu ion kim loại bị vây quanh bởi 4 phối tử thì có thể hy vọng cấu hình tứ diện. Những điện tử d có thể gây nên sự thay đổi tứ diện.

Bảng 2.3: Sự thay đổi cấu hình bát diện do những điện tử d gây nên.

Hệ	Cấu trúc dự đoán	Ghi chú
Spin cao		
d^1, d^6	Thay đổi tứ giác	Không quan sát thấy
d^2, d^7	Thay đổi tứ giác	Không quan sát thấy
d^3, d^8	Không thay đổi	Khẳng định bằng thực nghiệm
d^4, d^9	Thay đổi tứ giác mạnh	Khẳng định bằng thực nghiệm
d^5,d^{10}	Không thay đổi	Khẳng định bằng thực nghiệm
Spin thấp		
d^6	Không thay đổi	Khẳng định bằng thực nghiệm
d^3	Thay đổi tứ giác mạnh	Phức dưới dạng vuông phẳng

Cần nhận xét 2 ngoại lệ, như đã thấy từ 2 ví dụ trên đây, những phức d^8 spin thấp, phối tử 4 là phức phẳng vuông cũng như những phức phối tử 4 d^9 và d^1 spin cao. Những phức kim loại chứa 0, 5 và 10 điện tử không ghép đôi không gây nên sự thay đổi đáng kể như đã nhận thấy trước đây. Trong phức bát diện, những điện tử trên những quỹ đạo hướng tới những phối tử không gây nên sự thay đổi đáng kể. Như vậy, những phức tứ diện d^1, d^2, d^6, d^7 có lẽ là bị thay đổi. Trong những hệ tứ diện d^3, d^4, d^8, d^9 hiệu ứng An Telep thể hiện khá rõ ràng. Nhưng những ví dụ của các hợp chất loại đó có rất ít. Những phức tứ diện spin thấp không cần phải bàn luận gì tới, vì những ví dụ về những phức chất loại này không có lẽ sự tách mức bởi trường tinh thể (Δ_t) trong phức tứ diện quá nhỏ không đủ làm cho những điện tử ghép đôi.

Mặt dù rằng dự đoán hóa tập thể ion phức của ion trung tâm với số phối tử đã biết là khá chính xác, nhưng dự đoán số phối trí của ion trung tâm là tương đối khó khăn. Sự hút tĩnh điện của những diện tích âm của phối tử (hay là của những phân tử phân cực) đối với ion kim loại tích điện dương là nguyên nhân gây số phối trí cao. Lý thuyết liên kết hóa trị tiên đoán rằng: số lớn liên kết giữa những nguyên tử dẫn tới độ bền lớn của hợp chất tạo thành. Xu hướng tạo phức có số phối trí cao mâu thuẫn với những yếu tố tập thể và với sự đẩy nhau tĩnh điện giữa những phối tử (hoặc là qui tắc Pauli). Cần nhận xét rằng những kim loại chuyển tiếp thường có số phối trí là 6. Số phối trí 4 được quan sát thấy chủ yếu ở những phức chất của những anion tương đối lớn như Cl, Br, I và O_2 hoặc là của những phân tử trung hòa có thể tích lớn. Những kim loại chuyển tiếp dãy thứ 2, thứ 3 cũng có số phối trí cao, ví dụ là 8.

II.8.CƯỜNG ĐỘ TRƯỜNG PHỐI TỬ

Năng lượng để đẩy electron trong phức kim loại chuyển tiếp từ obitan t_{2g} đến obitan e_g thường trong vùng khả kiến. Sự hấp thụ sóng bức xạ có thể làm cho những electron dịch chuyển. Phổ hấp thụ là kết quả của những năng lượng đẩy này.

Cường độ của phối tử được suy ra từ sự đo phổ của sự tách obitan và chúng được sắp xếp như sau:

$I^- < Br^- < SCN^- < Ce^- < NO_3^- < F^- < NO_2^- \sim OH^- < HCOO^- < C_2O_4^{2-} < H_2O <$ -$NCS^- < CH_2(NH_2)COOH <$ $EDTA^{4-}$ <Pyridin ~ NH_3 < Ethylenediamine ~ diethylenetriamine < triethylenetetramine < dipyridyl< CN^-.

II.9.CẤU TRÚC PHÂN TỬ VÀ ĐỘ TAN

Một trong những yếu tố nên được chú ý khi chọn thuốc thử hóa hữu cơ trong phương pháp trắc quang, chuẩn độ và kết tủa là độ tan. Độ tan của một phân tử trong nước là có mối liên hệ với sự phân cực của các phân tử. Một phân tử chứa các nhóm –OH; $–SO_3H$; –COOH…rất phân cực, tan nhiều trong nước. Một phân tử chứa nhóm béo hoặc đa nhân thì tan ít trong nước, nhưng tan tốt trong dung môi không phân cực.

Trong phương pháp trọng lượng, sự kết tủa có mối quan hệ với độ tan trong nước. Những chất kết tủa là những chất ít tan trong nước. Trong dung môi chiết, những chất chiết nên tan ít trong nước nhưng tan nhiều trong dung môi hữu cơ. Độ tan của thuốc thử hữu cơ rất quan trọng trong thuốc thử phân tích. Đặc trưng của phản ứng của thuốc thử hữu cơ trong phân tích phụ thuộc lớn vào sự có mặt của các nhóm chức và cấu trúc chính của phân tử. Để điều chế những hợp chất với sự chỉnh sửa cấu trúc để cải thiện đặc trưng của thuốc thử, bằng cách làm tăng độ tan của chúng trong nước hay trong dung môi hữu cơ hoặc làm giảm độ tan của sản phẩm phản ứng.

Khi một chất tan trong nước được lắc với một dung môi hữu cơ không trộn lẫn, ở đó có sự cạnh tránh giữa hai dung môi. Một chất phân cực thì tan trong dung môi phân cực, chất không phân cực thì tan trong dung môi không phân cực.

Một thí dụ về sự chỉnh sửa cấu trúc phân tử có thể tìm ra sự ứng dụng của salinaldehyde như là thuốc thử của hydrazin.

Vị trí của nhóm –OH so với các nhóm như là =CO, $–NO_2$; –N=N–, những nhóm này tạo liên kết cho nhận với nguyên tử hydro trong nhóm OH, ảnh hưởng đến độ tan. Những hợp chất chứa nhóm –OH ở vị trí octo thì tan yếu trong nước so với các đồng phân meta hoặc para. Ở vị trí octo có thể do nguyên nhân hình thành phức chelate thông qua liên kết hydro.

Độ tan của một chất trong nước luôn luôn giảm khi thay nguyên tử oxi bằng nguyên tử lưu huỳnh trong phân tử, do khả năng tạo liên kết với nước của nguyên tử lưu huỳnh yếu hơn nguyên tử oxi.

Nguyên tử N trong nhóm amine là một trung tâm hoạt động tạo được liên kết với nước. Thông qua sự proton hóa, những hợp chất thế amoni được hình thành từ những amine. Chúng phân cực rất mạnh và tan tốt trong nước. Sự proton hóa cũng có thể làm giảm khả năng tan trong nước của chất hữu cơ. Một vài chất mang nhóm –COOH trong môi trường acid mạnh thì tan yếu hơn trong môi trường acid yếu.

Trong môi trường trung tính hoặc acid, phenol tập trung chủ yếu ở pha hữu cơ sau khi được lắc với nước. Tuy nhiên, trong dung dịch baz mạnh thì phenol chuyển về dạng ion phenolat mang điện tích âm và kết quả là nó được chiết từ pha hữu cơ vào pha nước.

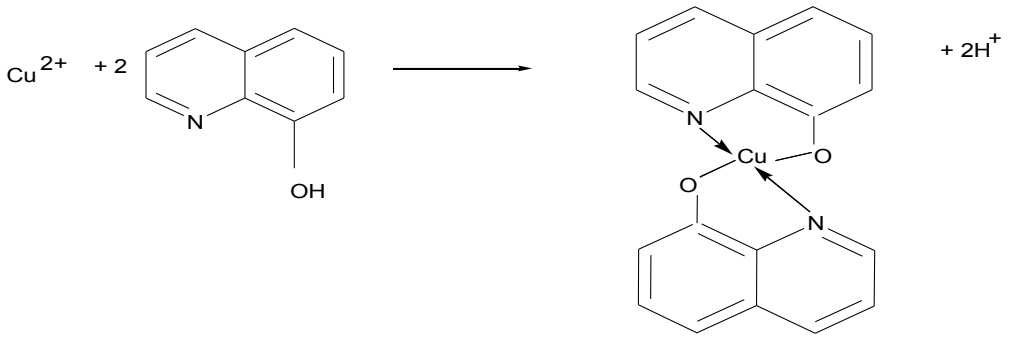
Khả năng tan trong nước của hợp chất hữu cơ phụ thuộc phần lớn vào khả năng phối trí với phân tử nước. Sự hydrate hóa những hợp chất có khối lượng phân tử lớn nhìn chung không thay đổi độ tan của chúng so với những hợp chất có khối lượng phân tử bé. Khi thay thế nhóm methyl trong dimethylglyoxim bằng hai nhóm furyl thì làm tăng độ nhạy với Ni lên ba lần. Sự thay đổi cấu trúc có thể góp phần làm tăng độ nhạy.

II.10.PHỨC CHELATE (VÒNG CÀNG)

Phối tử có hai hoặc nhiều nhóm nhường electron, có thể có nhiều hơn một cặp electron dùng chung với ion kim loại bằng 2 hay nhiều hơn liên kết phối trí xung quanh ion kim loại. Những phối tử đó nhìn chung như là những phối tử đa liên kết, thông thường gọi là phối tử hai răng, ba răng, ... Những phối tử đa liên kết tạo phức với ion kim loại, có dạng phức tạp và được gọi là phức chelate.

Một nguyên nhân chung là trong phức chelate phối tử có chứa nhóm acid (–OH) hoặc nguyên tử nhường electron. Một trong những nguyên tử nhường electron cơ bản là nguyên tử N. Trong sự hình thành phức chelate, nhóm acid mất một proton và trở thành anion nhường electron

Ví dụ: Sự tạo thành phức chelate với 8–Hydroxyquinoline với Cu^{2+}.



Ảnh hưởng của phức chelate: Một tính chất nổi bậc của phức chelate là độ bền của chúng không ổn định. Chúng giống với những hợp chất thơm hữu cơ. Không phải hợp chất hữu cơ nào cũng tạo được phức chelate với kim loại. Một phối tử trong phức chelate phải có 2 nhóm nhường electron hoặc hai nhóm acid hoặc một nhóm acid với một nhóm nhường electron. Hầu hết các nhóm có tính acid hữu cơ đều chứa các nhóm: –OH; –SH; –NH–. Phối tử chứa các nguyên tử O, N, S thường tạo liên kết phối trí với ion kim loại. Những phối tử này phải định cư trong phân tử tại những vị trí mà có thể tạo với kim loại những vòng 5 hoặc 6 cạnh.

II.11.SỰ ÁN NGỮ KHÔNG GIAN VÀ ĐỘ CHỌN LỌC

Vì sự cản trở về không gian trong cấu trúc phân tử, một vài thuốc thử hữu cơ có độ chọn lọc cao. Sự tác động qua lại giữa các phần giống nhau hoặc khác nhau có thể ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng. Nó có thể làm ảnh hưởng đến những tính chất vật lý như: khả năng hấp thụ ánh sáng, độ tan, sự kết tinh, ...

Hầu hết độ bền của phức phụ thuộc vào hình dạng của chúng khi những obitan trống của ion kim loại được sắp xếp theo các hướng mà tại đó các obitan của phối tử sẽ lấp đầy mà không có sự biến dạng quan trọng. Những cấu trúc giống nhau có thể chỉ khác nhau ở sự án ngữ không gian. Nếu những phối tử không liên kết có kích thước lớn, thì sự bao bọc xung quanh nguyên tử kim loại của chúng sẽ gây cản trở.

II.12.ĐỘ BỀN CỦA HỢP CHẤT PHỐI TRÍ

Độ bền của các chất trong dung dịch được cho bởi cân bằng sau:

$$M + nL \leftrightarrow ML_n$$

Áp dụng định luật bảo toàn khối lượng, hằng số cân bằng được tính như sau:

$$\beta_n^0 = \frac{AML_n}{A_M A_L^n}$$

A_M: hoạt độ của M, β_n^0 là hằng số cân bằng của phản ứng.

Ví dụ : Ảnh hưởng của pH lên sự cân bằng của acid EDTA.

M: ion kim loại, Y là $EDTA^{4-}$

$$M + Y \leftrightarrow MY$$
$$\updownarrow H^+$$
$$HY, H_2Y, H_3Y....$$

Sự ảnh hưởng của hydro lên sự cân bằng được tính thông qua α_Y

$$\alpha_Y = \frac{\left[Y^{4-}\right]}{\left[H_6Y\right]\left[H_5Y\right]\left[H_4Y\right]\left[H_3Y^-\right]\left[H_2Y^{2-}\right]\left[HY^{3-}\right]\left[Y^{4-}\right]} = \frac{\left[Y^{4-}\right]}{\left[Y'\right]}$$

$[Y^{4-}]$ nồng độ ion Y^{4-} tự do, [Y'] là tổng nồng độ của Y trong dung dịch.

Ảnh hưởng của phối tử cạnh tranh làm cân bằng của EDTA với kim loại dịch chuyển sang trái.

$$M + Y \leftrightarrow MY$$
$$\updownarrow L$$
$$ML$$

Ảnh hưởng của phối tử lên sự cân bằng được tính thông qua β_M

$$\beta_M = \frac{\left[M\right]}{\left[M'\right]}$$

[M] Nồng độ ion kim loại Mn^+ tự do trong dung dịch , [M'] tổng nồng độ ion kim loại M trong dung dịch. và β_M được tính theo công thức sau:

$$\frac{1}{\beta_M} = 1 + K_1\left[L\right] + K_2\left[L\right]^2 + K_3\left[L\right]^3 + ... + K_n\left[L\right]^n$$

k_1, k_2....k_n là hằng số bền các phức ML, ML_2....ML_n.

Hằng số bền điều kiện $K_{M'Y'}$ được tính như sau:

$$K_{M'Y'} = \frac{\left[MY\right]}{\left[M\right]\left[Y\right]}$$

mà $\left[Y\right] = \alpha_Y\left[Y'\right]$

và $\left[M\right] = \beta_M\left[M'\right]$

suy ra: $$K_{MY} = \frac{\left[MY\right]}{\left[M'\right]\left[Y'\right]\alpha\ \beta_M}$$

$$K_{MY}\alpha_Y\beta_Y = K_{M'Y'} = \frac{\left[MY\right]}{\left[M'\right]\left[Y'\right]}$$

vậy hằng số bền kiện $K_{M'Y'} = \frac{[MY]}{[M'][Y']}$

II.13.ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG TRONG THUỐC THỬ HỮU CƠ.

Những hỗn hợp phân tích chứa một bản chất giao thoa với nhau, thường nó bị tách hoặc bị che với những thuốc thử có thuận lợi hơn. Hầu hết, những phản ứng trong hoá phân tích xảy ra nhanh nhưng một vài phản ứng chậm được sử dụng phổ biến trong hóa phân tích.

EDTA phản ứng nhanh với hầu hết các kim loại ở nhiệt độ phòng. Nó cũng phản ứng chậm với Cr(III) ở nhiệt độ phòng nhưng ở dạng tinh khiết phức Cr(III) với EDTA phản ứng nhanh khi có đun nóng nó cũng có thể được xúc tác khi thêm một ít bicarbonate. Crom có thể được phát hiện chọn lọc dựa trên khả năng phản ứng của nó với EDTA.

Khi phức của Co(II) vơi EDTA hoặc Co(II) với 1–(2–pyridylazo)–2–naphthol (PAN) ở khoảng pH = 5 thì chúng bị oxi hoá bởi H_2O_2. Các phức của Co rất bền trong acid mạnh.

Chloramin có dạng phức dịch chuyển điện tích với amino acid ở pH=9, được đun nóng ở nhiệt độ 60^oC trong khoảng từ 30–60 phút phức được hình thành và chúng bền trong môi trường acid trung bình.

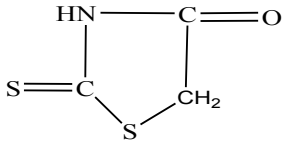
CHƯƠNG III:NHÓM CHỨC PHÂN TÍCH VÀ NHÓM HOẠT TÍNH PHÂN TÍCH

III.1.NHÓM CHỨC PHÂN TÍCH

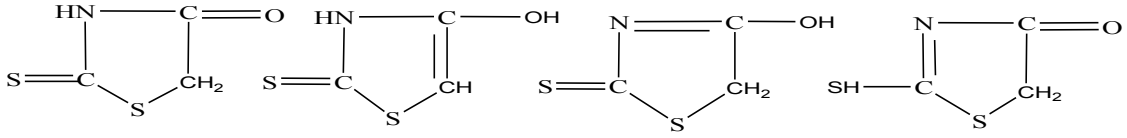
Khi nghiên cứu thuốc thử hữu cơ người ta nhận thấy rằng: Nhóm nguyên tử có cấu tạo đặc trưng trong phân tử thuốc thử quyết định tính đặc trưng của nó. Người ta gọi nhóm đặc trưng này là nhóm chức phân tích. Sau đây chúng ta sẽ nghiên cứu một số nhóm chức phân tích.

III.1.1.Nhóm chức phân tích của AgI

Nhiều hợp chất hữu cơ chứa nhóm amine bậc 2 (> NH) phản ứng với muối bạc. Một trong những hợp chất ấy là rhodamine.

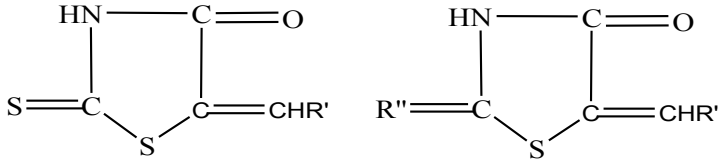


Rhodamine tạo với bạc rhodaminat bạc màu vàng ($AgOSC_3H_2ONS_2$) trong dung dịch acid. Feigl cho rằng rhodamine có 4 dạng tantomer



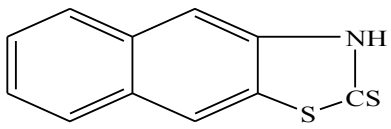
(I) (II) (III) (IV)

Vì những dẫn xuất của rhodamine có cấu tạo tổng quát



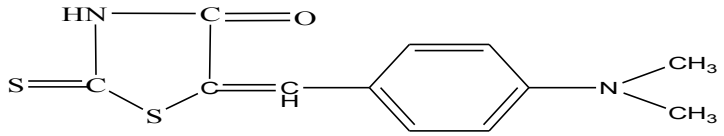
R'= $-CH_3$, $-C_2H_5$. R"= C_6H_5–NH=N–, C_6H_5–N=N

Có khả năng phản ứng với AgI cũng như rhodamine nên không có cơ sở để cho rằng rhodamine phản ứng với AgI ở dạng tantomer II và IV (nhóm –OH và –SH và nối đôi trong vòng). Hợp chất có cấu tạo

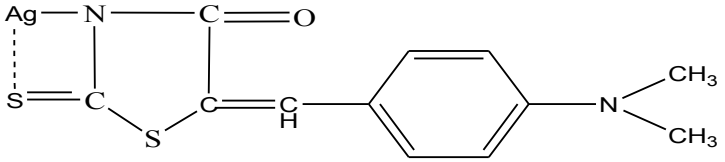


Là hợp chất không thể nào chuyển vị nơi phân để tạo nên liên kết đôi giữa nitơ và nguyên tử carbon không chứa lưu huỳnh trong độ vòng lưu huỳnh cũng phản ứng với AgI như rhodamine. Do đó, quan điểm cho rằng rhodamine phản ứng với AgI ở dạng tantomer III cũng không đứng vững. Vì vậy chỉ còn có thể công nhận rhodamine phản ứng với AgI ở dạng tantomer I.

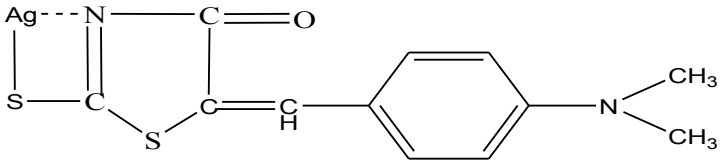
Nghiên cứu nhiều dẫn xuất của rhodamine Feigl nhận xét rằng: p–dimethylaminolanzyliden rhodamine là thuốc thử nhạy nhất của AgI.



Bozoncenckun cho rằng muối bạc tạo thành trong phản ứng có cấu tạo V hoặc VI.

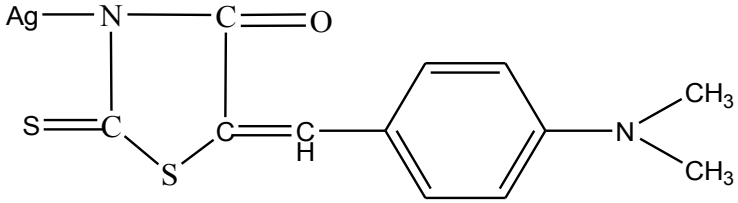


V



VI

Những dự kiến của Feigl và của một số tác giả khác hoàn toàn phủ nhận những công thức cấu tạo trên (V;VI). Bởi vì người ta không thể chấp nhận sự tồn tại loại hợp chất nội phức vòng 4 như trên được. Hơn nữa, không phải tất cả những muối của rhodamine (đặc biệt là muối AgI) và của những dẫn xuất của nó đều tan trong dung môi không nước. Vậy muối của AgI với p–dimethylbenziliden rhodamine phải có công thức:

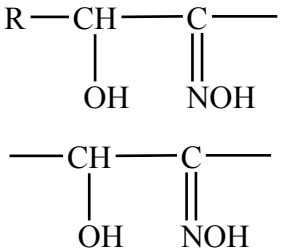


Tổng kết những dự kiến thực nghiệm người ta công nhận nhóm chức phân tích của AgI là:

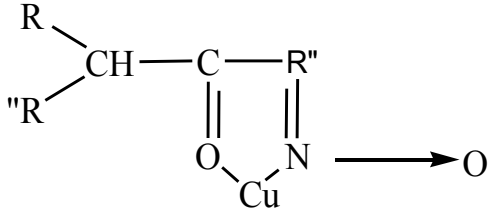
S=C–NH–C=

III.1.2.Nhóm chức phân tích của Cu(II)

Những α–axyloinoxim có công thức tổng quát



Chứa nhóm nguyên tử là những thuốc thử đặc trưng của CuII (phản ứng xảy ra trong môi trường ammoniac). Những hợp chất này đóng vai trò như một acid kép và tạo với Cu(II) muối màu lục không tan trong nước và có công thức:



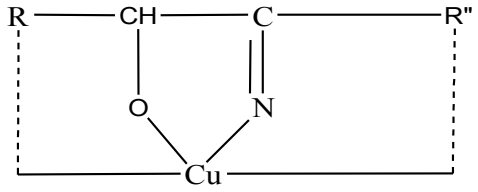
Khi nghiên cứu tác dụng của α–axyloinoxim với Cu(II) người ta chia chúng ra làm 2 loại:

— Một loại bao gồm những hợp chất tạo muối với Cu không tan trong ammoniac (trong những hợp chất này đồng bão hoà phối tử)

— Một loại bao gồm những hợp chất tạo muối với Cu tan trong ammoniac (trong những hợp chất này đồng chưa bão hoà phối tử)

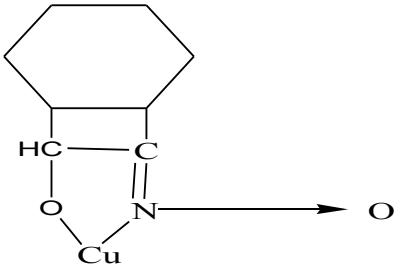
Muối đồng tạo thành thuộc loại này hay loại khác là do bản chất những gốc có trong phân tử quyết định: Nếu trong phân tử thuốc tử có gốc thơm thì muối đồng tương ứng không tan trong ammoniac. Nếu trong phân tử có gốc béo thì muối đồng trong nhiều trường hợp tan trong ammoniac. Trọng lượng của gốc không ảnh hưởng đến độ tan của muối đồng trong ammoniac.

Feigl đề nghị công thức cấu tạo muối nội phức không tan trong ammoniac của đồng với α–xyloxinin như sau.

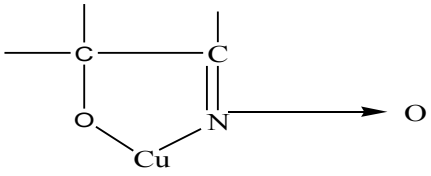


Có thể dùng độ tan của muối thu được trong dung môi không nước (ví dụ trong chloroform) làm cơ sở ủng hộ đề nghị của Feigl.

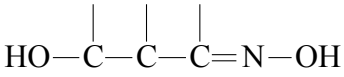
Muối của đồng với 1,2–xyclohexanolonoxim không tan trong nước nhưng tan trong ammoniac. Điều đó được giải thích là cyclohexim đã bão hoà phôi tử và do đó không có khả năng phối trí với đồng. Do đó, nếu phân tử chứa những gốc chưa bão hoà phối trí thì muối đồng tạo thành (do phối trí nội phân) không tan trong ammoniac. Nếu như những gốc này bảo hoà phối trí thì muối đồng tan trong ammoniac.



Có thể rút ra kết luận là khi sử dụng những axyloinoxim làm thuốc thử cho Cu(II) thì muối tạo thành sẽ không tan nếu vòng là vòng 5.

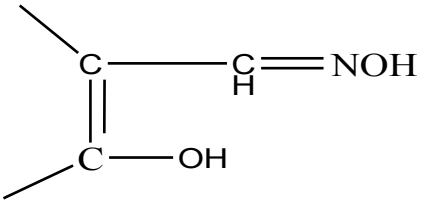


Chính vì vậy nên những oxim của methylacetonylcarbinol và chloracetophenol chứa nhóm nguyên tử.

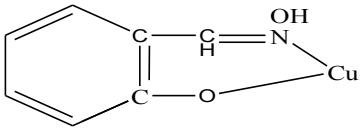


Không thể tạo vòng 5 được nên những hợp chất này không thể tạo muối đồng không tan.

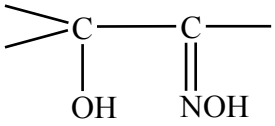
Epharan khẳng định rằng nhóm

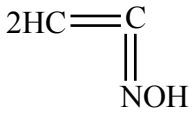


Trong nhân thơm cũng là nhóm chức phân tích của CuII (ví dụ salicylaldoxim tạo muối nội phức)



Do đó người ta công nhận 2 cấu tạo nhóm chức phân tích của Cu(II)

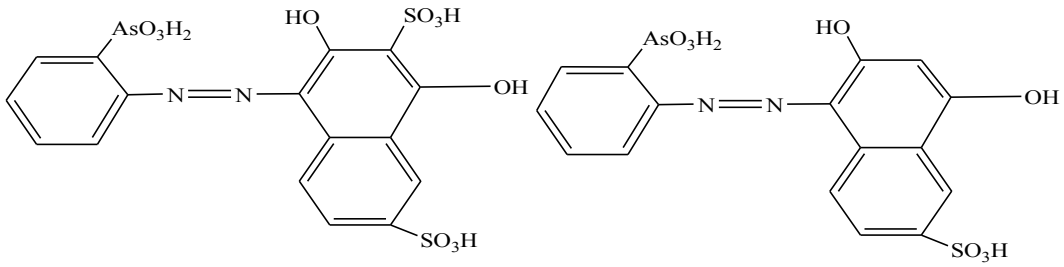




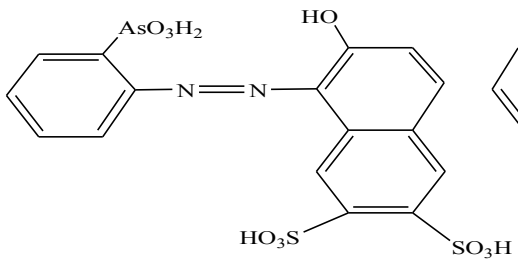
Nằm ngoài nhóm thơm Nằm trong nhóm thơm

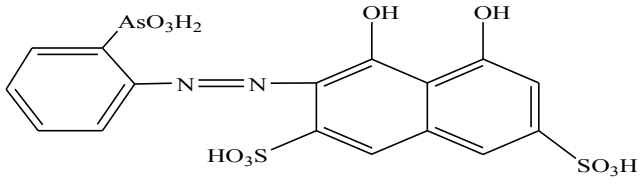
III.2.NHÓM CHỨC PHÂN TÍCH CỦA Th

KuzHeЦop đã chỉ ra rằng những hợp chất chứa gốc AsO_3H_2 và nhóm hydroxyl ở vị trí ortho đối với nhóm azo phản ứng với Th. Những hợp chất sau đây tham gia vào phản ứng đó



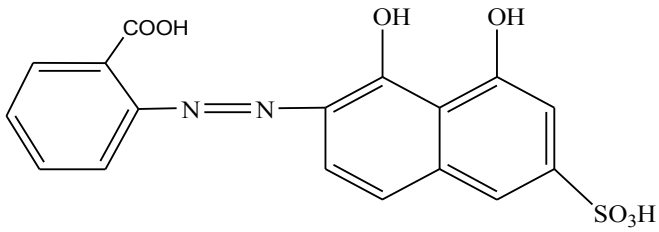
(II)



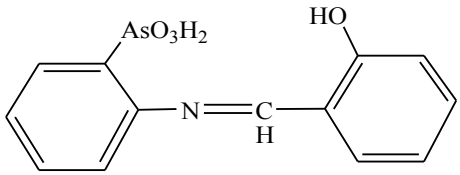


(III) (IV)

Đồng thời KuzHeЦop cũng phát hiện các hợp chất như



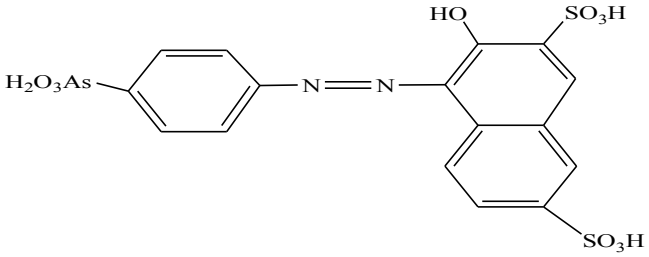
(V)

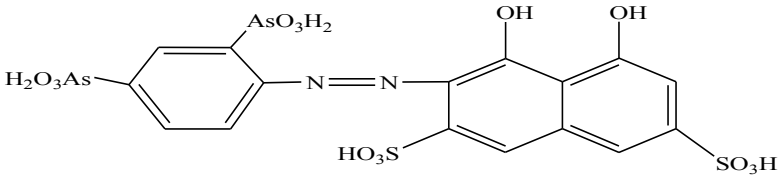


(VI)

Cũng cho phản ứng tương tự với Th.

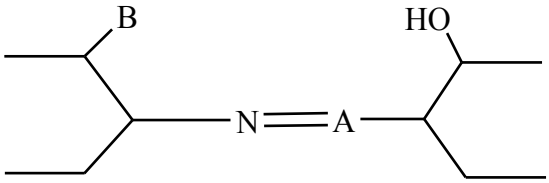
Những hợp chất chứa gốc $–AsO_3H_2$ ở vị trí para đối với nhóm azo ví dụ như





Mặc dù tạo kết tủa với muối Th(IV) nhưng không gây nên sự đổi màu.

Tất cả những điều trình bày trên cho phép chúng ta công nhận nhóm nguyên tử.



A: =N–, CH

B: AsO_3H_2, –COOH

Là nhóm chức phân tích đối với ThIV.

III.2.1.Quan điểm hiện nay về nhóm chức phân tích

Ngày nay, khi nghiên cứu tác dụng của thuốc thử hữu cơ với ion vô cơ người ta chú ý đến 2 điều cơ bản nhất là cấu tạo của thuốc thử hữu cơ và kiến trúc điện tử của ion vô cơ. Công nhận cấu tạo của thuốc thử hữu cơ và kiến trúc điện tử của ion vô cơ quyết định cơ chế phản ứng giữa chúng thì chúng ta không thể công nhận có một nhóm nguyên tử nào (trong thuốc thử hữu cơ) lại chỉ phản ứng với một ion mà lại không có phản ứng với những ion khác có kiến trúc điện tử tương tự. Trên cơ sở đó, ngày nay người ta công nhận có những nhóm nguyên tử đặc trưng cho phản ứng với một số nguyên tử có tính chất hoá học gần nhau nghĩa là nhóm chức phân tích đối với một số nguyên tố tính chất hoá học giống nhau. Quan điểm trên chẳng những rất đúng đắn về mặt lý thuyết mà còn có ý nghĩa thực tế lớn bởi vì nếu công nhận có những nhóm nguyên tử đặc trưng chỉ phản ứng với một ion thì những nhà phân tích hay hoá học nói chung sẽ chạy theo phương hướng tổng hợp ra những thuốc thử chỉ phản ứng với một ion nào đó mà thôi mà điều đó về nguyên tắc là không thể

thực hiện được (Trường hợp iodide phản ứng với hệ tinh bột chỉ là một ngoại lệ có một không hai). Chúng ta chỉ có và sẽ chỉ có những thuốc thử tác dụng với một số ion mà nhiệm vụ của những nhà phân tích là phải tạo nên những điều kiện cần thiết (làm thay đổi hoá trị, tạo phức, điều chỉnh pH, tách ….) để cho phản ứng trở thành đặc trưng cho một ion nào đó cần xác định.

III.3.NHÓM HOẠT TÍNH PHÂN TÍCH

Trên đây, chúng ta đã nói về nhóm chức phân tích nhóm nguyên tử đặc trưng gây nên khả năng phản ứng của thuốc thử với ion vô cơ nhưng không phải tất cả các chất hữu cơ chứa cùng một nhóm chức phân tích đều có giá trị như nhau về mặt phân tích.

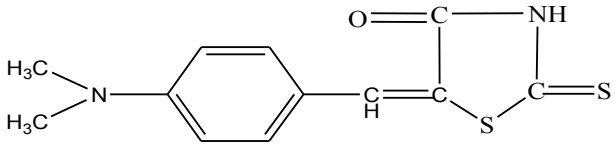
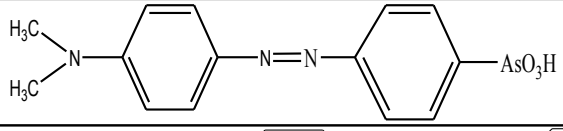
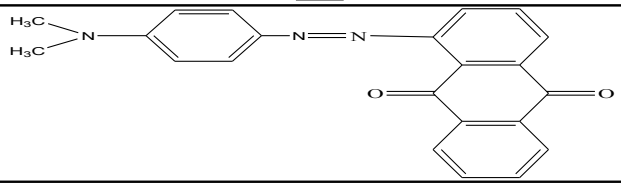
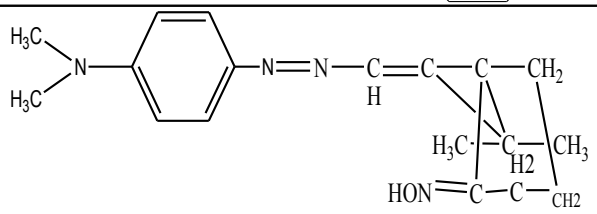
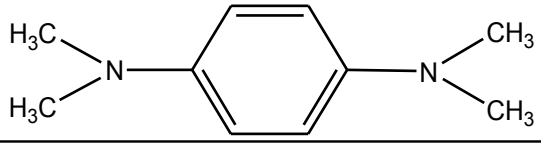
Độ nhạy và độ đặc trưng của những phản ứng phát hiện một ion bằng những thuốc thử hữu cơ chứa cùng một nhóm chức phân tích, có thể rất khác nhau. Do đó, người ta công nhận rằng trong phân tử thuốc thử, ngoài nhóm chức phân tích quyết định cơ chế của phản ứng, còn có những nhóm nguyên tử khác không ảnh hưởng đến bản chất cơ chế phản ứng. Chúng làm biến đổi tính đặc trưng của sản phẩm cuối cùng trong một chừng mực nhất định.

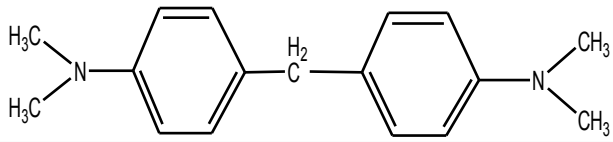
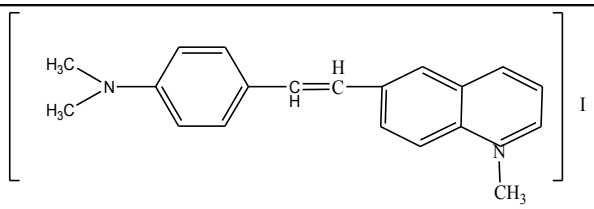
Ví dụ làm biến đổi độ tan, độ đặc trưng, cường độ màu và độ bền thuỷ phân… Những nhóm như vậy Kul–Be gọi là nhóm hoạt tính phân tích.

Vì nhóm hoạt tính phân tích không ảnh hưởng đến cơ chế phản ứng (không gây nên cơ chế) nên tác dụng đặc trưng của nó phải thể hiện đồng nhất trong tất cả các phản ứng dựa trên cùng một hiệu ứng phân tích (sinh ra kết tủa, tạo màu hoặc là sự liên hợp cả hai hiệu ứng ấy).

Do đó, số nhóm chức phân tích thì nhiều những số nhóm hoạt tính phân tích lại rất có hạn. Sau đây là 1 số ví dụ để minh hoạ

Bảng 3.1: Nhóm hoạt tính phân tích

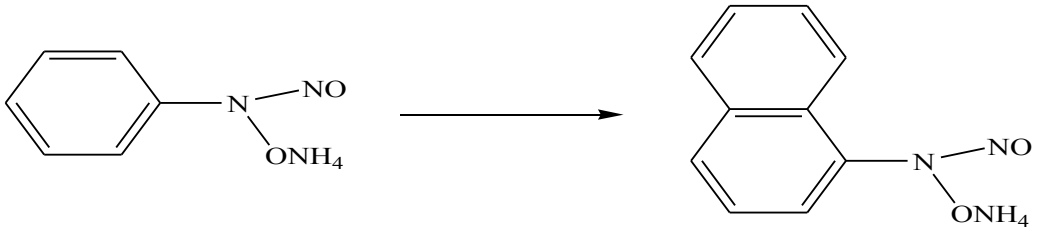
Thuốc thử	Công thức	Ion phản ứng
5–(p–dimethylamino benzyliden)–rhodamine		Ag^+
p–dimethylamino benzene azophenyl arsenic acid		Zr(III)
p–dimethylamino benzene azo anthraquinone		$[SnCl_6]^{2-}$
p–dimethylamino benzene azo beznyliden camphorxin		Hg_2^{2+}
Tetramethyl p–phenylendiamine		Ag^+, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Hg_2^{2+}

p,p'– Tetramethyldiamine diphenylmetan		Pb^{2+},Mn^{2+}
Iodidemethylat (p–dimethyl aminostyril		Zn^{2+}, SCN^-

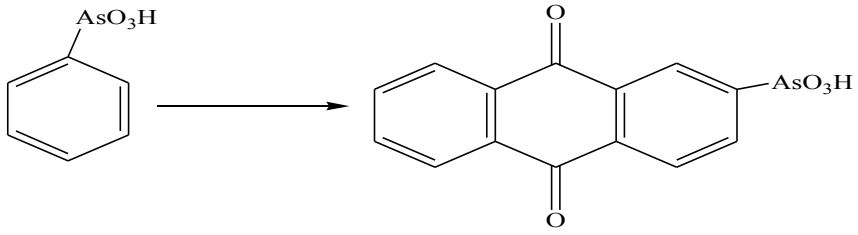
Từ các dẫn chứng nêu trên chúng ta dễ dàng nhận thấy rằng trong tất cả các thuốc thử đều có chứa nhóm $(CH_3)_2N$. Sự có mặt của nhóm này không phải là ngẫu nhiên. Mặt khác, những thuốc thử nêu trên là thuốc thử đặc trưng nhất lựa chọn từ một số thuốc thử chứa cùng một nhóm chức phân tích. Do vậy chúng ta có thể suy luận một cách hoàn toàn hợp lý rằng: Nhóm p–dimethyl aminobenzene là nhóm làm cho thuốc thử trở thành đặc trưng hơn, nhóm đó là nhóm hoạt tính phân tích.

Trong những phản ứng tạo kết tủa, khi đưa những nhóm Cl^-, Br^-, CNS, I^- vào nhân quinoline, nhân pyridin vào phân tử thuốc thử, hoặc biến nhân benzene thành nhân naphthalen, cùng làm cho độ nhạy của phản ứng tăng lên.

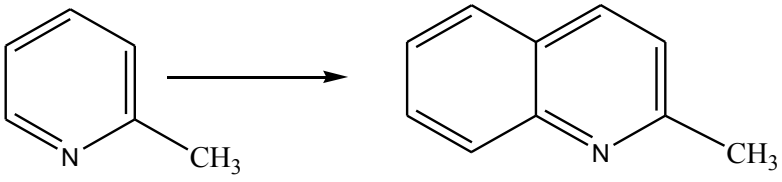
Những nhóm đó cũng là những nhóm hoạt tính phân tích (Ví dụ: Độ nhạy tăng (khi chuyển hợp chất bên trái thành hợp chất bên phải)).



Cufferon Neocuferon



Phenyl arsonic acid Antraquinone-1- arsenic acid



2 Methyl pyridine 2 methyl quinoline

CHƯƠNG IV:NHỮNG LUẬN ĐIỂM LÝ THUYẾT VỀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG GIỮA THUỐC THỬ HỮU CƠ VÀ ION VÔ CƠ

IV.1.HIỆU ỨNG TRỌNG LƯỢNG

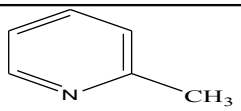
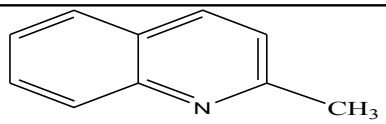
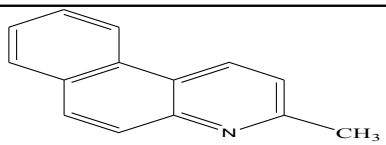
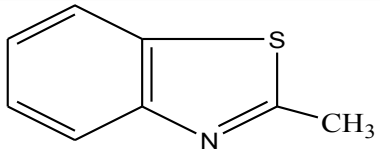
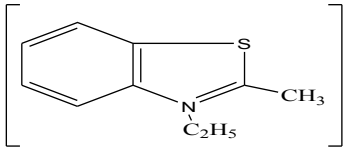
Khi tăng trọng lượng phân tử thuốc thử độ nhạy của phản ứng tạo kết tủa tăng lên rõ rệt, nhưng điều đó chỉ được thực hiện khi:

— Sự làm tăng trọng lượng phân tử được thực hiện ở phân của phân tử nhôm, ảnh hưởng đến cơ chế của phản ứng.

— Những nhóm làm tăng trọng lượng không thể hiện tác dụng slovat hoá.

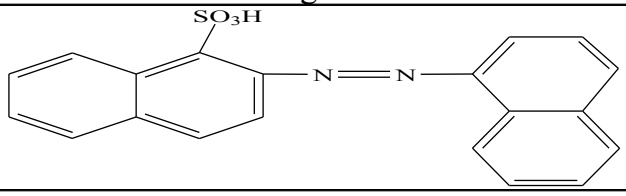
Hiệu ứng đó gọi là hiệu ứng trọng lượng. Sau đây chúng ta xét một số ví dụ để minh hoạ.

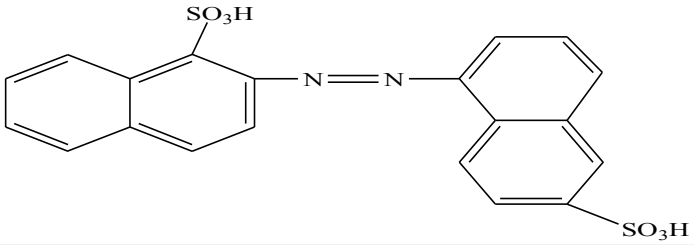
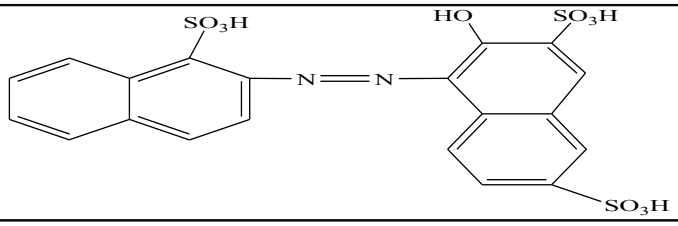
Bảng 4.1: Các ví dụ về hiệu ứng trọng lượng

Thuốc thử	Công thức	TLPT	Độ nhạy γ/ml
2–methyl pirydin (α-pycoline)		93	330
2–methyl quinoline (Quinadine)		143	13
2–methyl–5,6–benzoquinoline		193	2
2–methyl benthiazol		173	13
Iodidemethylat 2–methylbenzthiazol		166 (không kể iodide)	2,5

Khi đưa những nhóm để solvat hoá, như nhóm sulfo vào phân tử thuốc thử thì độ nhạy của phản ứng tạo kết tủa giảm xuống.

Ta lấy một ví dụ để minh họa

Công thức	TLPT	Độ nhạy (γ/ml)
	378	1

	458	100
	538	500

(Nói như vậy không có nghĩa là khi ta được những nhóm để solvat hoá vào phân tử thuốc thử là luôn luôn gây kết quả âm mà ngược lại, trong những phản ứng đo màu. Chúng ta cần tạo những sản phẩm màu tan thì các nhóm để solvat hoá lại giúp ta rất đắc lực).

Như vậy, khi chọn nhóm làm tăng trọng lượng để đưa vào phân tử thuốc thử cần rất thận trọng. Những gốc thơm, gốc béo và những nguyên tử Halogen là những nhóm bảo đảm nhất: Nhóm thế đưa vào càng cách xa phân xác định cơ chế phản ứng của phân tử thuốc thử càng bảo đảm không gây hiệu quả phân tích âm.

Khi đưa vào phân tử thuốc thử những nhóm để solvat hoá thường làm giảm độ nhạy của phản ứng. Những nhóm này là: nhóm hydroxyl, nhóm amino, nhóm sulfo …

IV.2.HIỆU ỨNG MÀU

Màu của phân tử thường liên hệ với những liên kết đôi trong phân tử vì vậy trước hết chúng ta hãy xét đặc điểm của loại liên kết này.

IV.2.1.Liên kết σ mạch liên hợp

Liên kết giữa 2 nguyên tử được tạo thành bởi những orbital S có tính chất đối xứng cân, chỉ hướng theo đường nối liên kết 2 hạt nhân của 2 nguyên tử đó được gọi là liên kết σ. Liên kết σ cũng có thể được tạo thành bởi những electron p và s. Ví dụ như những liên kết H–O và H–N. Những liên kết này cũng là những liên kết σ bởi vì mật độ điện tích của những đám mây điện tử tạo liên kết là lớn nhất trên đường nối liền hạt nhân 2 nguyên tử tương ứng. Một cách tương tự, liên kết σ có thể được tạo thành bởi các electron sp, miễn sao mật độ điện tử tập trung lớn nhất trên trục liên kết thẳng.

Đặc điểm của liên kết σ là rất bền nên ít bị kích thích. Do đó, những hợp chất tạo bởi liên kết σ thường không hấp thụ ánh sáng trong miền trong thấy hoặc là trong miền quang phổ gần tử ngoại. Ngoài ra, khi kích thích gốc hoặc những "mảng" khác nhau. Như vậy, những hợp chất chỉ tạo bởi những liên kết σ không phải là những hợp chất đáng chú ý đối với phương pháp đo màu mà những hợp chất quan trọng nhất phải là những hợp chất có nối đôi.

Ngay cả khi chỉ xuất hiện một phần liên kết đôi cũng dẫn tới kết quả là làm chuyển cực đại hấp thụ về phía sóng dài.

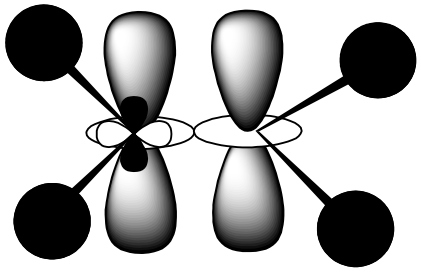
Ta có thể lấy ion nitrat làm ví dụ. Khi tạo thành ion NO_3^- có sự ghép đôi các electron $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ của nguyên tử nitơ với một trong 2 electron p không ghép đôi của mỗi nguyên tử oxy.

Như vậy là trong hợp chất tạo thành (NO_3^-) ở mỗi nguyên tử oxy còn lại một electron p chưa ghép đôi.

Vì O là nguyên tố âm hơn N nên có thể cho rằng một trong số 3 electron (của 3 nguyên tử) ở trạng thái tự do gây nên điện tích âm của ion NO_3^- còn 2 điện tử còn lại thì ghép đôi với những điện tử $2s^2$ của N tạo thành liên kết thứ 2.

Nhưng do hệ quả của hiện tượng lai tạo lại nên tất cả những liên kết giữa N và O là như nhau và phân bố trong cùng một mặt phẳng đồng thời mới liên kết N–O đều là trung gian giữa liên kết đơn và liên kết đôi. Sự tạo thành một phần liên kết đôi dẫn tới kết quả là ion nitrat có cực đại hấp thụ miền tử ngoại ở 305mm.

Trong khi nghiên cứu về các phản ứng màu, sự hấp thụ ánh sáng của các hợp chất hữu cơ có các nối đôi có ý nghĩa đặc biệt quan trọng. Liên kết thứ hai hoặc thứ ba tạo nên bởi các electron p được gọi là liên kết σ. Liên kết này có những đặc điểm riêng. Ví dụ: trong phân tử ethylene $CH_2=CH_2$ do lai tạo sp^2 nên các liên kết σ nằm trong cùng một mặt phẳng là đồng nhất và góc giữa các liên kết gần với 120^0. Như vậy, ở mỗi nguyên tử carbon còn lại 1 điện tử p. Những điện tử p này tạo liên kết σ nằm trong mặt phẳng thẳng góc với mặt phẳng của liên kết σ.



Đặc điểm của liên kết σ là kém bền và do đó dễ bị kích thích. Ethylene có cực đại hấp thụ ở 180mm.

Những chất màu hấp thụ mạnh ánh sáng trong miền trông thấy thường có trong phân tử một số liên kết đôi, đặc biệt là những liên kết đôi xen kẽ với những liên kết đơn tạo thành mạch liên hợp, dưới tác dụng của ánh sáng thì không chỉ những electron riêng biệt bị kích thích mà cả hệ mạch nối đôi liên hợp bị kích thích. Do đó ảnh hưởng mạnh đến màu.

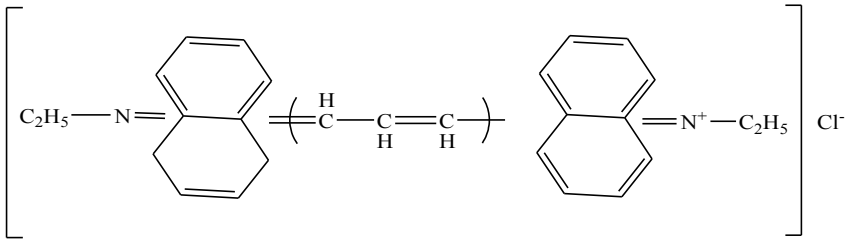
Có nhiều thuyết giải thích ảnh hưởng của mạch liên hợp lên màu như thuyết phổ biến nhất là thuyết màu khí điện tử. Theo thuyết này thì khi điện tử nằm trong những ô năng lượng có độ dài bằng độ dài của mạch liên hợp. Đối với những chất màu đơn giản có cấu tạo đối xứng và có mạch liên hợp thẳng thì có thể sử dụng công thức sau đây để tính độ dài ánh sáng của cực đại hấp thụ thứ nhất.

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{8mCl2}{h} = K \frac{N}{N+1} \qquad \frac{N_2}{N+1} \qquad (4.1)$$

h là hằng số plank, C là tốc độ ánh sáng, E là năng lượng lượng tử hấp thụ, m là khối lượng điện tử, l là độ dài của một "mắt xích" của mạch, N– là số điện tử tham gia vào mạch liên hợp cũng chính là số "mắt xích" của mạch liên hợp. Sau khi thay các hạng số vào ta thu được giá trị của hạng số K=63,7.

Như vậy đối với những chất màu mạch thẳng, đối xứng, độ dài sóng của cực đại hấp thụ trong miền trong thấy chỉ phụ thuộc vào số "mắt xích" N của mạch liên hợp.

Dưới đây, dẫn ra những dự kiến tính toán và thực nghiệm đối với những giá trị N khác nhau trong chất màu xyamine đối xứng có công thức cấu tạo như sau



Số mắt xích của mạch bắt đầu từ C_2H_5–N (bên trái) đến =N–C_2H_5 (bên phải) bằng N=10–2n

Số n	0	1	2	3
Số N	10	12	14	16
λ tính toán (nm)	580	706	834	959
λ thực nghiệm (nm)	590	710	820	930

Những dự kiến tính toán và thực nghiệm khá phù hợp với nhau. Đối với những chất màu không đối xứng, sự tính toán tương đối phức tạp và thường chỉ có tính chất định tính, tức là ở sự phụ thuộc tuyến tính giữa độ dài sáng của cực đại hấp thụ vào số mắt xích của mạch liên hợp.

Cần nhấn mạnh rằng, phương trình nêu lên sự phụ thuộc của λ vào N là hoàn toàn theo kinh nghiệm chứ chưa được chứng minh bằng lý thuyết.

IV.2.2.Nhóm mang màu, nhóm tăng màu

Đặc điểm của những chất màu hữu cơ được dùng làm thuốc thử trong phân tích do màu xác định các kim loại có chứa hệ nối đôi liên hợp. Đối với hệ nối đôi liên hợp thì dưới tác dụng của ánh sáng, không phải chỉ là những điện tử riêng biệt mà là cả hệ liên hợp bị kích thích, do đó ảnh hưởng mạnh đến màu.

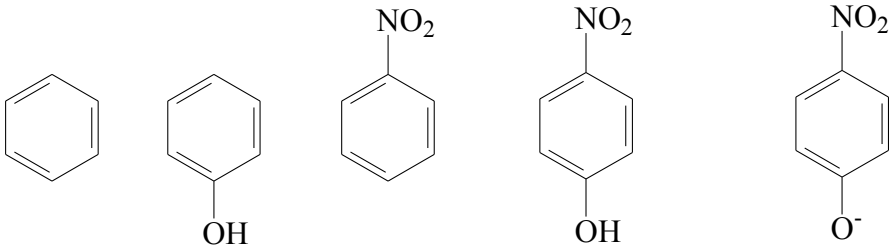
Vậy hệ liên hợp là nhóm mang màu phổ biến và quan trọng; nhưng một chất khi chỉ chứa hệ liên hợp thì thường hấp thụ ánh sáng yếu. Cực đại hấp thụ sẽ chuyển về phía sóng dài và cường độ hấp thụ sẽ được tăng cường nếu trong phân tử của chất hấp thụ ánh sáng xuất hiện những điện tích ion.

Nhưng không phải tất cả những nhóm ion hoá (nhóm tạo muối) đều có ảnh hưởng đến phổ hấp thụ ánh sáng. Nhóm sulfo –SO_3H, –Cl, –F, –Br và một số nhóm khác có "điện tích điện tử" cố định hầu như không ảnh hưởng.

Ngược lại, những nhóm chứa những đôi điện tử không phân chia tức là những nhóm cho điện tử như –NH_2, (–NR_2), –OH, –SH và những dẫn xuất của nó lại thể hiện ảnh hưởng rất mạnh. Những nhóm có điện tử hoặc là những nhóm nhận điện tử ví dụ như NO_2 > C =O– NO–CN > SO_2, –N=N– và một số nhóm khác cũng ảnh hưởng tương tự. Cả hai loại nhóm này được gọi là nhóm tăng màu.

Khi trong phân tử một chất có chứa 2 loại nhóm tăng màu có đặc tính ngược nhau thì ảnh hưởng đến màu lại đặc biệt mạnh.

Ta có thể minh họa điều này qua ví dụ sau đây:



Bezene	Phenol	Nitrobezene	p-Nitrophenol	Anion p-nitrophenol
255nm	275nm	268nm	315nm	400nm

Người ta quan sát thấy trật tự tăng màu của những nhóm tăng màu như sau:

$$CH_3O– < –OH < –NH_2 < (CH_3)_2N– < (C_2H_5)_2N– < C_6H_5–NH–$$

Những ion vô cơ cũng có tác dụng mang màu và đóng góp phần của mình vào màu sắc của hợp chất tạo thành giữa ion vô cơ với thuốc thử hữu cơ.

Bảng 4.2 : Nhóm mang màu quan trọng nhất của các nguyên tố

Nhóm mang màu	Nguyên tố
Me–O	Cu, Au, Ti, V(IV)(V), Nb, Cr(III)(IV), Mo, W, U, Pu, Mn(II)(VII), Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir.
Me–S	Cu, Au, In, Sn, Sb, Bi, Mo, U, Fe, Co, Ni, Os.
Me–N	Cu, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Pd.
Me–Hal	Cu, Au, Ti, Sb, Bi, Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Os, Ir, Pt.

IV.2.3.Một số qui luật tạo phức màu

Trong những công trình của mình KyzHeЦob đi đến kết luận như sau: Màu của những phản ứng giữa thuốc thử hữu cơ và ion vô cơ là do 2 nguyên nhân:

— Tác dụng của nhóm mang màu trong phân tử thuốc thử

— Tác dụng mang màu của ion vô cơ

Nếu trong phân tử thuốc thử có chứa những nhóm mang màu thì bản thân thuốc thử có màu và phản ứng màu chỉ là sự biến đổi (đôi khi là sự tăng cường độ) màu thuốc thử. Nếu ion vô cơ có tác dụng mang màu (ion có màu) thì phản ứng màu có thể xảy ra giữa ion kim loại và thuốc thử không màu. Do đó không thể xuất hiện phản ứng màu giữa thuốc thử không màu và ion kim loại không có tác dụng mang màu.

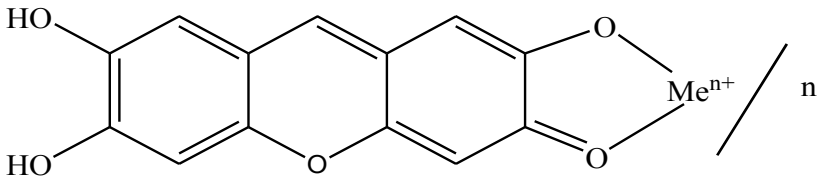
Phản ứng của các nguyên tố có màu riêng với các chất màu hữu cơ nhạy hơn nhưng lại kém lựa chọn hơn so với phản ứng màu giữa các ion này với thuốc thử không màu.

Ví dụ: xác định CuII dưới dạng Amonicacat lựa chọn hơn xác định Cu bằng dithizone. Ag^+, Zn(II), Cd(II) và các nguyên tố không có màu riêng không cản trở phản ứng màu giữa Cu(II) và ammoniac nhưng độ nhạy của phản ứng này lại thấp. Hệ số hấp thụ phân tử của amonicat đồng khoảng bằng 120.

Xác định Cu bằng thuốc thử màu như dithizone, pyridinazoresocsin thì nhạy hơn (hệ số hấp thụ phân tử của những hợp chất ấy khoảng 2.104 và lớn hơn) nhưng độ lựa chọn của những phản ứng này lại thấp. Ag(I), Zn(II), Cd(II) và những cation khác cho phản ứng màu với dithizone đều cản trở phản ứng này.

Bằng con đường thực nghiệm người ta đã rút ra được kết luận sau đây: λ_{max} của phức phụ thuộc vào mức độ ion của liên kết kim loại–phối tử, mà độ ion của liên kết tất nhiên phải phụ thuộc vào bán kính ion kim loại.

Do vậy, nếu so sánh những ion có cấu tạo lớp vỏ điện tử giống nhau thì ta dễ dàng nhận thấy, bán kính ion kim loại càng lớn thì sự chuyển dịch λ_{max} của phức càng tiến gần với λ_{max} dạng anion tự do của thuốc thử (dạng mà liên kết có độ ion lớn nhất). Ta có thể lấy trường hợp tạo phức của phenylfluoron với các cation kim loại hoá trị 4 để minh họa. Phức có cấu tạo như sau:



Ion	H	Ge(IV)	Ti (IV)	Zr (IV)	Anion tự do
Bán kính ion kim loại (A_0)	-	0,50	0,65	0,83	
λ_{max} (nm)	468	508	525	540	560

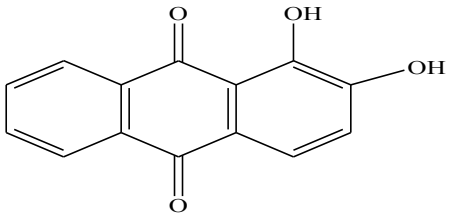
Điều này có thể giải thích bằng lực hút tĩnh điện đối với những electron tự do ở cuối mạch liên hợp. Những ion có bán kính nhỏ Ge(IV) hút mạnh nên λ_{max} chuyển mạnh về phía sóng ngắn còn Zr(IV) có bán kính lớn nên hút yếu. Và do đó λ_{max} gần với λ_{max} của dạng anion tự do của thuốc thử.

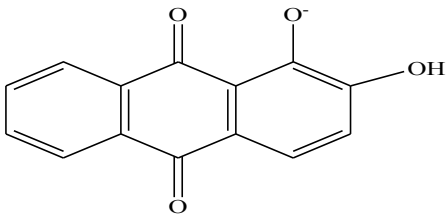
Khi cation kim loại tạo phức màu với thuốc thử màu acid thì cực đại hấp thụ màu của phức chuyển về phía sóng dài so với phổ hấp thụ dạng phân tử (dạng acid) của thuốc thử nhưng thường sự chuyển dịch này không lớn bằng khi tạo thành anion tự do (muối natri) nghĩa là:

λ_{max} dạng acid của thuốc thử < λ_{max} phức < λ_{max} dạng anion tự do của thuốc thử

Có sự chuyển dịch cực đại hấp thụ như vậy là vì ion kim loại liên kết với đầu âm của mạch liên hợp kéo điện tử về phía mình và như vậy là mạch liên hợp dài ra.

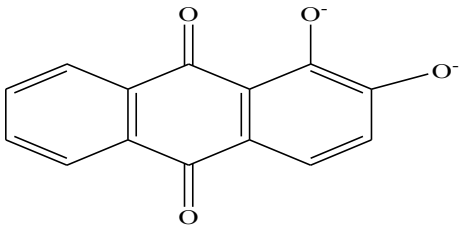
Ví dụ:





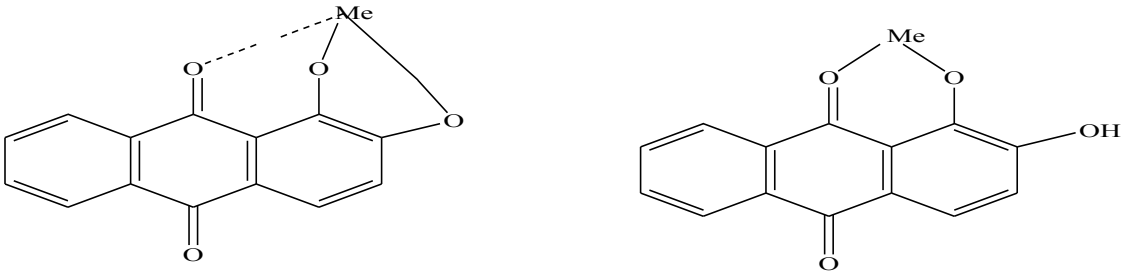
H_2A (Alyzarin vàng) HA– (Alyzarin đỏ)

λ_{max}=400nm λ_{max}=520nm



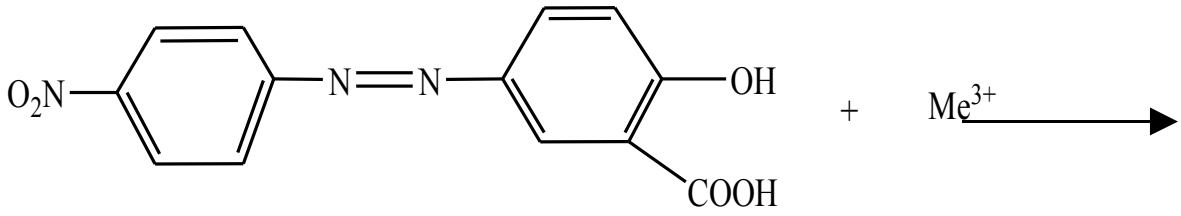
A_2– (Alyzarin tím)

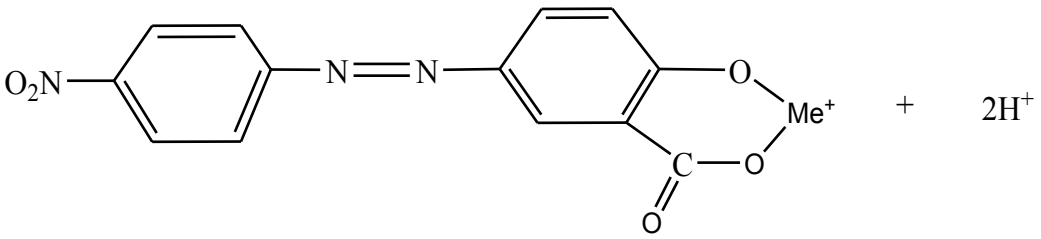
λ_{max}=620nm



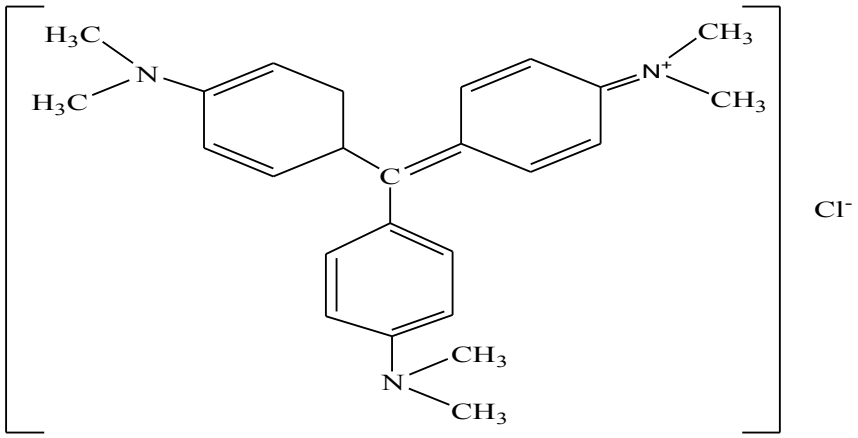
Alyzarin kim loại màu đỏ (λ_{max}=450–520nm)

Nếu sự tạo phức xảy ra, trong một mức độ tương đối, là do nhóm ở mạch nhánh của thuốc thử và do đó trạng thái điện tử của mạch liên hợp ít bị đụng chạm đến nên màu của phức và của thuốc thử ít khác nhau. Ví dụ những chất màu azo, dẫn xuất của salixilic acid, không thay đổi màu vàng của mình khi tạo phức với Al^{3+} và những kim loại tương tự.





Màu của những chất như triarymetan cũng không biến đổi khi tạo hợp chất với những phức acid của kim loại. Cấu tạo mạch liên hợp của cation tím tinh thể hầu như không bị biến đổi dù ion ngược dẫu là anion Cl^- hay anion TaF_6^- (hoặc là những cation tương tự khác).



Chỉ có những tính chất khác là biến đổi: Chloride của tím tinh thể ít tan trong benzene, toluene còn hexafloretanat của tím tinh thể lại bị chết dễ dàng bằng benzene. Phổ hấp thụ ánh sáng của phần chiết và của dung dịch nước của chlorua tím tinh thể hầu như đồng nhất.

Trên đây chúng ta đã xét hiệu ứng trọng lượng và hiệu ứng màu riêng biệt nhưng trong những phản ứng tạo sản phẩm màu khó tan thì một nhóm thế có thể thể hiện cả hai hiệu ứng ấy.

Ví dụ: So sánh tác dụng của dimethylglyoxim và diphenylglyoxim với Ni chúng ta thấy những nhóm phenyl, một mặt thể hiện tác dụng mạnh màu, đồng thời mặt khác lại thể hiện tác dụng làm giảm độ tan. Kết quả là chúng ta thu được diphenylglyoximat Ni có màu đậm hơn và có độ tan nhỏ hơn so với dimethylglyoximat Ni

IV.3.HIỆU ỨNG KHÔNG GIAN

Những phức bền vững là những phức được tạo thành do sự xen phủ những quỹ đạo đã lắp đầy của phối tử với những quỹ đạo trống của cation hướng tới chúng hoặc là ngược lại. Tuy vậy, những cấu hình lập thể theo dự toán đôi khi không được thực hiện. Nếu phức được tạo thành do sự tham gia của nhiều phối tử một răng và có thể tích lớn thì những khó khăn vật lý sẽ hoàn toàn gây trở ngại cho sự phân bố chúng xung quanh ion trung tâm.

Vấn đề sẽ trở thành phức tạp hơn nếu phối tử là đa năng. Sử dụng những mô hình nguyên tử, ta có thể biết được tương đối nhiều về hoá lập thể của những phức chất với các phối tử hữu cơ.

Biết bán kính ion, độ dài liên kết trung bình, giá trị gốc liên kết thông thường, ta có thể hình dung cấu trúc gần đúng của phức, đặc biệt là trong những trường hợp phối tử phẳng. Những biến đổi không nhiều về cấu trúc của phối tử có thể gây nên những khó khăn không gian cho sự phối trí.

Có thể chọn 1,10–phenanthroline dùng để xác định ion Fe(II) và 2,9–dimethyl–1,10–phenanthroline là thuốc thử của Cu(I) làm ví dụ. Phức 1:3 của Fe(II) với 1,10 phenanthroline là phức spin thấp và có hằng số bền lớn. Ngoài ra phức còn có màu rất đậm. Những nhóm methyl trong 2,9–dimethyl–1,10–phenanthroline gây trở ngại không gian cho sự tạo phức Fe(II) 1:3, còn phức 1:2 thì lại là phức spin cao và không màu. Nhưng những nhóm methyl không gây trở ngại cho sự tạo phức Cu(I) có tỉ lệ 1:2.

Hiệu ứng tăng như vậy cũng được quan sát thấy trong trường hợp của 6,6'–dimethyl hoặc là 6,6'–diamino–2,2'–dipyridin. Kích thước của ion kim loại cũng đóng vai trò quan trọng: ion Cu(I) có bán kính lớn do đó phối tử nằm cách xa nhau và những khó khăn không gian được giảm đi, ion Al^{3+} có bán kính nhỏ nên không thể tạo phức với 2–methyl–8–oxyquinoline và những dẫn xuất thế tương tự của noridin.

Những thuốc thử này lại phản ứng với những ion có bán kính lớn như Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Cu^{2+} và Zn^{2+}.

Thêm nhóm phenyl vào vị trí 2 của oxyquinoline sẽ gây trở ngại cho sự tạo phức 1:3 của Al^{3+} và Cr^{3+}. Khác với 8–oxyquinoline, 2–methyl–8–oxyquinoline không tạo kết tủa với Al^{3+}.

Sử dụng thuốc thử này có thể dễ dàng chiết Ga, In và xác định chúng khi có mặt Al^{3+}.

Người ta cũng quan sát thấy hiệu ứng không gian loại khác. Đó là trường hợp những dẫn xuất thế 3,3' của dipyridin. Dựa vào những vị trí ấy những nhóm có thể tích lớn sẽ làm biến dạng cấu hình phẳng của phối tử và dẫn đến kết quả là làm giảm sự ổn định hoá do cộng hưởng và làm xuất hiện sức căng trong liên kết kim loại phối tử.

Hiệu ứng tương tự cũng được quan sát thấy khi đưa những nhóm isopropyl hay fluorbutyl vào vị trí 3 của acetylaceton. Những phối tử như thế không tạo những phức màu bình thường với Fe(III) hoặc là Cu(II).

Rõ ràng là có thể giải thích sự kiện đó bằng tương tác lập thể giữa nhóm isopropyl ở vị trí 3 và nhóm methyl ở vị trí 2 hoặc 4 làm cho tính phẳng của vòng bị phá huỷ, gây trở ngại cho sự cộng hưởng và ngăn cản tạo phức. Nó đẩy nhóm isopropyl ra xa mạch acetylaceton bằng cách đặt nhóm methylene vào giữa thì sự tạo phức bình thường lại trở lại.

Đối với phối tử loại như pocfirin(1) và flaloxyamine(2) kích thước của nhân trung tâm có ảnh hưởng lớn đến độ bền của phức. Những ion lớn như Hg^{2+}, Pb^{2+} không thể đi vào nhân pocfirin, còn đối với những ion không lớn thì có thể dự đoán rằng độ bền của phức sẽ giảm xuống khi bán kính ion giảm xuống. Do độ cứng của nhân pocfirin nên mức độ xen phủ những quỹ đạo của ion kim loại có bán kính giảm dần và phối tử cũng sẽ giảm dần.

Tương tác giữa Ag^{+} với polymethylenediamine là một ví dụ điển hình khác về ảnh hưởng của những yếu tố hình học đến quá trình tạo phức.

Thường những vòng 5 (vòng không có nối đôi) có hằng số bền lớn hơn so với những phức tương ứng có kích thước khác.

Nhưng tất cả những phức của Ag^{+} với trimethylenedianin, tetramethylenediamine, pentamethylenediamine có cấu tạo vòng tương ứng là 6, 7, 8 lại bền hơn phức vòng 5 với ethylenediamine. Điều này được giải thích như sau:

— Khi kích thước vòng tăng lên, hoá lập thể của liên kết Ag^{+} có thể trong một mức độ đáng kể tiến dần tới dạng thẳng hàng là dạng thích hợp với số phối tử 2.

— Do ảnh hưởng của những yếu tố hoá lập thể nên khả năng tạo phức của những dạng đồng phân khác nhau của cùng một thuốc thử cũng khác nhau.

IV.4.THUYẾT SONG SONG CỦA KYZHEЦOB

KyzHeЦob đã đưa ra một hình tượng rất hay để dự đoán tính chất của thuốc thử hữu cơ. Hình tượng đó là sự tương tự giữa những thuốc thử hữu cơ và thuốc thử vô cơ đơn giản nhất.

Có thể coi sự thuỷ phân như là sự biểu lộ của khuynh hướng tạo liên kết Me–OR dưới tác dụng của thuốc thử H–OR. Như vậy, hoàn toàn có thể xem các thứ thuốc thử ấy như H–OR, chỉ khác là một nguyên tử hydrogen trong phân tử đã được thay thế bằng gốc hữu cơ R và do đó có thể công nhận một cách hợp lý sự tương tự của hai quá trình.

Ảnh hưởng của pH lên cả hai quá trình đó rất tương tự. Những nguyên tố nào mà muối của chúng bị thuỷ phân ở giá trị pH nhỏ (Sb, Bi,) có khả năng tương tác với thuốc thử hữu cơ chứa nhóm hydroxylenol ở nồng độ acid cao. Những nguyên tố mà muối của nó bị thủy phân (Th, Al) đòi hỏi phản ứng trong dung dịch acid thấp hơn. Nguyên tố có muối bị thuỷ phân yếu hơn cần phản ứng trong môi trường trung bình hay kiềm yếu, còn các nguyên tố như Ca, Sn chỉ có khả năng tương tác với thuốc thử loại đang bàn, trong dung dịch kiềm mạnh.

Trên cơ sở luận điểm nêu trên chúng ta có thể so sánh tác dụng của những thuốc thử loại R–SH với tác dụng của H–SH. KyzHeЦob khẳng định rằng những thuốc thử loại này chỉ tác dụng với những nguyên tố nào có khả năng tạo sunphua trong dung dịch nước. Như vậy Al^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}… không phản ứng với những thuốc thử hữu cơ chứa nhóm –SH. Ảnh hưởng của pH lên những phản ứng với những thuốc thử ấy hoàn toàn tương tự ảnh hưởng của pH khi kết tủa những sulfur.

Những arsenic acid $R–AsO_4H_2$ gần với acid arsenic và phosphoric về tính chất phân tích. Do đó, những ion bị kết tủa bằng những acid ấy trong môi trường acid mạnh với những arsenic acid.

Sự tạo phức với những amine đơn giản nhất (và ngay cả với những amine phức tạp hơn) hoàn toàn tương tự với quá trình tạo amonicat. Người ta nhận thấy rằng khả năng tác dụng với amine của một ion tăng lên với sự tăng độ bền của amonicat tương ứng, sử dụng quan điểm này chúng ta có thể giải thích một cách hợp lý những quan điểm quan sát thấy khi kết tủa một số ion bằng oxim (oxyquinoline). Ví dụ: phản ứng kết tủa những ion tạo amonicat bền (Cu(II), Ca(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II), …) bằng oxim xảy ra ở pH thấp hơn so với phản ứng kết tủa chúng với dạng hydroxide. Điều đó có thể giải thích bằng sự tạo liên kết phối trí giữa nguyên tử N của nhân quinoline với ion phản ứng. Chúng ta dẫn ra những dự kiến minh họa trong bảng dưới đây.

Bảng 4.3: Các dạng kết tủa tương ứng ở các pH khác nhau

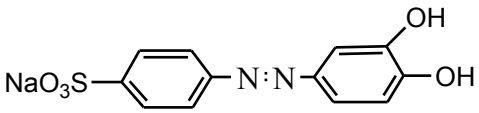
Ion	pH bắt đầu kết tủa	
	Dạng hydroxide	Dạng quinolinate
Cu(II)	5,3	2,7
Co(II)	6,8	4,2
Zn(II)	5,2	4,3
Ni(II)	6,7	4,6
Cd(II)	6,7	5,4

Tóm lại, chúng ta đã nêu lên sự tương tự giữa phản ứng thuỷ phân với phản ứng tạo phức của những thuốc thử hữu cơ chứa nhóm –OH, sự tương tự giữa phản ứng tạo sunfua với phản ứng tạo phức của những thuốc thử hữu cơ của nhóm SH, sự tương tự giữa những thuốc thử loại $RaSO_3H_2$ với H_3AsO_4, sự tương tự giữa những phản ứng tạo ammoniac với phản ứng của những thuốc thử hữu cơ chứa nhóm amine. Đó chính là nội dung của thuyết song song.

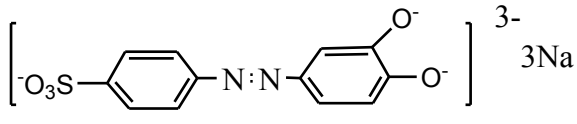
IV.5.SỰ PHÂN LY CỦA MUỐI NỘI PHỨC

Trong dung dịch nước, muối của hầu hết các kim loại luôn luôn điện ly khá mạnh. Những muối này là muối của acid vô cơ cũng như acid hữu cơ trong đó có cả muối của những acid thế như m, p–oxyazoenzeic acid.

Ta xét màu của 3, 4–dioxyazobenzene–4–sulfonic acid (I) trong các môi trường khác nhau. Trong môi trường acid và trung hoà dung dịch acid này có màu vàng. Khi kiềm hoá do sự chuyển hợp chất này thành phenolat (II) dễ phân ly nên màu chuyển thành hồng sẫm.

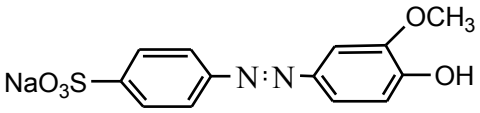


(I) dung dịch màu vàng

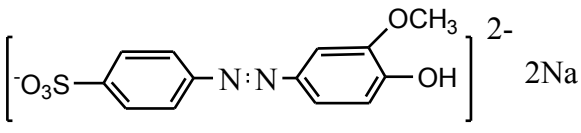


(II) dung dịch màu hồng sẫm

4–Oxy–3–metoxyazobenzene–4–sulfo acid (III) trong môi trường acid và trung hoà có màu vàng và trong môi trường kiềm có màu da cam (IV).



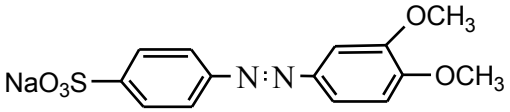
(III) dung dịch màu vàng



(IV) dung dịch màu da cam

Đối chiếu màu da cam không thẫm của monophenolat (IV) với màu hồng thẫm của diphenolat (II) chúng ta thấy rằng màu liên quan tới ảnh hưởng cong của hai nhóm phenol phân ly bên cạnh nhau trong hợp chất (II).

Vì không có khả năng trở thành những phenolat 3,4–dimetoxyazobenzene–4–sulfo acid (V) có màu đỏ vàng đồng nhất trong dung dịch acid trung hoà cũng như kiềm.

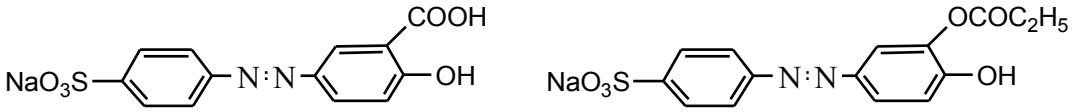


(V)

Theo sự đánh giá bằng mắt và theo đường cong hấp thụ thì màu dung dịch của những hợp chất (I), (II) và (V) rất gần nhau.

Từ đó chúng ta thấy rằng sự thay thế hydro trong nhóm –OH bằng nhóm methyl trong những hợp chất chúng ta đang bàn không thể hiện ảnh hưởng lên màu trong miền khả kiến. Điều đó cũng đúng trong những trường hợp thay thế hydro bằng gốc aryl.

Chúng ta cũng nhận thấy màu dung dịch của những hợp chất có cấu tạo sau đây rất gần nhau:



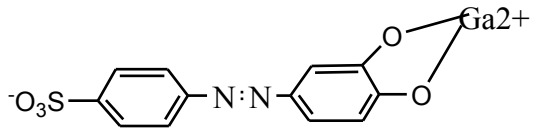
Tóm lại, màu của những phenol tự do và màu của những ester của chúng rất gần nhau. Chỉ trong những este trong đó nguyên tử hydro của nhóm OH được thay thế bằng gốc aryl hoặc alkyl nặng, người ta mới quan sát thấy sự khác biệt về màu sắc giữa phenol tự do và ester của nó, nhưng sự khác biệt đó thường không lớn.

Những điều trình bày trên đây cho phép chúng ta kết luận rằng sự giống nhau về màu của dung dịch phenol và este của chúng liên quan với sự giống nhau về trạng thái không phân ly của liên kết O–H và O–R trong những hợp chất này.

Trong dung dịch acid yếu 3,4–dioxyazobenzene–4–sulfo acid (I) tạo nội phức với Ga. Dung dịch phức đó có màu vàng đỏ giống nhau như màu của monophenolit (IV).

Nếu như cả hai liên kết của nguyên tử Ga với oxy của nhóm OH trong đó Ga thay thế hydro, là hoàn toàn đồng hoá trị thì tương tự với những hợp chất alkyl thế, màu của phức này phải gần với màu của hợp chất dimetoxy (V) không phân ly hoặc hợp chất khởi đầu (I) bởi vì ion Ga không có màu riêng.

Nhưng trong thực tế lại không như vậy nên có thể cho rằng trong phức đó, một liên kết Ga–O ở một mức độ nào đó đã ion hoá nội phân. Chúng ta có thể mô tả điều đó như sau:



(VI)

Nếu chúng ta công nhận quan điểm trên thì sự gần nhau về màu sắc của hợp chất (IV) và (VI) là hoàn toàn có thể hiểu được và có thể giải thích dễ dàng sắc thái đỏ nhạt của phức Ga(VI). Màu của phức Ga(VI) rất gần với màu của monophenolat (IV) là do trạng thái phân ly nội phân của monophenolat trong môi trường kiềm. Nhưng màu của phức Ga cũng không thể đạt tới sắc thái hồng thẫm của diphenolat (II) vì để thực hiện điều đó cả hai liên kết của

Ga với những nguyên tử oxy phải đồng thời thực hiện. Rõ ràng, điều kiện đó rất khó đồng thời thực hiện với chính điều kiện tồn tại phức trong dung dịch loãng.

Những điều trình bày trên, cho phép chúng ta suy luận một cách hợp lý là có tồn tại trạng thái phân ly nội phân. Dựa trên khái niệm phân ly nội phân chúng ta có thể:

a) Giải thích màu và ảnh hưởng của pH lên màu của những hợp chất và phức chất loại đã nêu trên và những loại tương tự.

b) Tìm những phản ứng màu giữa những nguyên tố không mang màu và thuốc thử không màu (ví dụ hỗn hợp đã được acid hoá của pyrocatesin với diaosunfanilic acid dần dần trở thành đỏ khi có mặt Zn, Nb, W)

c) Thực hiện một số tổng hợp hữu cơ khó xảy ra. Ví dụ điều chế chất màu azo từ pyrocatesin bằng phương pháp thường (trong môi trường kiềm) bị trở ngại vì đồng thời xảy ra hiện tượng oxy hóa pyrocatesin dưới tác dụng của hợp chất diazo.

Khi có mặt muối nhôm hoặc một số nguyên tố khác pyrocatesin phản ứng tốt và hiện tượng oxy hoá do hợp chất diazo gây nên không xuất hiện. Phản ứng tổng hợp tiến hành ngay cả trong môi trường acid.

IV.6.LIÊN KẾT HYDRO

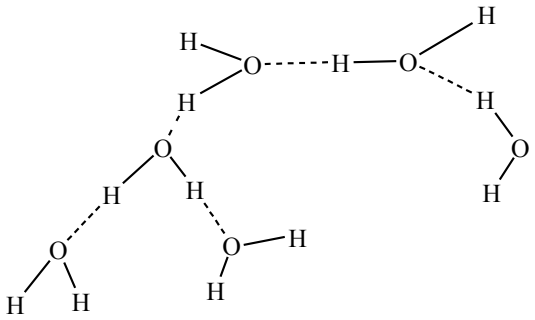
Do ảnh hưởng của sự phân hoá các liên kết nên một loại liên kết mới được hình thành, đó là liên kết hydro. Từ năm 1912 người ta đã đưa ra đề nghị về loại liên kết này và dùng để trả lời cho câu hỏi: vì sao trong khí ammoniac, methylamine, dimethylamine và trimethylamine là những baz yếu mà hydroxide của tetramethylamine lại là một baz mạnh như KOH?

Ammoniac hoặc là những dẫn xuất thế bất kỳ của nó đều có thể tạo với nước một loại liên kết đặc biệt "liên kết hydro" và phức tạo thành có thể phân ly một phần thành cation hay anion hydroxyl theo phương trình:

$$R_3N + H_2O \rightleftarrows R_3N \cdots H\ O \cdots H \rightleftarrows R_3NH^+ + OH^-$$

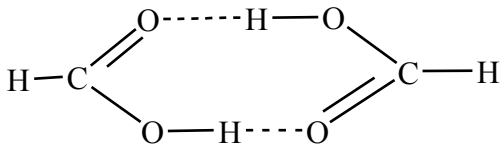
Mặt khác, vì ở ion R_4N^+ không có nguyên tử H liên kết với N nên nó không thể liên kết với ion hydroxyl bằng cách giống như ở lớp hợp chất kể trên, do đó hydroxide của tetramethyl amoni phân ly hoàn toàn trong dung dịch nước giống như KOH.

Người ta cũng đã thu được nhiều dữ kiện thực nghiệm chứng tỏ rằng trong những trường hợp khác nguyên tử H có thể liên kết với hai nguyên tử khác, thường là O, N, F, … Một bằng chứng hiển nhiên về sự tồn tại của liên kết hydro là nhiệt độ sôi cao bất thường của những hydrua của các nguyên tố ấy. Lực tương tác giữa các phân tử của một chất càng lớn thì nhiệt độ sôi càng cao. Ở những điều kiện khác như nhau thì nói chung, phân tử lượng càng lớn, lực tương tác giữa các phân tử sẽ càng lớn. Do đó nên ta thấy H_2O, H_2Se, H_2Te nhiệt độ sôi cần tăng một cách đơn điệu. Nhưng điều đó chỉ quan sát thấy ở các hydrua của các nguyên tố nhóm IVB (CH_4; SiH , GeH_4; SnH_4). Còn ở các hydrua của các nguyên tố nhóm VB (NH_3, PH_3, AsH_3 , SbH_3), VIB (H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te) và VIIB (HF, HCl, HBr, HI) thì thành phần đầu tiên của dãy được giải thích bằng sự tạo thành liên kết hydro. Do sự tạo thành liên kết hydro nên những "phân tử nước" lớn hơn H_2O đơn giản.



Lực tương tác giữa chúng cũng lớn hơn dẫn đến kết quả là nhiệt độ sôi tăng lên nhiều. Hiện tượng liên hợp như vậy ở trạng thái lỏng gây nên những tính chất bất thường khác của chất lỏng, vì như nước có độ thẩm điện môi rất cao và tỉ trọng cực đại ở 4°C.

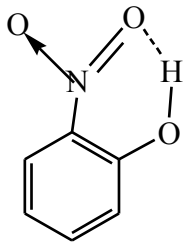
Bằng cách đo tỷ trọng và sự phân bố người ta đã chứng minh rằng nhiều acid carboxylic cũng liên hợp thành dạng lưỡng phân ở trạng thái hợp ở trong dung dịch cũng như trong các dung môi không nước, ví dụ đối với acid formic ta có dạng diner như sau:



Những điều trình bày trên đây chứng tỏ rằng liên kết hydro là một loại liên kết có thật, nó luôn liên kết hai nguyên tử âm điện X và Y qua nguyên tử hydro. Lúc này các nguyên tử X, Y, H tương đối ngắn hơn so với khoảng cách khi mà các nguyên tố này hoàn toàn không liên kết với nhau nhưng lớn hơn khoảng cách của hai liên kết trực tiếp giữa H với X và Y.

Trong nhiều trường hợp nguyên tử hydro phân bố gần nguyên tử X hơn Y, cả trường hợp khi mà 2 nguyên tử X và Y là như nhau. Nhưng trong một số hợp chất ví dụ $NaHF_2$ (chứa ion HF_2^-) nguyên tử H phân bố đối xứng. H tạo liên kết hydro hoàn toàn không có nghĩa là H có hóa trị hai, hai trong số 4 điện tử liên kết cần phải nằm trên quỹ đạo 2s mà để thực hiện được điều này, năng lượng kích thích phải lớn hơn nhiều so với năng lượng phụ của liên kết.

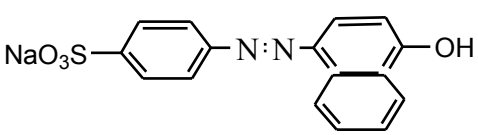
Ngày nay, người ta chấp nhận độ bền liên kết hydro là do lực tĩnh điện của các lưỡng cực X–H và H–Y gây nên. Vì X và Y là những nguyên tố âm điện mạnh và do vậy những lưỡng cực X–H và Y–H thường rất đáng kể. Hơn nữa, nguyên tử H không có lớp vỏ điện tử trong và thể tích của nó lại nhỏ nên những lưỡng cực có thể tiến sát gần nguyên tử H. Liên kết hydro cũng có ý nghĩa trong nghiên cứu thuốc thử hữu cơ. Nhiều thuốc thử hữu cơ tồn tại dưới dạng liên kết hydro nội phân tử.



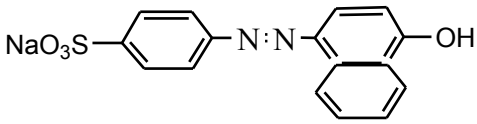
o–nitrophenol

Do tạo thành liên kết hydro nội phân tử nên o–nitrophenol có nhiệt độ nóng chảy thấp (45°C) còn các đồng phân para, meta không thuận lợi cho liên kết hydro do đó nhiệt độ nóng chảy cao hơn. (đồng phân meta nóng chảy ở 97°C, đồng phân para nóng chảy ở 114°C).

Sự tạo thành liên kết hydro ảnh hưởng rõ rệt đến hằng số phân ly acid của các thuốc thử hữu cơ. Các thuốc thử chứa nhóm OH ở vị trí para đối với nhóm azo có hằng số phân ly acid lớn.

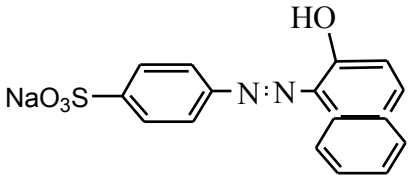


pK= 8,2

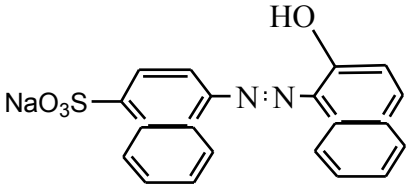


pK= 6,7

Trong khi đó thuốc thử tương tự, mang nhóm –OH ở vị trí ortho so với nhóm azo nhưng lại có hằng số phân ly acid thấp hơn nhiều.

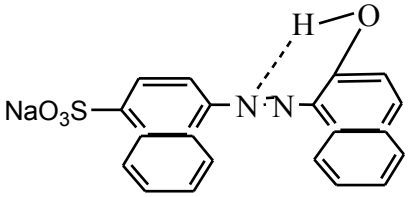


pK= 11,2

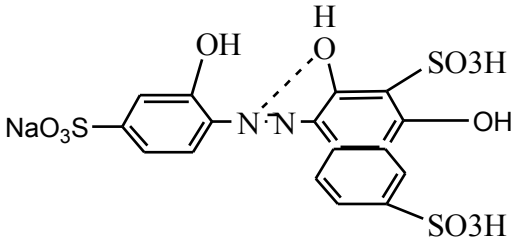


pK=11,2

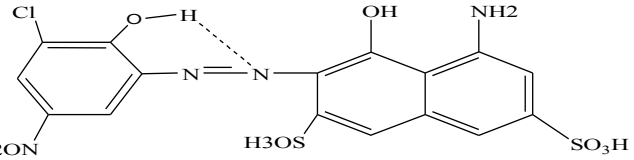
Điều này chỉ có thể giải thích bằng sự tạo thành liên kết hydro nội phân tử của thuốc thử này với nhóm azo, như ví dụ sau đây



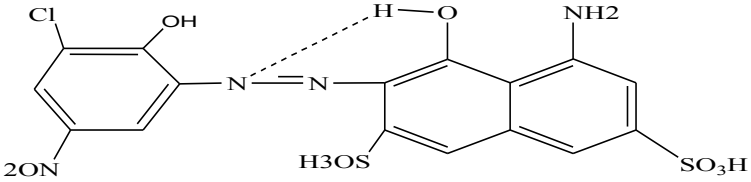
Đối với những thuốc thử có chứa 2 nhóm –OH ở vị trí o và o’ đối với nhóm azo, giá trị pK<6 và pK=11. Điều đó chứng tỏ chỉ có 1 nhóm tham gia vào cầu nối hydro.



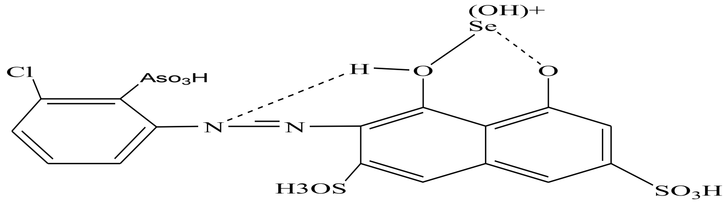
Ảnh hưởng của nhóm thế đến độ bền của liên kết hydro nội phân tử có thể thấy rõ trong trường hợp Gallion. Đối với Gallion có thể thấy 2 vòng “thơm giả” được tạo thành bởi liên kết hydro theo sơ đồ sau.

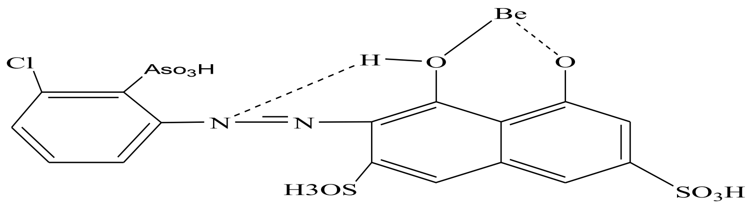


Nhưng những dữ liệu thực nghiệm (pK_1=4,2; pK_2=12,4) cho ta cơ sở để kết luận rằng chỉ có một liên kết hydro hình thành



Độ bền của liên kết này tăng lên dưới tác dụng của các nhóm thế NH_2 hoặc SO_3H. Liên kết hydro cũng được hình thành trong các hợp chất nội phức làm cho số vòng tăng lên và do vậy độ bền tăng lên (Hiệu ứng chelate). Vì vậy, trong khi nghiên cứu phức giữa kim loại với thuốc thử hữu cơ cần chú ý đến loại liên kết này.





IV.7.TÁCH CHIẾT ĐỐI VỚI THUỐC THỬ HỮU CƠ

IV.7.1.Sự phân bố của thuốc thử

Thuốc thử HA phân bố giữa nước và tướng hữu cơ :

$$HA \rightleftharpoons HA_0 \qquad K_{HA} \qquad (4.2)$$

Hằng số phân số :

$$K_{HA} = \frac{[HA_0]}{[HA]} \qquad (4.3)$$

Đại lượng K_{HA} không phụ thuộc vào pH mà phụ thuộc vào lực ion và nhiệt độ.

Còn hệ số phân bố :

$$D_{HA} = \frac{\sum[HA_0]}{\sum[HA]} \qquad (4.4)$$

Thì phụ thuộc vào K

Thuốc thử chiết thường là acid hữu cơ dạng H_mR, các anion của nó tạo phức chiết được với ion kim loại M. Sự phân bố của thuốc thử chiết giữa nước và tướng hữu cơ phụ thuộc vào pH của dung dịch, vì rằng không phải tất cả các dạng thuốc thử chiết tồn tại trong tướng nước điều chuyển được vào tướng hữu cơ mà chỉ có một số dạng trong số chúng, sự phân bố của chúng phụ thuộc và K, pH của dụng dịch nước. Nếu thuốc thử chiết H_mR tạo ra các dạng chiết được $H_{m+1}R$, $H_{m-1}R$,…R, thì hệ số phân bố của nó được mô tả bằng phương trình:

$$D_R = \frac{[H_{m+1}R]_0 + [H_mR]_0 + ... + [R]_0}{[H_{m+1}R] + [H_mR] + ... + [R]} = \frac{[C_R]_0}{[C_R]} \qquad (4.5)$$

IV.7.2.Sự phân bố của kim loại

Sự phân bố các kim loại cũng như sự phân bố của thuốc thử giữa hai chất lỏng không trộn lẫn xảy ra phù hợp với định luật phân bố Nernst, theo định luật này thì tỷ số các hoạt độ (hay ở lực ion cố định) là các nồng độ cân bằng của một dạng xác định của chất phân bố giữa dung dịch nước và dung dịch hữu cơ không trộn lẫn, ở nhiệt độ hằng định là một đại lượng hằng định.

Giả thiết rằng cation M chiết được từ dung dịch nước bởi một dung môi hữu cơ ở dạng các phức MR, MR_2, MR_i với anion của thuốc thử chiết H_mR, thuốc thử này cũng chuyển vào tướng hữu cơ ở các dạng HR, H_2R, …, H_iR. Trong dung dịch nước xẩy ra sự tạo phức từng nấc các hợp chất MR,MR_2, …, MR_n. Ngoài ra các cation chiết được M tham gia vào các phản ứng tạo phức cạnh tranh với ion OH và thuốc thử che L tạo ra các hệ cân bằng $M(OH)_j$ và ML_p. Lúc đó biểu thức của hệ số phân bố có thể viết dưới dạng:

$$D_M = \frac{([MR]+[MR_2]+...+[MR_n])_0}{[M]+\sum_{i=1}^{n}[MR_i]+\sum_{i=1}^{j}[M(OH)_i+\sum_{i=1}^{D}[ML_i]} = \frac{[C_M]_0}{[C_M]} \qquad (4.6)$$

Độ tan trong tướng hữu cơ và thực vậy độ chiết có thể tăng lên bằng cách tạo ra các phức hỗn hợp, lúc đó có các phân tử baz hữu cơ không tích điện tham gia vào bầu phối trí bên trong (như pyridine chẳng hạn). Khi tạo ra các chất hỗn hợp, làm cho giá trị hệ số phân bố của phức hỗn hợp chiết được MR_nL_q được mô tả bằng phương trình sau:

$$D_M = \frac{[C_M]_0}{[C_M]} = \frac{\beta_{qn}K_{D_MR_nL_q}[R]^n[L]^q}{\sum_{j=0}^{p}\sum_{i=0}^{n}\beta_{ij}[R]^i[L]^j+\sum_{1}^{j}\beta_i^{OH}[OH]_i} \qquad (4.7)$$

IV.7.3.Sự chiết của các hợp chất nội phức (Các phức chelate không tích điện)

Sự chiết cation M^{n+} bằng thuốc thử chiết HR ở dạng hợp chất nội phức MR_n hoà tan trong dung môi hữu cơ được mô tả bằng phương trình :

$$M^{n+}+nHRO \text{ à à à } MR_nO+nH^+ \quad K_{ex} \qquad (4.8)$$

Hằng số cân bằng:

$$K_{ex} = \frac{[MR_n]_0[H^+]^n}{[M^{n+}][HR]_0^n} \qquad (4.9)$$

Nếu vế phải của phương trình (4.9) biểu diễn qua hằng số bền của phức chiết được MR_n, hằng số phân ly acid của thuốc thử $K_{a_{HR}}$ và hằng số phân bố $K_{D_{MR_n}}$ và $K_{D_{HR}}$ thì ta nhận được một phương trình mối liên hệ các đại lượng này với K_{ex} như sau:

$$K_{ex} = \beta_{MR_n}K_{D_{MR_n}}/(K_{D_{HR}}/K_{a_{HR}})^n \qquad (4.10)$$

Theo nguyên tắc, từ (4.10) ta thấy giá trị hằng số chiết phụ thuộc tỷ lệ thuận với hằng số bền β_{MR_n} và hằng số phân bố của phức $K_{D_{MR_n}}$ và tỷ lệ nghịch với hằng số proton hoá K_{HR} và hằng số phân bố $K_{D_{HR}}$ của thuốc thử chiết. Nếu đã biết $K_{D_{MR_n}}$ và $K_{D_{HR}}$ đối với một dung môi hữu cơ cần so sánh thì theo giá trị K_{ex} đối với một dung môi có thể tính toán lý thuyết giá trị K_{ex} cho dung môi khác. Hệ số phân bố D_M khi chỉ chiết một phức duy nhất MR_n được xác định bằng hệ thức:

$$K_{ex} = \beta_{MR_n}K_{D_{MR_n}}/(K_{D_{HR}}/K_{a_{HR}})^n D_M = [MR_n]_0/(M^{n+}]+[MR_n]) = K_{D_{MR_n}}/(1+[M^{n+}]/[MR_n]) \qquad (4.11)$$

Đưa hằng số chiết K_{ex} vào (4.11) ta nhận được các đại lượng D_M và K_{ex}:

$$1/D_M = 1/K_{D_{MR_n}} + [H^+]_n/(Kex[HR]_0^n) \qquad (4.12)$$

Trong trường hợp, khi DM<<$K_{D_{MR_n}}$, có thể đơn giản phương trình (4.12) bằng cách loại từ vế phải của nó số hạng $1/K_{D_{MR_n}}$, lúc đó ta nhận được:

$$D_M = K_{ex}[HR]_0^n/[H^+]_n \quad (4.13)$$

Hay ở dạng logarit:

$$\log D_M = \log K_{ex} + npH + n\log[HR]_0 + n\log f_{H^+} \quad (4.14)$$

$$pH_{1/2} = -(1/n)\log K_{ex} - \log[HR]_0 - \log f_{H^+} \quad (4.14')$$

IV.7.4.Chiết các phức chưa bão hòa phối trí và các phức tích điện (ở dạng các phức hỗn hợp)

a.Các phức chưa bão hoà phối trí :

Các cân bằng xuất hiện khi chiết các chelate chứa các phân tử trung hòa của thuốc thử chiết, về cơ bản cũng giống như khi chiết các hợp chất nội phức bão hoà phối trí, nhưng trong các cân bằng tính toán cần tính đến thành phần của phức chiết được, ví dụ nếu tạo phức $MR_n(HR)_q$ theo phương trình:

$$M^{n+} + (n+q)HR_0 \text{ à à à } \{MR_n(HR)_q\}_0 + nH \qquad K_{ex} \quad (4.15)$$

$$K_{ex} = \frac{\{MR_n\}\left(HR_q\right)_0\{H^+\}}{\left(\{C'M\}\{HR\}_{0(n+q)}\right)} = K_{ex}\alpha_M \quad (4.15')$$

Ở đây:

$$\alpha_M = \frac{\left[M^{n+}\right]}{\left[C_M\right]}$$

Và

$$\log D_M = \log K_{ex} + npH + (n+p)\log[HR]_0 + n\log f_{H^+} \quad (4.16)$$

$$pH_{1/2} = -\frac{1}{n}\log K_{ex} - \left(1+\frac{q}{n}\right)\{HR\}_0 - \log f_{H^+} P \quad (4.16')$$

b.Chiết phức cation (chiết phức tích diện)

Phương trình chiết phức cation được mô tả bằng phương trình .

$$M_z^{z+} + (n+p)HR_0 + mA = \left\{MR_n(HR)_q A_m\right\}_0^{(z-m-n)} + nH^+ \quad (4.17)$$

Và

$$\log D_M = \log K_{ex} - (n+p)\log[HR]_0 + m\log[C_A] + npH + a\log f_{H^+} \quad (4.18)$$

Và

$$pH_{1/2} = -\frac{1}{n}\log K_{ex} - \left(1+\frac{q}{n}\right)\log[HR]_0 \frac{m}{n}\log[C_A] - \log f_{H^+} \quad (4.19)$$

IV.7.5.Cân bằng trao đổi khi chiết các phức chelate

Các phản ứng trao đổi chiết được dùng để tăng độ chọn lọc trong thực hành phân tích. Để làm các thuốc thử chiết thường người ta dùng các dung dịch các phức chelate trong các dung môi hữu cơ, ví dụ dityldithio cacbaminat chỉ trong chloroform. Khi trộn các tướng thì ion cần xác định (cần tách) M_I^{n+} ở trong tướng nước sẽ đẩy ion M_{II}^{m+} trong phân tử phức chelate $M_{II}R_m$ và chuyển vào tướng hữu cơ ở dạng M_IR_n , ta có:

$$mM_I^{n+} + nM_{II}R_{m(0)} \rightleftharpoons mMR_{n(0)} + nM_{II}^{m+} \quad (4.20)$$

K'trđ

$$K'_{trñ} = \frac{[mRn]_o m[C_{MII}]}{[M_{II}R_m]_o^n [C_{MI}]^m} = \frac{K_{e'x_I^m}}{K'_{ex_{II}}} \quad (4.21)$$

Vì rằng $K_{ex} = \frac{\beta_{MR_n} K_{D_{MR}}}{\left(\frac{K_{HR}}{K_{D_{HR}}}\right)^n}$, phương trình (4.21) có thể viết ở dạng sau nếu chú ý là $\alpha_M = \frac{[M^{n+}]}{[C_M]}$:

$$K'_{trñ} = \frac{\left(\beta_{M_IRn} K_{DM_IR_n} \alpha_{M_I}\right)^m}{\left(\beta_{M_{II}R_m} K_{DM_{II}R_m} \alpha_{M_{II}}\right)^n} \quad (4.22)$$

ở đây K'trđ là hằng số chiết trao đổi .

Như vậy, độ chiết trao dổi hoàn toàn phụ thuộc vào các hằng số chiết điều kiện của các phức riêng biệt, vào các hằng số bền và hằng số phân bố của chúng.

Điều kiện chiết tốt:

$$K'_{ex_I} ? K'_{ex_{II}} \quad (4.23)$$

Hay $$\beta_{M_IR_n} K_{DM_IR_n} \alpha_M ? \beta_{M_{II}R_m} K_{DM_{II}R_m} \alpha_{M_{II}} \quad (4.24)$$

Nếu như các ion trao đổi có diện tích như nhau thành phần của các hợp chất chiết như nhau, các phương trình đơn giản hơn, và

$$K'_{trñ} = \frac{K'_{ex_I}}{K'_{ex_{II}}} \quad (4.25)$$

Và điều kiện chiết tốt là:

$$K'_{ex_I} ? K'_{ex_{II}} \quad (4.26)$$

Và $$\beta_{M_IR_n} K_{DM_IR_n} \alpha_M ? \beta_{M_{II}R_m} K_{DM_{II}R_m} \alpha_{M_{II}} \quad (4.27)$$

IV.8.TÁCH CHIẾT CÁC CHELATE

Khả năng và hiệu quả của sự tách chiết của nguyên tố dựa trên sự khác nhau về các hệ số phân bố và các hằng số điều kiện của sự chiết của các phức chelate cần phân chia. Để đánh giá định lượng hiệu quả tách người ta dùng hai đặc trưng: Hệ số tách S và hệ số làm giàu S'.

Hệ số tách các ion M_I và M_{II} chiết được ở dạng các hợp chất M_IR_n và $M_{II}R_m$ được xác định bằng tỷ số các hệ số phân bố của chúng:

$$S_{M_IM_{II}} = \frac{D_{M_I}}{D_{M_{II}}} \quad (4.28)$$

Nếu như hệ số lớn hơn trong các hệ số phân bố, ví dụ D_{M_I} mà bé hơn đáng kể K_{DM_I}, thì phương trình (4.28) có thể biểu diễn qua các hằng số điều kiện của sự chiết:

$$S\left(\frac{M_I}{M_{II}}\right)=\frac{K'_{ex_{M_I}}[HR]_0^{n'-n''}}{K'_{ex_{M_{II}}}[H^+]^{n'-n''}} \quad (4.29)$$

Khi có thành phần như nhau của các phức chiết được (n=n=n) thì hệ số tách được xác định bằng tỷ số các hằng số điều kiện của sự chiết các nguyên tố cần tách:

$$S\left(\frac{M_I}{M_{II}}\right)=\frac{K'_{ex_{M_I}}}{K'_{ex_{M_{II}}}} \quad (4.30)$$

CHƯƠNG V:TÍNH TOÁN CÁC HẰNG SỐ CỦA THUỐC THỬ VÀ PHỨC

V.1.NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ TẠO PHỨC ĐƠN PHỐI TỬ

Nghiên cứu để đưa ra một phức vào ứng dụng trong thực hành phân tích thì việc nghiên cứu cơ chế tạo phức là một bước quan trọng.

Chỉ trên cơ sở nghiên cứu cơ chế tạo phức ta mới có thể xác định dạng tồn tại cuối cùng của ion trung tâm và phối tử cũng như viết được phản ứng tạo phức thực xảy ra trong hệ nghiên cứu. Từ cơ chế tạo phức ta tính được hằng số cân bằng của phản ứng tạo phức thực và hằng số bền điều kiện của phức .

Ngoài ra, khi nghiên cứu cơ chế tạo phức còn cho ta một số dữ kiện cần thiết để có thể hiểu sâu hơn về cấu trúc của phức, dạng tồn tại của ion trung tâm và phối tử, số proton tách ra khi tạo phức, ...

V.1.1.Nguyên tắc

Nguyên tắc chung là tìm phương trình thể hiện mối liên hệ các dạng tồn tại của ion trung tâm, của phối tử, số phối trí, số proton, pH. Trên cơ sở đó thiết lập các thí nghiệm để tính ra được số proton bị thay thế. Kết quả chúng ta biết được dạng ion tham gia và hằng số không bền.

V.1.2.Các bước chính để xây dựng nghiên cứu

— Đặt tên và gọi nồng độ của kim loại, thuốc thử, phức:

Để đơn giản chúng ta không ghi điện tích của các phối tử trong hệ. Gọi M là ion kim loại và nồng độ ion kim loại là C_M

$H_{m+1}R$ là thuốc thử và C_R là nồng độ thuốc thử

$[M(OH)_i(H_{m-n})_q]$ là phức và C_K là nồng độ của phức

— Các cân bằng của ion trung tâm trong dung dịch:

$$M + H2O \Leftrightarrow MOH + H \qquad K_1$$

$$M(OH) + H_2O \Leftrightarrow M(OH)_2 + H \qquad K_2$$

$$M(OH)_2 + H_2O \Leftrightarrow M(OH)_3 + H \qquad K_3$$

$$M(OH)_{i-1} + H_2O \Leftrightarrow M(OH)_i + H \qquad K_i$$

……..

Hằng số cân bằng của các phản ứng được biểu diễn như sau:

$$K_1 = \frac{[M(OH)].[H]}{[M]}$$

Ta suy ra: $$[M(OH)] = \frac{K_1.[M]}{[H]} = K_1.[M].h^{-1}$$

Tương tự $$K_2 = \frac{[M(OH)_2][H]}{[M(OH)]}$$

Và $$[M(OH)_2]=\frac{K_2[M(OH)]}{[H]}=K_1.K_2.[M]h^{-2}$$

……

Một cách tổng quát: $$K_i=\frac{[M(OH_i].[H]}{[M(OH)_i]}$$

Và $$[M(OH)_i]=K_1.K_2...K_i.[M].h^{-i}$$

Theo định luật bảo toàn nồng độ ban đầu:

$$C_M=[M]+[M(OH)]+[M(OH_2)]+...+[M(OH)_i] \quad (5.1)$$

Thay các giá trị nồng độ của ion kim loại [M(OH), $[M(OH)_2]$…, $[M(OH)_i]$ vào phương trình (5.1) ta có:

$$C_M=[M]+K_1[M]h^{-1}+K_1K_2[M]h^{-2}+...K_1K_2...K_i[M]h^{-i}+C_K$$

$$C_M-C_K=[M]\left(1+K_1h^{-1}+K_1K_2h^{-2}+...+K_1K_2...K_ih^{-i}\right)$$

Ta có thể tổng quát như sau:

$$[M]=\frac{(C_M-C_K)}{1+K_1.h^{-1}+K_1.K_2.h^{-2}+....+K_1.K_2...K_i.h^{-i}} \quad (5.2)$$

$$[M(OH)_i]=\frac{(C_M-C_K)}{1+K_1.h^{-1}+K_1.K_2.h^{-2}+....+K_1.K_2...K_i.h^{-i}}.\frac{K_1.K_2...K_i}{h^i} \quad (5.3)$$

— Cân bằng của thuốc thử trong dung dịch:

$H_{m+1}R$ ⇌ H_mR+H K0'

H_mR ⇌ $H_{m-1}R+H$ K1'

$H_{m-1}R$ ⇌ $H_{m-2}R+H$ K2'

……..

$H_{m-(n-1)}R$ ⇌ $H_{m-n}R+H$ Kn'

Hằng số phân ly của thuốc thử trong dung dịch là:

$$K_0^{'}=\frac{[H_mR].[H]}{[H_{m+1}R]}$$

Từ đó có thể rút ra được nồng độ của thuốc thử theo biểu thức:

$$[H_{m+1}R]=\frac{[H_mR]h}{K_0^{'}}$$

Tương tự

$$K_1^{'}=\frac{[H_{m-1}R].[H]}{[H_mR]}$$

Và có thể rút ra:

$$[H_{m-1}R] = K_1'[H_mR]\,h^{-1}$$

Tổng quát:

$$K_n' = \frac{[H_{m-n}R].[H]}{[H_{m-(n-1)}R]}$$

Và: $$[H_{m-n}] = K_1'.K_2'...K_n'.[H_mR]\,h^{-n}$$

Theo định luật bảo toàn nồng độ ban đầu đối với thuốc thử, ta có:

$$C_R = [H_{m+1}R] + [H_mR] + [H_{m-1}R] + [H_{m-2}R] + ... + [H_{m-n}R] + qC_K \qquad (5.4)$$

Thay các giá trị $[H_{m+1}R]$, $[H_mR]$, $[H_{m-1}R]$, ... , $[H_{m-n}R]$ vào phương trình (5.4)

$$C_R = \frac{[H_mR].h}{K_0'} + [H_mR] + \frac{K_1'.[H_mR]}{h} + \frac{K_1'.K_2'.[H_mR]}{h^2} + ... + \frac{K_1'.K_2'...K_n'.[H_mR]}{h^n} + qC_K \qquad (5.4)$$

Chuyển qC_K qua vế trái ta có phương trình:

$$C_R - qC_K = [H_mR]\left(\frac{h}{K_0'} + 1 + \frac{K_1'}{h} + \frac{K_1'.K_2'}{h^2} + ... + \frac{K_1'.K_2'.[H_mR]}{h^n}\right) \qquad (5.5)$$

Từ đây ta tính được nồng độ cân bằng của thuốc thử ở trạng thái cân bằng:

Dạng tổng quát của thuốc thử lúc ban đầu là:

$$[H_{m-n}R] = \frac{C_R - qC_K}{1 + \frac{h}{K_0'} + \frac{K_1'}{h} + \frac{K_1'.K_2'}{h^2} + ... + \frac{K_1'.K_2'...K_n'}{h^n}} . \frac{K_1'.K_2'...K_n'}{h^n} \qquad (5.6)$$

— Cân bằng tạo phức:

Phản ứng tạo phức xảy ra như sau:

$$M(OH)_i + qH_mR \rightleftharpoons M(OH)_i(H_{m-n}R)_q + qnH \qquad K_p \qquad (5.7)$$

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng ta có phương trình (5.8)

$$K_P = \frac{[M(OH)_i(H_{m-n}R)_q].[H]^{qn}}{[M(OH)_i].[H_mR]^q} = \frac{C_K.[H]^{qn}}{[M(OH)_i].[H_mR]^q} \qquad (5.8)$$

Hằng số bền điều kiện của phức (β) tương ứng với cân bằng tạo phức:

$$M(OH)_i + qH_{m-n}R \rightleftharpoons M(OH)_i(H_{m-n}R)_q \qquad \beta \qquad (5.9)$$

$$\beta = \frac{[M(OH)_i(H_{m-n}R)_q]}{[M(OH)_i].[H_{m-n}R]^q} = \frac{C_K}{[M(OH)_i].[H_{m-n}R]^q} \qquad (5.10)$$

Từ đó tính được hằng số không bền theo (5.11)

$$K_{Kb} = \frac{[M(OH)_i].[H_{m-n}R]^q}{C_K} = \frac{1}{\beta} \qquad (5.11)$$

Thay phương trình (5.6) vào (5.11) ta có (5.12)

$$K_{Kb} = \frac{[M(OH)_i].(C_R - qC_K)^q}{C_K(1+\frac{h}{K_0'}+\frac{K_1'}{h}+\frac{K_1'.K_2'}{h^2}+...+\frac{K_1'.K_2'...K_n'}{h^n})^q}.\frac{(K_1'.K_2'...K_n')^q}{h^{qn}} \quad (5.12)$$

Đặt:
$$B = \frac{[M(OH)_i].(C_R - qC_K)^q}{C_K(1+\frac{h}{K_0'}+\frac{K_1'}{h}+\frac{K_1'.K_2'}{h^2}+...+\frac{K_1'.K_2'.K_3'}{h^n})^q} \quad (5.13)$$
$$Q = (K_1'.K_2'...K_n')^q$$

Ta có : $K_{cb} = \frac{B.Q}{h^{q.n}}$

Lấy logarit 2 vế, ta được

$$\lg B = \lg\frac{K_{Kb}}{Q} + qn\lg H$$

$$-\lg B = qn.pH - \lg\frac{K_{Kb}}{Q} \quad (5.14)$$

$$-\lg B = f(pH)$$

Phương trình biểu diễn sự phụ thuộc –lgB vào pH là tuyến tính khi hệ số góc tgα=qn là một số nguyên dương. Vì q.n là số nguyên dương (q là hệ số tỉ lượng trong phức, n là proton tách ra từ một phân tử thuốc thử do tạo phức)

Để vẽ đường biểu diễn $-\lg B = qn.pH - \lg\frac{K_{Kb}}{Q}$, ta cần tính B theo công thức:

$$B = \frac{[M(OH)_i].(C_R - qC_K)^q}{C_K(1+\frac{h}{K_0'}+\frac{K_1'}{h}+\frac{K_1'.K_2'}{h^2}+...+\frac{K_1'.K_2'...K_n'}{h^n})^q}$$

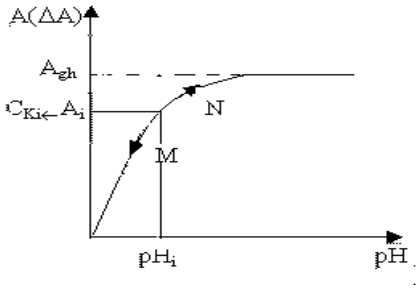
Muốn tính B ta cần xác định C_K

$$C_K = C_M\frac{A_i}{A_{gh}}$$

Trong đó: C_M là nồng độ ban đầu của ion trung tâm

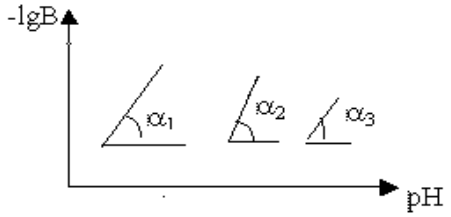
A_{gh} là giá trị cực đại của mật độ quang

$-A_{gh}$ xác định như sau:



Cần lưu ý rằng ta chỉ lấy giá trị pH_i và A_i trên đoạn phụ thuộc tuyến tính MN (Cách điểm uốn 0 về 2 phía khoảng 0,5 đơn vị pH)

Đường biểu diễn –lgB=f(pH) có dạng như sau:



Giá trị tgα có thể có giá trị tgα<0, tgα>0 nhưng vì tgα=q.n (q.n: số nguyên dương) nên chỉ nhận đường thẳng nào có giá trị tgα là số nguyên dương

— Nếu có các đường thẳng –lgB=f(pH) cùng thỏa mãn điều kiện nguyên và dương thì có thể có khả năng đồng thời tồn tại trong hệ hai hay nhiều phức

— Nếu trong hệ chỉ tạo một phức đơn nhân thì ta chỉ lấy giá trị i nào nhỏ hơn trong các giá trị i có tgα nguyên và dương

V.1.3.Xây dựng kế hoạch thực nghiệm

— Pha dung dịch ion kim loại và thuốc thử có nồng độ phù hợp với thực nghiệm (C_M, C_R)

— Xác định thành phần phức (q)

— Cho pH của phức thay đổi tại một nồng độ nhất định từ đó tính nồng độ C_K để suy ra B

— Chọn i các giá trị (i từ 0 đến i)

Lập bảng 5.1:

Bảng 5.1

pH_i	A_i	$C_K(_i)$	C_R-qC_K	–lgB					K_p	K_{Kb}	β
				M i=0	M(OH) i=1	$M(OH)_2$ i=2	…	$M(OH)_i$ i=i			
pH_1	A_1	-	-	-	-	-		-	-	-	-
pH_2	A_2	-	-	-	-	-		-	-	-	-
pH_3	A_3	-	-	-	-	-	…	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
									$\overline{K_P}$	$\overline{K_{Kb}}$	$\overline{\beta}$

Vẽ đồ thị và chọn đường có hệ số góc tg α nguyên dương (xác định được i)

— Biện luận để tìm nq và KKb

Từ giá trị tgα=nq. Nếu biết được tgα (tgα là hệ số góc của đường: –lgB=f(pH) và q là hệ số tỉ lượng trong phức, ta suy ra n và từ đó tính được K_{Kb}, K_p

Xác định được giá trị i và n thì ta biết được dạng tồn tại cuối cùng của ion trung tâm và anion thuốc thử $H_{m-n}R$ và viết được cơ chế phản ứng tạo phức.

Nếu trong hệ tạo một phức không tan, có tích số tan T_t

$$-\lg B = \frac{K_{Kb}}{Q} = qn.pH - \lg\frac{T_t}{C_K.Q}$$

$$-\lg B.C_K = qn.pH - \lg\frac{T_t}{Q}$$

$$-\lg A = pn.pH - \lg\frac{T_t}{Q}$$

với

$$A = \frac{[M(OH)_i].(C_R - qC_K)^q}{(1+\frac{h}{K_0'}+\frac{K_1'}{h}+\frac{K_1'.K_2'}{h^2}+...\frac{K_1'.K_2'...K_n'}{h^n})^q}$$

$$Q = (K_1'.K_2'...K_n')^q$$

V.2.XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ HYDROXO CỦA ION KIM LOẠI

Bài toán xác định hằng số hydroxo của kim loại với thuốc thử hữu cơ được Najarenko V.A. nghiên cứu. Cho đến nay hầu hết các nguyên tố kim loại có thể xác định bằng phương pháp này.

V.2.1.Nguyên tắc

Về nguyên tắc, người ta xây dựng phương trình hàm số ion H^+ bị ion kim loại thay thế trong một phân tử thuốc thử. Chúng ta đã biết rõ ion kim loại tồn tại dưới dạng nào tác dụng với phối tử màu. Do đó có thể dễ dàng viết đúng phản ứng của ion kim loại Mn^+ với những ion hydroxidevà với những phối tử màu H_mR.

V.2.2.Các bước để xây dựng bài toán

Đặt nồng độ và gọi tên các cấu tử tham gia.

Mn^+ là ion kim loại được ghi là M, có nồng độ C_M, $M(OH)_i$ phức hydroxo bậc i, H_mR là thuốc thử có nồng độ C_R, dạng nghiên cứu là $H_{m-n}R$, C_K là nồng độ của phức, ion H^+ được ghi là H, ion OH^- được ghi là OH, q là tỉ lệ của phức.

Cân bằng của ion kim loại

$$M + OH^- \rightleftarrows MOH \qquad \beta_1 = \frac{[MOH]}{[M].[OH]} \Rightarrow [MOH] = \beta_1[M].[OH]$$

$$MOH + OH^- \rightleftarrows M(OH)_2 \qquad \beta_2 = \frac{[M(OH)_2}{[MOH].[OH]^2} \Rightarrow [M(OH)_2] = \beta_1\beta_2[M].[OH]^2$$

$$M(OH)_2 + OH^- \rightleftarrows M(OH)_3 \qquad \beta_3 = \frac{[M(OH)_3]}{[M(OH)_2.[OH]^3} \Rightarrow [M(OH)_3 = \beta_1\beta_2\beta_3[M].[OH]^3$$

.....

$$M(OH)_{i-1} + OH^- \rightleftarrows M(OH)_i \qquad \beta_i = \frac{[M(OH)_i}{[M(OH)_{i-1}][OH]} \Rightarrow [M(OH)_i] = \beta_1\beta_2..\beta_i[M][OH]^i$$

$$\Rightarrow [M] = \frac{[M(OH)_i]}{\beta_{1...i}[OH]^i} \qquad (5.14)$$

Đặt $\beta_{1...i} = \beta_1\beta_2\beta_3...\beta_i$

Theo định luật bảo toàn nồng độ ta có:

$$C_M = [M]+[MOH]+[M(OH)_2]+[M(OH)_3]+...+C_K \quad (5.15)$$

Thay nồng độ trên vào biểu thức (5.15) và rút gọn ta có [M] như sau:

$$[M]=\frac{C_M-C_K}{1+\beta_1[OH]+\beta_1\beta_2[OH]^2+\beta_1\beta_2\beta_3[OH]^3+...+\beta_{1...i}[OH]^i}=\frac{C_M-C_K}{1+\sum_1^i\beta_{1,i}[OH]^i} \quad (5.16)$$

H_mR à à $H_{m-1}R+H$, $K_1=\frac{[H_{m-1}R][H]}{[H_mR]}\Rightarrow[H_{m-1}R]=K_1\frac{[H_mR]}{[H]}$

$H_{m-1}R$ à à $H_{m-2}R+H$, $K_2=\frac{[H_{m-2}R][H]}{[H_{m-1}R]}\Rightarrow[H_{m-2}R]=K_1\frac{[H_{m-1}R]}{[H]}\Rightarrow[H_{m-2}R]=K_1K_2\frac{[H_mR]}{[H]^2}$

$H_{m-2}R$ à à $H_{m-3}R+H$, $K_3=\frac{[H_{m-3}R][H]}{[H_{m-2}R]}\Rightarrow[H_{m-3}R]=K_1\frac{[H_{m-2}R]}{[H]}\Rightarrow[H_{m-3}R]=K_1K_2K_3\frac{[H_mR]}{[H]^3}$

……..

$H_{m-(n-1)}R$ à à $H_{m-n}R+H$ $K_n=\frac{[H_{m-n}R][H]}{[H_{m-(n-1)}R]}\Rightarrow[H_{m-n}R]=K_n\frac{[H_{m-(n-1)}R]}{[H]^{(n-1)}}$

$$\Rightarrow[H_{m-n}R]=K_1K_2K_3...K_n\frac{[H_mR]}{[H]^n}$$

$$C_R=[H_mR]+[H_{m-1}R]+[H_{m-2}R]+[H_{m-3}R]+...+[H_{m-n}R]+qC_K \quad (5.17)$$

$$[H_mR]=\frac{C_R-qC_K}{1+\frac{K_1}{[H]}+\frac{K_1K_2}{[H]^2}+\frac{K_1K_2K_3}{[H]^3}+...+\frac{K_1K_2K_3...K_m}{[H]^m}}$$

$$[H_{m-1}R]=\frac{C_R-qC_K}{1+\frac{K_1}{[H]}+\frac{K_1K_2}{[H]^2}+\frac{K_1K_2K_3}{[H]^3}+...+\frac{K_1K_2K_3...K_m}{[H]^m}}\times\frac{K_1}{[H]}$$

$$[H_{m-2}R]=\frac{C_R-qC_K}{1+\frac{K_1}{[H]}+\frac{K_1K_2}{[H]^2}+\frac{K_1K_2K_3}{[H]^3}+...+\frac{K_1K_2K_3...K_m}{[H]^m}}\times\frac{K_1K_2}{[H]^m}$$

……

$$[H_{m-n}R]=\frac{C_R-qC_K}{1+\frac{K_1}{[H]}+\frac{K_1K_2}{[H]^2}+\frac{K_1K_2K_3}{[H]^3}+...+\frac{K_1K_2K_3...K_m}{[H]^m}}\times\frac{K_1K_2K_3...K_n}{[H]^n}$$

Cân bằng của thụốc thử

Trong dung dịch thuốc thử H_mR có các cân bằng như sau:

Theo định luật bảo toàn nồng độ đối với thụốc thử hữu cơ ta có

Thay các biểu thức {$[H_mR]$, $[H_{m-1}R]$, $[H_{m-2}R]$, $[H_{m-3}R]$, …, $[H_{m-n}R]$} vào công thức (5.17) và rút gọn ta có:

Tổng quát:

* Lập biểu thức tính S

Phức phân ly trong dung dịch

$$M(OH)_i(H_{m-n}R)_q \rightleftharpoons M(OH)_i + qH_{m-n}R$$

$$K_{Kb} = \frac{\left[M(OH)_i\right][H_{m-n}R]^q}{\left[M(OH)_i(H_{m-n}R)_q\right]} \tag{5.18}$$

$$C_K = \left[M(OH)_i(H_{m-n}R)_q\right]$$

Từ (5.14) và (5.16) ta có:

$$\frac{[M(OH)_i]}{\beta_{1...i}} = \frac{C_M - C_K}{1 + \sum_1^i \beta_{1,i}[OH]^i}$$

$$\Rightarrow [M(OH)_i] = \frac{\beta_{1...i}[OH]^i(C_M - C_K)}{1 + \sum_1^i \beta_{1,i}[OH]^i} \tag{5.19}$$

Thay (5.19) vào (5.6) ta có:

$$K_{Kb} = \frac{(C_M - C_K)\beta_{1...o}[OH]^i[H_{m-n}R]^q}{\left(1 + \sum \beta_{1,i}[OH]^i\right)C_K}$$

$$\Leftrightarrow \left(1 + \sum_1^i \beta_{1,i}[OH]^i\right) = \frac{(C_M = C_K)\beta_{1...i}[OH]^i[H_{m-n}R]^q}{K_{Kb}C_K} \tag{5.20}$$

Thay $[H_{m-n}R]$ từ công thức (5.5) vào phương trình (5.20) ta có:

$$(1 + \sum_1^i \beta_{1,i}[OH]^i = \frac{(C_M - qC_K)}{K_{Kb}C_K}\left(\frac{C_R - qC_K}{1 + \frac{K_1}{[H]} + \frac{K_1K_2}{[H]^2} + ... + \frac{K_1K_2K_3...K_m}{[H]^m}} x \frac{K_1K_2...K_n}{[H]^n}\right. \tag{5.21}$$

Ta đặt:

$$S = \frac{(C_M - C_K)[OH]^i}{C_K}\left(\frac{C_R - qC_K}{1 + \frac{K_1}{[H]} + \frac{K_1K_2}{[H]^2} + \frac{K_1K_2K_3...K_m}{[H]^m}} x \frac{K_1K_2...K_n}{[H]^n}\right)^q \tag{5.22}$$

Thay biểu thức (5.22) vào biểu thức (5.21) ta có:

$$\left(1 + \sum_1^i \beta_{1,i}[OH]^i\right) = \frac{\beta_{1...i}S}{K_{Kb}} \tag{5.22}$$

Lấy vi phân 2 vế phương trình (5.22) theo [OH]

$$\frac{\sum_1^i \beta_{1,i}[OH]^i}{[OH]} = \frac{\beta_{1...i}dS}{K_{Kb}d[OH]} \tag{5.23}$$

Lấy phương trình (5.23) chia cho phương trình (5.22) ta có:

$$\frac{dS}{Sd[OH]} = \frac{\sum_1^i \beta_{1,i}[OH]^i}{[OH]\left(1+\beta_{1,i}[OH]^i\right)}$$

$$\Leftrightarrow \frac{d\ln S}{d[OH]} = \frac{\sum_1^i \beta_{1,i}[OH]^i}{[OH]\left(1+\beta_{1,i}[OH]^i\right)} \qquad (5.24)$$

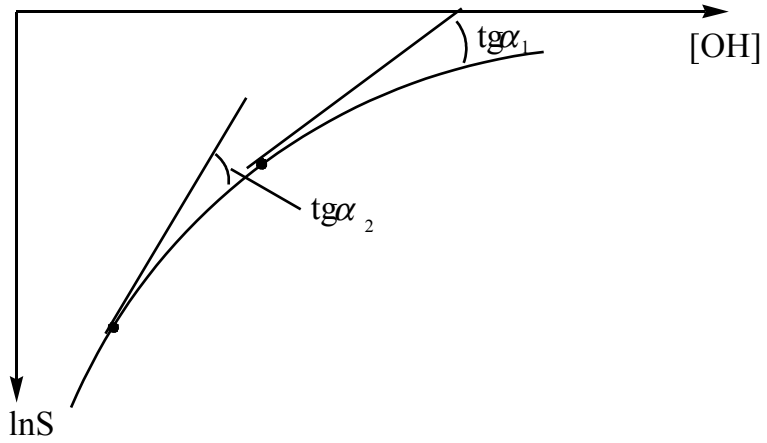
Ta biết hàm nội phức trung bình của Bejum được biểu diễn

$$\bar{n} = \frac{\sum_1^i \beta_{1,i}[OH]^i}{\left(1+\beta_{1,i}[OH]^i\right)}$$

Từ phương trình (5.24) ta có

$$\frac{d\ln S}{d[OH]} = \frac{\bar{n}}{[OH]} \qquad (5.24)$$

Đại lượng $\frac{\bar{n}}{[OH]}$ chính là độ lệch (tgα) của tiếp tuyến tại mỗi điểm của đường cong phụ thuộc lnS vào [OH] như sau:



Tại các điểm tiếp xúc lúc này là giá trị hằng số β được tìm bằng đồ thị theo những phương trình như sau:

Để tính $tg\alpha = \frac{d\ln S}{d[OH]}$

$$tg\alpha_{TB} = \frac{tg\alpha_1 + tg\alpha_2 + tg\alpha_3 + tg\alpha_4 + ... + tg\alpha_n}{n}$$

Trong đó n là số điểm trên đồ thị. Ta đặt hàm số phụ $G_1 = tg\alpha_{TB} = \frac{d\ln S}{d[OH]}$ và giới hạn của hàm G_1 khi [OH] tiến tới 0:

$$\lim_{[OH]\to 0} G_1 = \lim_{[OH]\to 0} \frac{\bar{n}}{[OH]} = \lim_{[OH]\to 0} \frac{\beta_1 + 2\beta_1\beta_2[OH]}{1+\beta_1[OH]+\beta_1\beta_2[OH]^2} = \beta_1$$

Vậy: $tg\alpha_{TB} = \beta_1$, từ β_1 ta tính được β_2.

Để xác định β_2, ta đặt hàm số phụ $G_2 = \frac{G_1 - \beta_1}{[OH]}$ rồi lấy giới hạn của G_2 khi [OH] tiến 0:

$$\lim_{[OH]\to 0} G_2 = \lim_{[OH]\to 0} \frac{G_1 - \beta_1}{[OH]} = \lim_{[OH]\to 0} \frac{\beta_1 + 2\beta_1\beta_2[OH]}{\left(1+\beta_1[OH]+\beta_1\beta_2\left[OH^2\right]\right)[OH]} - \frac{\beta_1}{[OH]}$$

$$= \lim_{[OH]\to 0} \frac{\beta_1 + 2\beta_1\beta_2[OH] - \beta_1 - \beta_1^2[OH] - \beta_1^2\beta_2\left[OH^2\right]}{\left(1+\beta_1[OH]+\beta_1\beta_2[OH]^2\right)[OH]}$$

$$= \lim_{[OH]\to 0} \frac{2\beta_1\beta_2 - \beta_1^2 - \beta_1^2\beta_2[OH]}{\left(1+\beta_1[OH]+\beta_1\beta_2\left[OH^2\right]\right)} = 2\beta_1\beta_2 - \beta_1^2$$

Vậy : $tg\alpha_2 = 2\beta_1\beta_2 - \beta_1^2$

Tương tự:

$$\lim_{[OH]\to 0} G_3 = \lim_{[OH]\to 0} \frac{G_2 - \left(2\beta_2 - \beta_1^2\right)}{[OH]} = 3\beta_3 - 3\beta_1\beta_2 + \beta_1^3$$

Vậy : $tg\alpha_3 = 3\beta_3 - \beta_1\beta_2 + \beta_1^3$, vì có β_1 và β_2 ta tính được β_3

$$\lim_{[OH]\to 0} G_4 = \lim_{[OH]\to 0} \frac{G_3 - \left(3\beta_3 - 3\beta_1\beta_2 + \beta_1^3\right)}{[OH]} = 4\beta_4 - 4\beta_1\beta_3 + 4\beta_1^2\beta_2 - 2\beta_2^2 - \beta_1^4$$

Vậy : $tg\alpha_4 = 4\beta_4 - 4\beta_1\beta_3 + 4\beta_1^2\beta_2 - 2\beta_2^2 - \beta_1^4$, ta tính đươc β_4

…… ……

V.2.3.Phương pháp thí nghiệm

1. Pha dung dịch ion kim loại và phức có nồng độ nghiên cứu, tìm thành phần của phức.
2. Thay đổi pH có nồng độ nhất định.
3. Vẽ đồ thị và tính lnS và [OH], tại các điểm tiếp xúc lúc này ta tính β từ $tg\alpha = \frac{\bar{n}}{[OH]}$
4. Lập bảng 5.2 sự phụ thuộc lnS và [OH]

Bảng 5.2: Sự phụ thuộc lnS và [OH]

$P(OH)_i$	A_i	$C_{K(i)}$	$C_R - qC_K$	lnS						K_b
				M i=0	MOH i=1	$M(OH)_2$ i=2	$M(OH)_3$ i=3	$M(OH)_4$ i=4	$M(OH)_i$ i=i	
$P(OH)_1$	A_1	C_{K1}	-	-	-	-	-	-	-	-
$P(OH)_2$	A_2	C_{K2}	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-			-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Chú ý:

— Nghiên cứu phản ứng này thường nồng độ loãng và phức phải tuân theo định luật Lamber–Beer khá rộng.

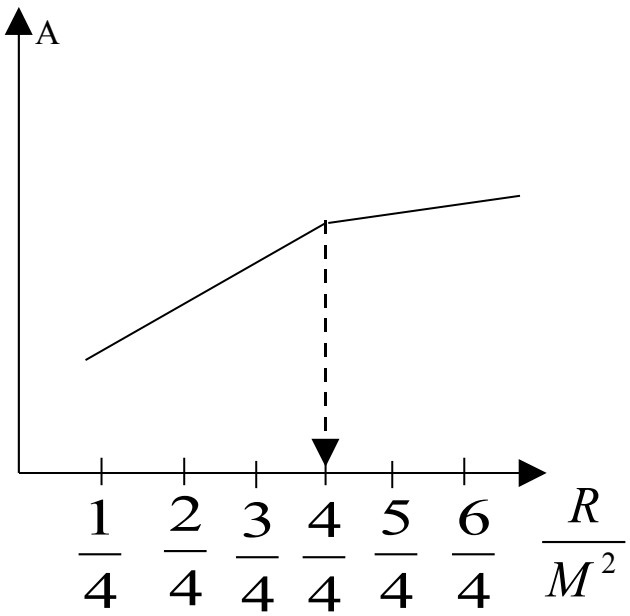
— Đại lượng $\frac{\bar{n}}{[OH]}$ chính là độ lệch tiếp tuyến tại một điểm của đường cong phụ thuộc lnS và [OH].

— Bài toán hydroxo có thể tính được đối với phức tan và khả năng tan trong nước, trong trường hợp này đại lượng S sẽ biểu thị qua tích số tan T.

V.3.XÁC ĐỊNH THÀNH PHẦN PHỨC

V.3.1.Phương pháp tỷ lệ phân tử

(Phương pháp biến đổi liên tục một hợp phần). Điều chế một dãy dung dịch có pH không đổi (dung dịch đệm) nồng độ của ion kim loại không đổi, còn nồng độ của thuốc thử hữu cơ biến đổi liên tục hay ngược lại. Đo mật độ quang của những dung dịch này và lập đồ thị phụ thuộc của A vào tỷ lệ nồng độ $\frac{R}{Me}$ (hình 5.1).



Hình 5.1: Xác định thành phần phức theo phương pháp tỷ lệ phân tử

Phức càng bền và cực đại hấp thụ của phức và của thuốc thử càng khác biệt nhau thì đường biểu diễn sự phụ thuộc của A vào tỷ lệ $\frac{R}{Me}$ càng gây rõ nét. Điểm gãy trên đường biểu diễn xác định tỷ lệ giữa các hợp phần trong

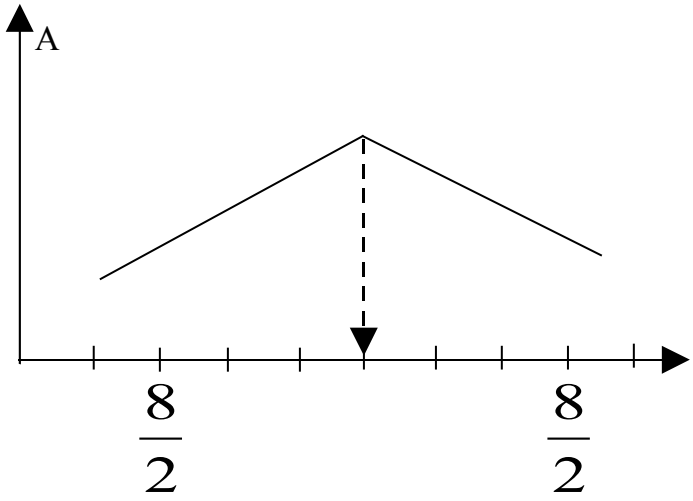
V.3.2.Phương pháp đồng phân tử gam

Chuẩn bị một dãy gồm 9 dung dịch có pH như nhau và không đổi và có $\sum C = const$

Ví dụ chuẩn bị 9 dung dịch có $\sum C = 10.10^{-5} M$ như sau:

[Me].10^{-5}M	9	8	7	6	5	4	3	2	1
[R].10^{-5}M	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Đo mật độ quang của 9 dung dịch này và lập đồ thị phụ thuộc của A vào tỷ số $\frac{R}{Me}$ để suy ra số phối trí q (hình 5.2)



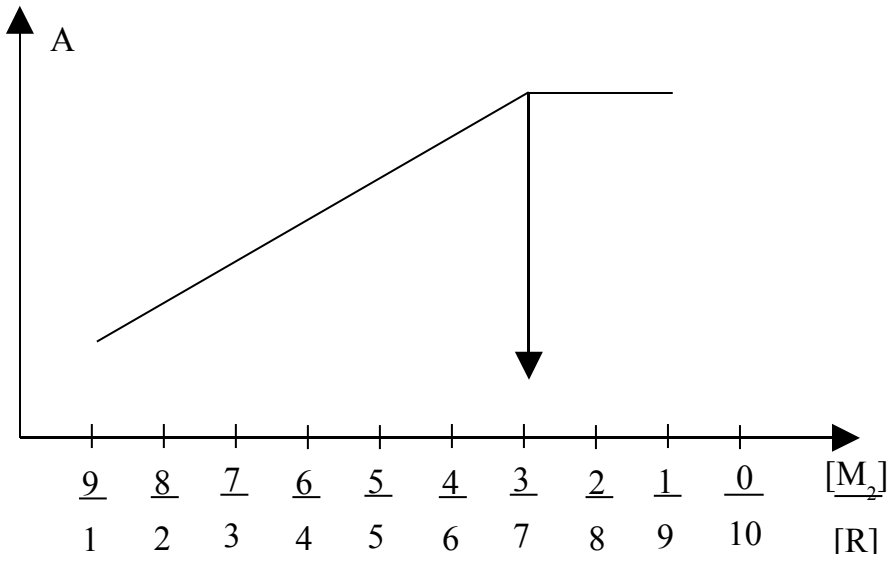
Hình 5.2: Xác định thành phần phức theo phương pháp đồng phân tử gam

V.3.3.Phương pháp điểm đẳng quang

Điều chế 10 dung dịch giống như trong dãy đồng phân tử gam. Ví dụ điều chế 10 dung dịch có $\sum C = 10 * 10^{-5} M$.

[Me].10^{-5}M	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
[R].10^{-5}M	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Cho ghi quang phổ hấp thụ của 10 dung dịch này trên máy đo màu tự ghi. Chúng ta sẽ thu được quang phổ hấp thụ của 10 dung dịch phụ thuộc vào độ dài sóng.



Hình 5.3: Xác định thành phần của phức theo phương pháp điểm đẳng quang

$$\frac{[Me]}{[R]} = \frac{3.3}{6.6} = \frac{1}{2}$$

Ta có điểm A là điểm đẳng quang (điểm mà ở đó 4 dung dịch có mật độ quang bằng nhau). Từ A ta hạ đường thẳng góc xuống trục hoành, đường này cắt các đường cong hấp thụ ở những điểm tương ứng với mật độ quang của các dung dịch này ở bước sóng dọc được trên trục hoành. Từ các dữ kiện này, ta lập đồ thị phụ thuộc cuả D vào tỷ số $\frac{R}{Me}$ để suy ra q (hình 5.3).

V.3.4.Phương pháp logarit giới hạn

Giả thiết ta có phản ứng tạo phức: $Me + qR \rightleftharpoons MR_q$

$$K_d = \frac{[MeR_q]}{[Me][R]^q} \Rightarrow \lg K_b = \lg[MeR_q] - \lg[Me] - q\lg[R^-]$$

$$q\lg[R^-] = \lg[MeR_q] - \lg K_b[Me]$$

Khi nồng độ ion kim loại dư nhiều và coi như không đổi trong quá trình tạo phức thì thành phần $-\lg K_b[Me]$ là không đổi và ta có:

$$\lg[MeR_q] = f(\lg[R])$$

Mà $[MeR_4]$ lại tỷ lệ thuận với A nên cuối cùng: –lgA=f(lgR). Lập đồ thị diễn tả sự phụ thuộc này ta được đường thẳng có hệ số góc tgα=q

V.3.5.Phương pháp chuyển dịch cân bằng

Ví dụ: ta có phản ứng tạo phức:

$$Me + qR \Leftrightarrow MR_q$$

Vì $[MeR_{q]}$ tỷ lệ với [Me] tỷ lệ với A_{max}–A nên:

$$\lg\frac{[MR_q]}{[Me]} = \lg\frac{C_k}{C_{Me}-C_k} = \lg\frac{A}{A_{max}-A} = q\lg[R] + \lg K_b$$

Vậy: $$\lg\frac{A}{A_{max}-A} = f(\lg[R])$$

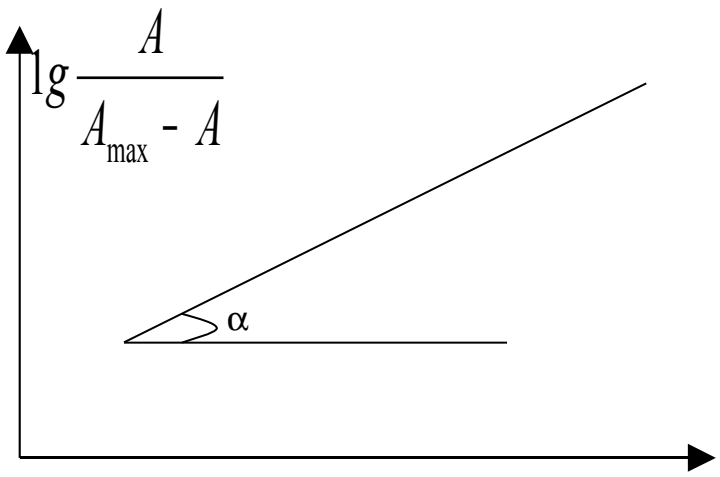
Từ hàm tuyến tính này ta tìm được hệ số góc tgα=q nhờ phương pháp đồ thị (hình 5.4)

Trong phương pháp này người ta lấy nồng độ phối tử lớn rất nhiều so với nồng độ ion kim loại. Ví dụ

$$\frac{[Me]}{[R]} = \frac{1}{5}; \frac{1}{7,5}; \frac{1}{10}; \frac{1}{12,5}; \frac{1}{15}; \frac{1}{17,5}; \frac{1}{20}....$$

[R] trong phương trình: $\lg\frac{A}{A_{max}-A} = \lg\frac{C_k}{C_{Me}-C_k} = q\lg[R] + \lg K_b$

Vậy: $$\lg\frac{A}{A_{max}-A} = f(\lg[R])$$



Hình 5.4 tgα=q

Trong phương trình $\lg\frac{A}{A_{max}-A} = \lg\frac{C_x}{C_{Me}-C_x} = q\lg[R] + \lg K_b$ coi như bằng nồng độ ban đầu của thuốc thử (vì không thể tính chính xác nồng độ cân bằng của nó được) cho nên phương trình trên mang tính gần đúng.

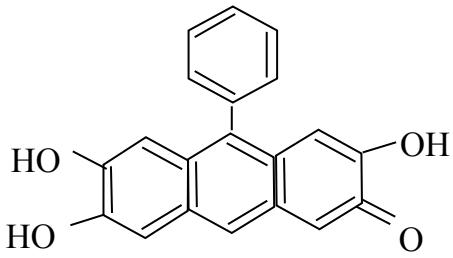
PHẦN II: GIỚI THIỆU CÁC THUỐC THỬ VÀ ỨNG DỤNG TRONG PHÂN TÍCH

CHƯƠNG VI:THUỐC THỬ PHỐI TRÍ O – O

VI.1.PHENYLFLUORONE

CTPT: $C_{19}H_{12}O_5$

KLPT = 320,30



7.1.1. Tên gọi khác

2,3,7–Trihydroxy–9–phenyl–6–fluorone

2,6,7–trihydroxy–9–phenylisoxanthene–3–one.

7.1.2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp

Đây là thuốc thử có giá trị về mặt kinh tế. Nó được tổng hợp bởi phản ứng 1,2,4–benzenetriol với benzotrichloride.

7.1.3. Ứng dụng trong phân tích

Nó được dùng như thuốc thử đo quang và nhạy, có tính chọn lọc với Ge và Sn; ngoài ra thuốc thử còn dùng để xác định Co, Fe, In, Mo(VI), Nb, Ti và Zr bằng phương pháp đo quang.

7.1.4. Tính chất của thuốc thử

Phenylfluorone là một tinh thể bột màu cam, có nhiệt độ nóng chảy lớn hơn 300°C. Xuất hiện huỳnh quang màu hơi lục trong dung dịch cồn ở pH=8. Trong dung dịch kiềm, thuốc thử phân ly yếu.

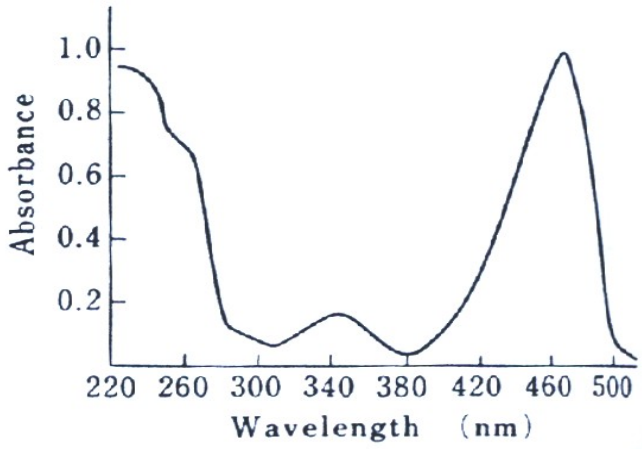
Ít tan trong nước (3.10^{-7}M trong 20% ethanol, 25°C), ít tan trong ethanol lạnh, nhưng dễ tan trong cồn bị acid hoá (HCl và acid H_2SO_4). Nó có thể kết tinh lại từ cồn bị acid hoá với sự có mặt của ammoniac.Những mẫu thương mại thường có độ tinh khiết không thoả mãn.

Phenyfluorone được xem như một chất điện ly lưỡng tính, và sự phân ly trong 25% ethanol có thể được xác định như ở dưới:

$$H_4L^+ \xleftrightarrow{pKa_1=2.3} SO_3H \xleftrightarrow{pKa_2=5.8} H_2L^- \xleftrightarrow{pKa_3=11.3} HL^{2-} \xleftrightarrow{pKa_3=12.3} L^{3-}$$

Vàng vàng cam cam hồng

Phổ hấp thụ trong dung dịch nước được minh hoạ trong hình 7.1



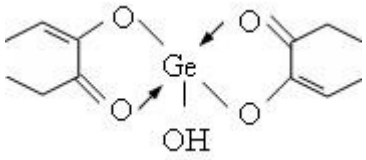
Hình 7.1: Phổ hấp thụ trong dung dịch nước

7.1.5. Phản ứng tạo phức chất và tính chất của phức chất

Phenylfluorone phản ứng với một số ion kim loại để tạo thành chelate có màu không hoà tan. Trong dung dịch acid 0,1M, Ge (IV) tạo phức có màu đỏ với tỷ lệ 1:2 xảy ra theo phương trình:

$$Ge(OH)_4 + 2H_3L \; f \quad [Ge(OH)_2(H_3L)_2] + 2H_2$$

Hằng số cân bằng trong dung dịch ethanol 20% tại 25°C và μ = 5 được xác định gần bằng $8(\pm 4).10^{12}$. Cấu trúc phức của Ge(IV) được biểu diễn như ở dưới



Bảng 7.1: PHẢN ỨNG CỦA PHENYLFLUORONE VỚI 100μg CÁC KIM LOẠI

Ion kim loại	HCl	HCl + H_2O_2	HCl + oxalate	HCl+H_2O_2 + oxalate
Fe (III)	S	S	–	–
Ge (III)	S	S	S	S
Hf (IV)	S	S	–	–
Mo (VI)	S	–	L	–
Nb (V)	S	–	–	–
Sb (III)	S	S	S	S
Sn (IV)	S	S	L	–
Ta (V)	S	–	L	–
Ti (IV)	S	–	L	–
V (V)	S	–	–	–
W (VI)	S	–	–	–
Zr (IV)	S	L	–	–

Ở đây: S: màu đậm

L: màu nhạt

– : ít hoặc không màu

Kết quả khảo sát trên phản ứng tạo màu của phenylfluorone trong acid HCl cho thấy chỉ có 12 kim loại được tìm thấy có khả năng phản ứng với thuốc thử. Trong đó sự có mặt của hydrogen peroxide và phối tử, sự tạo phức có tính chọn lọc cao cho Ge(IV), Sb(III), Sn(IV).

Trong phép xác định bằng phương pháp đo quang, độ nhạy và độ chọn lọc gia tăng đáng kể bằng cách chiết ở môi trường acid mạnh. Đặc tính quang phổ của phenylfluorone chelate được tóm tắt trong bảng 7.2, quang phổ hấp thụ của Ge chelate được hướng dẫn trong hình 7.2.

Bảng 7.2: ĐẶC ĐIỂM QUANG PHỔ CỦA PHỨC PHENYLFLUORONE

Kim loại	**Điều kiện**	**Tỷ lệ**	**λ_{max} (nm)**	**$\varepsilon .10^4$**	**Giới hạn cho phép (ppm)**
Al	pH 3,0 – 4,0	ML_2	540	6,0	
Al	pH 9,5 – 11,0, Triton X–100	ML_2X	554	13,5	0 – 0,2
Co(II)	pH 4,5 – 5,0; NO_2^-, Zephiramine	ML_2	645	4,8	~ 2
Cr(VI)	pH 1,5; 40 EtOH	ML	500	2,1	0,01 – 1,7
Fe(III)	NaOH 0,001N	ML_2	580	8,6	~ 1
Ga	pH 8,0 – 9,0; CPB(X)	ML_2X_2	570	11,4	–
Ge(IV)	HCl 1,2N, gelatin, gốm Arabic hoặc polyvinyl alcohol	ML_2	510	8,7	–
Ge(IV)	HCl 0,5N, chiết với benzyl Alcohol	ML_2	505	14,5	0,05 – 0,5
Ge(IV)	HC l,1 – 1,5N; CTMAC	ML_2	505	17,1	0,02 – 0,16
In	pH 5,5; gelatin	ML_2	540	4,88	0,2 – 1,4
Mn(II)	CPC(X)	ML_2X_2	–	9,8	–
Mo(VI)	pH 2,0; gốm arabic	–	550	–	0,33 – 1,67
Mo(VI)	pH 1,5; CPC	–	540	9,6	0,4 – 6
Mo(VI)	HCl 0,25 – 0,3M; EtOH, sau khi cho $CHCl_3$, với BPA(X)	ML_2X	518	7,4	0 – 0,6
Nb	H_3PO_4 0,3%	ML_2	520	3,7	–
Nb	H_2SO_4 0,24 – 0,48N; Triton X–100 1000 trong 90 giây	–	525	10,0	0 – 0,4
Ni	pH 8,5 – 10,0; CTMAB, pyridine	ML_2	620	10,4	0 – 0,33
Sb(III)	H_2SO_4, gelatin, thiourea	–	540	3,42	–
Sn(IV)	pH 1,2 – 2,0 (HCl), tartarate, gum Arabic, hoặc polyvinylalcohol	ML_2	510	5,93	~ 2
Sn(IV)	H_2SO_4 1,8N, CTMAB	–	505	18	0 – 0,3
Ta	pH 4,5	–	530	6,39	0 – 0,5
Ti	pH 7,0 – 1,0 (HCl), PB(X), chiết bằng $CHCl_3$ + AmOH (2:1)	MLX_2Cl	540	9,0	0,05 – 0,1
Ti	CPA(X), Cl^-, chiết bằng $CHCl_3$	MLX_2Cl	550	–	–
Ti(IV)	Furylvinylacroleyphenyl–hydroxylamine(X), chiết bằng $CHCl_3$	ML_2X_2	540	17,1	0,05 – 10
Ti(IV)	pH 1,4 – 2,2; Triton X–350 (X) Op emulsifier (Y)	ML_2XY	540	16,3	0 – 0,2
V(IV)	pH 4,0 – 5,0, 30% EtOH, 0,02% gelatin	ML_2	530	1,7	0,2 – 2

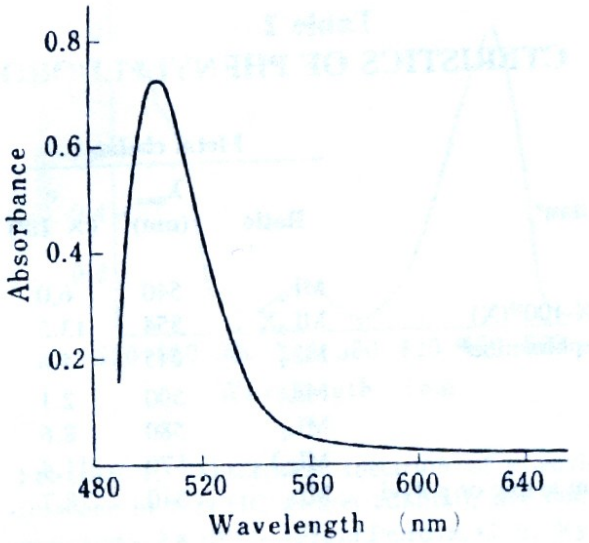
Zn	pH 7,7 – 8,2, CPB, pyridine	ML	585	8,0	0 – 1
Zr(IV)	HCl 0,1N, stabilized with cyclohexanol	–	540	13	~ 1
Zr(IV)	pH 4,6, F^- , CPC	ML_2	560	4,6	0 – 7

Ký hiệu cho cationic: CTMAC: Cetyltrimethylammonium chloride

CTMAB: Cetyltrimethylammonium bromide

CPC: Cetylpyridinium chloride

CPB: Cetylpyridinium bromide



Hình 7.2

7.1.6. Tinh chế thuốc thử

Thuốc thử có thể được tinh chế bằng cách cho 1 gam mẫu với 50ml ethanol trong thiết bị Sohxlet, tiến hành chiết 10 giờ để loại bỏ các chất không tan.

Độ tinh khiết có thể được kiểm tra bằng cách đo sự hấp thụ bức xạ của dung dịch nước có nồng độ 5.10^{-4}% (1N HCl), (λ = 462nm, $\varepsilon = 4{,}06.10^4$)

Sự có mặt của các chất khác có thể được kiểm tra bằng phép điện di trên giấy với dung dịch 0,1% được trộn lẫn bởi HCl 6N (3ml) – ethanol (97ml) dùng với dung dịch có chứa 0,05% acid oxalic và 30% acid acetic.

7.1.7. Ứng dụng trong phân tích

— Thuốc thử trong phương pháp đo quang

Phenylfluorone hầu như đã được sử dụng rộng rãi như một thuốc thử dùng để đo quang cho Ge. Một vài ion kim loại Co, Fe, In, Mo(VI), Nb, Ni, Sn(IV), Ta, và Zn cũng có thể được xác định bằng thuốc thử này. Việc xác định Ge có thể tăng độ nhạy bằng cách chiết phức Ge cùng với lượng dư thuốc thử vào trong một dung môi hữu cơ không trộn lẫn như benzyl alcohol hoặc chiết Germanium chloride trong dung dịch HCl với carbon tetrachloride hoặc MIBK, sau đó, lập tức tạo thành phức phenylfluorone trong pha hữu cơ với sự thêm vào của dung dịch alcohol của thuốc thử. Trong sự tương phản với phương pháp chiết, độ nhạy của phương pháp đo quang trong pha nước chỉ bằng một nửa của phương pháp chiết, nhưng độ nhạy và tốc độ phản ứng có thể được thay đổi bằng sự kết hợp chất hoạt động bề mặt cation chẳng hạn cetyltrimethylammonium chloride.

Trong việc xác định thiếc Sn, trái lại thiếc không thể tồn tại để hình thành màu thiếc chelate bởi sự thêm vào dung dịch methanol của phenylfluorone đến MIBK được chiết ra từ $SnCl_4$. Tuy nhiên, tin phenylfluorone chelate được tạo thành trong dung dịch acid pha loãng, có thể được chiết ra với MIBK. Sau khi chiết ra màu của chelate có khuynh hướng nhạt dần trong dung dịch. Tỷ lệ của sự mất màu tăng dần với sự gia tăng nồng độ acid trong dung dịch được chiết ra.

Điều kiện dùng để xác định đo quang của kim loại của phenylfluorone trong bảng 7.2

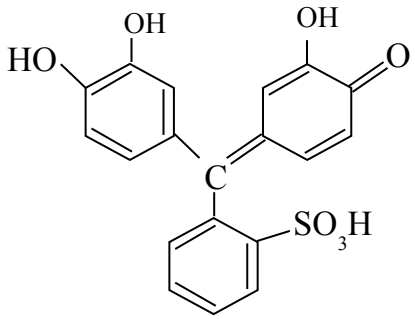
— Xác định Ge sau khi chiết ra với carbon tetrachloride

Lấy 20ml dung dịch mẫu HCl 9N có chứa 0,5 đến 10 µg Ge cho vào một ống dẫn và thêm vào 10ml carbon tetrachloride. Sau đó lắc khoảng 2 phút để tách lớp hữu cơ ra. Lấy chính xác 5ml cho vào bình 10ml và thêm vào 1ml thuốc thử (0,05 g phenylfluorone cộng với 0,43ml HCl trong 100ml ethanol) và pha loãng nó với ethanol. Sau 5 phút đo tại bước sóng 508nm.

VI.2.PYROCATECHOL TÍM

CTPT: $C_{19}H_{14}O_7S$

KLPT: 386,38



H4L

7.2.1. Tên gọi khác

3,3',4–Trihydroxyfuchsone–2"–sulfonic acid, Catechol sulfonephtalein, Catechol tím, PV.

7.2.2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp

Có giá trị về mặt kinh tế. Tổng hợp từ sự ngưng tụ của o–sulfonephthalein anhydrit với pyrocatechol

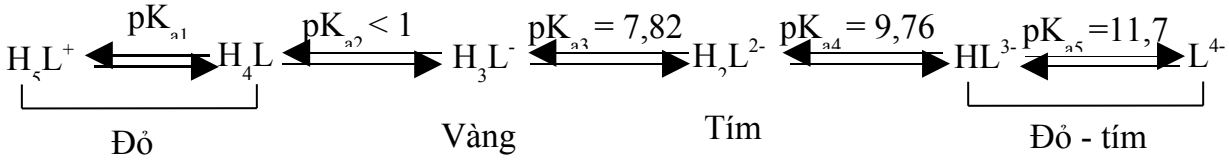
7.2.3. Ứng dụng trong phân tích

Như một chỉ thị kim loại trong phương pháp chuẩn độ phức chất chelate của những kim loại nặng. Như phản ứng trắc quang cho những kim loại khác nhau bao gồm: Al, Bi, Ge, Sn, Y, và Zr. Độ nhạy có thể được cải tiến bằng việc thực hiện phản ứng trong sự có mặt chất hoạt động bề mặt cation.

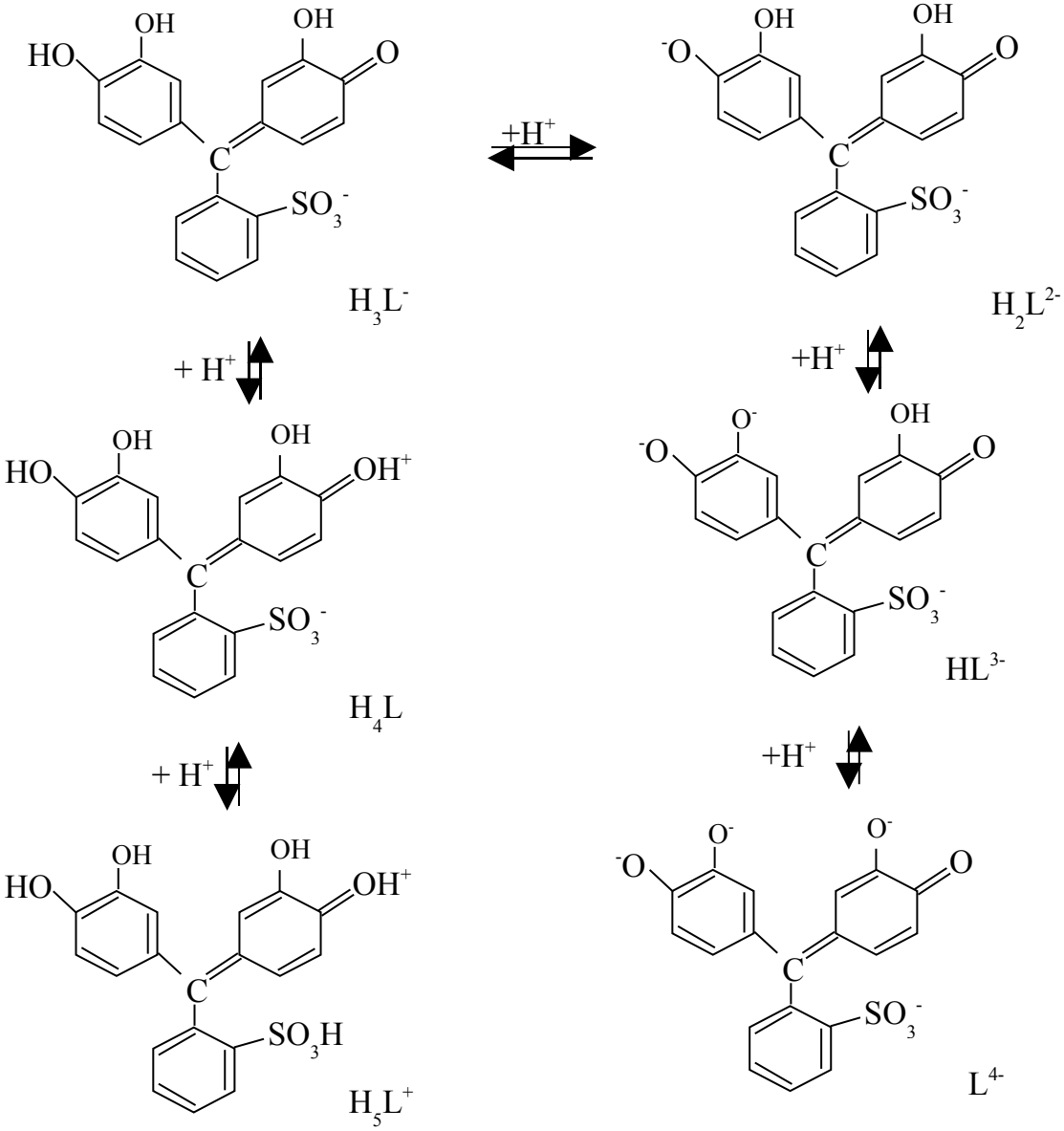
7.2.4. Tính chất của thuốc thử

Là loại bột nâu – đỏ thẫm có ánh kim loại màu xanh dương. Nó rất hút ẩm, vì thế nên bảo quản thật kín. Sản phẩm thương mại thỉnh thoảng có mùi vị acid acetic mà không hoàn toàn loại bỏ được từ sự kết tinh dung môi. Nó tan tự do trong nước và cồn pha trong nước, ít tan trong cồn nguyên chất lạnh hoặc acid acetic băng và không tan trong dung môi không phân cực chẳng hạn: benzene, xylene, …

Dung dịch nước của Pyrocatechol tím có màu vàng và màu của dung dịch thay đổi theo pH cũng như kết quả tách proton của thuốc thử. Sơ đồ tách proton được viết như đã được chỉ ra ở dưới đây



Phổ hấp thu của thuốc thử ở những giá trị pH khác nhau được minh hoạ ở hình 7.4 Dung dịch nước của thuốc thử rất bền trong môi trường acid dần dần bị phai màu ở pH>7,5.



Hình 7.3

7.2.5. Phản ứng tạo phức chất và tính chất của phức chất

Pyrocatechol tím tạo nên các liên kết màu với các kim loại khác nhau, hầu hết trong dung dịch acid yếu và baz yếu được tóm tắt ở bảng 7.3.

Bảng 7.3: PHẢN ỨNG MÀU CỦA PYROCATECHOL TÍM VỚI CÁC KIM LOẠI

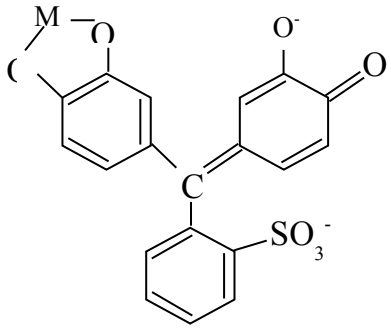
Ion kim loại	pH	Màu	Ion kim loại	pH	Màu
Al	2,5 – 4,0	Hơi đỏ tía	Nd(III)	6,5	
Be	8.0		Ni	7,5	
Bi	<1,5	Hơi xanh tía	Pb	5,5	
BO_3^{2-}	6,0		Pr	6,5	
Cd(II)	8,0	Hồng	Sb(III)	<1,5	Hơi đỏ tía
Ce(III)	6,5		Sn(II)	3,5	
Co(II)	7,5		Sn(IV)	0,5	
Cu(II)	5,0		Th	<0,3	Đỏ
Fe(II)	7,5		Ti(IV)	<1,5	Màu tía
Fe(III)	<2,0		UO_2^{2+}	5,0	
Ga	2,5	Màu tía	WO_4^{2-}	<3,0	Đỏ
In	7,0		WO_4^{2-}	>3,0	Hơi tía
La	9,5		Y	6,3	
Mg	8,5		Zn	7,0	
Mn(II)	<3,0	Hơi đỏ tía	Zr	<1,0	Hơi tía

— Nồng độ của ion kim loại ≈ 5.10^{-3}M.

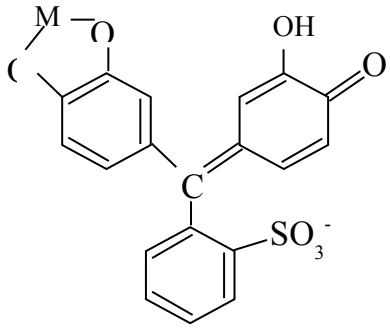
— Màu của phức kim loại là màu xanh ngoại trừ sự khác biệt của chỉ thị.

Phức màu xanh được tạo thành ở trên chỉ thị pH. Các phản ứng màu cơ bản (chính) là $[ML^{2-}]$; $[M_2L]$ và $[MHL^-]$ ở đó M được biểu thị cho kim loại hóa trị 2, được chỉ ra sau:

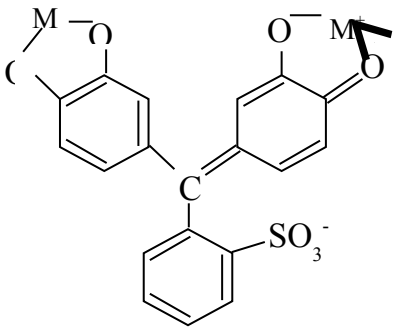
ML^{2-} (xanh – tím)



MHL^- (xanh – tím)



M_2L^- (xanh)



Hằng số bền của mỗi loại được tóm tắt trong Bảng 7.4

Bảng 7.4: HẰNG SỐ BỀN CỦA PHỨC CHELATE CỦA PYROCATECHOL TÍM

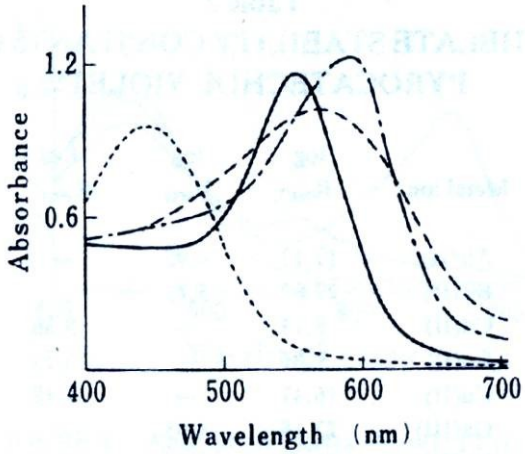
Ion kim loại	Log KML	Log KM2L	Log KMHLa
Al(III)	19,13	4,95	-
Bi(III)	27,07	5,25	-
Cd(II)	8,13	-	5,86
Co(II)	,01	-	6,53
Cu(II)	16,47	-	11,08
Ga(III)	22,18	4,65	-
In(III)	18,10	4,81	-
Mg(II)	4,42	-	3,67
Mn(II)	7,13	-	5,37
Ni(II)	9,35	-	6,85
Pb(II)	13,25	-	10,19
Th(IV)	23,36	4,42	-
Zn(II)	10,41	-	7,21
Zr(IV)	27,40	4,18	-

Phổ chính thay đổi theo sự hình thành của phức chelate được chỉ ra ở hình 7.5. Mặc dù bước sóng hấp thu cực đại nhưng cường độ hấp thu khác nhau phụ thuộc vào ion kim loại. Phổ hấp thu tương tự được quan sát trên nhiều kim loại khác

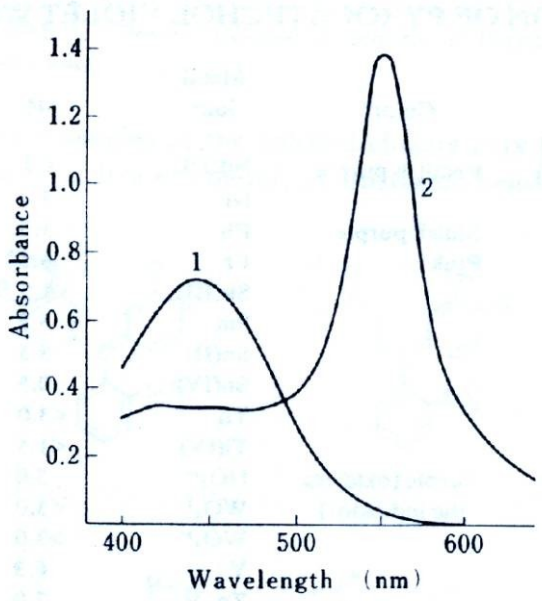
Trong sự có mặt của chất hoạt động bề mặt cation, tuy nhiên, sự chuyển dịch đậm màu và sự tăng cường của dải hấp thụ được quan sát thể hiện rõ ràng.

7.2.6. Sự tinh khiết và tinh chế của thuốc thử

Mẫu thương mại thường khác nhau về chất lượng. Những mẫu mà không tinh khiết có thể tinh chế bằng sự kết tinh từ acid acetic băng. Dạng tinh khiết trong đệm acetate (pH 5,2 đến 5,4) có màu vàng chanh (λ_{max} = 445nm, $\varepsilon = 1{,}4.10^4$)



Hình 7.4



Hình 7.5

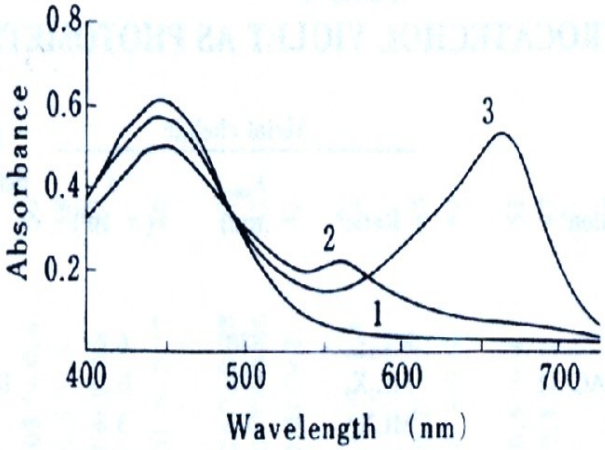
Bảng 7.5: CHUẨN ĐỘ PHỨC CHẤT SỬ DỤNG CHỈ THỊ PYROCATECHOL TÍM

Ion kim loại	**pH**	**Đệm**	**Màu thay đổi tại điểm kết thúc**	**Lưu ý**
Bi	2 – 3	HNO_3	Xanh → Vàng	Fe(III); Hg(II); Th; Zr được chuẩn độ cùng Vết của kim loại nặng không được lẫn Chuẩn độ chậm Dung dịch chuẩn độ nóng Thêm NH_2OH Có lẫn Bi
Cd	10	NH_3–NH_4Cl	Hơi xanh dương → hơi đỏ tía	
Co(III)	9,3	NH_3–NH_4Cl	Hơi xanh dương → hơi đỏ tía	
Cu(II)	5 – 6	HNO_3–NH_3	Xanh → Vàng	
Cu(II)	6 – 7	Pyridine		
Fe(III)	5 – 6	Pyridine	Xanh → Vàng	
Ga	3,8	Acetate	Xanh → Vàng	
In	5	Pyridine	Xanh → Vàng	
Mg	10	NH_3–NH_4Cl	Hơi xanh dương → hơi đỏ tía	
Mn(II)	9,3	NH_3–NH_4Cl	Hơi xanh dương → hơi đỏ tía	
Ni	9,3	NH_3–NH_4Cl	Hơi xanh dương → hơi đỏ tía	
Pb	5	Hexamine	Xanh → Vàng	
Th	2,5 – 3,5	HNO3	Xanh → Vàng	
Zn	10	NH_3–NH_4Cl	Hơi xanh dương → hơi đỏ tía	

7.2.7. Ứng dụng trong phân tích

— Sử dụng như là chỉ thị kim loại trong chuẩn độ tạo phức

Ion kim loại, có thể được chuẩn độ bằng EDTA sử dụng Pyrocatechol tím như là chỉ thị. Dung dịch A 1% được sử dụng và có thể tồn trữ cho nhiều tháng, dung dịch có dung môi là nước thì ổn định và sự thay đổi màu không bị cản trở bởi vết kim loại nặng, nó được đề nghị sử dụng thích hợp của chỉ thị ETOO hoặc Murexit. Sự thay đổi màu với Bi và Th thì rất rõ ràng vì thế những kim loại này có thể được sử dụng để chuẩn độ ngược trong chuẩn độ các kim loại khác.



Hình 7.6

Bảng 7.6: ỨNG DỤNG CỦA PYROCATECHOL TÍM NHƯ THUỐC THỬ TRẮC QUANG

Ion kim loại	Điều kiện[a]	Phức chelate kim loại			ε (x 10^4)
		Hệ số[b]	Bước sóng	ε(x10^4)	
Al(III)	pH 6,0	ML_2	580	6,8	0 – 04
Al(III)	pH 9,7 – 10,2, CTAC(X)	ML_2X_5	670	0,53	0,27– 54
Al(III)	pH 10 CPC(X)	MLX_5	700	3,8	–
B	pH 8,55 – 8,65	ML	494	0,165	0,2 – 2,0
Be	pH 8,0, CPC(X)	MLX_5	680	1,5	–
Bi(III)	pH 3,8, acetate	–	610	–	4 – 24
Cd(II)	pH 10 CPC (X)	MLX_5	710	1,0	0,1 – 7,5
Co(II)	pH 10, CPC (X)	MLX_5	720	1,2	–
Cr(III)	pH 5,0 – 6,0, acetate	–	605	1,1	-
Cu(II)	pH 7	–	630	–	4 – 24
Fe(III)	pH 6,2 – 7	ML_2	610	6,2	0 – 0,6
Fe(II)	pH 5,0 – 6,0, CTMAB (X)	ML_2X_2	605	13,5	0 – 0,35
Ga	pH 6,05 – 6,4	ML_2	580	~ 7,3	0,56 – 3,1
Th	pH 3,8, acetate	–	480	–	4 – 24
Th	pH 8,0, CTMAB	ML_3	660	6,0	0,6 – 4,0
Ti(IV)	pH 3,3 – 3,5, gelatin	ML_2	690	–	0,06 – 0,71
Ti(IV)	pH 2,0, CPC	MLX_5	745	7,5	–
V(V)	pH 4,0, Zephiramine	ML3	660	7,5	0 – 0,5
W(VI)	pH 2,0 – 6,0	ML	540	–	1 – 6
W(VI)	pH 1,0, CPC	MLX_5	670	6,4	–
Y(III)	pH 8,7, H_3BO_3	MLX	607	1,9	0-7,8
Y(III)	pH 8,4 – 9,0, gelatine	–	665	2,59	0 – 1,8

Zn(II)	pH 9,0, CPC	MLX_5	690	1,3	–
Zr(IV)	pH 3,5 – 5,0	ML_2	650	3,26	0 – 2,0
Zr(IV)	pH 6,0, CPC	MLX_5	700	1,3	–

— Sử dụng như là thuốc thử trong phép trắc quang

Ion kim loại có thể được xác định trực tiếp bằng phép trắc quang trực tiếp với Pyrocatechol tím trong dung dịch có dung môi là nước được tóm tắt ở bảng 7.6. Như mô tả trước đây độ nhạy chắc chắn được cải tiến bởi sự kết hợp của cation chất hoạt động bề mặt.

Thông thường Pyrocatechol tím không là thuốc thử chọn lọc và bị cản trở bởi nhiều nguyên tố. Bởi vậy phương pháp này có thể áp dụng sau khi có sự tách thích hợp hoặc kết hợp sử dụng chất che thích hợp.

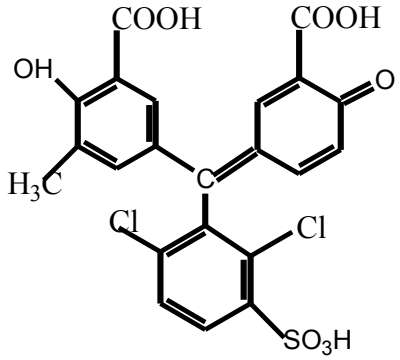
Phức anion với Pyrocatechol tím có thể được chiết vào trong dung môi hữu cơ như là một cặp đôi – ion với cation riêng lẻ, như vậy đạt được độ nhạy và độ chọn lọc của phép xác định. Xác định trắc quang Sn(IV) với sự kết hợp sử dụng Pyrocatechol tím và cetytrimethylammonium bromide:

Chuyển 10ml dung dịch mẫu (0,01 – 0,1mg Sn) và 5ml dung dịch Pyrocatechol tím 10^{-3}M trong một beaker 100ml. Thêm 2ml cetyltrimethy–lammonium bromide 0,1% và pha loãng đến 50ml. Hiệu chỉnh pH của dung dịch đến 2,2 bằng dung dịch ammoniac loãng, sử dụng máy pH. Chuyển tonà bộ dung dịch vào bình định mức 100ml và định mức tới vạch. Sau 10 phút, đo độ hấp thu sử dụng cuvet 1cm loại trừ ảnh hưởng nền bằng mẫu trắng ở 662nm.

VI.3.CHROMAZUROL S

CTPT: $C_{23}H_{16}O_9C_{l2}S$

KLPT: 539,34



7.3.1. Tên gọi khác.

3”–Sulfo–2, 6”–dichloro–3,3’–dimethyl–4–hydroxyfuchson–5,5’–dicarboxylic acid.

7.3.2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp

Chromazurol S là tên thương mại của thuốc nhuộm được sản xuất bởi tập đoàn Geigy; loại thuốc nhuộm này là một loại thuốc thử được ứng dụng rộng rãi. Chúng chủ yếu ở dạng muối trinatri. Nó được tổng hợp bằng sự ngưng tụ của sulfo–o–dichlorobenzaldehyde cùng 2,3–cresotic acid, kèm theo quá trình oxi hóa.

7.3.3. Ứng dụng trong phân tích

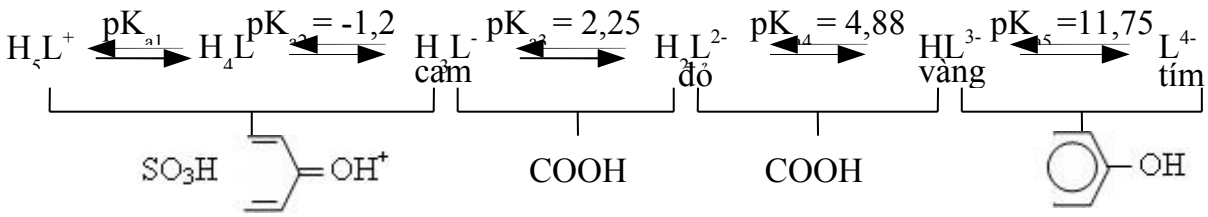
Chromazurol S được dùng làm chỉ thị kim loại trong phương pháp chuẩn độ phức chất xác định Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Ni và Th; và cũng là một thuốc thử trắc quang cho nhiều ion kim loại khác nhau như là: Al, Be, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, La, Mn, Mo, Ni, Pd, Rh,

Se, Th, Ti, V, Y, Zn, Zr và F^-. Theo những nghiên cứu gần đây, phương pháp trắc quang với độ nhạy cao của những cation kể trên trong sự hiện diện của chất hoạt động bề mặt cationic.

7.3.4. Tính chất của thuốc thử

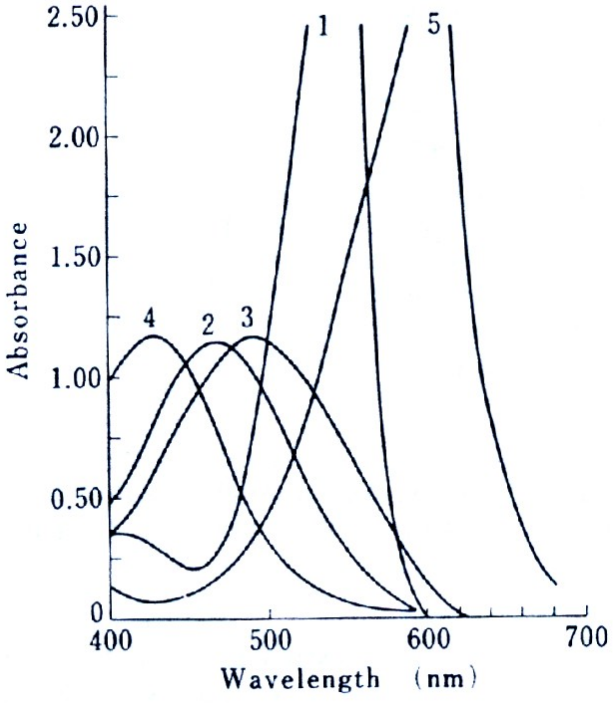
Dạng thương mại $C_{23}H_{13}O_9Cl_2SNa_3.2H_2O$ là bột màu nâu đỏ. Có khả năng hút ẩm và dễ hòa tan trong nước. Trong dung dịch nước, ở pH = 3 – 4 có màu đỏ cam, pH = 4 có màu vàng. Trong môi trường acid ở pH<0 (HCl 1,2 – 2,0N) tạo thành tủa dạng tự do H_4L và lại bị hòa tan trong dung dịch acid hơn (HCl 8 – 9N).

Giá trị hằng số phân ly proton đã được xác định (μ = 0,1 ($NaClO_4$), 25°C) và phổ hấp thu trong dung dịch nước ở những pH khác nhau được minh họa hình 7.7



7.3.5. Cơ chế phản ứng tạo phức và tính chất của phức

Chromazurol S phản ứng được với nhiều ion kim loại khác nhau như là: Al, Be, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, La, Mn, Mo, Ni, Pd, Rh, Sc, Th, Ti, V, Y, Zn, và Zr tạo thành những phức chelate tan mang màu. Sự tương phản giữa màu đỏ cam hay vàng của thuốc thử với màu xanh tím là giới hạn màu của phức chelate. Những giá trị pH thấp nhất mà quan sát được màu của phản ứng thì được tóm tắt trong bảng 7.8. Tỷ lệ giữa kim loại và phối tử khác nhau phụ thuộc vào kim loại và cũng phụ thuộc vào điều kiện dung dịch như là pH và tỉ lệ giữa thuốc thử và kim loại.Ví dụ, cấu trúc đề nghị của ba loại phức chelate Fe(III) được minh họa ở hình 7.8

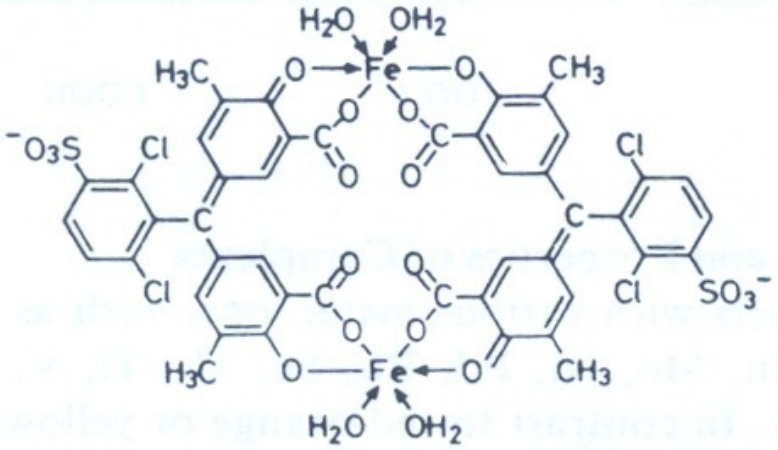


Hình 7.7

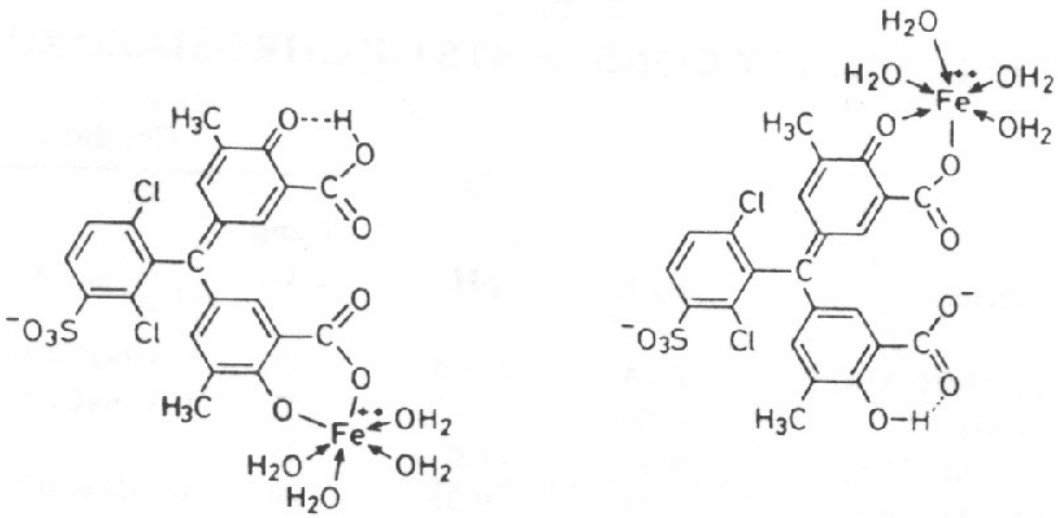
Bảng 7.8: PHẢN ỨNG MÀU CỦA CHROMAZUROL S VỚI CÁC ION KIM LOẠI KHÁC NHAU

Ion kim loại	**pH**	**Ion kim loại**	**pH**	**Ion kim loại**	**pH**
Be	2,5[a]	Nd	6,5	U (IV)	2,5
Ce (III)	5,0	Ni	7,5	UO_2^{2+}	2,0
Co (II)	8,5	Pb	6,5	VO_2^{+}	4,0
Ga	1,5	Pr	6,5	Y	5,5
In	2,5	Sr	11,0	Zn	7,5
La	4,5	Th	1,0	Zr	1,0
Mn (II)	7,5	Ti (IV)	1,0		

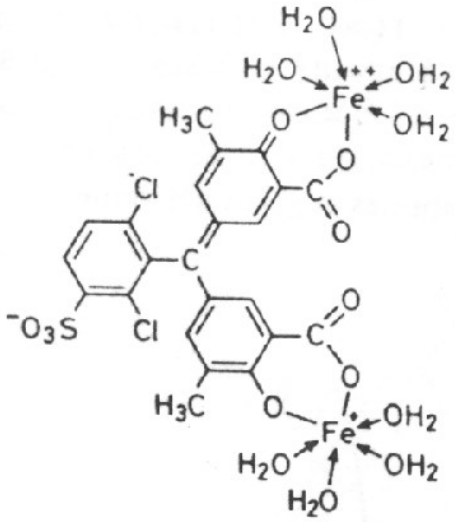
a: tại pH này phức chelate có màu đỏ nho, nhưng ở pH cao hơn phức sẽ chuyển sang màu tím.



Hình 7.8 A



Hình 7.8 B



Hình 7.8 C

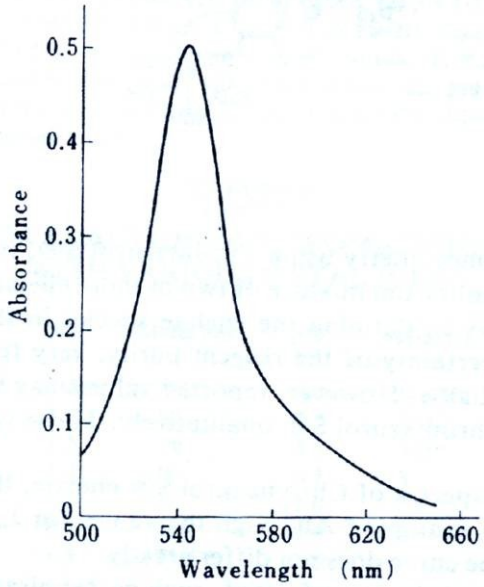
Trong hầu hết các trường hợp của phương pháp trắc quang sử dụng Chromazurol S®, dung dịch quan sát có thể là hỗn hợp cân bằng của hai hay nhiều loại phức chelate.

Do không chắc chắn trong việc xác định đặc điểm, tính chất các hình thái phức chelate trong cân bằng dung dịch, dẫn đến không chắc chắn về độ tinh khiết của thuốc thử và có rất ít các hằng số bền đáng tin cậy. Tuy nhiên những giá trị báo cáo này cũng rất hữu ích cho việc đánh giá định tính phức chelate của thuốc thử chromazurol S. Những giá trị này được tóm tắt trong bảng 7.9.

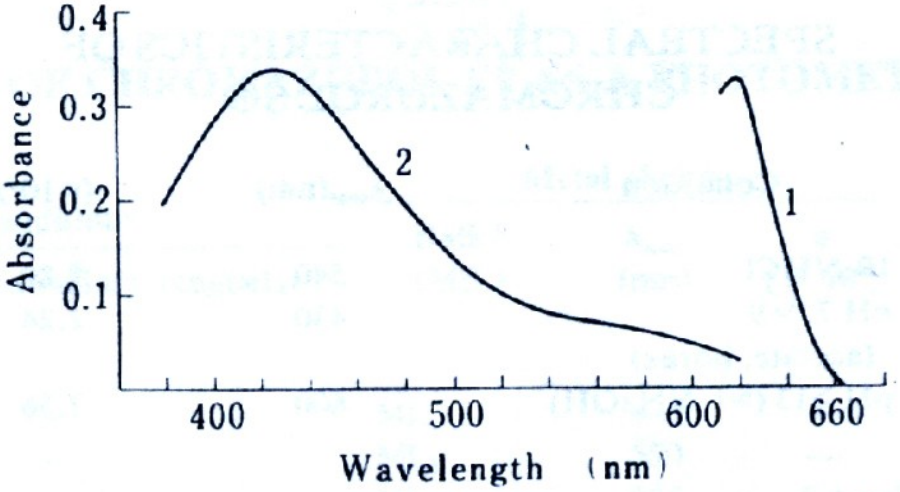
Khi quan sát sự hấp thụ phức chelate của Chromazurol S, phức chelate Al được minh họa ở hình 7.9 là một ví dụ mặc dù giá trị bước sóng λ_{max} có thể thay đổi với từng kim loại, nhưng hình dạng của đường cong thì không khác lắm.

Khi có mặt của chất hoạt động bề mặt cationnic như là phức Zephiramine® hoặc Cethyltrimethylammonium chloride, phổ của thuốc nhuộm tự do và phức kim loại thay đổi một cách đáng chú ý. Hình 7.10 mô tả phổ hấp thu của Chromazurol S® và phức aluminum của nó trong sự hiện diện của Zephiramine S® cation.

Sự thay đổi phổ tương tự cảu phức chelate cũng được quan sát trong sự hiện diện của dung môi nước. Hình 7.11 mô tả ảnh hưởng của dung môi hữu cơ trong phổ hấp thu của phức đồng.



Hình 7.9



Hình 7.10

Bảng 7.9: HẰNG SỐ BỀN CỦA PHỨC CỦA CHROMAZUROL S

Ion kim loại	Cân bằng	log K	pH	Điều kiện	
				Nhiệt độ (°C)	μ
Al (III)	M + 2CAS ⇄ M(CAS)2	2,04	4,2 – 5,5	30	NaClO4 0,1
Be (II)	M + HL ⇄ MHL	4,66	-	25	NaClO4 0,1
Cd (II)	M + 2CAS ⇄ M(CAS)2	9,1	11	25	-
Co (II)	M + 2CAS ⇄ M(CAS)2	6,18	9,38	20	NaClO4 0,1

Cu (II)	M + HL ⇌ MHL	4,02	-	25	KCl 0,1
Fe (III)	M + CAS ⇌ M(CAS)	4,3	2,7	20	KCl 0,1
Ga (III)	M + L ⇌ M(L)	13,1	-	25	(NaCl + NH4Cl) 0,1
Ga (III)	M + 2L ⇌ M(L)2	12,9	-	25	(NaCl + NH4Cl) 0,1
Ga (III)	M(L)2 + L ⇌ M(L)3	11,8	-	25	(NaCl + NH4Cl) 0,1
Th (IV)	M + CAS ⇌ M(CAS)	4,2 – 4,8	4,5	30	NH4NO3 0,15
VO2+	M + CAS ⇌ M(CAS)	4,0 – 4,6	4	25	-

7.3.6. Sự tinh chế và tinh khiết của thuốc thử

Hầu hết những mẫu thuốc thử sẵn có không đủ tinh khiết để sử dụng cho việc nghiên cứu hoá lý, mặc dù chúng có thể được sử dụng như là thuốc thử trong phương pháp đo quang cho những kim loại hoặc chỉ thị kim loại cho chuẩn độ phức chất chelate. Qui trình được đề nghị cho quá trình tinh chế như sau:

Hoà tan 40g mẫu vào 240ml nước và lọc bỏ những chất không tan. Thêm 50ml HCl và lọc kết tủa. Rửa tủa với HCl 2N và làm khô. Hoà tan tủa bằng 250ml nước và làm kết tủa hai lần nữa ở nhiệt độ 70^{o}C. Sau khi kết tủa lần thứ ba làm khô sản phẩm.

Độ tinh khiết của Chromazurol S có thể được xác định bằng quan sát độ hấp thu của dung dịch của nồng độ được biết ở bước sóng thích hợp (bảng VII.3.3).

Phép thử chính xác hơn có thể dùng chuẩn độ điện thế của dạng acid tự do ($H_4L.2H_2O$) với dung dịch NaOH.

7.3.7. Ứng dụng trong phân tích

— Thuốc thử trắc quang

Hơn 30 ion kim loại được xác định với thuốc thử Chromazurol S®. Những năm gần đây, độ hấp thu phân tử của phức kim loại đã được tìm thấy tăng cao đến 105 khi có mặt của micelle cation; vì vậy phương pháp trắc quang có độ nhạy cao cho nhiều ion kim loại khác nhau đã được báo cáo. Nhưng dùng Chromazurol S như là thuốc thử trắc quang lại thiếu tính chọn lọc cho nhiều ion kim loại.

Bảng 7.10: ĐẶC ĐIỂM PHỔ CỦA CHROMAZUROL S

Điều kiện	λ_{max}(nm)	ε (x10^4)
HCl 1,0N	540	7,80
pH 7–9 (acetate, borax)	430	2,24
pH >13(NaOH ~ 1N)	600	7,56

— Xác định Be bằng phương pháp trắc quang

Chuyển toàn bộ dung dịch mẫu có tính acid nhẹ (1–80µg Be) vào bình định mức 25ml. Trên lớp nước tách ra, trung hòa lượng acid dư bằng NaOH10% bằng chỉ thị methyl da cam, thêm 1,0ml acid ascorbic 1%, 2,00ml EDTA10%, 5,00ml đệm acetate. Tiếp tục thêm vào hỗn hợp này một lượng định trước NaOH10%, và pha loãng với 20ml nước. Thêm 2,00ml dung dịch Chromazurol S® (0,165g trong 100ml nước) và pha loãng đến thể tích trên. Đo độ

hấp thu và loại ảnh hưởng nền bằng mẫu trắng ở 569nm. Độ nhạy là 0,00022µg Be cm^2 trên thang cân Sandell.

— Xác định Be bằng phương pháp trắc quang có độ nhạy hơn nhờ sử dụng chất hoạt động bề mặt

Chuyển dung dịch nước chứa ít hơn 2µg Be vào một beaker và thêm 1,00ml EDTA 1% và 5,00ml dung dịch perchlorate sodium 5M. Hiệu chỉnh pH của dung dịch đến 4,5 với dung dịch đệm acetate và làm bay hơn dung dịch còn 5–10ml. Sau khi làm lạnh ở nhiệt độ phòng tiếp tục thêm 1,00ml dung dịch Chromazurol S® 0,25% và 2,00ml polyoxyethylenedodecylamine 0,5% (hòa tan 0,5g trong nước có chứa 0,5ml HCl 5N, sau đó hiệu chỉnh pH tới 4,5 với đệm acetate và pha loãng tới 100ml). chuyển toàn bộ dung dịch vào bình định mức 25ml và định mức tới vạch bằng nước cất. Sau 15 phút, đo độ hấp thu ở 605nm và loại trừ ảnh hưởng bằng mẫu trắng. Độ nhạy là 0,0001µg Be cm^2 trên thang cân Sandell.

Anion như là perchlorate, nitrate, và chloride không ảnh hưởng.

— Chỉ thị kim loại trong phương pháp phức chất

Chromazurol S được đề nghị như là một chỉ thị kim loại trong phương pháp phức chất được tổng hợp ở bảng 7.12. Mặc dù màu thay đổi không rõ nét bằng Xylenol da cam, nhưng nó rất hữu dụng trong chuẩn độ Al, Cu và Fe nơi mà Xylenol da cam và methyl thymol blue không hoạt động thích hợp. Chỉ thị sử dụng pha trong nước khoảng 0,1–0,4% có thể để trong nhiều tháng

Bảng 7.12: CHUẨN ĐỘ PHỨC CHẤT CỦA ION KIM LOẠI DÙNG CHẤT CHỈ THỊ CHROMAZUROL S

Ion kim loại	pH	Đệm	Thay đổi màu ở điểm cuối	Chú ý
Al(III)	4	Acetate	Tím →vàng	chuẩn ở 80o
Cu(II)	6-6,5	Acetate	Xanh đậm →xanh nước biển	
Fe(III)	2-3	Monochloroacetic acid – acetic acid	Xanh →vàng cam	chuẩn độ ở 80o
Ni(II)		Pyridine +NH3	Xanh tím →vàng	
Th(IV)	1-2	HNO3-NH3	Tím đỏ→ vàng	chuẩn độ điện thế

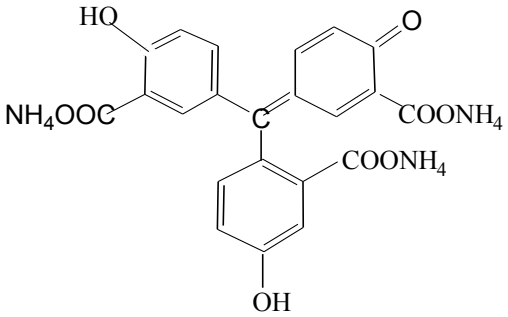
7.3.8. Thuốc thử khác có cấu trúc liên quan

— Aluminon:

Muối ammonium của acid aurine tricarboxylic.

CTPT: $C_{22}H_{23}N_3O_9$

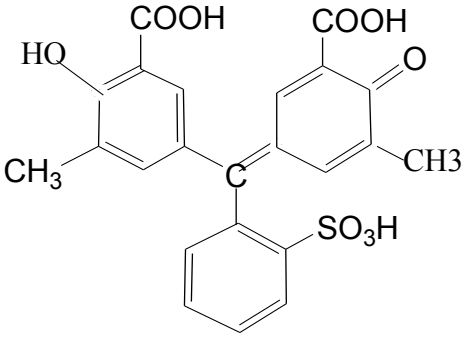
KLPT: 473,43



Là chất bột màu nâu vàng, trong suốt và dễ tan trong nước. Sản phẩm thương mại, thường có độ tinh khiết khác nhau. Độ tinh khiết có thể được kiểm tra bằng chạy qua sắc ký lớp mỏng (TLC) với silica gel. Nó tạo màu lấp lánh với ion Al, Be, Cr, Fe và những ion đất hiếm. Vì thế nó được sử dụng trong phép đo màu xác định và phát hiện những ion này. Sơn màu này có thể tan với sự trợ giúp của chất hoạt động bề mặt nonionic như là Triton X–100 (acetate pH 4,8; 1,5ml Triton 20%; ở 100°C; bước sóng 537nm). Ảnh hưởng của Fe có thể được loại nhờ sử dụng kết hợp acid ascorbic và acid thioglycolic.

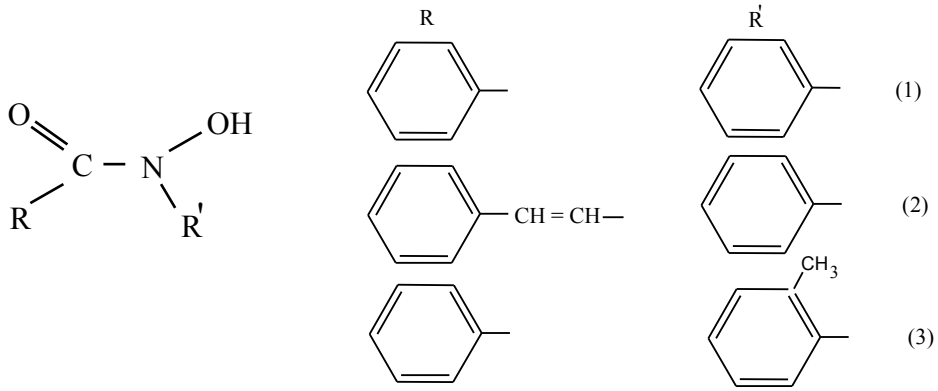
— Erichrome Cyanime R:

2”–Sulfo–3,3’–dimethyl–4–hydroxyfuchson–5,5’–dicarboxylic acid, muối trisodium (CTPT: $C_{23}H_{16}O_9S$, KLPT: 468,43).



Dạng bột màu đỏ gạch, nó dễ dàng tan trong nước và alcohol, cho dung dịch màu cam và chuyển sang màu tím khi pH>9. Hằng số phân ly acid trong dung dịch nước (pK_n[n=1–4]) là 1,79, 4,00, 6,91 và 11,14 (μ=0,1 NaCl, 20–22°C). Trong vùng acid hoặc trung tính, nó hình thành phức tan có màu tím đỏ với Al, Be, Ca, Cu, Fe, Mg, Zr, ... và được biết như là một thuốc thử trắc quang để xác định Al (pH 6,0, λ_{max}=535nm). Và cũng có độ nhạy cao cho Be khi có mặt của micelle cation (Zephiramine) (pH 6,7–7,2, λ_{max}=595nm, $\varepsilon=10^5$, 18–55ppb).

VI.4.N–BENZOYL–N–PHENYL HYDROXYLAMINE VÀ NHỮNG CHẤT LIÊN QUAN



7.4.1. Tên gọi khác

Những chất phản ứng bao quát trong phần này được liệt kê trong bảng 7.13, cùng với những đồng phân của chúng.

7.4.2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp

Tất cả những chất phản ứng sẵn có trên thị trường (1) và (2) được chuẩn bị bởi phản ứng lần lượt giữa phenylhydroxylamine với benzoylchloride và cinnamoylchloride. (3) thì được chuẩn bị bởi phản ứng giữa o–tolylhydroxylamine với benzoylchloride.

7.4.3. Ứng dụng trong phân tích

Những chất phản ứng này có liên quan với Cupferron về mặt cấu trúc, những phản ứng của chúng với ion kim loại là như nhau, nhưng trong nhiều trường hợp cụ thể chúng mạnh hơn Cupferron bởi vì chúng ổn định hơn trong acid vô cơ. (1) và (3) thường dùng làm những chất chiết trắc quang cho những kim loại V(V) và Ti(IV). (3) thì đặc trưng nhất cho kim loại V.

Chúng cũng thường được dùng như là những dung môi chiết để ngăn cách những ion kim loại khác như là những chất kết tủa hoặc những chất phân tích trọng lượng như: Al, Cu (II), Ti (IV) và những nguyên tố khác.

Một số hợp chất có quan hệ cấu trúc với hydroxylamine được thay thế đã được kiểm tra và thảo luận kĩ trong M_1, M_2, R_1.

7.4.4. Tính chất của thuốc thử

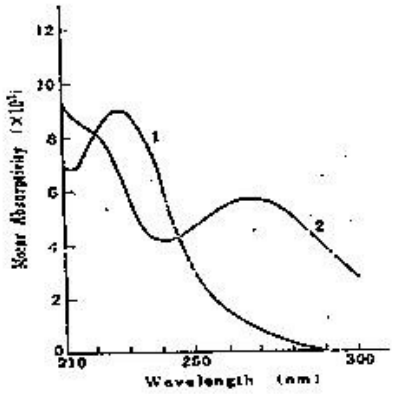
BPA (1) là những sợi kim loại nhỏ, không màu, điểm nóng chảy là 121^{o}C đến 122^{o}C, bền với nhiệt độ, ánh sáng, không khí và không phân hủy thậm chí trong acid vô cơ mạnh ngoại trừ acid Nitric (3N). Hầu như không tan trong nước, hoà tan dễ trong các dung môi hữu cơ, cũng hoà tan trong những acid vô cơ có nước, acid acetic, và dung dịch ammoniac; khả năng tan trong nước: 0,04g/100ml (25^{o}C) và trong ethanol 96% là 10,9g/100ml (22^{o}C). Nó là đơn baz có tính acid, pKa 8,2 (μ = 0,1 $NaClO_4$, 25^{o}C); 9,13 (20% dioxane), và 10.20 (40% dioxane, 35^{o}C).

CPA (2) là những tinh thể vàng xanh sáng, điểm nóng chảy là 158^{o}C đến 163^{o}C. Tương tự như những tính chất vật lí và khả năng hòa tan của (1); khả năng tan trong nước: 0,022g/100ml (18^{o}C), và trong ethanol nguyên chất là: 0,972g/100ml (18^{o}C); pKa= 11,1.

BTA (3) là những sợi kim loại nhỏ, không màu, điểm nóng chảy là 104^{o}C, tương tự như tính chất vật lí và khả năng hòa tan của (1).

Những dung dịch nước của (1) đến (3) thì không màu và không cho độ hấp thu trong vùng khả kiến. Phổ hấp thu của (1) trong vùng cực tím và được biểu diễn ở hình 7.12.

Nhóm chất phản ứng này thường dùng để chiết những ion kim loại đa hoá trị dể bị thủy phân từ dung dịch acid khá đậm đặc. Trong mối quan hệ này, sự phân bố của BPA (1) giữa chloroform và acid chlohydric đã được xem xét kĩ và biểu diễn ở hình 7.13. Tỉ lệ phân bố của (1) đối với các hệ thống khác được tóm tắt trong bảng 7.14.



Hình

Bảng 7.13: N–BENZOYL–N–PHENYLHYDROXYLAMINE VÀ NHỮNG HỢP CHẤT LIÊN QUAN

STT	Thuốc thử	Từ đồng nghĩa	Công thức phân tử	Phân tử khối
1	N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamine	N-Phenylbenzohydroaxamic aicd, BPA, NBPHA, BPHA	C11H13NO2	213,24
2	N-Cinnamoyl-N-phenylhydroxylamine	N-Phenylcinnamohydroxamic acid, CPA	C15H13NO2	239,31
3	N-Benzoyl-N-o-tolylhydroxylamine	N-o-tolyl-benzohydroxamic acid, BTA	C14H13NO2	227,26

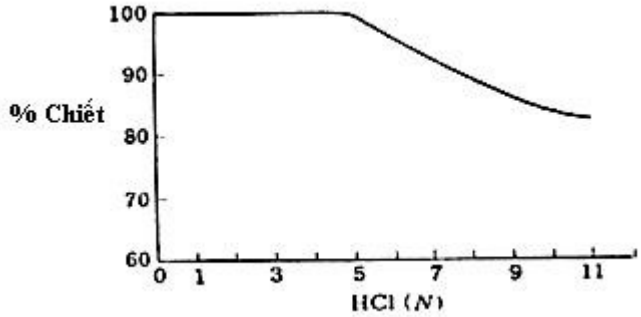
7.4.5. Những phản ứng tự nhiên và tính chất của phức

BPA được tổng hợp đầu tiên bởi Bamberger, Người đã chú ý rằng nó cho kết tủa màu với nhóm nguyên tố chuyển tiếp. Sau đó, Shome đã phát hiện ra rằng chất này có những thuận lợi hơn Cupferron trong phân tích trọng lượng (Ksp đối với GaL_3 1,6. 10^{-34}; InL_3 7,2.10^{-31}).

Khả năng hòa tan của những kim loại có càng trong dung môi hữu cơ cũng đã mở ra khả năng ngăn cách của những ion kim loại bằng phương pháp chiết dung môi.

Phản ứng với ion kim loại có thể viết là:

$$M^{m+} + nHL = ML_n^{m-n} + nH^+$$



Hình 7.13

Bảng 7.14: TỶ LỆ PHÂN PHỐI CỦA BPA

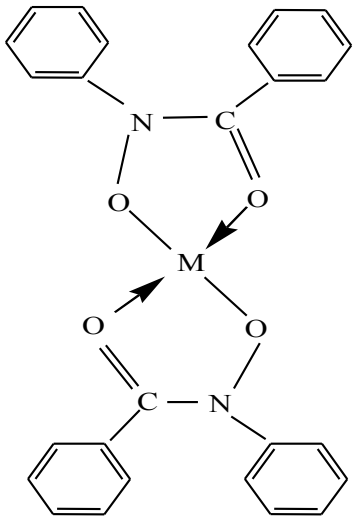
Pha	D
CHCl3/H2O	214

CHCl3/HClO4 0,1M	137 ± 5
CHCl3/HClO4 6M	24 ± 1
C6H6/HClO4 1,0M	23, a37b

a: Tổng nồng độ của BPA trong benzelne là 1x10-3M

b: Tổng nồng độ của BPA trong benzene là 6x10-3M

Điều kiện tốt nhất để phản ứng kết tủa giữa những ion kim loại được chọn với (1) và (3) thì được tóm tắt trong Bảng 7.15. Cấu trúc của dạng liên kết càng của ML_2 có thể được biểu diễn như sau:



Do khả năng hòa tan ít của những kim loại tạo phức nên rất ít số liệu sẵn có về những hằng số ổn định của nhũng chất phản ứng này. Những giá trị báo cáo được tóm tắt trong bảng 7.16.

Bảng 7.16: HẰNG SỐ BỀN CỦA BPA

Ion kim loại	log KML	log KML2	log KML3	log KML4	Điều kiện	
					Nhiệt độ	μ
Fe(III)	5,28	-	-	-	-	-
Ga	9,2	β2 18,0	β3 25,3	-	25	3 (NaClO4)
Hf	13,7	13,2	12,3	12,0	25	2 (NaClO4)
In	9,2	β2 18,4	β3 26,3	-	25	0,1(NaClO4)
Th	-	β2 7,67	-	-	25	0,1(NaClO4)
Os(VIII)	-	-	-	β4 17,6	Nhiệt độ phòng	-

Những kết tủa của những phức kim loại đã được liệt kê trong bảng 7.14 thì tan nhiều hoặc ít trong những dung môi có cực hoặc phân cực. Những cuộc nghiên cứu qui mô đã tiến hành chiết những ion kim loại với (1) nhưng ít tiến hành với (2) và (3). Những nguyên tố mà có thể chiết được với BPA (1) được tóm tắt trong bảng 7.15. Giá trị pH mà tại đó ion kim loại có thể chiết định lượng cũng được biểu diễn trên hình 7.14.

Quá trình chiết thường được tiến hành trong dung dịch acid mạnh để đạt được độ chọn lọc của những ion kim loại và để tránh sự thủy phân của những ion kim loại đa hóa trị. Sự chiết trong dung dịch aicd hydrochloric thì tốt hơn là trong aicd Sulfuric. Hình 4 đến 9 minh

họa những đặc trưng chiết của những nguyên tố từ nhóm IV đến nhóm VIII trong hệ acid (1)–chloroform–hydrochloric.

Những hằng số chiết và tỉ lệ phân bố của những kim loại tạo phức với (1) và những điều kiện tốt nhất cho quá trình chiết của một vài nguyên tố quan trọng với (1) được tóm tắt lần lượt trong bảng 7.16 và 7.17. Không có giá trị định lượng sẵn có cho (2) và (3).

Những ion kim loại tạo tủa màu với những chất phản ứng này cho đỉnh hấp thu đơn trong vùng khả kiến khi chúng được chiết vào trong một dung môi hữu cơ. Những dạng liên kết càng của Vanadium (V) với (1), tùy theo tính acid của pha nước, được mô tả ở hình 10. Titannium(IV) tương tự như V.

Những đặc trưng quang phổ của phép phân tích kim loại quan trọng với (1), (2) và (3) được tóm tắt ở bảng 7.18.

Sự tinh chế và những chất phản ứng tinh khiết:

(1) đến (3) có thể tinh chế dễ dàng bằng cách kết tinh lại từ dung môi thích hợp.

(1) Từ nước nóng, benzene, hoặc acid acetic.

(2) Từ ethanol.

(3) Từ dung dịch ethnol.

(1) đến (3) đạt được dạng kết tinh tốt và độ tinh khiết của chúng có thể được kiểm tra một cách dễ dàng bằng cách quan sát điểm nóng chảy của chúng.

7.4.6. Ứng dụng hóa học

7.4.6.1 Dùng như là thuốc thử kết tủa và phân tích trọng lượng

Như mô tả trong bảng 7.14, BPA (1) được dùng rộng rãi trong phân tích trọng lượng cho một số lượng lớn nguyên tố. Sự ngăn cách của chúng khỏi những ion kim loại khác có thể đạt được dưới những điều kiện được kiểm soát bởi pH và những chất che, như là EDTA hoặc acid tartaric. Điều kiện thuận lợi nhất cho sự kết tủa với những ion kim loại khác với (1) được tóm tắt trong bảng 7.14. Những chất kết tủa với (1) thường có thể cân trực tiếp, nhưng trong một vài trường hợp chúng phải được đốt cháy để oxi hoá trước khi cân.

Ứng dụng quan trọng nhất của (1) là xác định và ngăn cách Nb và Ta lẫn nhau, việc xác định trực tiếp Nb trong dung dịch có sự hiện diện của Ta và một số ion khác, sự ngăn cách Nb, Ta và Ti lẫn nhau, và việc xác định Zn trong dung dịch có sự hiện diện của Nb, Ta, Ti và V.

Tương tự như ứng dụng để xác định Nb và Ta và ngăn cách chúng khỏi những ion khác được báo cáo cho (2) và (3).

7.4.6.2 Sử dụng như chất phản ứng trong quá trình chiết

Như được mô tả ở hình 7.14 và bảng 7.19, những nghiên cứu rộng rãi đã tiến hành trên quá trình chiết đặc trưng và một vài sự ngăn cách mới của những ion kim loại với BPA (1).

Sự chiết của những ion kim loại với dung dịch (1) trong dung môi không trộn lẫn được là một chức năng của thời gian lắc, nồng độ của dung dịch (1), dung môi tự nhiên, loại acid vô cơ, và tính acid. Những dung môi để chiết là chloroform, benzene, và iso – amylalcohol, trong đó dung môi chloroform được ưa dùng hơn.

Nồng độ (1) cao hơn thì cần chiết trong acid sulfuric hơn là acid hydrochloric. Trong trường hợp acid nitric, sự chiết trở nên ít hiệu quả hơn với sự gia tăng nồng độ acid, mặc dù vậy nitrate vẫn được ưa dùng cho việc chiết một số nguyên tố.

Sự chiết đối với những ion kim loại khác trong dung môi BPA (1) – chloroform – HCl được minh họa ở hình 7.15 đến 7.20. Những ví dụ đặc trưng về sự ngăn cách những nguyên tố khác bằng dung môi chiết với (1) được tóm tắt trong bảng 7.19. Những nhân tố ngăn cách cho những cặp nguyên tố khác cũng được liệt kê ở bảng 7.20.

7.4.6.3 Dùng như chất phản ứng trắc quang

Như chất phản ứng trắc quang, BPA (1) đã được nghiên cứu rộng rãi hơn những chất giống như nó. Những phức có màu đậm đó được chiết chọn lọc từ dung dịch có tính acid.

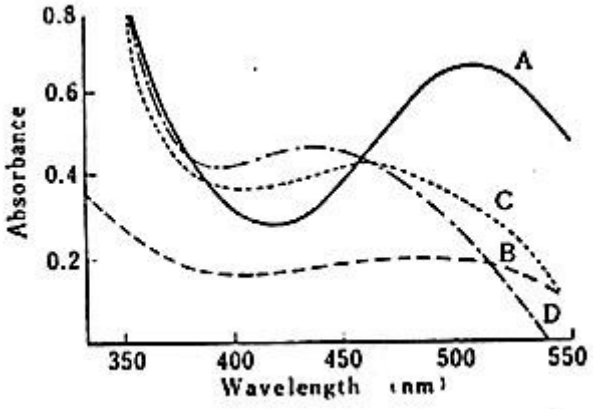
7.4.6.4 Xác định Vanadium

Vanadium (V) kết hợp với những chất này qua một dãy rộng của tính acid, dạng phức có thể được chiết với chloroform. Tại pH 2,5, phức màu gụ đỏ được hình thành với BPA (1) có sự hiện diện của ethanol, nhưng phản ứng này không có tính chọn lọc. Trong acid hydrochloric 5 – 9N, chiết với chloroform tạo phức màu tía, và hệ màu tuân theo định luật Lambert – Beer ở bước sóng 530nm. Với sự gia tăng nồng độ acid hoặc có ánh nắng ban ngày chiếu vào, tỉ trọng quang học của hệ sẽ giảm.

CPA (2) đã được đề nghị là chất phản ứng chọn lọc cho V, nhưng nó không đặc trưng cho V. Sau đó, (1) được khẳng định là chọn lọc hơn, nhưng vẫn phản ứng với Mo, Ti, và Zr cho phức màu vàng đến cam ảnh hưởng đến việc xác định V ở dạng vết. Cuối cùng, BTA (3) dường như có được tính chọn lọc cần thiết cho V. Trong acid hydrochloric 4 đến 8 N, (3) là chất phản ứng đặc trưng cho V và có thể dùng để phân tích đá và những chất vô cơ. Phức màu tím được hình thành trong dung dịch acid hydrochloric, được chiết với carbon tetrachloride hoặc chloroform và đo ở bước sóng 510nm. Chỉ có ion Ti là ảnh hưởng nhưng có thể che nó bằng fluoride.

* Các bước xác định V trong đá và các hợp chất vô cơ

Phân hủy 100g mẫu ở dạng bột bằng cách xử lý với acid sulfuric, nitric, và hydrochloric trong chén Platinum, đun cạn acid sulfuric trên bếp. Nung chảy phần cặn trong chén platinum hoặc tốt nhất là trong chén silica với potassium pyrosulfate và chiết phần đã nóng chảy này với 10ml nước có chứa hai giọt acid sulfuric 20N. Chuyển dung dịch vào một cái phễu chiết và thêm từng giọt potassium permanganate 0,02M đến khi dung dịch có màu hồng, sau đó cho dư tối thiểu 5 giọt để oxy hóa V. Thể tích dung dịch lúc này nên là 20ml. Thêm 2ml dung dịch acid sulfamic 0,05M, 2ml dung dịch sodium fluoride bão hòa, và 20ml dung dịch acid hydrochloride đậm đặc. Dùng pipet thêm 10ml BTA 0.02% trong carbon tetrachloride hoặc chloroform (không có ethanol), đóng lại và lắc phễu trong khoảng 30 giây. Sau đó, có sự ngăn cách pha, lọc lớp dưới qua một tấm xốp vải cotton vào một cái lọ nhỏ. Đo độ hấp thu của dung dịch đối với một mẫu trắng ở bước sóng 510nm.



Hình 7.21

7.4.6.5 Xác định Titanium

Titanium (IV), như V(V), hình thành dạng phức khác với (1), tùy thuộc vào tính acid và pha nước. Trên pH 1, màu của phức ($TiOL_2$) thì ít mãnh liệt hơn so với màu thu được tại những độ acid cao hơn và màu có tính chọn lọc hơn đối với những thay đổi giá trị pH. Khi nồng độ acid hydrochloric tăng đến 2N, màu của dạng phức TiL_4 được hình thành (λ_{max} = 355nm, trong $CHCl_3$). Trong dung dịch acid hydrochloric mạnh sẽ cho dạng phức ML_2Cl_2 (λ_{max} = 380nm, trong $CHCl_3$). Một lượng dư chloride giữ cho dạng ion U (IV) không phản ứng với (1). Nếu ion thiocyanate được thêm trước khi chiết Ti từ dung dịch acid vào trong chloroform, màu sắc tăng một cách đáng kể, hầu như chắc chắn là do dạng phức ba ML_2SCN. Giống như ảnh hưởng đã được ghi chú với (2) và (3).

* Thủ tục xác định Ti trong hợp kim

Để một tỉ lệ dung dịch mẫu (không chứa nhiều hơn 100µg Ti) trong phễu chiết, thêm một lượng vừa đủ dung dịch acid hydrochloric đậm đặc để acid hóa dung dịch cuối > 9,6N. Thêm 10ml dung chloroform 0.1% BPA vào dung dịch này và lắc 1 đến 2 phút, lọc lớp dưới qua một giấy lọc khô và đo độ hấp thu tại bước sóng 380nm đối với mẫu trắng.

Sự hiện diện của Fe, Sn, W, V, Zr, và Mo (IV) trên một vài miligram nếu được giảm bằng Sn (II) thì không có hại. Phức có độ hấp thu tối đa tại 371nm, nhưng nó thường có thể đo ở 380nm bởi vì độ hấp thu của chất phản ứng tại bước sóng này thấp hơn.

* Những đặc tính khác sử dụng

(1) được dùng là một kim loại chỉ thị trong phương pháp chuẩn độ tạo phức của In (III), Fe (III), Ti (III) và V (V). Phương pháp tạo màu đối với một số lượng lớn ion kim loại trên giấy hấp thụ với (1) đã được nghiên cứu kĩ để tách hoặc trộn lẫn những ion kim loại.

Bảng 7.17: ĐIỀU KIỆN TỐI ƯU ĐỂ CHIẾT ION KIM LOẠI VỚI BPA

Ion kim loại	acid	Nồng độ của BPA trong $CHCl_3$ (% khối lượng/thể tích)	thời gian cân bằng (phút)	nồng độ ion kim loại tối đa (mg/ml)	% chiết
Bi(III)	HCl 0,1N	0,6	10	8	99,4
Ga	pH = 3,1	1,0	12	10	99,4
In	pH = 5,3	1,0	10	10	99,2
Pb	pH = 9,0	1	10	12	97,4
Sb(III)	HCl 0,1N	0,5	10	10	93,1
Sn(IV)	HCl 0,8N	1	10	10	94,4
Sn(IV)	HCl 4N	1	10	10	96,1
Tl(I)	pH = 10,5	0,7	8	8	99,7

Bảng 7.19: TÁCH BẰNG DUNG MÔI CHIẾT VỚI BPA (1)

Kim loại	Từ	Điều kiện chiết		
		Acid	Dung môi	Nồng độ của BPA (1)
Al	Urani	(NH4)2CO3 – (NaBO3)6 + acid thioglycollic + KCN + H2O2	Benzene	0,2%

Fe, Ti	Al	H2SO4 0,5N	CHCl3	1%
Pa	Th, U	HCl ≥ 10N + F- 0,025M	CHCl3	1%
Ta	Pa	HCl 1N + F- 0,4M	CHCl3	0,5%
Th	La	pH = 4,5 (HCl)	Iso-AmOH	3%
Zr, Ti	Sc	HCl 2 -5N	Iso -AmOH	3%

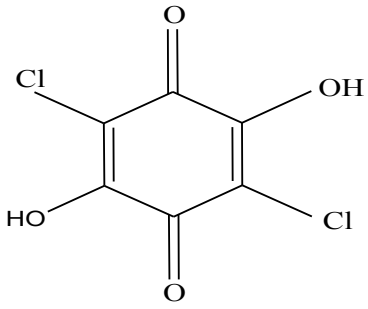
Bảng 7.20: HẰNG SỐ TÁCH CỦA CÁC CẶP KIM LOẠI VỚI (1)

Tách		Điều kiện chiết		Hằng số tách
Chủ yếu	Thứ yếu	Acid	Nồng độ CHCl3 (%)	
Ga	In	pH =3,1	1	104
In	Pb	pH = 5,3	1	104
Nb	Pa	HCl 1N + HF 0,05N	0,2	103
Pb	Tl	pH = 9	0,7	6x102
Sn (IV)	Sb(V)	HCl 0,8N	1	102
Sn	Pb	HCl 0,8N hoặc HClO4 4N	1	104

VI.5.ACID CHLORANILIC VÀ NHỮNG DẪN XUẤT KIM LOẠI CỦA NÓ

CTPT: $C_4H_2O_4Cl_2$

KLPT = 208,99



7.5.1. Tên gọi khác

3,6–Dichloro–2,5–dihydroxy–p–benzoquinone.

7.5.2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp

Dạng acid tự do và những dẫn xuất kim loại của nó như Ba, Hg (II), La, Sr, Th và Zr Chloranilat có thể mua được trên thị trường. Acid Chloranilic được điều chế bằng cách thủy phân chất kiềm Chloranil. Những Chloranilat kim loại được điều chế bằng phản ứng của acid Chloranilic với muối vô cơ tương ứng trong nước nóng.

7.5.3. Ứng dụng trong phân tích

Acid Chloranilic tự do được sử dụng như chất phản ứng tạo tủa cho những ion kim loại nặng, đa hoá trị và cũng là chất phản ứng lên màu dùng trong phép đo quang cho những ion kim loại dựa trên cơ sở trên phản ứng tạo tủa. Những Chloranilat kim loại được sử dụng như là chất phản ứng dùng trong đo quang cho những anion dựa trên sự phản ứng của Chloranilat kim loại tạo thành muối khó tan với anion xác định và đồng thời là sự phóng thích ion acid chloranilat (HL^-) có cường độ màu cao.

7.5.4. Những tính chất của acid Chloranilic

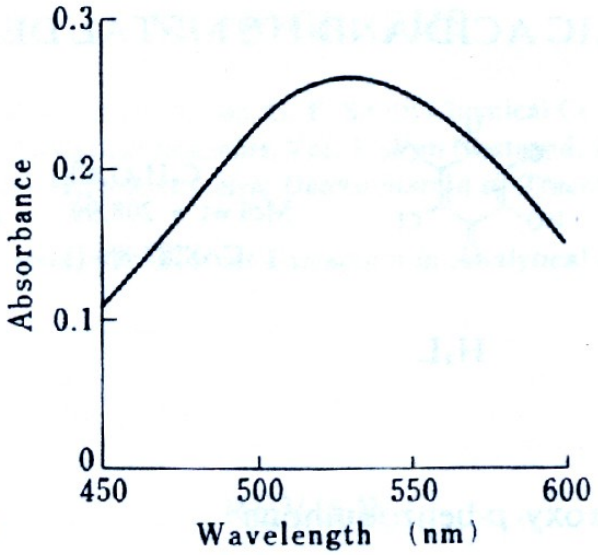
Tinh thể có màu đỏ cam (dạng bột) nhiệt độ nóng chảy 283°C đến 284°C. Nó có tính acid baz, pH của dung dịch (nước) bão hoà là khoảng 2, pKa_1 = 0,81±0,01, pKa_2 = 2,72±0,05. Nó có xu hướng thăng hoa.

Nó thì hoà tan rất ít trong nước (3,0 g/l ở nhiệt độ phòng) cho dung dịch màu tím, màu tương tự màu của dung dịch $KMnO_4$, dễ dàng hoà tan trong dung dịch kiềm hoặc trong nước nóng, không hoà tan trong hầu hết các dung môi hữu cơ ngoại trừ alcohol. Nó phản ứng với những ion kim loại đa hoá trị và ion kim loại nặng cho kết tủa khó tan từ nâu đến tím.

Trong dung dịch nước có 3 dạng (H_2L, HL^-, L^{2-}), ion acid Chloranilat (HL^-) phân bố với mật độ cao nhất trong phạm vi pH = 1 – 2. Hình 7.22 minh hoạ cho sự hấp thu quang phổ của HL^- trong miền nhìn thấy được. Peak biểu thị cường độ cao nhất ở pH = 1 – 2, nó giảm đi phân nửa so với trước ở pH = 5 và không thay đổi thêm nữa ở phạm vi pH = 5 – 12. Giống như peak được theo dõi trong miền UV (λ_{max} = 332nm).

Trong dung dịch thì không bền với ánh sáng và phai màu dần. Dung dịch cần được bảo quản nơi tối, mát và tốt nhất để ở pH thấp.

Khi dung dịch nước của acid chloranilic được trộn với dung dịch ion kim loại, có sự thay đổi màu sắc do sự cấu thành phức "vòng càng" và trong vài trường hợp tạo tủa khó tan Chloranilat kim loại, trong dung dịch lúc đó màu tím của dung dịch nhạt đi. Phản ứng tạo tủa thường dùng cho định lượng và màu của tủa gồm nhiều loại khác nhau từ nâu đến tím. Những Chloranilat kim loại nặng và đa hoá trị thì sự hòa tan bé hơn nhiều so với acid Chloranilic. Những đặc trưng này làm nền tảng cho sử dụng trong phân tích kim loại. Những phản ứng với những ion kim loại khác nhau được tóm tắt trong bảng 7.21.



Hình 7.22

Một vài Chloranilat kim loại có khả năng hòa tan vào trong nước và đi theo sau là hằng số cân bằng được xác định trong dung dịch nước.

$$M^{m+} + L^{2-} \underset{\beta_2}{\overset{K_{ML}}{\rightleftharpoons}} ML^{m-2}$$

$$2M^{m+} + L^{2-} \rightleftharpoons M_2L^{2m-2}$$

Log K_{ML} của Fe (III) là 5,81; Ni (II) là 4,02 } (25°C, μ=0,15)[3]

$$M^{4+} + H_2L \overset{K}{\rightleftharpoons} ML^{2+} + 2H^+$$

Log K của Hf (IV) là 3,73 (25°C, μ = 3 ($HClO_4$))[7]

Zr (IV) là 5,76 (25°C, μ = 2 ($HClO_4$))[8]

$$ML^{2+} + H_2L \overset{K}{\rightleftharpoons} ML_2 + 2H^+$$

Log K của Zr (IV) là 3,78 (25°C, μ = ($HClO_4$))[8]

7.5.5. Những tính chất của thuốc thử

Trên thị trường có các loại sản phẩm Chloranilat của Ba, Hg (II), La, Sr và Th nó ở những dạng tinh thể khan màu nâu đụt hoặc ở dạng bột màu đen. Muối Bari được cung cấp (mua) ở dạng kết tinh hydrate, nó lấp lánh ánh sáng giống như kim loại. Một mẫu cỡ nhỏ thường không đồng nhất, tuỳ thuộc vào điều kiện điều chế.

Những dẫn xuất kim loại này thì hầu hết khó tan trong nước cũng như trong hầu hết các dung môi hữu cơ, ngoại trừ một số dung môi có sự phân cực hơn, ví dụ: ethylenediamine, methyl cellosolve, acid acetic, pyridin, tetra–hydrofuran…

Bảng 7.21: PHẢN ỨNG CỦA ACID CHLORANILIC VỚI ION KIM LOẠI TRONG DUNG DỊCH NƯỚC

Ion kim loại	Cảm quan	Ion kim loại	Cảm quan

Ag	ppt	Mg	phai màu
Al	không có sự thay đổi, phức Ca gây cản trở	Mn(II)	ppt
Be	đỏ thẫm	Mo(IV), W(VI)	phai màu
Ca, Ba, Sr	ppt	Na, K	phai màu ít
Cd, Zn	ppt	Ni(II)	tím
Co(III)	ppt	Pb	ppt
Cr(III)	tạo phức	Sn(IV)	ppt
Cr(VI)	vàng	Th	tím sáng
Cu(II)	phai màu	Ti	phai màu
Fe(II)	màu đậm hơn	Tl(I)	phai màu ít
Fe(III)	màu đậm hơn	U(IV)	nâu
Hg(I)(II)	ppt	Zn	ppt
Hr, Hf	đỏ chói	đất hiếm	ppt

Độ tan của Bari Chloranilat trong nước là $2{,}2.10^{-4}$M và trong nước ethanol (1:1) là $5{,}2.10^{-6}$M. Mặc dù độ tan của những dẫn xuất kim loại thì không biết được chính xác, nhưng độ tan đó có thể gần đúng trong những nguyên tắc chung của Bari chloranilat.

Độ tan của Canxi chloranilat trong nước thì tuỳ thuộc vào pH, độ tan nhỏ nhất ở pH = 4,4. Độ tan $8{,}1.10^{-9}$ ở pH = 3 và độ tan $1{,}8.10^{-9}$ ở pH = 7, có thể so sánh với độ tan Canxi oxalat.

Khi bạc chloranilat khó tan được lắc với dung dịch nước chứa ion Cl^-, kết tủa AgCl và giải phóng ion Chloranilat acid có màu tía hơi đỏ, được biểu diễn như sau:

$$Ag_2L + 2Cl^- + H^+ = 2AgCl + HL^-$$
(rắn) (rắn)

Ion Cl^- tỉ lệ tương ứng với lượng ion chloranilat giải phóng ra nó được xác định bằng phép đo quang ở λ_{max} = 530nm (ε = 200) hoặc ở 332nm. Nguyên tắc này có thể ứng dụng xác định những anion khác.

Trên phản ứng:

$$ML + X^- = MX + L^-$$
(rắn) (rắn)

Ở đây X^- là anion cần xác định và ML Chloranilat kim loại khó tan, ML phải hoà tan ít hơn nhiều so với MX. Yêu cầu việc lựa chọn thích hợp chloranilat kim loại, hệ thống dung môi và pH. Một vài chloranilat kim loại quan trọng dùng để xác định những anion tương ứng có danh sách trong bảng 7.22.

Bảng 7.22: CHLORANILAT KIM LOẠI VÀ NHỮNG PHẢN ỨNG VỚI ANION

Chloranilat kim loại	Dấu hiệu	Anion	Điều kiện	PTPƯ	Giới hạn xác định (ppm)
BaL	tinh thể nâu tím	SO_4^{2-}	pH 4,0 – 4,6; trong 50% ethanol, pH 8	SO_4^{2-}+ BaL + H^+ → HL^- + $BaSO_4$↓	0,3 – 100
		BO_3^{3-}	đệm NH_4Cl Tartarat	H_3BO_3+BaL+tartarat → HL^- + phức Ba–borat	0,3 – 10
SrL	bột nâu đen	F^-	pH 4, trong iso-PrOH	$2F^-$ + SrL + H^+ → HL. + SrF_2 ↓	5
Ag_2L	bột xanh xám	Cl^-	–	$2Cl^-$+Ag_2L+H^+ →HL^- + 2AgCl ↓	–
HgL	bột xanh thẫm	Cl^-	pH 2, trong 50% methylcellosolve	$2Cl^-$ + HgL+H^+ → HL^- + $HgCl_2$	0,05 – 200
ThL_2	bột nâu đen	F^-	pH 7, trong 25% Methylcellosolve	$6F^-$ +ThL_2 + $2H^+$ →$2HL^-$ +ThF_6^{2-} hoặc $2F^-$ + ThL_2 + H^+ → HL^- + $ThLF_2$ ↓	0,01 – 100
CuL	bột nâu đỏ	S^{2-}	–	S^{2-} + CuL + H^+ → HL^- + CuS ↓	0 – 10, CN^-, oxalate, tartarat, citrat gây trở ngại
La_2L_3	bột xám đen	F^-	pH 6,5 – 7, trong 50% Ethanol hoặc trong 50% methylcellosolve	$6F^-$ + La_2L_3 + $3H^+$ →$3HL^-$ + $2LaF^3$↓	2 – 200
		PO_4^{3-}	pH 7	$2PO_4^{3-}$ + La_2L_3 + $3H^+$→ $3HL^-$ + $2LaPO_4$ ↓	3 – 300

7.5.6. Tinh chế thuốc thử

Acid chloranilic có độ tinh khiết cao bằng sự kết tinh từ nước nóng. sản phẩm trên thị trường thường có độ tinh khiết cao. Những kim loại (tạp) có thể xác định được trên tro sunfat. Nó có thể được thử nghiệm bởi một thiết bị đo acid trong dung dịch nước với phân tích trọng lượng của chloranilat kim loại (ví dụ kết tủa muối canxi ở pH 4,4, kế tiếp đem cân sau khi sấy khô ở 105°C).

Chloranilat kim loại dùng xác định anion sẽ đòi hỏi nghiêm ngặt trong hoá học lượng pháp và những chất làm nhiễm như cation trong muối hoà tan thì không vượt quá giới hạn và càng không dư acid chloranilic. Có thể kiểm tra được khi rửa mẫu, đi theo sau đó là phân tích những cation có trong phần nước lọc. Sau cùng có thể xác định theo quy trình.

7.5.7. Ứng dụng trong phân tích

7.5.7.1 Sử dụng như là thuốc thử tạo tủa

Những cation tạo tủa được với acid chloranilic có thể xác định bằng phương pháp trọng lượng hoặc một vài phương pháp khác. Một vài ví dụ được tóm tắt trong bảng 7.21.

7.5.7.2 Sử dụng như là thuốc thử trong phép đo quang cho những cation

Tùy thuộc vào phương pháp phân tích định lượng, sự giảm độ hấp thu dung dịch của acid Chloranilic dư có nồng độ biết trước bằng tạo tủa không tan chloranilat kim loại. Sự hấp thu được đo ở phần chất lỏng nổi bên trên sau khi li tâm hoặc phần nước lọc sau khi lọc.

Có thể lựa chọn, Chloranilat kim loại không hoà tan tách ra được hoà tan trở lại trong acid mạnh hoặc dung dịch kiềm EDTA và ion chloranilat (HL^-) được phục hồi và có thể xác định bằng máy quang phổ. Quy trình này đòi hỏi sự chính xác cao.

Phương pháp khác thường dùng hệ số hấp thụ của chelate hoà tan được nhuộm màu cao của acid chloranilic với ion kim loại. Chẳng hạn Zr(IV) hoặc Mo(VI)

Bảng 7.23 tóm tắt một vài quy trình đo quang của những cation. Dung dịch nước của chloranilic acid hoặc chloranilat natri có nồng độ thích hợp thường được sử dụng, chloranilic acid thì ổn định hơn. Dung dịch nên giữ nơi tối mát. Dung dịch chuẩn cho đo quang được pha chế khi cần.

7.5.7.3. Sử dụng như là thuốc thử trong phép đo quang cho những anion

Những anion có thể được xác định với sự hấp thu quang phổ, sử dụng chloranilat kim loại khó hoà tan, cơ sở trên nguyên tắc miêu tả phần trên. Trong nhiều trường hợp, nồng độ ion acid chloranilat tự do thì đo ở bước sóng 530 nm. Nhiều thí dụ về đo quang xác định những anion sử dụng chloranilat kim loại được tóm tắt trong bảng 7.23.

Bảng 7.23: XÁC ĐỊNH QUANG PHỔ CỦA NHỮNG KIM LOẠI VỚI ACID CHLORANILIC

Ion kim loại	Điều kiện	Bước sóng xác định	Phạm vi xác định (ppm)
Ba, Sr, Zn	pH 5 – 7, sau khi lọc acid chloranilic	ở 530nm	–
Ca	trong acid yếu acid chloranilic (acetic acid, HCl) sau khi lọc	ở 550nm	–
Ca	sau khi li tâm rửa bằng PrOH acid chloranilic sau hoà tan kiềm EDTA 5%	ở 520nm	40 – 400
Mo(IV)	chiết với MIBK từ HCl 6M, Mo chloranilat ở + HF 0,4M, sau đó chiết nước	ở 350nm	0,5 – 9,6
Nb	H_2SO_4 0,18 M, có thể tách ra, Nb chloranilat được chiết với MIBK từ H_2SO_4 6M + HF 2M.	ở 340nm	0,2 – 0,4
W(VI)	pH 3 – 4, M_2L	ở 335nm	–
	Ph < 2, ML		
Zr	$HClO_4$ 1M + $LiClO_4$ 1M; Zr chloranilat đi theo là những kim loại sẽ tách ra, được chiết từ HCl 4M với 7,5% tri–n–octylamine trong benzene	ở 340nm	0,02 – 2

VI.6.NHỮNG HỢP CHẤT POLY (MACROCYCILIC)

7.6.1. Tên gọi khác

Những hợp chất poly (macrocyclic) như là những crown polyether (công thức cấu tạo của nó có hình dạng như là vòng vương niệm) và cryptand (polyazo–polyeste đa vòng lớn, ở đó các nguyên tử nitơ ba phối trí chỉ ra các đỉnh của cấu trúc ba chiều), mà chúng có thể ưa

dùng trong phân tích hoá học và đã được tóm lượt về các dạng và tính chất vật lý của chúng trong bảng 7.23. Tên gọi của những hợp chất này được gọi theo qui luật IUPAC thì rất là cồng kềnh, thông thường gọi là "crown" và "cryptand", thường được sử dụng cho những polyether một vòng và hai vòng theo một cách trật tự đã có định sẵn. Trước đây, thì cho ta biết được tổng số nguyên tử trong mạch vòng polyether, "crown" và số nguyên tử oxi trong mạch vòng chính. Còn sau này thì cho biết "Cryptand" và số nguyên tử oxi trên mỗi liên kết cầu.

7.6.2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp

Tất cả những hợp chất thuốc thử đã được liệt kê trong bảng 7.23 thường được sử dụng trên thương nghiệp. Tổng hợp của những loại thuốc thử này được dùng trong phòng thí nghiệm và mỗi thuốc thử được dẫn chứng trong bảng có kết quả riêng biệt trong quá trình tổng hợp.

7.6.3. Ứng dụng

Những chất tạo phức trong phân chiết dung môi, và đo trắc quang để xác định oxít kiềm thổ và những ion kim loại kiềm

7.6.4. Tính chất của thuốc thử

Những thuốc thử crown từ (1) → (6) thường tan ít (ở mức độ không đáng kể) trong nước và trong dung môi hữu cơ. Ngoại trừ CH_3Cl, CCl_4, Pyridine (C_5H_5N) và acid formic. Ví dụ như là độ tan của (3) trong những dung môi hữu cơ khác nhau đã được tóm lược trong bảng 7.24.

Độ tan của những hợp chất crown trong nước giảm và tăng khi nhiệt độ tăng, như thuốc thử (5) bảng 7.25, nguyên nhân là do sự phá vỡ của các liên kết hidro giữa oxi ete và nước kết hợp (nước hydrat hoá).

Tỷ lệ phân bố (tỷ lệ các nồng độ của chất tan đã cho trong các thể tích như nhau của hai dung môi không trộn lẫn được sau đó hỗn hợp được lắc và sự cân bằng đã được thiết lập) của (5) giữa benzene và nước lớn hơn 170 ở 25^oC, cryptand (7) → (9) được coi như là cơ sở diacid và hằng số phân ly proton của acid liên hợp được thống kê trong bảng 7.29

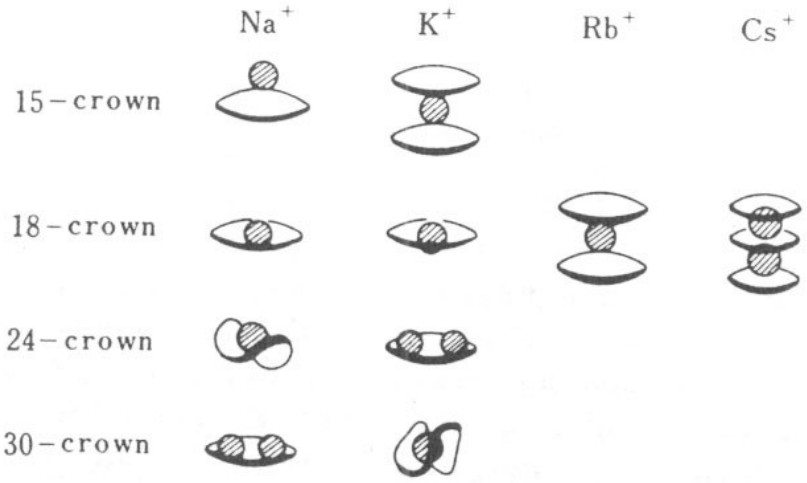
7.6.5. Phản ứng tạo phức và tính chất của phức chất

Những hợp chất poly (macrocyclic) được biết đến như là phối tử mà hệ số tỷ lượng của chúng bền vững khi tạo phức cation. Đặc biệt quan trọng là phải phù hợp với những ion kim loại kiềm của chúng, không tạo phức với nhiều chỉ số phối tử cho những ion kim loại chuyển tiếp.

Những thuốc thử (1) → (9) là những dạng phức có tinh thể bền và sẽ tạo phức với các cation : Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4, RNH_3, Ag(I), Au(I), Ca, Sr, Ra, Zn, Cd, Hg(I)(II), La(III) , Ti(I), Ce(III), và Pb(II).

Trong số các cation đó thì (5) cũng tạo phức với Co(II), U(VI) và một số ion kim loại chuyển tiếp. Những phối tử bão hoà (5) và (6) là những chất tạo phức tốt hơn những hợp chất thơm tương ứng (2) và (4).

Những thuốc thử này có những lỗ đường kính khác nhau ở trung tâm vòng macrocycle. Những cation không tạo phức cũng có bán kính riêng biệt. Hầu hết phức bền thường kết hợp với cation mà chúng có thể gắn khít vào những lỗ hở của phối tử. Tuy nhiên phụ thuộc vào sự liên quan các lỗ hở và cation, tỉ số giữa phức của phối tử/cation: 1:1; 3:2 và 2:1 cũng được biết trước. Cấu trúc của những phức này được hiển thị dưới dạng hình 7.23



Hình 7.23

Bảng 7.25: ĐỘ TAN CỦA DICYCHLORHEXYL – 18 – CROWN – 6 (5) TRONG NƯỚC

Dung môi	Nhiệt độ	Độ tan (mg/ml)
Nước	26	13,4
Nước	53	8,2
Nước	82	3,7
KOH 1N	26	331
KCl 1N	26	> 346

Bảng 7.26: ĐỘ TAN CỦA KIM LOẠI KIỀM KHI KẾT HỢP VỚI HALOGENUA TRONG DUNG MÔI HỮU CƠ KHI CHO 50mM DICYCHLORHEXYL – 18 – CROWN - 6 (5)

Dung môi	Methanol (mM)	Độ tan (mM)*				
		NaCl	NaBr	KCl	KBr	KI
Benzene	0	0,01	1,8	0,03	2,3	9,2
	250	0,48	24	8,7	30	46
Carbon tetrachloride	0	0,03	2,7	0,6	4,1	0,8
	250	1,1	28	8,8	34	15
Chloroform	0	1,8	37	21	41	43
	250	5,7	41	34	44	44
Methylene chloride	0	1,8	35	17	41	43
	250	5,8	42	33	42	44
Tetrahydrofuran	0	0,02	1,2	0,1	3,6	45
	250	0,04	5	0,4	3	50

Nồng độ của muối sau khi khuấy dung dịch polyether với một lượng vừa đủ để được 50mM dung dịch.

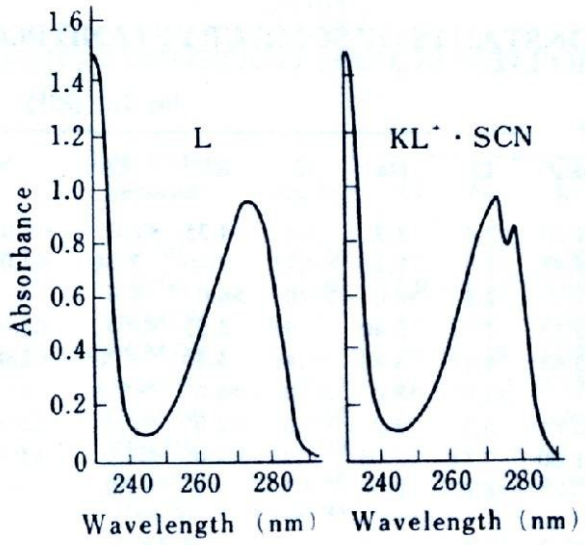
Bảng 7.27: ĐỘ TAN CỦA DIBENZO – 18 – CROWN - 6 (3) TRONG METHANOL KHI CHO 50mM MUỐI VÔ CƠ Ở 30°C.

Muối vô cơ (25mM)	Độ tan của (3) (mM)
Không muối	1,1
NaSCN	23,6

KF	24,7
RbSCN	25,6
AgNO3	22,2
SrCl2	17,9
BaCl2	26,6

Ở bảng 7.24 thì độ tan của polyether macrocyclic trong dung môi hữu cơ không cao, nhưng trong dung dịch sự hiện diện của muối vô cơ, những phối tử và muối phức sẽ làm tăng độ tan của chúng đáng kể. Một vài ví dụ được cho trong bảng 7.26 và 7.27 khi cho thêm dung môi phối trí như là methanol thì độ tan của chúng tăng rất nhiều ch ỉ ra trong b ảng 7.26. Mặc dù độ tan những phức chất của cation được thể hiện rõ ràng, anion cũng đóng vai trò quan trọng. Những muối của anion "cứng" như là F^- và SO_4^{2-} thường thì không tan trong những thuốc thử này, trong khi đó những muối anion "mềm" như là I^-, SCN^- và picrate thì tan dễ dàng hơn.

Thuốc thử chẳng hạn (3) và (4) có một dải hấp thụ tại 275nm (trong methanol) vì những vòng thơm. Kết quả màu với cation dẫn đến sự thay đổi đáng chú ý trong dãy này được miêu tả trong hình 7.24.



Hình 7.24

Bảng 7.28: HẰNG SỐ BỀN CỦA MỘT SỐ POLYETHER VÒNG (VƯƠNG NIỆM)

Phối tử	Dung môi	LogKML (250, $\mu = 10^{-4} - 10^{-2}$)									
		Li	Na	K	Rb	Cs	NH4	Ag	Ba	Sr	Cs
(2)	W	-	<0,3	2,06	-	0,8	1,1	1,6	-	-	-
	M	-	4,32	6,10	-	4,62	-	-	-	-	1,30
(3)	W/ T	-	-	-	1,35	-	-	-	-	-	-
	M	-	4,36	5,00	-	3,55					2,92
(4)	W	0,6	1,5 - 1,8	2,18	1,52	1,25	1,4	2,3	3,57	3,24	-
(isomer A)	M	-	4,08	6,01	-	4,61	-	-	-	-	0,95

(4)	W	-	1,2 – 1,6	1 ,78	0 ,87	-	0,8	1, 8	3 ,27	2 ,64	-
(isomer B)	M	-	3,68	5 ,38	-	3 ,49	-	-	-	-	0,9
(4) Pha trộn isomer	M	-	4,05	5 ,35	-	3 ,85	-	-	-	-	-
(5)	M	-	-	3 ,49	-	3 ,78	-	-	-	-	-
(6)	M	-	-	-	-	1,9	-	-	-	-	-

Trong đó : W: nước.

M: methanol.

W/T: tỉ lệ pha trộn giữa nước và THF 1:1.

Hằng số bền ứng với những phức poly (macrocyclic) – cation được tóm gọn trong bảng 7.28 và 7.29 . Hằng số bền của mỗi cation lớn nhất khi gia tăng kích cỡ vòng polyether. Kích thước vòng tối ưu này cung cấp cho sự phù hợp giữa cation và phối tử. Được miêu tả trong hình 7.23.

Phức chất cation được tạo thành giữa crown polyether và những ion kim loại, chúng có thể được chiết bằng những ion thích hợp mà những anion đó không trộn lẫn được vào dung môi. Phạm vi của sự chiết bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố như là hằng số bền của phức, các loại polyether, anion và dung môi. Quá trình chiết thường được sử dụng trong phép phân tích.

Bảng 7.29: HẰNG SỐ BỀN CỦA MỘT SỐ CRYTAND POLYETHER

Phối tử	Dung môi	PK1	PK2b	LogKML							
				Li	Na	K	Rb	Cs	Mg	Ca	Sr
(7)	W	7,28	9,60	< 20	3,9	5,4	4,35	< 2,0	< 2,0	4,4	8,0
	M/W	6,64	9,85	1,8	7,21	9,75	8,40	3,54	< 2,0	7 ,60	11,5
	M	-	-	2,6	>8,0	> 7,0	> 6,0	4,4	-	-	-
(8)	W	7,50	10,53	2,50	5,40	3,95	2,55	< 2,0	< 2,0	6 ,95	7,35
	M/W	6,60	10,42	4,18	8,84	7,45	5,80	3,90	< 2,0	9 ,61	10,65
	M	-	-	> 5,0	>8,0	> 7,0	> 6,0	~ 5,0	-	-	-
(9)	W	7,85	10,64	5,5	3,2	< 2,0	< 2,0	< 2,0	2,5	2 ,50	<,2,0
	M/W	6,56	11,00	7,58	6,08	2,26	< 2,0	< 2,0	4,0	4,3	<,2,0
	M	-	-	> 6,0	6,1	2,3	1,9	< 2,0	-	-	-

Trong đó : W: nước.

M: methanol.

M/W: tỉ lệ pha trộn giữa methanol và nước (95/5).

* Hằng số phân ly proton của acid liên hợp.

Bảng 7.30: HẰNG SỐ CHIẾT CỦA CROWN POLYETHER

Phối tử	Anion	Phân bố	LogDLb	LogKML (250, $\mu = 10^{-4} - 10^{-2}$)					
				Li	Na	K	Rb	Cs	Ca
(2)	Picrate	B/W	-1,24	-	3,31	6,00	5,43	4,28	-
(3)	Picrate	B/W	2,90	2,9		4,65	3,75	3,07	-
	Picrate	DCM/W	-	-	-	0,85	-	-	-
(5)	Picrate	DCM/W	-	-	4,18	6,32	-	-	-
	Picrate	Hex/W	-	-	-	3,58	-	-	-
(5)	Picrate	DCM/W	3,60	-	-	6,60		-	-
(isomer A)	Picrate	Hex/W	0,79	-	-	-	-	-	-
(5)	Picrate	DCM/W	3,56	-	-	6,04	-	-	-
(isomer B)	Picrate	Hex/W	0,85	-	-	-	-	-	-
(5)	Picrate	DCM/W	-	-	4,20	6,36	-	-	-
	2,5-Dinitrophenol	DCM/W	-	-	-	3,98	-	-	-
	2,6-Dinitrophenol	CM/W	-	-	-	4,26	-	-	-
	Dipicrylamine	DCM/W			7,81	7,81	-	-	10,23

Trong đó:Hex/W: n – hexan / nước.

DCM/W: dichlorometan / nước.

B/W: benzene / nước.

7.6.6. Tinh chế thuốc thử

Những thuốc thử Crown polyether và cryptand polyether đã có sẵn trên thương mại thường có độ tinh khiết cao và hầu hết thường được sử dụng trong hoá phân tích. Những thuốc thử cryptand polyether thì khá đắt và có thể tái tạo lại bởi những qui trình sau:

Hoá hơi dung dịch kim loại cryptate trong dung môi khác, làm khô trong chân không ở 10^{-2} Pa tại nhiệt độ phòng. Hoà tan chất rắn (0,1 – 0,2g) trong 20ml dung dịch HCl 6N, làm nóng và hoá hơi lại ở 10^{-2} Pa. Hoà tan cặn, bao gồm muối kim loại và diprotonated cryptand trong 20ml dung dịch HCl 0,1N (nếu dung dịch gốc có chứa nhiều anion khác nhau thì chuyển những muối ấy thành dạng chlorur). Sau đó tách rửa những ion kim loại bằng 150ml dung dịch HCl 0,1N. Cuối cùng tách rửa cryptand bằng 120ml HCl 6N. Làm khô dung dịch trong chân không để thu được phối tử diprotonated.

7.6.7. Ứng dụng trong phân tích

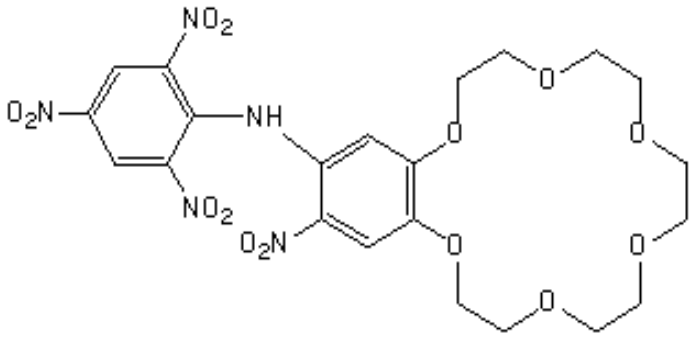
Thay thế những tính chất của hỗp hợp poly (macrocyclic), hơn nủa thế kỉ đã trôi qua cho đến bây giờ thì chúng và chất dẫn xuất của chúng đã được chấp nhận như là thuốc thử trong phép phân tích. Nguyên nhân chính của thuốc thử này là không có dấu hiệu để nhận biết trên phức chất kim loại. Tuy nhiên, hiện giờ thì chúng được dùng làm thuốc thử dung môi chiết cho việc tách các ion kim loại như là ion trung tính mang những electron chọn lọc. Trong số những thuốc thử ấy đã được sử dụng một cách thành công trong sản phẩm thương mại. Tuy nhiên những hình dạng của chúng nằm ngoài cuốn sách tài liệu này.

Trong những ứng dụng phân tích khác bao gồm polymer thì có chứa những chức năng polyether trong việc tách các ion kiềm và xác định Hg(II) trong HPLC. Song, những ứng dụng được quan tâm là xác định chiết trắc quang của ion kim loại kiềm bằng cách dùng crown polyether.

Phương pháp đầu tiên dựa trên cơ sở hình thành phức chọn lọc của crown polyether với ion kim loại kiềm, tiếp theo chiết dung môi của những cặp ion với ion màu tốt như là Bromo Cresol Green, picrate, và diazoresorxin ($C_{12}H_7O_4N$).

Phương pháp thứ hai là giới thiệu về thuốc thử chromogenic polyether, mà thuốc thử đó được chọn để lên màu khi tạo phức với các ion kim loại kiềm.

4'–picrylamino–5'–nitrobenzo–18–crown–6, thuốc thử của Takagi – $C_{22}H_{25}N_5O_{14}$ (HL) M = 583,47 đvC.



Tinh thể hình kim màu đỏ cam, nóng chảy ở 162 – 165^{o}C, không tan trong nước, nhưng tan trong các dung môi hữu cơ và có pKa = 8,79 (10% dioxane, μ = 0.1 LiCl). Dung dịch màu cam của Chlorofrom khi hoà trộn trong dung dịch ion K+ (với bước sóng cực đại hấp thu λ_{max} = 345 – 420 nm, $\varepsilon = 1{,}49.10^4$ và 144.10^4, dung dịch đệm muối Li với EDTA pH = 12,35). Chiết ion K^+ bằng $CHCl_3$, dung dịch chuyển màu từ cam sang đỏ với λ_{max} = 457 nm, $\varepsilon = 2{,}12.10^4$, 4 – 40ppm K^+. Giá trị logK trong $CHCl_3/H_2O$ là K^+ = -9,13; Rb^+ = -9,24; Cs^+ = -9,54 (250, pH = 12,35; 0,1M EDTA – 4Li).

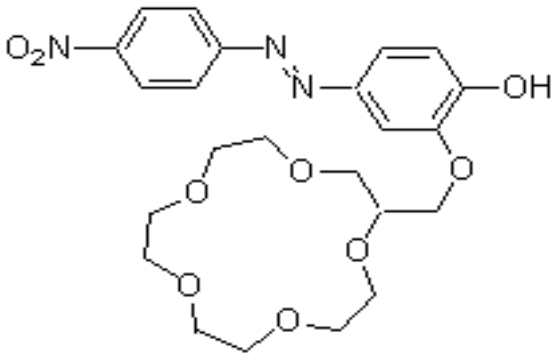
Bảng 7.31: QUANG PHỔ ĐẶC TRƯNG CỦA THUỐC THỬ PICRYLAMONOCROWN

Thuốc thử	HL		L-b		Δχ (nm)
	λmax (nm)	€ (x104)	λmax (nm)	€ (x104)	
Thuốc thử gốc (a)	390	1.30	445	2.00	55
4TF	425	0.64	585	0.44	160
6TF	380	1.33	460	2.08	80

Trong đó: (a): 4'-Picrylaminobenyl-15-crown-5

(b): phụ thuộc vào phức cation kim loại kiềm trong các lổ hở Crown.

Có sự thay đổi của thuốc thử Takagi. Sự thay thế của một trong những nhóm nito của một nữa picrylamino bằng nhóm trifluoromethyl sẽ mang kết quả cho sự thay thế giữa thuốc thử tự do và phức kim loại hơn là hợp chất gốc. Quang phổ đặc trưng của những thuốc thử đó được tóm lượt trong bảng 7.31 khi sử dụng thuốc thử 6–TF và nó có thể thực hiện trong việc xác định ion K^+ 5 – 700ppm bằng phương pháp trắc quang (pH > 11 với triethylamine, chiết bằng $CHCl_3$). Na^+, Cs^+ và những kim loại kiềm thổ không bị nhiễm, nhưng Rb^+ bị nhiễm nghiêm trọng.



Nitrophenylazo–15–crown–5,2–Hydroy–5–(4'–nitrophenylazo)phenyloxymethyl–15–crown–5.$C_{23}H_{29}N_3O_9$; M = 491,49 đvC.

Tinh thể đỏ thẫm, nhiệt độ nóng chảy 45 – 55^oC, tan trong các dung môi hữu cơ pKa = 7.97 (10% dioxane, μ = 0,1 $(CH_3)_4NBr$, 25^oC). Khi dung dịch màu vàng 1,2–dichloroethane (λ_{max} = 390nm, $\varepsilon = 1{,}8.10^4$) pha trong dung dịch có chứa ion kim loại kiềm Na^+ tại pH = 10 [$(CH_3)_4NOH - H_3BO_3$], ion kim loại được chiết có dạng phức ML sẽ cho màu đỏ (λ_{max} = 560nm, $\varepsilon = 3{,}7.10^4$). Giá trị logK_{ex} trong H_2O /1,2–dichloroethane tại 25^oC: K^+ = -9,84, Rb^+ = -9,91; Cs^+ = -10,83; Na^+ = -10,08. Thuốc thử có thể được sử dụng cho việc xác định Na^+ trong mẫu sinh học, mà mẫu đó có sự tồn tại của Na^+ nhiều hơn K^+.

VI.7.CUPFERRON

CTPT: $C_6H_9N_3O_2$

KLPT: 155,16

7.7.1. Tên chỉ thị và công thức hóa học

Tên chỉ thị:

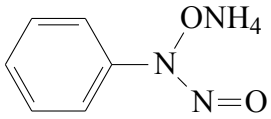
Tên hóa học: n–Nitrosophenylhydroxylamine, muối amoni.

Tên thông thường: Cupferron.

Công thức hóa học:

Công thức phân tử: $C_6H_9N_3O_2$

Công thức cấu tạo:



7.7.2. Đặc điểm của chỉ thị Cupferron:

Tạo phức với các ion kim loại.

Tạo tủa các ion kim loại.

Chiết các ion kim loại.

7.7.3. Các tính chất của chỉ thị Cupferron:

Là bột trong suốt màu vàng nhạt, điểm nóng chảy từ 163 đến 164^oC, thăng hoa trên 30^oC.

Thuốc thử này không bền dưới ánh sáng và không khí. Để giảm tối thiểu nhược điểm này, thuốc thử thường được chứa trong chai màu nâu với một ít hạt amoni carbonat như là một chất bảo quản.

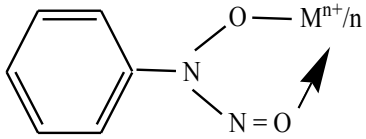
Acid tự do (HL) là một chất rắn không bền màu trắng (điểm nóng chảy ở 51°C) và tự động phân hủy thành nitrobenzenediazonium, 4,4–dinitrodiphenylamine và các chất khác. Nó tan rất ít trong nước, nhưng dễ tan trong các dung môi hữu cơ khác. Nó là acid đơn chức, có pka = 4,16 (μ = 0,1 $NaClO_4$, 25°C), $K_D(CHCl_3/H_2O)$ pH > 3 với HCl hoặc $HClO_4$ = 142 (nhiệt độ phòng) K_D(ethylacetat/nước) = 285,6 và $K_D(CCl_4/H_2O)$ = 2300 (15°C).

7.7.4. Tính chất chuẩn độ của chỉ thị Cupferron:

7.7.4.1. Phản ứng tạo phức và tính chất của phức:

Cupferron là phối tử hai răng với các vị trí phối trí của oxi với nhóm nitroso và oxi không mang điện tích. Hầu hết các ion kim loại trong bảng tuần hoàn được kết tủa với Cupferron trong dung dịch nước. Cũng như một thuốc thử phân tích, Cupferron không quá chọn lọc, nhưng tính chọn lọc hơi cao hơn trong dung dịch có tính acid mạnh so với trong dung dịch có tính acid yếu. Dưới điều kiện trên, chỉ Fe(III), Hf, Ga, Nb, Sn, Ta, Ti, V và Zr kết tủa. Khi tính acid giảm, các ion khác đều bị kết tủa. Các điều kiện cho việc tạo tủa với kim loại của Cupferrate và tính hòa tan của chúng được tóm tắt ở bảng 7.32. Như là chất kết tủa của kim loại, Cupferrate không quá bền khi sấy khô, chúng thường bốc cháy thành oxit trong phép phân tích trọng lượng.

Kim loại Cupferrate không mang điện tích và bão hoà phối trí, có thể được chiết trong dung môi trơ, được minh họa dưới đây:



Vì vậy, Cupferron được sử dụng rộng rãi như là một dung môi chiết trong phương pháp tách các ion kim loại. Chloroform là dung môi thích hợp trong hầu hết các phương pháp chiết. Phương pháp chiết các ion kim loại với Cupferron được nghiên cứu tường tận và pH của phương pháp chiết định lượng, giá trị của $pH_{1/2}$ và ảnh hưởng của hằng số chiết lên hệ chloroform–nước được tóm tắt ở bảng 7.33.

Khi hầu hết các kim loại Cupferrate không màu, Cupferron không được xem như là thuốc thử đo quang thiết thực để xác định hàm lượng kim loại.

Bảng 7.32: ĐIỀU KIỆN TẠO KẾT TỦA CỦA CUPFERRATE KIM LOẠI

Ion kim loại	Điều kiện	Khả năng hòa tan (18°C)		
		H2O (mg/L)	HCl 1N (mol/L)	acid acetic 0,01N (mol/L)
Ag	-	150,0	-	-
Al	acid yếu	0,9	6.10-4	-
Bi	HNO3	8,4	6.10-4	-
Cd	-	40,0	+	5,46.10-3
Co(II)	-	77,0	+	1,07.10-2
Cr(III)	-	+	+	-
Cu(II)	acid acetic	0,7	5.10-4	1,3.10-3
Fe(II)	-	0,02	2.10-4	-
Fe(III)	acid mạnh	0,02	2.10-4	-

Hg(I)	-	0,3	±	-
Hg(II)	-	+	+	-
Mn(II)	-	+	+	7,55.10-3
Ni	-	52,0	+	1,06.10-2
Pb	-	25,0	+	-
Sb(III)	-	5,5	10-4	-
Sn(IV)	H2SO4	2,4	10-4	-
Ti	H2SO4	-	-	-
Zn	-	32,0	+	6,3.10-3

7.7.4.2. Dùng Cupferron như là dung môi chiết :

Cupferron cực kỳ có ích trong việc tách nhóm của Fe(III), Sn(IV), Ti(IV), U(IV), V(V), Zr(IV) và một số kim loại khác từ các nguyên tố còn lại. Trong một vài trường hợp, các cấu tử chính được tách ra từ phương pháp chiết với Cupferron, cho phép tách được hàm lượng vết trong phép phân tích. Trong một số trường hợp khác, một lượng nhỏ các chất cần phân tích được tách từ các chất nền bằng phương pháp chiết kim loại Cupferrate trước khi xác định. Các kim loại sau khi chiết được thu lại bằng cách hấp thụ ướt ($HNO_3 + H_2O_2$) cặn sau khi làm bay hơi dung môi hoặc bằng cách chiết lần nữa với dung dịch acid mạnh hơn.

Tính chọn lọc của phương pháp chiết có thể được cải thiện bằng cách chọn độ acid thích hợp trong pha nước và chất che thích hợp, như là EDTA hoặc tartarate. Đây là phương thức thực hành phổ biến để thêm dung dịch Cupferron lỏng hoặc Cupferron rắn vào dung dịch mẫu trước khi chiết với dung môi hữu cơ. Bảng 7.34 đã tóm tắt một số ví dụ điển hình về phương pháp tách bằng cách chiết Cupferron. Các khả năng khác được trình bày ở bảng 7.33.

Bảng 7.33: DUNG MÔI CHIẾT CỦA CUPFERRATE KIM LOẠI

Ion kim loaia	Chiết (CHCl3)		
	pH cho chiết định lượng	pHb1/2	logK'ex
Ag	35	–	–
Al	3,5	2,51	– 3,5
Be	3,8	2,07	– 1,54
Bi*	2	-0,4	5,08
Cd	4,5	–	–
Ce(IV)	0 ~ 1	–	4,6d
Co(II)	4,5	3,18	– 3,56
Cr(III)	3	–	–
Cu(II)*	2	0,03	2,66
Fe(III)*	0	< 0	9,8e
Ga*	4,5	– 0,3	4,92
Hf*	0 ~ 1	0	> 8
Hg(II)	5	0,85	0,91
In	3	0,5	2,42
La(III)	4	3,4	– 6,22
Mn(II)	7'	–	–
Mo(VI)*	1,5	<0	–
Nb(V)	3,5	<0	–
Ni	9	–	–
Pa(V)		–	–

Pb	0 ~ 1 3	2,06	– 1,53
Pb(II)*	0	< 0	–
Pm(III)	5	–	–
Pu(IV)	2	–	7
Sb(III)*	0 ~ 1	< 0	~ 7
Sc	3	0,2	3,34
Sn(II)*	0 ~ 1	–	~ 6
Sn(IV)*	0 ~ 1	–	–
Ta(V)	3	–	–
Th	2,5	0,2	4,44
Ti(IV)*	4	< 0	–
Ti(III)	1,5b	–	~ 3
U(IV)	0,1	–	~ 8g
U(VI)	3b	–	–
V(IV)	0 ~ 1	–	–
V(V)	2,5	< 0	–
W(VI)	0,3b	–	–
Y	5	2,9	– 4,74
Zn	9	7,4	–
Zr	3	< 0	–

a: Các nguyên tố chiết định lượng dễ dàng được đánh dấu bằng *.

b: Trong dung dịch có Cupferron 0,05M .

c: Hằng số chiết ảnh hưởng :

$$K'_{ex} = \frac{[ML_n]_{org}[H^+]^n}{\sum [M][HL]^n_{org}}$$

Phụ thuộc vào độ bền ion và phụ thuộc vào nồng độ của phức anion lên $[HL]_{org}$ nếu Cupferrate được hình thành. Giá trị thu được dưới điều kiện sau: nồng độ HL ban đầu trong pha nước,nồng độ 0,005M đối với Bi, Ga, Mo, Sc, Th, Tl và Y và 0,05M đối với Be, Co, Cu, Hg, La và Pb; $\mu = 0,1$ ($NaClO_4$) ở nhiệt độ phòng.

d: Trong butyl acetat.

e: Trong HClO4 1M.

f: Trích ly một phần.

g: Trong ethyl ete.

Bảng 7.34: MỘT SỐ VÍ DỤ CỦA HỆ CHIẾT CUPFERRON

Ion kim loại		Điều kiện	Dung môi
Được chiết	Từ		
All,Be,Ce(III), (IV), Hf, Nb, Sn(II),(IV),Ta, Ti,U(IV),(VI), V,Zr, đất hiếm	–	pH 5,5 ~ 5,7, EDTA, citrate	4-ethylpentan-2-one
Ti	Bi, Cd, Co(II), Cu,Mn(II),Mo, Ni,V(V),W,Zn	Dung dịch kiềm loãng,	CHCl3

		EDTA, tartarate, S2-	
Ti	Thép	pH 5,5, EDTA, Ce	MIBK
Bi, aFe(III), Ga, Mo(VI), Sn(IV), Ti,U(IV), V(V),Zr Mo, W	Ag,As(III)(IV), Cd, Co, Hg, Ni, Pb,Se(VI),Te(IV), U(VI), Zn	HNO3 0,1N	CHCl3
	Chất liệu làm những bộ phận nhân tạo trong cơ thể (sau khi hấp thụ ướt và chiết dithizon)	H2SO4 6N	Iso-AmOH
Fe(III),Mo(VI), Sn(IV), Ti(IV), V(V), Zr	U(VI)	Acid vô cơ loãng	CHCl3, hoặc ethyl acetat
Bi	Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Zn	1NHCl	CHCl3
Fe	Al, Cr, Mn, U	Ti, V, Zn	CHCl3
Ga	Al, Cr, In, đất hiếm	H2SO4 2N , Fe, Ge, Nb, Ta, Ti, V, Zr	CHCl3
Th	Kim loại hóa trị III	pH 0,3 ~ 1, Hf, La, U(VI)	Benzene + iso-AmOH (1 : 1)
Actinoids, Am	Pu(III)	HCl 0,5 ~ 1,5N	CHCl3

a: Bi có thể được chiết lại bằng H2SO4 2N, dựa vào các nguyên tố còn lại trong pha hữu cơ.

Hệ chiết chloroform–Cupferron của Al là đáng chú ý. Theo Sandell, K'_{ex} phụ thuộc vào pH và thời gian trước khi chiết. K'_{ex} được tìm ra để hạn chế quá trình tăng pH và nồng độ ion Cupferron khi quá trình chiết xảy ra ngay sau khi thêm Cupferron và dung dịch Al. Quá trình chiết Fe(III) với sự có mặt của Al có thể xảy ra ở dung dịch nước hoặc trong acid HCl 1Mvà sau khi thêm Cupferron thì quá trình chiết được thực hiện ngay lập tức.

Để tránh tính không ổn định của dung dịch Cupferron, Fe(III)–, Cu(II)–, hoặc Al–Cupferrate được dùng để chiết Mo, Nb, Sb, Sn, Ta, Ti, V và Zr, dựa vào sự trao đổi của quá trình chiết.

7.7.4.3. Dùng Cupferron như là chất kết tủa:

Bên cạnh phương pháp xác định kim loại bằng phân tích trọng lượng, Cupferron đã được dùng như chất kết tủa để tách nhóm kim loại. Các phương pháp kết tủa ion kim loại được tóm tắt ở bảng 7.32 và một số ví dụ về phương pháp tách bằng chất kết tủa được trình bày ở bảng 7.35.

Bảng 7.35: MỘT SỐ VÍ DỤ CỦA KẾT TỦA CUPFERRON

Ion kim loại	Điều kiện	Chú ý
Ga(III)	H2SO4 2N	Tách từ Al, Cr, Sc, U(VI), Zn, đất hiếm.
Ga(III)	pH 4,5~5,5, EDTA, hỗn hợp MgO sau khi đồng kết tủa với Sn hoặc Ti	Ta và hầu hết tất cả các ion Be, Ti, U, PO43- (trong Nb-Mo), từ Nb đến Ta (30:1 ~1:30)

Hf(IV)	H2SO4 6~10 v/v %	Tách từ Al, Be, Cr, U, Th là ppt tại pH 1~8
Ti(IV)	H2SO4, acid tartaric, EDTAa	Si, U, V, W, PC43- gây ảnh hưởng
U(IV)	HCl 1~2 M , HClO4 hoặc H2SO4, ở 0~5o, sau khi giảm NH2OH hoặc S2O4	Bi, Fe, Ga, Hf, Mo, Nb, Pa, Po, Sn, Ta, Ti, V, Zr và actinit hóa trị 4
U(VI)	pH~7, EDTA, tartarat	Be và một lượng lớn Ti, Zr, F-, CO32-

a: ở vị trí pha chế Cupferron từ phenylhydroxylamine và NaNO2.

7.7.5. Các thuốc thử khác có cấu trúc tương tự:

7.7.5.1. Neocupferron:

Muối amoni của n–nitroso–1–naphthylhydroxylamine ($C_{10}H_7N(NO)NH_4$, KLPT = 205,21). Bột trong suốt màu vàng nhạt, điểm nóng chảy từ 125^o đến 126^{o}C. Khả năng tan trong nước (6,0g/100ml ở 25^{o}C). Tính chất vật lý và phương pháp tạo phức tương tự như Cupferron: pKa = 4,1 và $K_D(CHCl_3/H_2O) = 1,3.10^3$. Nó bền hơn Cupferron trong dung dịch nước và khối lượng của nhóm naphthyl có thể được xác định bằng phân tích trọng lượng.

7.7.5.2. n–Nitroso–n–cyclohexylhydroxylamine:

Đồng đẳng cyclohexyl của Cupferron. Muối amoni có tên là "hexahydro Cupferron"; điểm nóng chảy 140^{o}C và phân ly ở 250^{o}C. Nó bền hơn Cupferron, ở trạng thái rắn tốt như là ở trạng thái dung dịch nước (một dung dịch 10^{-4}M trong HCl 6N phân ly ~ 50% sau 4 ngày, trong khi Cupferron phân ly trong một phạm vi nào đó chỉ trong 65 phút); tan tốt trong nước (11,49g/100ml), pKa = 5,58. Phương pháp tạo phức tương tự như Cupferron.

Các đồng đẳng alkyl khác, n–nitroso–n–cyclooctyl, n–nitroso–n–cyclododecyl và N–nitroso–N–isopropyl–hydroxylamine cũng đã được trình bày.

VI.8.THUỐC THỬ HỖN HỢP O,O–DONATING

7.8.1. Acid chromotropic:

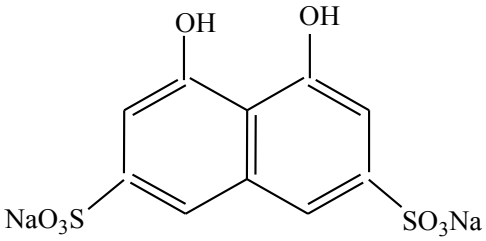
7.8.1.1. Tên chỉ thị và công thức hóa học:

Tên hóa học: 1,8–dihydroxy–3,6–acid naphthalendisufonic, muối disodium.

Tên thông thường: Acid chromotropic.

Công thức phân tử: $C_{10}H_6O_8S_2Na_2.2H_2O$

Công thức cấu tạo:



7.8.1.2. Đặc điểm của Acid chromotropic:

Tạo phức tan có màu với các ion kim loại.

Tạo màu với NH_3.

7.8.1.3. Các tính chất của Acid chromotropic:

Acid chromotropic có phân tử lượng bằng 400,28.

Là bột trong suốt màu vàng, không mùi dưới 300°C, dễ tan trong nước, nhưng không tan trong dung môi hữu cơ; $pKa_3(OH) = 5,36$ và $pKa_4(OH) = 15,6$ (20°C, $\mu = 0,1$).

7.8.1.4. Tính chất chuẩn độ của Acid chromotropic:

Acid chromotropic hấp thụ trong dung dịch CuCl2, từ 0,05 đến 5ppm (520nm) và formaldehyde (570nm).

7.8.2. Dinitronaphthalenediol:

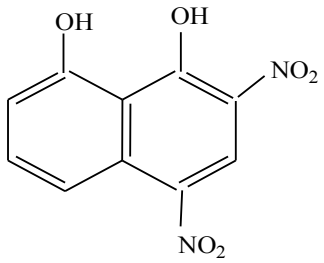
7.8.2.1. Tên chỉ thị và công thức hóa học:

Tên hóa học: 2,4–Dinitro–1,8–dihydroxynaphthalen, DNNDO.

Tên thông thường: Dinitronaphthalenediol.

Công thức phân tử: $C_{10}H_6N_2O_6$.

Công thức cấu tạo:



7.8.2.2. Đặc điểm của Dinitronaphthalenediol:

Tạo phức với các ion kim loại.

Chiết các ion kim loại.

7.8.2.3. Các tính chất của Dinitronaphthalenediol:

Dinitronaphthalenediol có phân tử lượng bằng 250,17.

Là bột trong suốt màu đỏ cam, điểm nóng chảy 180°–182°C.

Tan ít trong nước lạnh (dung dịch màu cam), tan nhiều hơn trong nước nóng và tan trong acid acetic và ethanol.

7.8.2.4. Tính chất chuẩn độ của Dinitronaphthalenediol:

Trong môi trường acid acetic, dinitronaphthalenediol phản ứng với acid boric tạo thành phức anion (ML^{2-}), phức anion này có thể được chiết với thuốc nhuộm cation như Brilliant Green tạo thành toluene như một cặp ion (từ dung dịch HCl, pH 2,5 – 3,5; $\lambda_{max} = 637nm$, $\varepsilon = 10,3.10^4$, 0 ~ 0,1 ppm B).

7.8.3. Morin:

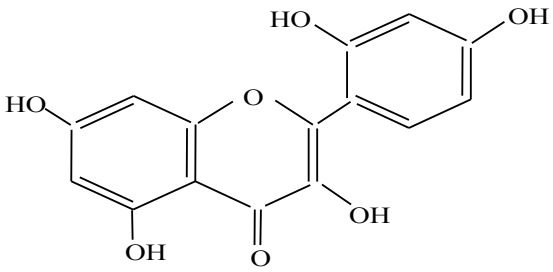
7.8.3.1. Tên chỉ thị và công thức hóa học:

Tên hóa học: 3,5,7,2',4'–Pentahydroxyflavone.

Tên thông thường: Morin.

Công thức phân tử: $C_{15}H_{10}O_7.2H_2O$

Công thức cấu tạo:



7.8.3.2. Đặc điểm của Morin:

Tạo phức có màu với các ion kim loại.

Chiết các ion kim loại.

7.8.3.3. Các tính chất của Morin:

Morin có phân tử lượng bằng 338,27.

Là bột trong suốt không màu hoặc màu vàng nhạt, điểm nóng chảy từ 285^{o}C đến 300^{o}C; hầu hết không tan trong nước (0,09% ở 100^{o}C), nhưng dễ tan trong dung dịch kiềm hoặc dung môi hữu cơ trừ ete và acid acetic. Chất rắn chuyển sang màu nâu nhờ sự oxi hóa; giá trị pKa từ proton đầu đến proton thứ 5 là 1; 4,8; 7; 9 và 13.

7.8.3.4. Các tính chất chuẩn độ của Morin:

Morin là một trong những polyhydroxyflavone được xem như là một chất phân tích. Tính chất quan trọng nhất là morin là một loại thuốc thử huỳnh quang. Morin cho ra một huỳnh quang màu xanh nhạt tại pH từ 4 đến 9, nhưng nó tăng đáng kể nhờ tạo phức với các ion kim loại như Al (pH 3; λ_{ex} = 440nm; λ_{em} = 525nm); B (HCl loãng, 365nm, 490nm), Be (NaOH 0,04N, 460nm, 540nm); Ga (pH từ 2,5 đến 2,9, 400nm, 445nm); Th (HCl 0,01N, 365nm, 404,7nm); Zr; Hf (HCl 2N, 450nm, 502nm); và đất hiếm (pH 2,5; 401nm, 501nm). Vì vậy, các nguyên tố này có thể được xác định bằng cách đo huỳnh quang. EDTA và DTPA thường được dùng như là chất che.

Morin cũng tạo phức có màu với các ion kim loại khác nhau, như Th (vàng), Ga, In, U và Zr (nâu đỏ trong dung dịch kiềm NH_3) và có thể được dùng như là một chất đo quang đối với các nguyên tố này, nhưng xác định hàm lượng fluor nhạy hơn nhiều.

7.8.4. Alizarin đỏ:

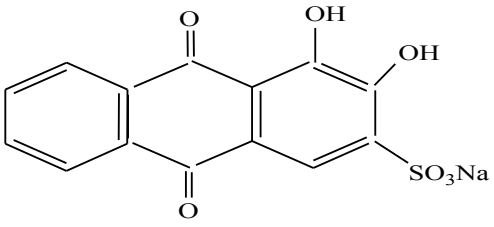
7.8.4.1. Tên chỉ thị và công thức hóa học:

Tên hóa học: 1,2–Dihydroxyanthraquinone–3–acid sulfonic, Alizarin S, Alizarin Carmin, C.I.Mordant Red 3.

Tên thông thường: Alizarin đỏ.

Công thức phân tử: $C_{14}H_7O_7SNa.H_2O$.

Công thức cấu tạo:



7.8.4.2. Đặc điểm của Alizarin đỏ:

Tạo phức có màu với các ion kim loại.

7.8.4.3. Các tính chất của Alizarin đỏ:

Alizarin đỏ có phân tử lượng bằng 360,27.

Mẫu dành cho thương mại là một muối natri, muối hydrat và bột trong suốt màu vàng nâu hoặc màu vàng cam; dễ tan trong nước tạo thành dung dịch màu vàng, nhưng hầu hết không tan trong dung môi hữu cơ. Nó tan trong H_2SO_4 đặc tạo thành dung dịch màu cam; pKa_2 (β–OH) = 5,39 và pKa_3 (α–OH) = 10,72 (25°C, μ = 0,5). Dung dịch nước cho biết độ hấp thu lớn nhất tại bước sóng 420nm (pH < 3,5) hoặc tại bước sóng 515nm (pH > 3,5).

7.8.4.4. Tính chất chuẩn độ của Alizarin đỏ:

Alizarin đỏ tạo phức tan không tan có màu với nhiều ion kim loại và được xem như là một chất để xác định Al, F^-, và BO_3^{3-} và như là một chất đo quang đối với Al (pH từ 4,4 đến 4,6, $\varepsilon = 1{,}8.10^{-4}$ tại bước sóng 490nm, từ 0 đến 0,8 ppm), Be (pH từ 5,4 đến 5,6; 480nm; $\varepsilon = 4{,}3.10^3$, từ 0,2 đến 4,7ppm), Zr (pH từ 3,9 đến 4,6, trioctylamine, chiết với toluene, 538nm), và B (pH từ 7,7 đến 8,2, EDTA, ε = 1250 tại bước sóng 426nm). Bên cạnh các nguyên tố này, các ion kim loại dưới đây được xác định với Alizarin đỏ: In, Mo, Rh, Zn, và đất hiếm.

Nhiều hydroxyanthaquione bao gồm quializarin (1,2,5,8–tetrahydroxy anthaquinone, $C_{14}H_8O_6$, KLPT = 272,21) được nghiên cứu như là thuốc thử đối với ion kim loại, đặc biệt là Al, Be và B.

7.8.5. Stillbazo:

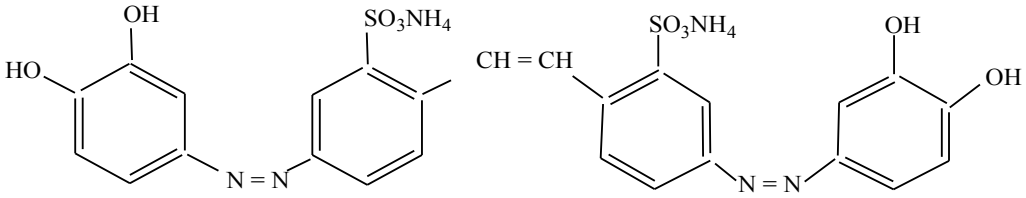
7.8.5.1. Tên chỉ thị và công thức hóa học:

Tên hóa học: Stilbene – 4,4’ – bis (1–azo) – 3,4 – dihydroxybenzene – 2,2’ – acid disulfonic.

Tên thông thường: Muối diamoni.

Công thức phân tử: $C_{26}H_{18}O_{10}N_4S_2.2(NH_4)$.

Công thức cấu tạo:



7.8.5.2. Đặc điểm của Stillbazo:

Tạo phức có màu với các ion kim loại.

7.8.5.3. Các tính chất của Stillbazo:

Stillbazo có phân tử lượng bằng 646,65.

Bột màu nâu đậm, ít tan trong nước tạo ra dung dịch màu vàng (pH từ 3 đến 7), dung dịch màu cam (pH ≈ 9) hoặc dung dịch màu đỏ (pH ≈ 11).

7.8.5.4. Tính chất chuẩn độ của Stillbazo:

Mặc dù Stillbazo tạo phức có màu với nhiều ion kim loại khác nhau, tầm quan trọng của việc ứng dụng trong phân tích là được xem như là chất đo quang đối với Al khi có mặt Fe (pH từ 5 đến 6, ε = 1,95 đến $3{,}46.10^4$ tại bước sóng từ 500 đến 520nm, từ 0,2 đến 1,2ppm).

Nồng độ của Fe (lên đến 100 ppm) có thể được che bằng acid ascorbic. Khi có mặt Zephiramine , có thể đạt được độ nhạy cao hơn nhiều (pH 10, 570nm, từ 0,08 đến 0,64 ppm Al). Các nguyên tố khác, như là B (pH từ 8,9 đến 9,1, ε = 1340 tại bước sóng 414nm, từ 0 đến 2ppm), Ga, In, Mo, và Sn, cũng được xác định bằng Stilbazo.

VI.9.β-DIKETONE

7.9.1. Đồng phân:

β–diketone được xem như là những thuốc thử quan trọng được nêu ở bảng 7.36, cũng như đồng phân của chúng, tính chất vật lý, và giá trị pKa của proton enolic.

7.9.2. Nguồn tổng hợp và phương pháp tổng hợp:

Tất cả đều có giá trị về thương mại. Chúng được chuẩn bị bằng cách ngưng tụ Claisen của đồng vị alkyl methyl ketone với ethyl carbonxylate trong baz.

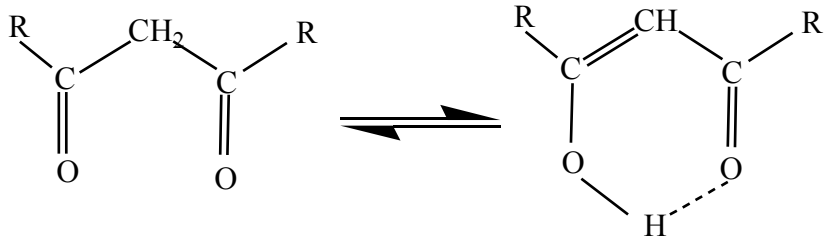
7.9.3. Các phương pháp phân tích:

Các thuốc thử như (1) – (4), (7), (8), (10), và (11) được dùng như là thuốc thử chiết có khả năng hòa tan trong kim loại và trong một số trường hợp, được dùng như là thuốc thử chromogenic trong các nguyên tố chuyển tiếp. Nhiều kim loại tạo phức với (4)–(7), (9), (10) và (11) dễ bay hơi đến nỗi chúng có thể được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí hoặc phương pháp thăng hoa phân đoạn. Đất hiếm tạo phức với (4), (5), (6) và (11) được dùng như thuốc thử shift (thuốc thử chuyển vị) trong ảnh phổ cộng hưởng từ proton.

7.9.4. Tính chất của thuốc thử:

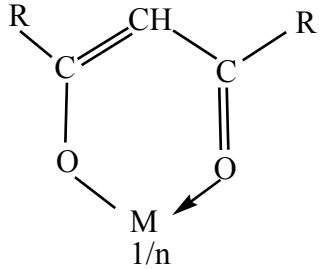
Hằng số vật lý và hằng số ion hóa của proton enolic của thuốc thử β–diketone được tóm tắt trong bảng 7.36. Hệ số tan và hệ số phân ly của β–diketone là các hệ số quan trọng trong quá trình chiết dung môi như đã trình bày ở bảng 7.37.

Các thuốc thử này không thể hiện bất kỳ tần số hấp thụ nào trong vùng có thể thấy được, nhưng chỉ ra độ hấp thụ mạnh trong vùng UV, cường độ và hình dạng của thuốc thử phụ thuộc vào bản chất của dung môi vì tỉ số của keto và dạng enol trong hỗn hợp hỗ biến lớn.



7.9.5. Phản ứng tạo phức và tính chất của phức:

Sau khi loại proton, dạng enol của β–diketone được xem như là một anion hóa trị 1, định hình thành phức kim loại với cấu trúc dưới đây:



Tất cả các cấu trúc tương tự của các phức β–diketone phụ thuộc vào các phức mang điện tích đẳng lập bão hòa, chúng được mô tả bằng điểm nóng chảy tương đối thấp hơn, áp suất hơi nước tương đối cao hơn và hòa tan tốt trong các dung môi hữu cơ khác nhau. Điểm nóng chảy, nhiệt độ thăng hoa, và các tính chất vật lý khác của kim loại β–diketonate có thể được tìm thấy bằng nhiều cách khác nhau: đối với phức AA (1); đối với phức BzA (2); đối với phức DPM (4); đối với phức TAA (5); đối với phức HFA (6), đối với phức TTA (7); đối với phức FTA (8); đối với phức PTA (9); đối với phức BFA (10); đối với phức FOD (11). Mối liên hệ giữa nhiệt độ áp suất của hơi nước với một số kim loại β–diketonate dễ bay hơi được minh họa từ hình 7.27 đến hình 7.31.

Bảng : HỆ SỐ TAN VÀ HỆ SỐ PHÂN LY CỦA β–DIKETONE

β-Diketone	Tính tan (g/100ml)				LogKo		
	Nước	Benzene	CHCl3	CCl4	Benzene/nước	CHCl3/nước	CCl4/nước
(1)AA	17,3	Có thể trộn	Có thể trộn	Có thể trộn	0,57; 0,74	1,21	0,50
(2)BzA	3,9.10-2	63,3	40,5	30,8	3,14	3,44; 3,60	2,82
(3)DBM	1,3.10-4	53,8	40,4	29,2	5,35	5,40	4,51
(4)DPM	1,7.10-2	-	-	-	-	-	-
(5)TAA	-	-	-	-	0,28	0,53	0,32
(7)TTA	2.10-2	-	-	-	1,62	1,73	1,30
(10)BFA	3.10-1	-	-	-	-	-	-

Vùng pH tốt nhất của sự hình thành phức phụ thuộc vào bản chất của các ion kim loại và β–diketone. Trong nguyên tắc, phối tử có giá trị pKa thấp hơn tạo phức với các ion kim loại ở vùng pH thấp hơn. Hằng số bền của kim loại β–diketonate được quan sát trong dioxan và giá trị đặc trưng được tóm lược trong bảng 7.38 và 7.39.

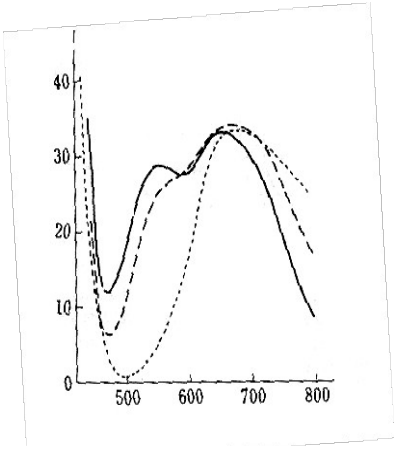
Kim loại β–diketonate thường không tan trong nước, nhưng tan trong các dung môi hữu cơ khác nhau. Vì vậy, β–diketone được chấp nhận như là dung môi cho quá trình chiết. Các giá trị K_{ex} và $pH_{½}$ đối với β–diketone chọn lọc được xếp thành cột ở bảng 7.40.

Trong trường hợp không có điện tích, nhưng các phức đồng đẳng–bão hòa, như $NiL_2.2H_2O$ hoặc $CoL_2.2H_2O$, sự hiện diện của dung dịch đẳng lập làm giảm sự phân ly của phức vào pha hữu cơ. Tuy nhiên, trong một số trường hợp, phần chiết và tỉ lệ chiết có thể tận dụng bằng cách sử dụng kết hợp phối tử bổ trợ không mang điện như là pyridine hoặc 1,10–phenanthroline hoặc bằng cách chọn dung môi tương đương như MIBK hoặc butanol, thay vì dùng dung môi không hoạt động.

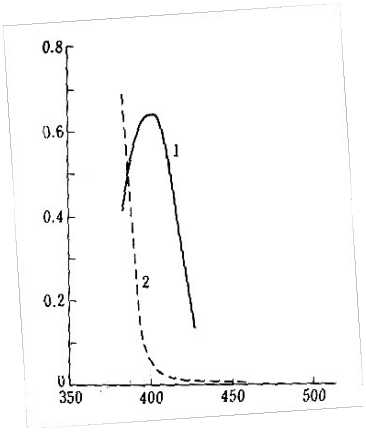
Vì AA (1) là chất lỏng, hầu hết các ion kim loại có thể được chiết bằng chính nó hoặc dung dịch của nó trong các dung môi hữu cơ khác nhau (benzene, carbon tetrachloride, hoặc chloroform). Tuy nhiên, tính tan của một số kim loại acetylacetonate không mang điện trong pha nước không thể bỏ qua, đặc biệt là khi acetylacetone không pha loãng được dùng như chất chiết, vì tính tan tương đối cao trong nước của (1) tăng so với tính tan của phức trong nước. Vì vậy nó có nhiều thuận lợi hơn khi dùng dung dịch của nó trong dung môi hữu cơ.

Sự cân bằng chiết có thể ảnh hưởng đến BzA (2), DBM (3) và TTA (7) chậm hơn so với AA (1). Khuynh hướng này rõ ràng hơn so với TTA và đặc biệt là khi nồng độ anion thấp (trong dung dịch acid cao hoặc trong tổng nồng độ thuốc thử thấp). Tỉ lệ cũng phụ thuộc vào tính chất của kim loại. Tuy nhiên, (7) được sử dụng rộng rãi trong quá trình tách các nguyên tố actinoid và lanthanoid. Giá trị logK_{ex} là Am, -7,46; Bk, -6,8; Cf, -9,45; Dy, -7,1; Er, -7,2; Ho, -7,25; Lu, -6,77; Nd, -8,58; Pm, -8,05; Pr, -8,85; Sm, -7,68; Tb, -7,51;Tm, -6,96; và Yb, -6,72.

Dung dịch của kim loại β–diketonate cho biết tần số hấp thụ trong vùng UV hoặc vùng có thể thấy được, nhưng màu của chúng không rõ đến nỗi mà độ nhạy sáng cao hơn không thể đọc được. Độ nhạy cũng thấp trừ phi dùng chất che thông dụng. Phổ hấp thụ của Cu(II) và phức uranyl được minh họa tương ứng với vị trí ở hình 7.32 và 7.33.



Hình 7.32: Phổ hấp thụ của Cu(II)



Hình 7.33: Phổ hấp thụ của phức uranyl

7.9.6. Tinh chế thuốc thử nguyên chất:

β-Diketone bao gồm trong phần này là các hợp chất hoàn toàn xác định và có thể được làm sạch bằng cách chưng cất phân đoạn tại áp suất thấp. Mẫu thô được làm sạch qua phức kim loại của nó như Cu(II) có thể được điều chế dễ dàng bằng cách trộn dung dịch đồng acetat với dung dịch rượu của β–diketone. Sau khi tinh chế bằng cách kết tinh lại, phức đồng được tạo ra và sau đó làm sạch bằng cách chưng cất.

Độ tinh khiết của β–diketone có thể được kiểm tra bằng cách quan sát sắc phổ khí của chúng hoặc bằng cách chuẩn độ trong dung môi khô (trong methanol với (Bu)4NOH 0,1M, dùng chỉ thị Crystal Violet).

7.9.7. Ứng dụng vào phân tích:

7.9.7.1. Dùng như là chất chiết:

Khả năng tách kim loại bằng cách chiết dung môi với β–diketone có thể được đánh giá từ bảng 7.40. Tuy nhiên, điều kiện chiết trong từng trường hợp riêng biệt có thể bị ảnh hưởng nhiều bởi nhiều nhân tố, như khuynh hướng thủy phân ion kim loại, tỉ lệ chiết, nồng độ của thuốc thử .v.v…

Khả năng chiết của một số ion kim loại với acetylaceton (1) như là một chức năng của pH được minh họa ở hình 7.34 và 7.35. Các đường cong đồng dạng với thenoyl–trifluoroaceton (7) được trình bày ở hình 7.36.

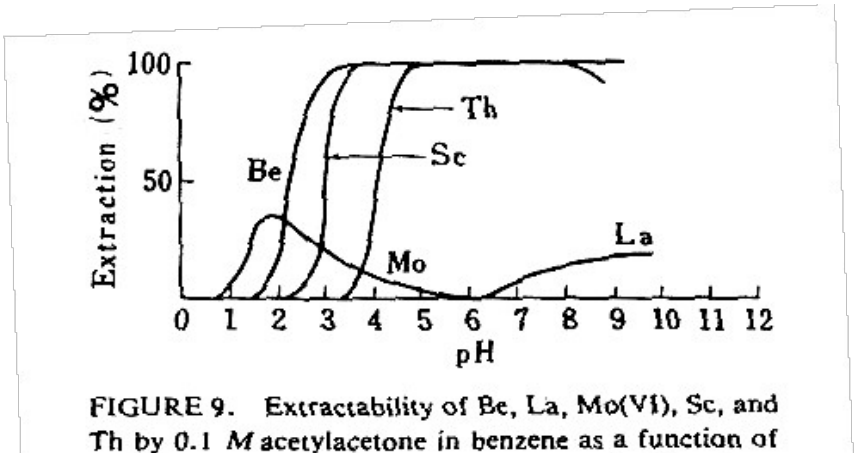
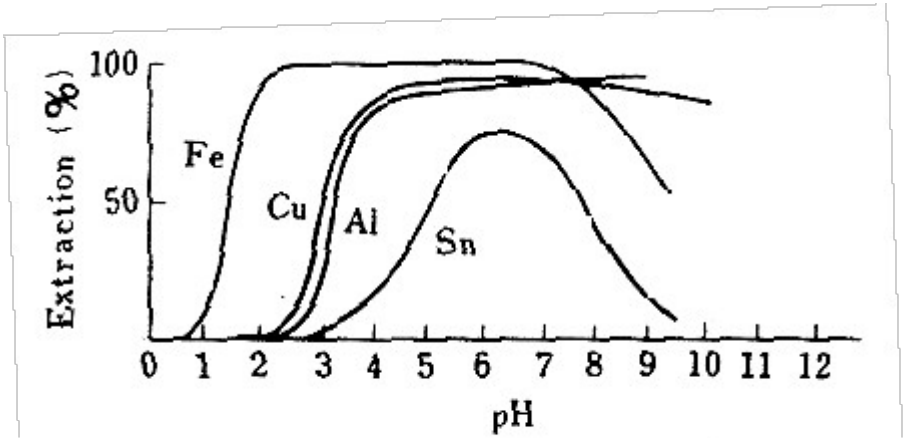
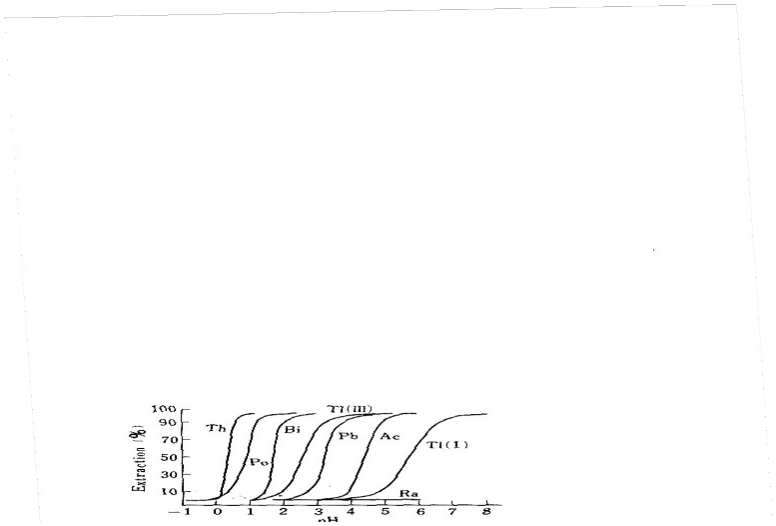


FIGURE 9. Extractability of Be, La, Mo(VI), Sc, and Th by 0.1 *M* acetylacetone in benzene as a function of

Hình 7.34: Khả năng chiết của Be, La, Mo(IV), Sc và Th bằng acetylacetone 0,1M trong môi trường pH của benzene.



Hình 7.35: Khả năng chiết Al, Cu(II), Fe(III) và Sn(II) bằng acetylacetone 0,1M trong môi trường pH của benzene.



Hình 7.36: Khả năng chiết của Ac, Bi, Pb, Po, Ra, Th và Tl(I)(III) với MTTA(7) trong môi trường pH của benzene.

7.9.7.2. Dùng như là chất đo quang:

Như đã trình bày ở phần trước, nhìn chung β–diketone không là thuốc thử quá nhạy và chọn lọc thuốc thử sinh màu đối với kim loại. Tuy nhiên, trong một số trường hợp, chúng

được dùng như chất đo quang cho quá trình chiết và các ví dụ được tóm tắt ở bảng 7.41. Thenoyltrifluoroaceton (7) được sử dụng rộng rãi cho mục đích này. Một số nguyên tố đất hiếm cũng được xác định bằng cách xác định hàm lượng bằng phép đo huỳnh quang, các ví dụ được trình bày ở bảng 7.42.

7.9.7.3. Dùng như thuốc thử bay hơi đối với ion kim loại:

Một số kim loại β–diketonate bay hơi nhanh đến nỗi mà chúng có thể được tách bằng phép ghi sắc khí lỏng hoặc bằng phương pháp thăng hoa phân đoạn. Các nguyên tố được kiểm tra nhanh bằng phương pháp sắc ký khí là Al, Be, Co, Cr, Fe, Hf, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Rh, Sc, Th, Ti, U, V, Y, Zr và đất hiếm. Một vài ví dụ được tóm tắt ở bảng 7.43. Trong thực tiễn, phức kim loại được hòa tan trong dung môi hữu cơ dễ bay hơi (từ 0,5% đến 5%), như benzene hoặc chloroform, và 0,1 đến vài µl dung dịch được tiêm vào. Nhiệt độ của bộ phận tiêm và máy dò được bảo quản từ 20^{o} đến 40^{o}C cao hơn nhiệt độ cột. Độ nhạy của máy dò phần lớn phụ thuộc vào bản chất của ion kim loại trung tâm hơn là phụ thuộc vào phối tử.

Việc tách phức kim loại bằng phương pháp thăng hoa phân đoạn hoặc phương pháp nấu chảy vùng được nghiên cứu tường tận.

7.9.7.4. Dùng như NMR thuốc thử shift:

Một số lathanide β–diketonate được biết đến như là "thuốc thử shift NMR" mà nó di chuyển các dấu hiệu proton NMR của các hợp chất hữu cơ khác nhau có các nhóm chức năng hoàn toàn trái ngược nhau. Việc di chuyển được tạo ra bởi giới hạn tiếp xúc nhân tạo vì sự ảnh hưởng qua lại giữa phân tử hữu cơ và vị trí phối trí chưa no của ion thuận tử lathanide của chelat.

Thuốc thử shift đặc trưng được tóm tắt ở bảng 7.44. Phức Eropium được biết để di chuyển dấu hiệu proton về phía từ trường yếu hơn và phức Pr về phía từ trường cao hơn. Các thuốc thử này thường rất dễ hút ẩm và đôi khi hydrat hóa, chúng trở nên rất khó tan trong dung môi hữu cơ. Vì vậy, nó thích hợp hơn trong việc bảo quản thuốc thử trong bình hút ẩm so với P_2O_5.

Yêu cầu của các phối tử để trở thành 1 thuốc thử shift là:

a) Phức phải có hằng số tạo thành cao so với khả năng nhận xét phân tử hữu cơ.

b) Thuốc thử shift không phải đưa ra dấu hiệu proton trong vùng quan sát.

c) Thuốc thử shift phải có độ hòa tan vừa đủ trong dung môi hữu cơ đối với phép đo NMR

Bảng 7.41: ỨNG DỤNG CỦA β–DIKETONATE NHƯ LÀ THUỐC THỬ ĐO QUANG

β-Diketone	Ion kim loạin	Điều kiện	Chelat kim loại			Khoảng xác định (ppm)
			Tỉ số	λmax (nm)	ε(x103)	

(1)	Be	pH 7 ~ 8, EDTA, citrate, chiết với CHCl3	ML2	295	3,6	0,03 ~ 0,3
	Fe(III)	pH 6 ~ 8, chiết với butylacetate	ML2	438	–	0,5 ~ 10
	Mo(VI)	H2SO46N chiết với AA + CHCl3(1:1)	MO2L2	352	1,63	–
	UO22+	pH 6,5 ~ 7,0 chiết với butylacetate	MO2L2	365	–	~ 70
	V(III)	pH 2, chiết với AA + CHCl3(1:1)	ML3	383	0,9	–
	V(V)	pH 2 ~ 7, H2O2, chiết với AA + CHCl3(1:1)	–	460	0,6	–
(2)	Ti(III)	HCl ≈ 0,05M, ethnol 50%	–	615	3,0	0,4 ~ 8
	Ti(IV)	HCl ≈ 0,05M, ethnol 50%	–	382	8,5	0,4 ~ 8
	UO22+	chiết với benzene	–	400	2,0	–
(3)	fe	pH 6 ~ 7, TOPO, chiết với benzene	–	408	12,0	–
	UO22+	HNO3, EDTA chiết với CCl4	–	410	–	1 ~10
	UO22+	pH 6,0 Ca- EDTA, chiết với butylacetate	–	400	16,1	0 ~ 10
	UO22+	chiết với TBP 10% trong iso-octane từ 15% dung dịch của Al(NO3)3	–	400 ~ 415	–	0,5 ~5
	UO22+	chiết với tetrapropylammonium hydroxyt trong MBK từ trung bình của HNO3 + Al(NO3)3	–	400 ~ 415	–	–
(6)	Fe(III)	pH 1,5 ~2,5, chiết với CCl4	ML3	455	–	0,8 ~ 10

(7)	Ce(IV)	H2SO41N chiết với xylene	ML3	440	9,3	~ 10
	Cu(II)	pH 3,5 ~4, chiết với benzene	ML2	430	2,2	5 ~80
	Cu(II)	pH 5,5pyridine, chiết với cyclohexane	ML2X2	340	27,6	0,1 ~ 1
	Fe(III)	pH 2 ~3, chiết với benzene	ML3	460	4,9	1 ~ 10
	Fe(III)	HNO3 2M + NH4NO3 9M, chiết với xylene	ML3	510	4,9	0 ~ 5
	Fe(III)	pH 1, Aliquat ® 336S, chiết với benzene	ML3Xn	500	4,64	0 ~ 12
	Ga	pH 4,5 ~6,0, Rhodamine B, chiết với xylene	–	565	1,07	2 ~ 60
	Ga	pH 2,4 ~2,6TPAC, chiết với CHCl3	ML2X	335 hoặc 380	–	–
	Ni	pH 5,5 ~8,0, chiết với acetone + benzene	ML2	420	0,6	7,2 ~ 64
	Ni	pH 5 ~9, Zephiramine ®, chiết với 1,2-dichloroethane	ML3X	420	–	–
	Pd(II)	pH 4,5 ~8,8, chiết với n-BuOH	ML2	410	1,2	2 ~ 20
	Pd(II)	pH 0,8 ~6,2, chiết với methylpropylketone	ML2	430	42,0	0,6 ~ 6
	Pt(II)	HCl 6N, chiết với n - BuOH	ML2	410	7,9	87,2 ~ 60
	Rh(III)	pH 5,2 ~6,2 chiết với xylene + acetone (1:1)	ML3	430	39,5	2 ~ 20
	UO22+	pH 3,5 ~8,0, chiết với benzene	MO2L2	430	2,0	0 ~ 85
	UO22+	chiết với TBP 0,05M trong toluen	MO2L2X	395	19	0 ~ 8
	V(V)	pH 2 ~ 3, chiết với n-BuOH	–	420	3,6	0,8 ~ 11
	V(V)	pH 2 ~ 3, chiết với butylacetate	–	410	4,5	0 ~10

410* Ghi chú: No, không chiết.

a: $[HL]_{org}$ = 0,10M

b: Dạng chiết là UO2L2.HL.

c: Carbontetrachloride.

d: Methyl propylketone.

7.9.8. Các thuốc thử khác có cấu trúc liên quan:

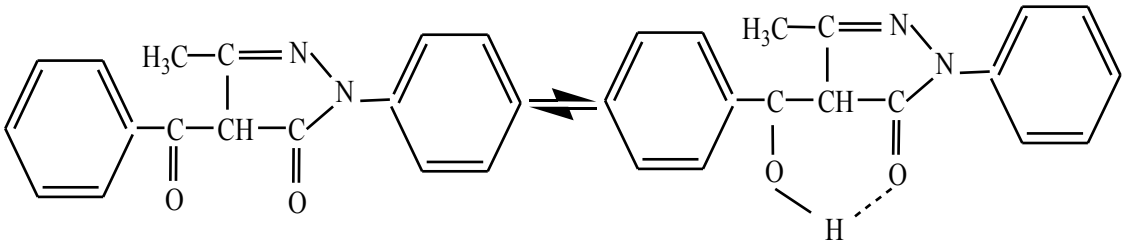
7.9.8.1. Polyfluorinated β–diketone:

Người ta khuyến khích tách kim loại qua phức của chúng với TTA (5) hoặc HFA (6), các loại β–diketone khác nhau được điều chế và được đánh giá như là phức kim loại cho phương pháp sắc ký khí.

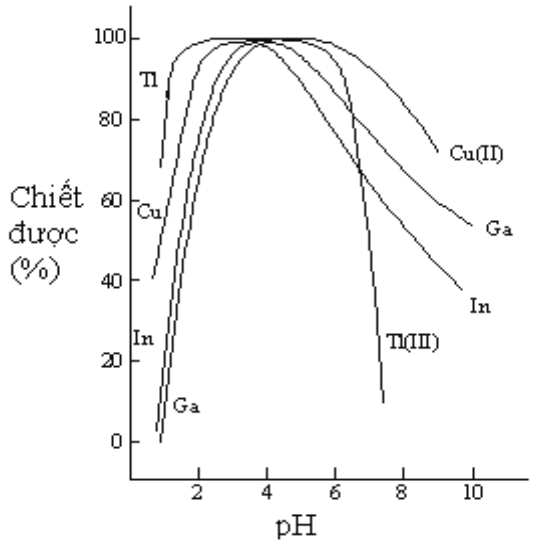
Bảng 7.43: TÁCH β-DIKETONATE KIM LOẠI BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÍ KHÍ

β-Diketone	Phức kim loại được tách (tăng lần lượt theo thời gian)	Cột điều kiện	
		Nguyên liệu đóng gói	Nhiệt độ (o)
(1)	Be, Al, Cr	0,5% SE-30/hạt thủy tinh	170
	Sc, Ir, Pd(II), PT(II)	10% Epon -1001/Chromosorb	115
(4)	Sc, Yb, Ho, Eu	2% Apiezon-H/hộp khí-F	157
	đất hiếm (tăng dần theo bán kính ion)	10% Apiezon-N/hộp khí-F	185
	Be, Al, Cr, Fe, Ni	0,5% Apiezon-L/Flusin GH	200
	Zn, Co(III), Ga, In	0,5% Apiezon-L/Flusin GH	200
	Be, Al, Sc, Lu, Eu, Tb, Sm	0,5% Apiezon-L/Flusin GH	200
(5)	Be, Al, Cr, Rh	0,5% Daifloil 200/chromosorb	120~50
	Al, Cr, Rh, Zr	0,5% dầu silic/hạt thủy tinh hoặc thủy tinh borosilicate	135
	Be, Al, Ga hoặc Al, Ga, In	0,5% DC silicon 710/hạt thủy tinh	115~20
	Ga, Fe, Cu	0,5% Daifloil 200/chromosorb	140
	Co(III), Rh(III)	3,8% SE-30/Diatport-S	110
	Th, U	Silicon DC-550/gaschrom CLH	170
	Trans-RhL3, cis-RhL3	5% DC silicon/chromosorb	105
	Trans-CrL3, cis-CrL3	1% QF-1/chromosorb	130
(6)	Be, Al, Cr	7,5% SE-30/gạch chịu lửa	90
	Co(III), Rh(III)	30% SE-30/chromosorb	30→100
	Zn, Co(II), Ni (là phối tử hỗn hợp tạo phức với di-n-butylsulfoxide)	5% Dexsil 300, SE-30 hoặc OV1/ chromosorb W-HP	170
	Fe(III), Cu(II)	10% SE-52/chromosorb	90
(7)	Al	20% Apiezon-L	240~50
(9)	Al, Cr(III), Fe(III)	15% Apiezon-L/Universal	162
	Be, Al, Fe(III), In, Th	0,5% XE-60/hạt thủy tinh	120~50
	In(III), CO(II), Th	0,5% SE-30/hạt thủy tinh	170
	Ca	25% E-301 cao su silicon/Universal	230
	Zn (là phối tử hỗn hợp tạo phức với TBP hoặc TOPO)	3% OB-101/chromosorb	150~240
	Sc, Lu, Er, Dy, Sm	5% dầu silicon/chromosorb	150~260
(11)	Đất hiếm (tăng dần theo bán kính ion)	10% SE-30/chromosorb hoặc 0,1% Apiezon L/hạt thủy tinh	171
	U(IV), Th(VI) Zr (hoặc Hf)	0,3% DC-QF 1/hạt thủy tinh OV-3, 101 hoặc 17/chromosorb	170~200

7.9.8.2. 1–Phenyl–3–methyl–4–benzoyl–5–pyrazolone: (PMBP)



Các nhà hóa học người Nga đã nghiên cứu được là thuốc thử này (điểm nóng chảy 92°C) như là một chất chiết. PMBP có nhiều tiện lợi hơn TTA (5): tổng hợp dễ dàng hơn 134 và bền hơn; khó tan trong nước (~ 10^{-4}M ở pH từ 2 đến 4) nhưng dễ tan trong chloroform (1,78M); 1,2–dichloroethane (1,43M), và heptan (0,03M); 135 pKa (enol OH) = 4,04 (μ = 0,01; 20°C); 135 và logD (benzene/nước) = 3,66; logD (chloroform/nước) = 4,0 (μ = 0,1); logβ_2 (ZnL_2) = 6,56 và logD (benzene/nước) đối với ZnL_2 = 3,57. 172 Tỉ số chiết của một số ion kim loại với PMBP xem như là chức năng của pH được minh họa ở hình 7.37. Điều kiện tốt nhất cho quá trình chiết kim loại với PMBP được tóm tắt ở bảng 7.45.

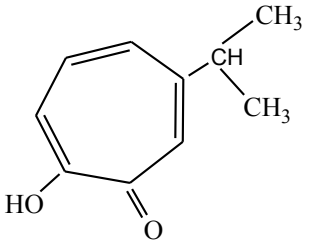


Hình 7.37: Chiết xuất của Cu(II), Ga, In và Tl(II) với PMBP 0,03M trong môi trường pH xylene

7.9.8.3. 3–(Trifluoromethylhydroxymethylene)–d–camphor; β–isopropyltropolone (IPT):

CTPT: $C_{10}H_{12}O_2$

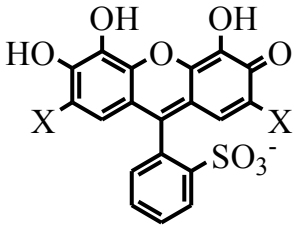
KLPT = 164,20



Trái với hợp chất gốc (tropolone), thuốc thử này bền hơn, tổng hợp dễ hơn, và có các tính chất chiết thích hợp hơn: pka = 7,04, logD ($CHCl_3/H_2O$) = 3,37 (μ=0,1; 25°C). 2,2'–

bipyridin hoặc triphenylphosphineoxide được dùng như là một thuốc thử hỗn hợp trong hệ chiết IPT của Tb hoặc Ga, theo thứ tự.

VI.10.PYROGALLOR ĐỎ VÀ BROMOPYROGALLOL ĐỎ



(1) X=H
(2) X=Br

7.10.1. Danh pháp:

PR: Pyrogllolsulfonephthaline.

BPR: 5,5 dibromopyrogallol sulfonepthaline.

7.10.2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp:

PR được tổng hợp bằng phương pháp ngưng tụ o–sulfobenzoic anhydride với pyrogallol.

BPR được tạo thành từ quá trình brom hóa.

7.10.3. Tính chất của thuốc thử:

PR và BPR: là tinh thể dạng bột màu đỏ sẫm khi kết hợp với kim loại sáng ít tan trong nước, alcohol và trong dung môi hữu cơ không phân cực.

Trong môi trường acid mạnh có màu đỏ cam, màu đỏ trong môi trường trung tính, màu tím trong môi trường kiềm.

Sự phân ly dạng acid của thuốc thử tương tự như Pyrocatechol Violet, và được viết dưới dạng sau. Hằng số phân ly được tổng kết dạng bảng 7.47.

$$H_5L^+ \Leftrightarrow H_4L \Leftrightarrow H_3L^- \Leftrightarrow H_2L^{2-} \Leftrightarrow HL^{3-} \Leftrightarrow L^{4-}$$

Đỏ cam Đỏ Tím

7.10.4. Phản ứng tạo phức và tính chất của phức chất:

PR và BPR liên kết với Phenylfluoronl và phức với một số kim loại tạo thành dung dịch chelate có màu. Dạng dung dịch của PR và BPR (màu đỏ trong môi trường trung tính) chuyển sang màu xanh hoặc tím khi tạo phức với 1 số kim loại như Al, Cu (II), Ga (logKgal 5,54), Ge, In, Mo (VI), Sb (V), V (V) và W, đối với PR và Bi, Ge, In, Sb (v), Th, Ti, UO_2^{2+}, V (v), và Zr đối với BPR. Khi Chelate cũng tan trong nước, PR và BPR được sử dụng như một chỉ thị kim loại trong phương pháp chuẩn độ Chelate và như thuốc thử của phương pháp trắc quang cho các kim loại.

Phức 3 cấu tử tan ít trong nước và kết tủa 1 phần, nếu nồng độ của dung dịch được trộn lẫn hoặc dung dịch được sử dụng làm dung dịch chuẩn, phức cũng có thể được tách trong Nitrobenzene.

Đặc điểm phương pháp trắc quang của PR tương tự như BPR nhưng Chelate anion của PR và BPR có thể được chiết trong Alcohol tinh khiết hoặc dung môi có hằng số điện môi cao như 1 cặp Ion với những Cation lớn được tổng hợp trong bảng 7.52.

7.10.5. Độ tinh khiết và tinh chế thuốc thử:

Những nguyên liệu trong công nghiệp thường có đủ độ tinh khiết, nhưng có 1 lượng có thể kết tinh ở trong nước, thuốc thử thô có thể làm sạch bằng cách hòa tan nó trong dung dịch kiềm (Na_2CO_3 hoặc NaOH), sau đó tạo kết tủa bằng cách Acid hóa. Polyhydrate của PR hoặc BPR, bao gồm những dạng sợi màu đỏ, cẩn thận sấy khô đến khi tinh thể có màu đỏ thẫm ngậm 4 phân tử nước.

Độ tinh khiết của PR và BPR có thể xác định bằng phương pháp đo quang dung dịch của nó.

PR pH 7,9 – 8,6 (H_2L^{2-}) λ_{max} = 542nm; ε = 4,3. 10^4

BPR pH 5,6 – 7,5 (H_2L^{2-}) λ_{max} = 558 nm; ε = 5,45. 10^4

7.10.6. Ứng dụng trong phân tích:

Là chỉ thị kim loại cho quá trình chuẩn độ chelate của Bi, Co (II) , Ni, Pb. Chúng cũng được dùng như chỉ thị trong phương pháp trắc quang đối với một số kim loại nặng.

BPR được sử dụng rộng rãi như là một thuốc thử phân tích hơn so với PR. BPR tạo thành phức 3 cấu tử xậm màu với 1,10–phenanthroline và bạc được sử dụng cho việc xác định trắc quang bạc và Ag gián tiếp dùng để xác định các anion, như các hợp chất halogen, cyanide.

Sử dụng như một chỉ thị kim loại trong phương pháp chuẩn độ Chelate:

Những Ion kim loại có thể được chuẩn độ bằng EDTA, sử dụng PR hoặc BPR như chất chỉ thị được liệt kê trong bảng 7.48 và 7.49, dùng A 0,05% dung dịch ethanol (50v/v%) , có thể bảo quản trong nhiều tháng mà không bị hư hỏng.

Sử dụng như thuốc thử trắc quang:

Những Ion kim loại có thể xác định bằng phương pháp trắc quang với PR hoặc BPR trong dung dịch được tổng hợp trong bảng 7.50 và 7.51.

Chelate của kim loại với BPR có thể được chiết với cation thích hợp (hoặc kết hợp với acid amine) trong dung môi hữu cơ như 1 cặp ion. Những ví dụ được tổng hợp trong bảng 7.52.

Màu phản ứng của hệ Ag–phen–BPR sẽ biến đổi khi có mặt của phức anion như: cyanide, thiocyanide, sulfile và các hợp chất halogen. Trên thực tế, phương pháp đo quang như sự phát triển cho việc xác định 1 số anion.

7.10.7. Xác định Ag bằng phương pháp trắc quang, sử dụng BPR và 1,10–phenanthroline:

Lấy khoảng 40 ml dung dịch màu (1–10 µg Ag) cho vào bình định mức 50 ml có chứa 1 ml dung dịch EDTA 0,1M, 1 ml 1,10–Phenanthroline 10^{-3}M, 1 ml dung dịch ammonium acetate 20% và 2 ml dung dịch BPR 10^{-4}M. Định mức dung dịch đến 50 ml sau đó đem đo quang tức thì hoặc trong vòng 30 phút với cuvet 4cm ở bước sóng 635nm dựa vào mẫu trắng.

Nếu có Fe(II) trong dung dịch thì thêm vừa đủ phenanthroline đến khi tạo phức hết với Fe(II) và phản ứng với Ag. Khi có mặt U(VI), Th, hoặc Nb, thêm florua hoặc hydrogen peroxide trước khi thực hiện phản ứng tạo màu.

Khi có mặt của chất oxi hóa, PR dễ bị oxi hóa, làm mất màu và tính chất này được sử dụng cho việc xác định Ce(IV), Cr(VI), và V(V) bằng phương pháp đo quang.

Phản ứng màu của phức PR–Mo (VI) với protein (λ_{max} = 600nm, 0 ~ 400 µg/10 ml) được sử dụng để xác định protein trong nước tiểu.

Bảng 7.46: PYROGALLOL ĐỎ VÀ BROMOPHYROGALLOL ĐỎ

STT	Tên thuốc thử	Danh pháp	Công thức phân tử	KLPT
1	Pyrogallol red	Pyorgallol sulfonephthalein, PR	C19H12O8S	400,36
2	Bromopyrogallol Red	5,5 - Dibromopyrogallol sulfo-nepththalcin, BPR	C19H10O8Br2S	558,15

Bảng 7.47: HẰNG SỐ PHÂN LY

Hợp chất	pKa2	pKa3	pKa4	pKa5
PR	2,56	6,28	9,75	11,94
BPR	0,16	4,39	9,13	11,27

Bảng 7.48: SỬ DỤNG PYROGALLOL ĐỎ TRONG CHUẨN ĐỘ CHELATE NHƯ CHẤT CHỈ THỊ.

Ion kim loại	pH	Đệm	Màu thay đổi tại điểm cuối chuẩn độ
Bi	2 ~ 3	HNO3	đỏ → đỏ cam
Co(II)	10	NH3-NH4CL	xanh hoặc tím → đỏ
Ni	10	NH3-NH4CL	xanh hoặc tím → đỏ
Pb	~ 5	AcOH-AcONa	Tím → đỏ

Bảng 7.49: SỬ DỤNG BROMPYROGALLOL ĐỎ TRONG CHUẨN ĐỘ CHELATE NHƯ CHẤT CHỈ THỊ

Ion kim loại	pH	Đệm	Màu thay đổi tại điểm cuối chuẩn độ
Bi	2 ~3	HNO3	Đỏ sẫm → đỏ → đỏ cam
Cd	10	NH3-NH4CL	Xanh → đỏ
Co (II)	9,3	NH3-NH4CL	Xanh → đỏ
Mg	10	NH3-NH4CL	Xanh → đỏ
Mn (II)	9,3	NH3-NH4CL	Xanh → đỏ
Ni	9,3	NH3-NH4CL	Xanh → đỏ
Pb	~ 5	AcOH-AcONa	Tím → đỏ
Đất hiếm	~ 7	AcONa	Xanh → đỏ

Bảng 7.50: DÙNG PYROGALLOL ĐỎ NHƯ THUỐC THỬ ĐO QUANG

Ion kim loại	Điều kiện (pH)	Tỷ lệ	λmax (nm)	ε x 104	Nồng độ xác định
Ag	7	-	390	1,0	-
Cu (II)	6	ML	582	0,95	0,25~2,3
Ga	4,5	ML	530	1,4	0,28~4,8
Ge	5	ML2	500	-	0,28~2
In	4,7	ML2	580	-	-
Mo (VI)	5,0 ~ 5,3	ML3	587	8,15	0,04~0,3
Sb (III)	4,5	ML	520	0,25	0,3~3,0

Sb (V)	2 ~3 (60)	ML	500	0,98	-
Ti (III)	2,7	-	610	7,6	0,6~3,12
W (VI)		ML	576	6	~1

Bảng 7.51: DÙNG BROMOPYROGALLOL ĐỎ NHƯ THUỐC ĐO QUANG

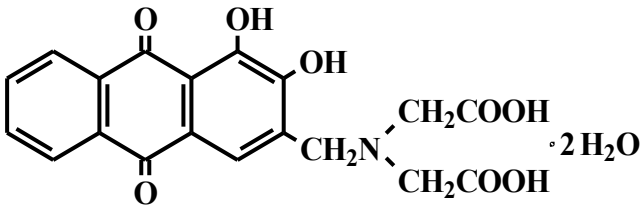
Ion kim loại	Điều kiện pH	Tỷ lệ	λmax (nm)	ε x 104	Nồng độ xác định (ppm)	Lưu ý
VO 2+	4,4	ML2	540	0,17	3~7	-
W(IV)	HCl 1,0~1,3N Zephiramine	ML	621	6,5	0,08~1,4	-
W (VII)	1M HCL, CTMAB (X)	MLX2	610	8,4	0,03~2	Chất cản trở Cr, Mn, Ti
Zr	5,0 ~5,4	ML3	670	4,5	0,16~1,4	-
Đất hiếm	5,6~7,5, Septonex	-	680-690	3,3~3,9	0,3~3	-

Bảng 7.52: CHIẾT CẶP ION CỦA CÁC CHELATE BROMOPYROGALLOR ĐỎ (2)

Ion kim loại	Điều kiện (pH)	Chelate kim loại			Chiết		Vùng xác định (ppm)
		tỉ số	λ max(nm)	ε(x104)	Amine (X)	Dung môi	
Ge(IV)	0,5 ~ 4,5	ML3	550	3,8	Diphenylguanidine	Hexyalxohol	–
Nb	5	ML3	610	2,5	di-n-octylmethylamine	Isopentylacetate	~5,4
Ti(IV)	2,5	MLX4	630	3,75	4-Amynoantipyrine		0,2 ~ 2
Ti(IV)	–	MLX2	–	–	Gelatine hoặc diphenylguanidine	Isoamyalcohol	–
V(V)	4(60o)	MLX3	610	0,85	Diphenylguanidine	Chloroform (1:1)	–

CHƯƠNG VII: THUỐC THỬ O-N

VII.1.THUỐC THỬ ALIZARIN COMPLEXONE



$C_{19}H_{15}NO_8.2H_2O$ (viết gọn: H_4L)

KLPT = 421,36

8.1.1. Danh pháp:

Các danh pháp thường dùng:

3– [Di(carboxymethyl)aminomethyl]–1,2–dihydroxyanthraquinone.

1,2–Dihydroxyanthraquinone–3–ylmethylamine–N.

n–Diacetic acid.

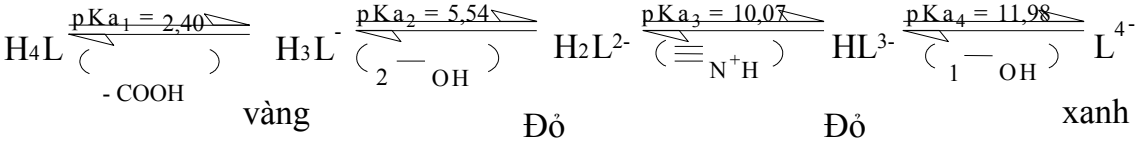
Alizarin Complexone.

ALC.

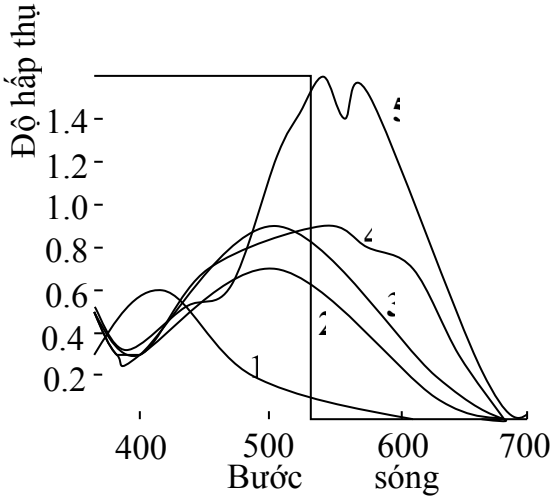
8.1.2. Các tính chất của chỉ thị:

8.1.2.1. Chỉ thị dạng tự do:

Luôn tồn tại ở dạng acid tự do ngậm nước, bột tinh thể màu vàng nâu, nhiệt độ nóng chảy 190°C, hầu như không tan trong nước, ether, alcohol và các dung môi hữu cơ không phân cực, nhưng tan dễ dàng trong dung dịch kiềm. Màu của dung dịch chỉ thị thay đổi theo pH và các nấc phân ly của chỉ thị được trình bày theo sơ đồ sau (μ = 0,1):



Quang phổ hấp thu của chỉ thị trong dung dịch ở các giá trị pH khác nhau được minh hoạ ở hình 8.1.



Hình 8.1:

Quang phổ hấp thụ của ALC ở các pH khác nhau. Hàm lượng 9.96 ppm trong nước.

(1) pH 4.6;

(2) pH 7.0;

(3) pH 10.0;

(4) pH 11.5;

8.1.2.2. Phản ứng tạo phức và các tính chất của phức:

Các ion kim loại tạo phức màu với Alizarin Complexone có thể được chia thành 2 nhóm. Nhóm thứ nhất là các ion kim loại tạo phức đỏ (MHL) ở pH = 4,3 – 4,6, ở pH này chỉ thị tự do có màu vàng. Nhóm thứ hai là các ion kim loại tạo phức đỏ – tím (ML) tại pH = 10, ở pH này chỉ thị tự do có màu đỏ.

Nhóm 1: Ba, Ca, Cd, Mg, Mn(II), Ni, Sr.

Nhóm 2: Al, Cd, Ce(III), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ca, Hg(II), In, La, Mn(II), Ni, Pb, Th, Ti(III) (IV), Zn, Zr, và Đất hiếm.

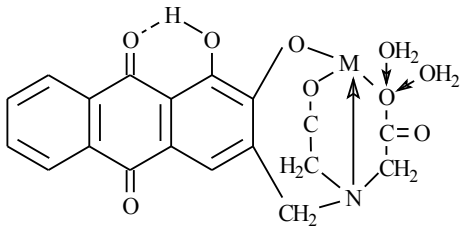
Hằng số tạo thành của phản ứng:

$M^{2+} + HL^{3-} \rightleftarrows MHL^{-}$ lgK = 12,19 (Zn), 12,23 (Ni), 12,25 (Co), 14,75 (Cu).

Còn phản ứng:

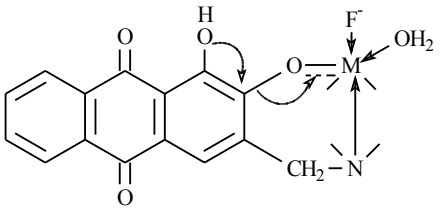
$HML^{-} + M^{2+} \rightleftarrows M_2L + H^{+}$ là lgK = 0,8 (Pb) và 3,5 (Cu) (μ = 0,1, 20o).

Cấu tạo của MHL như sau:

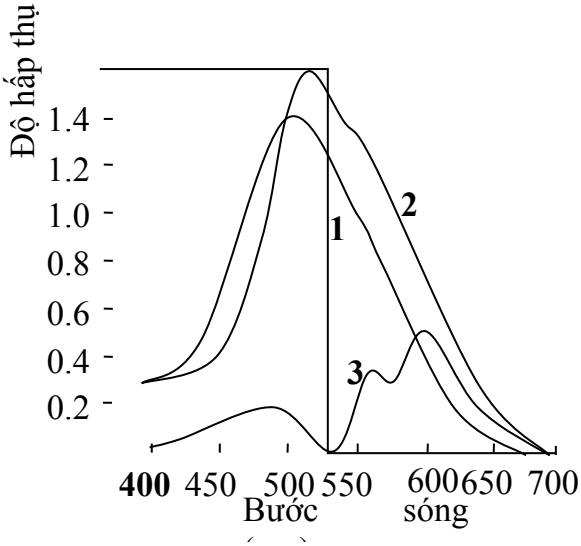


Phức đỏ của các ion Đất hiếm ở pH ~ 4 chuyển thành màu xanh khi có mặt ion F^{-} do có sự tạo phức MLF. Trong các nguyên tố đất hiếm thì phức của La(III) và Ce(III) có sự đổi màu nhạy nhất, và phản ứng này được sử dụng như một phương pháp quang phổ đặc biệt có độ nhạy cao để xác định ion F^{-}.

Sự kết hợp của F^{-} làm suy yếu liên kết O – H, do đó nó có thể phân ly ở pH = 4 ở pH này chỉ thị tự do không phân ly được.



Quang phổ hấp thụ của phức LaHL và LaLF được minh hoạ ở hình 8.2.

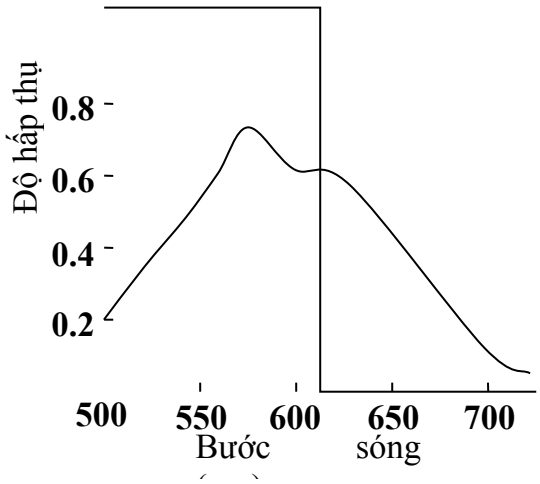


Hình 8.2. Quang phổ hấp thụ của phức La-ALC và phức La-ALC-F.

(1) LaHL; (2) LaLF;

(3) sự khác nhau giữa LaHL và LaLF; nồng độ 0.002M; F^-, 20µg.

Phức màu xanh có thể được chiết với dung môi hữu cơ nếu như nước ở ion đất hiếm được thay thế bằng phối tử kỵ nước như alkinamine hay arylamine. Quá trình chiết dựa trên tính chất của dung môi chiết và các amine, và iso–buthanol hoặc iso–amylalcohol chứa n–diethylaniline 5% N cho kết quả tốt nhất. Hình 8.3 minh hoạ quang phổ hấp thu của dạng chiết.



Hình 8.3. Quang phổ hấp thụ của phức La-ALC-F trong dung dịch

iso-amylalcohol chứa 5% N,N-diethylaniline; F,0.5ppm.

Các hằng số cân bằng của hệ thống La–ALC và La–ALC–F được tóm tắt trong bảng 8.1.

Bảng 8.1: CÁC HẰNG SỐ BỀN CỦA HỆ THỐNG LA–ALC VÀ LA–ALC–F Ở 25°C VÀ $\mu = 0,1$ (KNO_3).

Cân bằng	Hằng số cân bằng
Hệ thống La-ALC	

2M + 2H2L ⇌ M2L2 + 4H+ 2M + 2H2L ⇌ M2HL2 + 3H+	lgK202 = 0,28 lgK212 = 5,58
Hệ thống La-ALC-F 2M + 2H2L + F- ⇌ M2HL2F + 3H+ 2M + 2H2L + F- ⇌ M2H2L2F + 2H+	 lgK2121 = 9,70 lgK2221 = 14,17

8.1.3. Cách tinh chế và độ tinh khiết của thuốc thử:

Hầu hết các mẫu thuốc thử bán trên thị trường có thể sử dụng cho các việc phân tích thông thường không cần độ tinh khiết. Nhưng đối với những phép phân tích cần độ tinh khiết thì cần phải tinh chế thuốc thử trước khi dùng. Quá trình thực hiện như sau:

Cân chính xác 1(g) bột mẫu cho vào 50ml dung dịch NaOH 0,1M, lọc dung dịch, rồi đem chiết Alizarin 5 lần bằng methylenedichloride. Làm lắng chỉ thị tự do bằng cách thêm từng giọt acid HCl và khuấy đều trong một bồn lạnh. Lọc phần lắng trên một phễu lọc thuỷ tinh, rửa sạch bằng nước lạnh, và làm khô bằng thiết bị cô chân không.

Độ tinh khiết của acid tự do có thể kiểm tra bằng phép đo kiềm hoặc chuẩn độ trắc quang với dung dịch chuẩn Al ở pH = 4.

Các ứng dụng phân tích:

8.1.4. Sử dụng phức với Ce hoặc La làm thuốc thử trong phép đo quang cho Fluoride:

Khoảng pH tốt nhất cho phản ứng tạo màu là từ 4,5 – 4,7, và bản chất của các dung dịch đệm cũng ảnh hưởng tới độ nhạy của phản ứng. Đệm Succinate được sử dụng nhiều nhất, hỗn hợp dung dịch thuốc thử lúc này sẽ được ổn định trong khoảng 9 tháng. Còn đệm Acetate thì được sử dụng cho phương pháp chiết trắc quang. Sự có mặt của dung môi hữu cơ cũng làm tăng độ nhạy và Acetone (20% – 25%) cho kết quả tốt nhất. Màu được ổn định trong 1 giờ. Độ nhạy cũng có thể được tăng lên nhờ dung môi chiết. Việc thêm natri dodecysulfate cũng làm tăng độ nhạy phản ứng màu này.

Các cation như Al, Be, Th, Zr, gây cản trở đối với phản ứng màu, chúng cạnh tranh với thuốc thử trong việc phản ứng tạo phức với F-. Các cation như Al, Cd, Co(II), Cr(III), Cu(II), Hg(I)(II), Fe(II)(III), Mn(II), Ni, Pb, V(IV), Zn, cũng gây cản trở, chúng tạo phức với Alizarin complexone bền hơn so với các ion đất hiếm. Các Anion như BO^{3-} và PO_4^{3-} cũng gây ảnh hưởng, chúng tạo phức bền với các ion đất hiếm.

8.1.4.1. Quá trình trắc quang đối với fluoride trong dung dịch nước.

Dung dịch thuốc thử:

Chuyển một vài ml dung dịch nước chứa 47,9 mg Alizarin complexone, 0,1 ml dung dịch ammoniac đặc và 1 ml ammonium acetate vào bình định mức 200 ml chứa sẵn dung dịch được pha từ 8,2 g natri acetate và 6ml acid acetic đặc trong một lượng nhỏ nước. Thêm 100 ml acetone và khuấy đều. Rồi sau đó thêm tiếp một dung dịch được pha từ 40,8 mg La_2O_3 trong 2,5 ml HCl 2N. Cuối cùng, định mức tới vạch bằng nước cất. Dung dịch này được ổn định trong 2 tuần.

Quá trình xác định:

Cho một chất kiềm yếu hoặc mẫu dung dịch trung tính có chứa 3 µg – 30 µg F^- vào bình định mức 25 ml. Thêm 8,00 ml dung dịch hỗn hợp thuốc thử rồi định mức tới vạch. Sau 30 phút đem đo phổ hấp thu ở bước sóng 620 nm. Làm mẫu trắng không có mẫu chứa F-.

8.1.4.2. Quá trình chiết trắc quang đối với Fluoride:

Cho 20 – 30 ml dung dịch mẫu chứa 0,5 – 10 µg F^- vào trong phễu chiết 100 ml. Lần lượt thêm 3ml dung dịch Alizarin complexone 0,001M, 3ml dung dịch đệm acetate (pH = 4,4), 8ml acetone, và 3ml dung dịch lanthanium chloride 0,01M, rồi pha loãng hỗn hợp tới 50ml. Chiết phức màu xanh bằng cách lắc dung dịch nước với 10ml iso–amyl alcohol chứa 5% n,n–diethylaniline trong 3 phút trên máy lắc. Sau khi có sự phân chia pha, đem đo phổ hấp thu của pha hữu cơ ở bước sóng 570nm. Làm mẫu trắng là dung dịch không chứa mẫu. Định luật Beer được áp dụng đúng trong khoảng nồng độ của F^- là 0 – 10 ppm.

8.1.5. Các ứng dụng khác:

Alizarin complexone được sử dụng trong phương pháp trắc quang để xác định các ion kim loại như: Al (pH = 4,1 – 4,3, λ = 455nm), Cu(II) (pH = 3,5), Mn(II) (trong kiềm, λ = 570nm), Co(II), Ni(II) (pH = 4,5, λ = 500nm), V(IV) (pH = 10,3 – 10,8, acid ascorbic, CPC).

Nó cũng được sử dụng như là một chỉ thị kim loại trong phép chuẩn độ tạo phức của Co (II), Cu(II), In, Pb, và Zn nhưng trong các trường hợp này dùng xylenol da cam và methyl thymol xanh thì tốt hơn.

8.1.6. Các thuốc thử cùng họ:

8.1.6.1. Sulfonated Alizarin complexon (ALC-5S, AFBS).

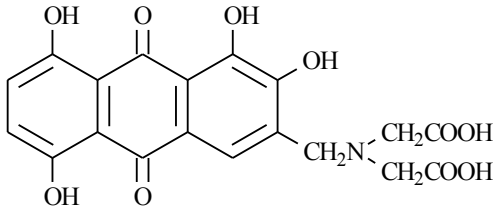
Thuốc thử này tan trong nước nhiều hơn so với thuốc thử gốc. Hoạt động của phức La với F^- đã được nghiên cứu ở một vài khía cạnh, và nhận thấy thuốc thử này có độ nhạy thấp hơn so với thuốc thử gốc.

8.1.6.2. Quinalizarin complexone.

Công thức phân tử: $C_{19}H_{15}O_{10}$

KLHT = 417,33 đvC

Công thức cấu tạo:



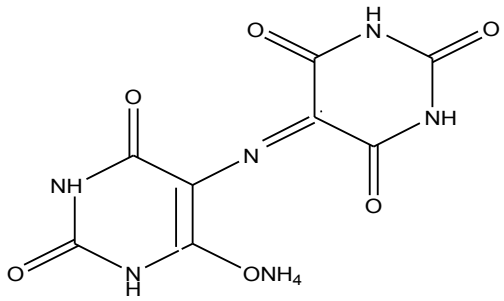
Phức của các nguyên tố đất hiếm (Ce, Nd, Pr, và Sm) với thuốc thử này hoạt động tương tự như phức của Alizarin complexone. Độ nhạy đối với việc xác định fluoride gấp 1,5 lần so với phức của Alizarin complexone. Nó tạo thành phức màu với borate trong môi trường H_2SO_4 đậm đặc, vì thế được dùng để xác định boron trong các hợp chất.

VII.2.THUỐC THỬ MUREXID

Công thức phân tử: $C_8H_4O_6N_5.NH_4$

KLHT = 284,19

Công thức cấu tạo:



8.2.1. Danh pháp:

5–[(Hexanhydroxy–2,4,6–trioxo–5–pyrimidinyl)imino]–2,4,6–(1H,3H,5H)–yrimi dinetrione, muối monoammonium; 5,5–nitriloddibarbituric muối amino acid ; amino acid purpurate; amino purpurate.

8.2.2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp:

Có thể mua trên thị trường. Điều chế bằng phản ứng của alloxantine với ammonium acetat trong acid acetic sôi.

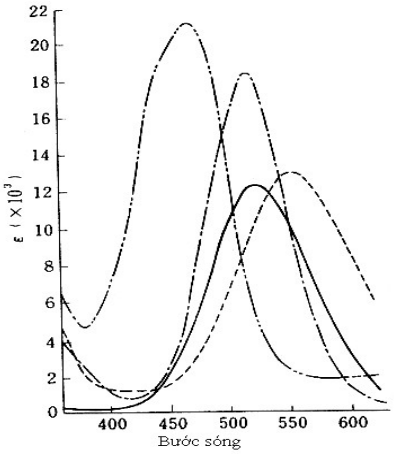
8.2.3. Tính chất của thuốc thử:

Murexid là tinh thể dạng bột có màu đỏ tía, có màu xanh sáng khi bị ánh sáng chiếu vào. Nó thì không bị nóng chảy cũng như không bị phá vỡ ở nhiệt độ dưới 300°C. Dung dịch với nước có màu đỏ tía nhưng màu bị phai nhanh. Murexid tan trong nước lạnh và ethyleneglycol, tan nhiều trong nước nóng và không tan trong alcohol và ether.

Phương trình phân ly:

$$H_5L \xrightleftharpoons{pKa_1=0} H_4l^- \xrightleftharpoons{pKa_2=9,2} H_3L^- \xrightleftharpoons{pKa=10,9} H_2L^-$$

Sự hấp thụ quang phổ của H_4L^- và H_2L^- trong dung dịch nước được trình bày ở hình 8.4 sau:

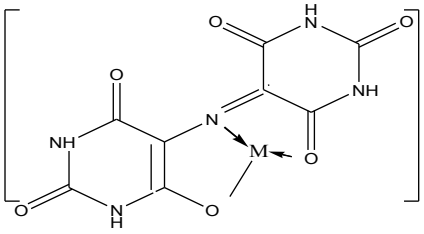


Hình 8.4: phổ hấp thụ của murexit và chelat kim loại — murexit; , murexit(dung dịch trung tính, H_4L^-); ---------, murexit (dung dịch kiềm mạnh H_2L^{3-}); ,Ca- murexit (CaH_2L^-) tại pH = 13; ,Cu(II) - murexit (CuH_2L^-) tại pH = 8

8.2.4. Phản ứng tạo phức và tính chất của phức:

8.2.4.1. Phản ứng tạo phức:

Trong dung dịch trung tính hoặc dung dịch kiềm ion purpurate hình thành phức màu chelate với các ion kim loại như Ca, Cu(II), Co(II), Ni và Zn …Màu của các chelate tùy thuộc vào bản chất của kim loại và pH của dung dịch.



Trong trường hợp chelate của can xi sự cân bằng được biểu diễn như sau:

$$CaH_4L^+ \overset{pKa_2=8,2}{\rightleftharpoons} CaH_3L \overset{pKa_3=9,5}{\rightleftharpoons} CaH_2L^-$$

8.2.4.2. Tính chất của phức

Các chelate của Cu(II), Ni(II), Co(II) có màu vàng và chelate của Zn Ca thì có màu vàng cam.

8.2.5. Độ tinh khiết của thuốc thử:

Thuốc thử rắn thông thường có chứa một lượng nhỏ về phần trăm (20%) của Murexid (amino acid purpurate) và một lượng lớn của uramil, alloxantine, …tuy nhiên từ mẫu không tinh khiết để làm cho nó tinh khiết thì cũng rất khó khăn.

Để mẫu có độ tinh khiết cao có thể được điều chế từ alloxantine tinh khiết sao cho phù hợp với tiêu chuẩn.

Để xác định chất thô trong thuốc thử tinh khiết bằng cách chuẩn độ với $TiCl_3$ hoặc có thể đánh giá bằng cách đo độ hấp thụ của dung dịch trong nước (0,5mg/100ml ở bước sóng 520nm, $\varepsilon = 120.10^4$).

TT	PH	Môi trường	Màu thay đổi	
Ca	12	NaOH	Đỏ	Tím
Cu(II)	8	NH3	Vàng	Đỏ tím
Co(II)	8	NH3	Vàng	Tím
Ni(II)	10	NH3	Vàng	Xanh tím

8.2.6. Ứng dụng trong phân tích:

Murexid được sử dụng làm chỉ thị kim loại trong chuẩn độ EDTA.

Nhưng làm chỉ thị tốt nhất là dùng ngay sau khi pha. Dung dịch nước của Murexid thì không bền, dung dịch ethylene glycol 0,1% thì có thời gian bảo quản dài hơn dung dịch với nước. Còn thuốc thử khô được trộn lẫn với NaOH hoặc KOH khan với tỉ lệ (từ 1:100 -1:500) được sử dụng rộng rãi hơn Murrexid còn được làm thuốc thử trong phân tích trắc quang của Ca (ở pH = 11,3 ở bước sóng 506nm) trong mẫu thực.

8.2.7. Hằng số bền của phức Murexide với một số ion kim loại:

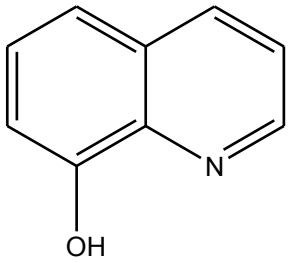
TT Ion KL	PH									
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	

Ca	-	-	-	2,6	2,8	3,4	4,0	4,6	5,0	
Cu(II)	-	-	6,4	8,2	10,2	12,2	13,6	15,8	17,9	
Ni	-	-	4,6	5,2	6,2	7,8	9,3	10,3	11,3	
Eu	5,34	5,42	-	-	-	-	-	-	-	
Gd	4,90	5,00	-	-	-	-	-	-	-	
La	4,49	4,55	-	-	-	-	-	-	-	
Tb	4,89	4,98	-	-	-	-	-	-	-	
Giá trị từ hệ quy chiếu 3 ở nhiệt độ phòng, μ = ~ 0,1. Giá trị từ hệ quy chiếu 4 ở nhiệt độ ở 25°C ± 0,1; μ = 0,1										

VII.3.HYDROXYLQUINOLINE

Công thức phân tử: C_9H_7NO

KLPT = 145,16



8.3.1. Danh pháp:

8–Quinolinol, oxine.

8.3.2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp:

Có thể tìm thấy trong công nghiệp. Thu được từ sự sunful hóa quinoline, và bằng phản ứng kiềm nóng chảy.

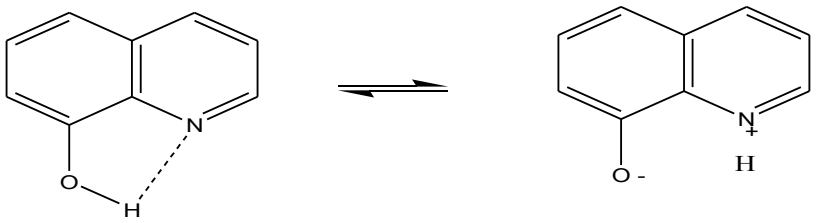
8.3.3. Sử dụng trong phân tích:

Như là một thuốc thử để tách chiết, chiết trắc quang, và là chất tạo tủa cho nhiều ion kim loại ngoại trừ các cation hoá trị một. Độ chọn lọc có thể được cải thiện bằng cách chọn giá trị pH thích hợp và dùng những tác nhân che.

8.3.4. Những tính chất của thuốc thử:

Là tinh thể không màu hoặc kết tinh ở dạng bột trong suốt, điểm nóng chảy từ 74 đến 76°C, điểm bay hơi khoảng 267°C, thăng hoa trên 310 (2.10^{-2} Torr); hầu như không tan trong nước và erther; dễ dàng tan trong những dung môi hữu cơ và nhiều acid như acetic acid hoặc những acid vô cơ. Sự hoà tan trong dung môi khan thì không màu, nhưng sẽ có màu vàng trong môi trường ẩm. 8–Hydroxyquinoline thì ổn định ở thể rắn cũng giống như ở trạng thái dung dịch, nhưng nên bảo quản chỗ tối; pKa (N+H) = 4,85 và pKa (OH) = 9,95 (μ = 0,1$NaClO_4$, 250).

Những dữ liệu hấp thu quang phổ của thuốc thử trong vùng UV được tổng hợp trong bảng 8.2. Hơn nữa, những thay đổi rõ rệt của quang phổ được quan sát trên mỗi dạng tại những vùng khác nhau của proton. Quang phổ của oxine trung tính trong những dung môi hữu cơ thì phụ thuộc rất nhiều về đặc tính riêng của dung môi, từ cân bằng dưới đây thì có sự biến đổi bởi dung môi phân cực.

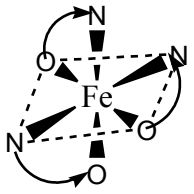


Neutral Zwitter

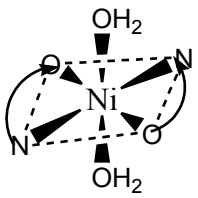
Oxine được sử dụng rộng rãi như thuốc thử tách chiết cho nhiều kim loại, và hệ số phân bố của oxine trong những hệ dung môi nước–hữu cơ khác nhau thì được tổng hợp trong bảng 8.3.

8.3.5. Những phản ứng tạo phức và những tính chất của phức:

Oxine được xem như phối tử anion hoá trị một để tạo thành chất không cạnh với một khoảng rộng các ion kim loại. Những cation của hạt mang điện tích +n và có số phối trí là 2n thì được gọi là "phối trí bão hào chelate không mang điện" nó không thể hoà tan trong nước nhưng dễ dàng tan trong những dung môi hữu cơ (cấu trúc (1) của Fe(III) –oxinate là một ví dụ). Khi số phối trí của kim loại lớn hơn 2n, những nơi không phối trí của ion kim loại thì thường bị nước chiếm chỗ được minh hoạ bằng cấu trúc (2) của nickel–oxinate là một ví dụ. Mặc dù loại chelate này thì hoàn toàn không tan trong nước, nó cũng không dễ dàng tan trong những dung môi hữu cơ mặc dù có sự hiện diện của nước phối trí (dung dịch của $ZnL_2.2H_2O$ trong $CHCl_3$, 2.10^{-6}).



1



2

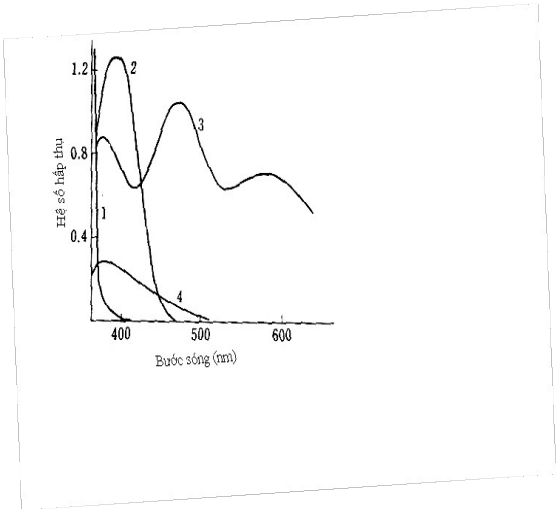
Ví dụ: khi một dung dịch của Cd, Zn, Ni, hoặc Mg được lắc chung với dung dịch chloroform và oxine tại pH thích hợp, những kim loại đó có thể được chiết ở dạng chelate–ML_2, nhưng trong vài phút chúng trở thành dạng hydrad hoá và tách ra khỏi pha chloroform. Tuy nhiên, những chelate có thể được chiết thành công bởi những pha hữu cơ, bằng cách thêm chất phụ trợ không phối tử, như là pyridine, 1,10–phenanthroline, alkylamine, hoặc thêm dư oxine, hoặc sử dụng dung môi phối trí, như MIBK hoặc amylalcohol, như một dung môi chiết.

Oxine thuộc nhóm phenolic là acid yếu, mức độ phản ứng tạo phức với ion kim loại thì phụ thuộc nhiều vào khoảng pH của môi trường phản ứng. Giá trị pH tốt nhất cho việc tạo thành kết tủa và cho lượng chiết với chloroform được tổng hợp ở bảng 8.4. Khả năng chiết thì cũng phụ thuộc vào khoảng nồng độ của oxine trong pha hữu cơ. Các giá trị pH cho ở bảng 8.4 được sử dụng với nồng độ của dung dịch oxine từ 0,001 đến 0,01 M. Những hằng số chiết với chloroform, và giá trị pH cho 50% chiết cũng chứa trong bảng đó. Sự chiết thường nhanh hơn tại nồng độ oxine cao hơn và giá trị pH cao hơn.

Một vài chất không mang điện, các phối trí bão hoà oxinate khả năng thăng hoa dưới áp suất thấp, và tính chất này có thể ứng dụng để tách những oxinate kim loại bằng việc thăng hoa phân đoạn. Nhiệt độ thăng hoa của vài oxinate kim loại được cho ở bảng 8.4.

Hằng số bền của oxinate kim loại thường được quan sát trong dung môi hữu cơ dạng nước dựa vào sự ít tan trong nước. Những giá trị đó được hoàn thành trong bảng 8.5.

Dung dịch chloroform với những oxinate kim loại thường có màu vàng và sự liên kết đó được biểu diễn bằng các giá trị rõ ràng, ở đó oxine chưa liên kết thì hấp thu rất ít. Ngoại trừ các oxinate của Fe (III) (xanh – đen) và V (V) (đỏ đen) chúng có những liên kết rất phức tạp. Sự hấp thu quang phổ của một vài oxinate kim loại trong chloroform được cung cấp trong hình 8.5, và những đặc điểm quang phổ của oxinate kim loại những phần quan trọng của phân tích thì được tổng hợp ở bảng 8.6. Mặc dù khả năng hấp thu của chúng thì không được cao, nhưng oxine tạo thành các chelate với rất nhiều ion kim loại, vì vậy oxine được xem như một thuốc thử hữu cơ thông thường nhất cho việc phân tích kim loại. Khả năng chọn lọc có thể được cải thiện dựa vào việc chọn pH thích hợp và việc che những tác nhân trong giai đoạn trích chiết.



Hình 8.5: Phổ hấp thụ của Al, Fe(III) và UO_2 oxinates trong chloroform. (1) Oxine; (2) Al 50 µg; (3) Fe(III) 100 µg; (4) UO_2^{2+} (100 µg như U).

Trong chloroform, oxine bản thân nó cũng có khả năng phát huỳnh quang yếu dưới ánh sáng UV, tuy nhiên, những oxinate của ion kim loại nghịch từ thì có khả năng phát huỳnh quang mạnh trong điều kiện tương tự. Dựa trên nguyên tắc này, sự xác định dấu hiệu huỳnh quang của những kim loại được đưa ra. Những oxinate kim loại phát huỳnh quang đủ mạnh cho việc xác định là Al (λ_{max} = 510nm), Ga (526nm), Nb (580nm), Sc(533nm), Zn (530nm), và Zr (520nm).

Những dung dịch chloroform của những oxinate kim loại biểu diễn ở kết quả quang phân giảm chậm khả năng hấp thu. Nguyên nhân này có thể lý giải do sự hình thành phosgene trong quá trình quang phân của chloroform.

8.3.6. Sự tinh chế và độ tinh khiết của thuốc thử:

Oxine là hợp chất hoàn toàn xác định với điểm nóng chảy rõ ràng.

Oxine thô có thể được tinh chế dựa vào đồng oxinate bằng sự phối tử trống với H_2S hoặc bằng sự chưng cất hơi nước sau khi aicd hoá bằng H_2SO_4… Điểm nóng chảy (73 đến 75°C) một tiêu chuẩn rất tốt cho việc tinh chế.

8.3.7. Ứng dụng trong phân tích:

Dùng như một chất chiết và quang trắc:

Là một chất chiết thích hợp của nhiều oxinate kim loại trong hệ thống nước–chroloform được tổng hợp ở bảng 8.4. Những điều kiện cho sự chiết của những ion kim loại có thể cũng được tìm thấy trong bảng 8.6 nó được tổng hợp những ứng dụng của oxine như là một tác nhân của trắc quang. Sự chọn lựa giá trị pH phù hợp cho quá trình chiết và việc che những tác nhân thì rất cần thiết cho việc tăng độ chọn lọc. Chloroform là dung môi được ưu tiên nhất cho quá trình chiết. Độ nhạy của việc xác định trắc quang của nhiều kim loại thì không

cao, do phân tử gam hấp thu trong khoảng 10^3 đến 10^4, nhưng oxine vẫn tiếp tục hữu dụng là một thuốc thử đo quang hữu dụng vì nó được ứng dụng rộng rãi.

Dùng như một chỉ thị kết tủa:

Những thông tin về oxine như là một chất phân tích được giới thiệu bởi Berg năm 1927, trong những năm đầu nó được dùng chủ yếu như là một tác nhân tạo tủa cho việc tách và phân tích trọng lượng để xác định những ion kim loại. Sự tạo tủa với nhiều oxinate kim loại cũng có thể được xác định bằng phương pháp đo thể tích. Oxine phản ứng dễ dàng và định lượng với bromine tạo thành 5,7–dibromoxine. Những oxinate kim loại được hoà tan trong HCl ấm và được xử lý bằng KBr và dung dịch $KBrO_3$ dư. Sau đó thêm KI, bromate dư được xác định bằng cách chuẩn độ iodine thoát ra bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ tiêu chuẩn.

PFSH (kết tủa từ dung dịch đồng thể) kỹ thuật được giới thiệu cho sự chuẩn bị oxinate kim loại những chất nặng hơn, dễ dàng lọc hơn, và ít nhiễm bẩn hơn với phối tử dư và những nguyên tố thêm vào được chuẩn bị bằng quá trình cũ.

Trong phương pháp PFSH, oxine được tạo ra bởi sự thủy phân 8–acetoxyquinoline (điểm nóng chảy từ 56,2 đến 6,50) để kết tủa với (AlL, BiL_3, CuL_2, GaL_3, InL_3, MgL_2, SbOL.2HL, ThL_4.HL, UO_2L_2.HL hoặc $(UO_2L_2)_2$.HL, và dung dịch chứa oxine, ion kim loại, và urea (AlL_3, BeL_2, CrL_3, MgL_2, $NbOL_3$). Nếu ureaza được thêm vào trong hỗn hợp thì phản ứng có thể tiến hành tại nhiệt độ phòng.

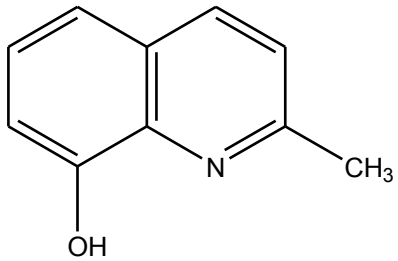
Phương pháp sắc ký được dùng để kiểm tra nhanh một số oxinate kim loại trong một vài lĩnh vực nhỏ. Những oxinate kim loại có thể được tách trong cột hoặc trong lớp mỏng. Ion kim loại cũng có thể tách trên giấy lọc với oxine, thêm vài hạt silica để cố định oxine, hoặc trên chất cao phân tử có nhóm chức oxine.

8.3.8. Những thuốc thử khác có cấu trúc liên quan:

8.3.8.1. 2 – Methyloxine (8 – hydroxyquinaldine):

$C_{10}H_9NO$

KLPT = 159,19



Lớp nhỏ không màu, điểm nóng chảy từ 73 đến 74°C, nhiệt độ nóng chảy khoảng 266 đến 267°C; pKa (N+H) = 4,58 và pKa (OH) = 11,71 (50% dioxane, 250). Những giá trị KD được tổng hợp trong bảng 8.3. Có tính chất vật lý hoàn toàn gống nhau và tạo cạnh dễ dàng với oxine, ngoại lệ với Al và Be. Al không thể tạo tủa với 2–methyloxine. Điều này được giải thích bởi sự bố trí trong không gian của nhóm methyl trên 2 vị trí mà không tạo thành cấu trúc ML_3 – loại chelate với Al^{3+} nó thì có bán kính ion khá nhỏ. Mặc dù, 2–methyloxine l một chất giống như oxine nhưng khi dư nhiều với Al gây trở ngại cho việc xác định kim loại.

Tuy nhiên, theo sự việc gần đây, Al được tách một phần với 2–methyloxine trong đệm acetate. Điều này cũng có thể được giải thích về sự có mặt của ion acetate với việc hình thành một phần ion với bis–chelate (AlL^{2+}) trong sự chiết chloroform.

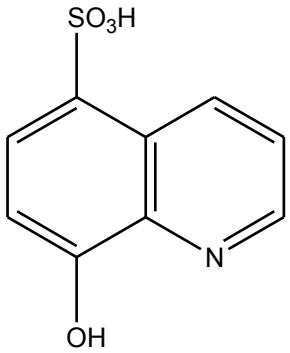
Be có thể tạo tủa với 2–methyloxine tạo thành BeL_2, trong khi kết tủa này không hoàn toàn với oxine. Thuốc thử này cũng được sử dụng như một thuốc thử chiết trắc quang cho một nhóm ion kim loại, gồm Mn(II), Pd(II), và V(V).

8–Acetoxyquinaldine (điểm nóng chảy từ 63 đến 640) được sử dụng như một tiền thân của 2–methyloxine trong phương pháp PFHS tạo tủa ThL_4, CuL_2 và InL_2.

8.3.8.2. Oxine–5–sulfonic Acid:

C_9H_7NOS

KPPT = 225,22



Ở dạng tinh thể bột màu vàng. Dễ dàng hoà tan trong nước; pKa (N+H) = 4,10 và pKa (OH) = 8,76 ($\mu \rightarrow 0{,}250$). Chelate có tính tương tự như oxine, nhưng chelate không hoà tan trong nước. Do đó, thuốc thử này được dùng như là thuốc thử trắc quang (Fe(III), Ta(V) và V) hoặc như một thuốc thử huỳnh quang (Al, Cd, Ce(IV), Ga, In, Mg và Zn) cho ion kim loại trong dung dịch nước. Khi giai đoạn chiết không cần thiết, thì quá trình đó tương tự như oxine. Hơn nữa, độ nhạy và độ chọn lọc có thể được loại trừ bằng việc loại bỏ giai đoạn chiết. Kết quả chelate kim loại trong pha nước có thể tách ra bởi dung môi thơm hoặc chloroform như một cặp ion với một chuỗi alkylamine hoặc Zephiramine cho trắc quang.

Bảng 8.2: ĐẶC ĐIỂM QUANG PHỔ CỦA OXINE

Dạng	λ_{max} (nm)	ε (×103)
Trung tính (pH 7.6) HL	239 305	32,4 2,63
Zwitter ion HL±	270 431	2,84 0,064
Cation (pH 1) H2L+	251 308 319	3,16 1,48 1,55
Anion (pH 12) L-	252 334 352	30,2 2,88 2,82

(Nguồn in được cho phép bởi Ardersen, P.D. và Hercules, D.M., Anal.Chem., 38,1702, 1966. Copyright 1966 Hội hoá học Mỹ.)

Bảng 8.3: SỰ SẮP XẾP CÁC HỆ SỐ CỦA OXINE

VÀ 2 – METHYLOXINE($25 \pm 0.20, \mu = 0.10$)

Dung môi hữu cơ	OXINE	2-Methyloxine

1-Butanol	45,5	82,6
Carbon tetrachloride	116	435
MIBK	136	314
Toluene	162	557
o-Dichlorobenzene	303	1003
Dichloromethane	377	1248
Chloroform	433	1670

Bảng 8.5: HẰNG SỐ BỀN CHELATE CỦA CÁC KIM LOẠI OXINTE

Ion kim loại	log KML	log KML2	log KML3	Điều kiện	
				t°C	μ,, môi chất
Ag	5,20	4,36	–	18~ 25	NaClO4 0,1
Ba	2,07	–	–	20	→ 0
Be	3,36	–	–	–	–
Ca	7,3	5,9	–	30	Dioxane 75%
Cd	9,43	7,68	–	25	Dioxane 50%
Ce	9,15	7,98	–	25	Dioxane 50%
Co(II)	10,55	9,11	β3 24,35	25	Dioxane 50%
Cu(II)	13,49	12,73	–	25	Dioxane 50%
Fe(II)	8,71	β2 16,83	β3 22,13	25	NaClO4 0,3M
Fe(III)	–	–	β3 38,00	25	NaClO4 0,3M
Ga	14,51	13,50	12,49	20	NaClO4 0,1
In	12,0	β2 24,0	β3 35,5	25	NaClO4 0,1
La	8,66	7,74	–	25	Dioxane 50%
Mg	6,38	5,43	–	25	Dioxane 50%
Mn(II)	8,28	7,17	β3 26,80	25	Dioxane 50%
Ni	11,44	9,94	–	25	Dioxane 50%
Pb	10,61	8,09	–	25	Dioxane 50%
Sc	–	–	≈9	–	Ethanol tuyệt đối
Sm	6,84	–	β3 19,50	25	NaClO4 0,1
Sr	2,89	–	β3 3,19	25	NaClO4 0,1
Th	–	β2 21,3	9,42	25	NaClO4 0,1
UO22+	11,25	9,64	–	20	Dioxane 50%
VO2+	10,97	β2 20,19	–	25	0,085
Zn	9,96	8,90	–	25	Dioxane 50%

Bảng 8.6: ỨNG DỤNG CỦA OXINE TRONG QUANG PHỔ

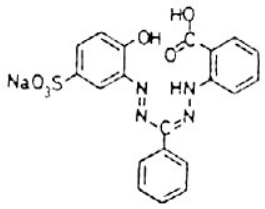
Ion kim loại	Điều kiện	Tỉ số	λ_{max} (nm)	ε (×103)	Giới hạn xác định	Ghi chú
Al	pH 4,5~ 11,3, tartarate, EDTA, H2O2	ML3	386~390	6,97	0,5~5	-

Co(II)	pH 3,3~9,9, H2O2	ML3	420	9,48	0,3~3	-
Cr(III)	pH 6,0~8,0	ML3	420	7,28	0,5~8	Không thể tách tại pH <4
Ga	pH 3,0 ~11,7	ML3	393	6,47	3,5~10	
Ga	pH 2,9 ~3,3, 700	ML2X	600	19,5	-	Tách với iso-AmOH + CHCl3
Hf	pH 4,5 ~ 11,3	ML4	385	22,9	0,6~12	Che Al (CN-), U (acetat)
In	pH>4,0	ML3	395	6,67	0,8~18	
Mn(II)	pH 9,0 ~10,5	ML3	395	10,3	0,3~7	Không tách được tại pH <6
Mo(VI)	pH 9,0~10,5	MO2L2	368	7,93	0,3~10	Ag, As, Bi, Cd
Nb(V)	pH 2,8 ~10,5, EDTA, Oxalate	MO2L2	385	9,75	2,5~6	
Pd(II)	pH 3,0~11,2	ML2	435	7,15	0,5~15	

Nhiều nguyên tố hoá học được xác định bằng trắc quang với oxine: Au, Be, Bi, Ca, Cu, Fe, Mg …và nguyên tố đất hiếm, nhưng độ hấp thụ phân tử của những oxit đó không cao hơn 6.10^3.

Một vấn đề khác được đề cập đến, oxide kim loại được tách bằng chloroform.

VII.4.ZINCON



H_4L ($Na\ H_3\ L$)

8.4.1. Danh pháp

o–{2–[α–(2–Hydroxy–5–sulfophenylazo)–benzylidene]–hydrazino}–benzoic acid, 2–carboxyl–2'–hydroxyl–5'–sulfoformazinbenzene, 5–o–carboxylphenyl)–1–(2–hydroxy–5–sulfophenyl)–3–phenylformazan.

8.4.2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp:

Chỉ thị Zincon có mọi nơi. Nó được chuẩn bị bằng cách: cho 2–amino–l–phenol–4–sulfomic tác dụng với nhau.

8.4.3. Cách sử dụng phép phân tích:

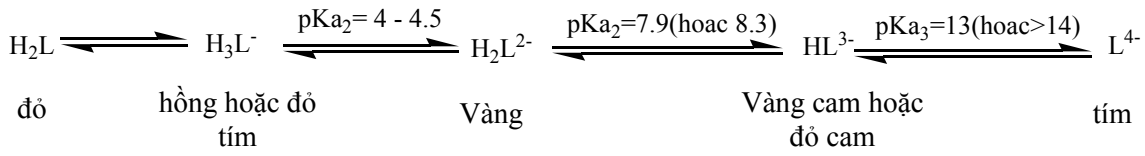
Đầu tiên nó được giới thiệu là một thuốc thử (chất phản ứng) nguyên thể cho Cu(II) và Zn, nhưng bây giờ nó còn được sử dụng là một chất chỉ thị kim loại và được ứng dụng rộng rãi trong ngành phân tích.

8.4.4. Tính chất của chất phản ứng (thuốc thử):

Thường được cung cấp như là muối mononatri (NaH_3L). Nó là chất bột màu tím đậm, nó hòa tan nhẹ trong nước và ethanol, dễ hòa tan trong kiềm, tạo ra một dung dịch đỏ đậm, và

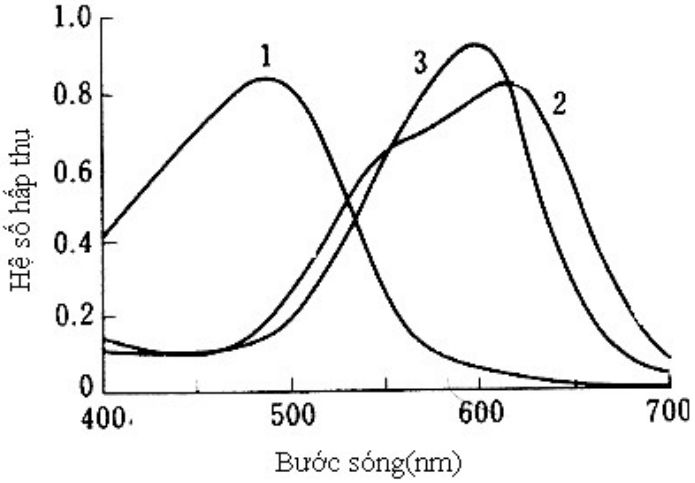
nó không hòa tan trong các chất hữu cơ thông thường và nhanh chóng phân hủy trong dung dịch acid. Cấu trúc hóa học của Zincon có liên quan đến 1 chất là diphenylcarbazone và trong dung dịch có sự cân bằng phân ly proton trong dung dịch nước.

Sự khác nhau ở màu và giá trị pKa trong quá trình pha chế có thể là do màu mẫu thử không trong sạch. Phổ hấp thụ của Zincon ở pH = 9 (HL^{3-}) được minh hoạt ở hình 8.6.



8.4.5. Phản ứng và tính chất của các hợp chất:

Zincon màu vàng (H_2L^{2-}) hoặc cam (HL^{3-}) ở pH = 5 – 9 tạo thành dạng ML màu xanh là các chelate tan được với Co(II), Cu(II), Hg(II), Ni và Zn. Hệ số hấp thụ mol của các chelate Cu và Zn là quá cao (CuL, pH = 5,0 – 9,0, λ_{max} = 600nm, $\varepsilon = 1{,}9.10^4$; ZnL pH = 8,5 – 9,5, λ_{max} = 620nm, $\varepsilon = 2{,}3.10^4$, chính vì vậy mà Zincon được xem như một thuốc thử đó quang cho những kim loại này, phổ quang hấp thụ của Cu(II) và Zn được minh họa ở hình 8.6.



Hình 8.6:Phổ hấp thụ của Zincon và Cu, các chelat Zn-Zincon, nồng độ nồng độ thuốc nhuộm $4.0x10^{-3}$M, tại pH = 9. 1(1): Nhuộm; (2): chelat Zn; (3): chelat Cu.

Cấu trúc của kim loại chưa được làm sáng tỏ, tuy nhiên có thể xem Zincon như làm một chỉ thị phổ biến nhất để kết hợp kim loại sắt với 2 oxi (OH, COOH) và 2 Nitơ (N=N1NH) không có số liệu nào về công thức hóa học ngoại trừ công thức sau:

$HL^{3-} + Zn^{2+} \rightleftharpoons ZnL^{2-} + H^+$ lgK = -1 (hoặc -1,8)

8.4.6. Cách làm sạch:

Zincon từ các nguồn cung cấp thương mại có thể được sử dụng mà không cần làm tinh khiết cho các mục đích phân tích chung. Tuy nhiên, kiểm tra độ tinh khiết cho các nghiên cứu hóa lý là cần thiết, các chất bẩn chính là muối vô cơ có thể lấy ra bằng cách sử dụng acid dilute acetic, các chất bẩn hữu cơ có thể cho chảy ngược, …

8.4.7. Ứng dụng phân tích:

8.4.7.1. Sử dụng như là thuốc thử đo quang:

Zincon là một thuốc thử đo ánh sáng tương đối nhạy cảm đối với Cu(II) và đặc biệt là Zn.

Điều trở ngại chính của Zincon là thiếu tính chọn lọc và tính ổn định thấp của thuốc thử, vì vậy, phép đo trắc quang với Zincon được ứng dụng với mẫu thử sau khi tách Zn bằng dung môi tách hoặc quá trình trao đổi anion các dấu vết của NTA (nitrilo triacetic acid) ở

các mẫu trong môi trường nước có thể được xác định bằng cách đo độ giảm của chất hút. Nước Zn, Zincon ở 620nm dựa vào phản ứng sau:

$$NTA + [Zn - Zincon] \rightarrow [Zn - NTA] + Zincon \qquad (pH = 8,5 \rightarrow 9,5)$$

Nếu NTA thấp hơn 0,2ppm thì có thể xác định bằng phương pháp này. Sự xác định đồng thời của Cu, Fe, Zn trong một mẫu thử là có thể được bởi vì các đỉnh hấp thụ của mỗi chất không chồng chéo lên nhau, phương pháp này được áp dụng cho tiến trình do ánh sáng chảy.

8.4.7.2. Xác định NTA trong nước thải:

Hòa tan 31g boric acid và 37g KCl trong 800ml nước cất điều chỉnh độ pH trong dung dịch pH = 9,2 với NaOH 6N và pha loãng thành 1000ml.

Dung dịch kẽm: hòa tan 0,440g $ZnSO_4 + H_2O$ trong 100ml + thêm HCl 2N đổ vào bình định mức dung tích 1000ml và định mức tới vạch

Thuốc thử Zn–Zincon: hòa tan 0,130g Zincon trong 2ml NaOH 1N, đổ vào bình định mức dung tích 1000ml thêm 300ml dung dịch đệm và 15ml dung dịch kẽm, định mức tới vạch. Thuốc thử này nên được chuẩn bị mới hàng tuần không nên để dung dịch lâu mà nên bảo quản trong bóng tối.

- Cách tiến hành:

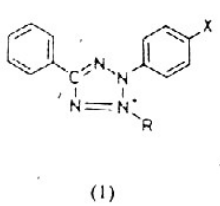
Dùng pipet hút 25ml đổ vào cốc 50ml với mỗi mẫu chưng cất và tiêu chuẩn là 5ppm NTA, thêm xấp xỉ 2,5g nhựa cation traoi đổi, dùng đũa thủy tinh khuấy đều vào mỗi cốc. Đậy nắp bằng 1 cái nắp thuỷ tinh trong và khuấy bằng máy hút chân không khoảng 15 phút. Đổ mẫu lọc qua giấy lọc trước khi lọc và không được rửa chất kết tủa. Dùng pipet hút tiếp 15ml chất đã lọc đổ vào cốc thứ 3 có dung tích 50ml, thêm 35ml Zn–Zincon.

Zincon cũng được sử dụng như là chất chỉ thị kim loại trong nghề.

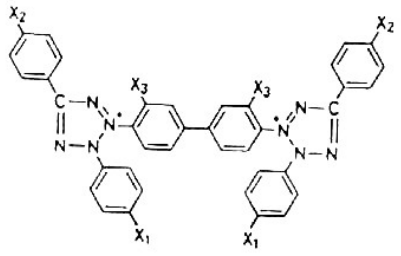
8.4.8. Chất phản ứng khác có cấu trúc liên quan:

Nhiều thuốc nhuộm fozmazan đã được tổng hợp và ước lượng như là thuốc thử phân tích, chúng được đề cập ở nhiều bài báo khác nhau, nhưng rất ít có ứng dụng thực tế.

Muối này có công thức chung ở (1) và (2) có thể được xem như là tiền thân của thuốc nhuộm formazan.



(1)



(2)

Muối này thường không màu nhưng dễ chuyển thành formazans có màu đậm cặp formazan và thế oxi hoá–khử của cặp muối tetrazolium/tormazan thấp và chúng có thể chuyển thành các dehydrogenase khác nhau. Do đó muối này được áp dụng rộng rãi như là một thuốc thử đặc biệt cho việc bảo vệ và xác định các chất lên men khác nhau trong các mẫu thử sinh học.

VII.5.XYLENOL DA CAM VÀ METHYLTHYMOL XANH

8.5.1. Danh pháp:

Những thuốc thử trong đây được liệt kê ở bảng 8.7, cùng với những đồng phân của nó.

8.5.2. Nguồn gốc và phương pháp của sự tổng hợp:

Về mặt thương mại, XO được điều chế từ sự sự hóa đặc Mannich 2 acid acetic, và re–sol đỏ với fomaldehit. Methyl thymol xanh được điều chế từ thymol xanh.

8.5.3. Ứng dụng trong phân tích:

Nhận biết những kim loai như: Bi, Cd, Hg, Mn(Π,) Pb, Sc, Th, Zn, Zr và đất hiếm.

Những tính chất của thốc thử:

8.5.3.1. Xylenol da cam(XO):

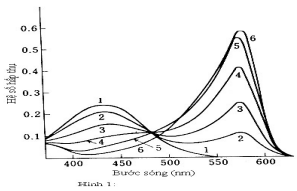
Những mẫu thương mại chứa 2 hoặc 3 muối natri, là bột tinh thể ngậm nước màu đỏ sẩm. Acid tự do có thể thu được như dihidrat, nó nóng chảy ở 286^{o}C(cũng là nhiệt độ phân hủy). Muối kiềm rất dễ tan trong nước và tan nhanh trong rượu và trong dung môi hữu cơ khác. Những mẫu thương mại thường là hỗn hợp của XO và nửa XO với những tỉ lệ khác nhau (có khoảng 17% của nửa XO).

Hằng số phân ly acid của XO gián tiếp có được thì có những giá trị khác nhau và chỉ tương đối chính xác, đại khái bởi vì mẫu nghiên cứu không tinh khiết. Những giá trị có được đối với mẫu được làm sạch thể hiện ở bảng 8.8. Dung dịch nước của XO có màu vàng ở pH < 6, màu đỏ tím ở pH > 6. Phổ hấp thu của dung dịch nước XO trong thang pH này được minh họa ở hình 8.7

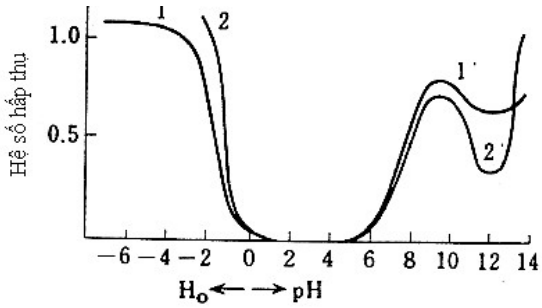
8.5.3.2. Methylthymol xanh:

Những mẫu mang tính thương mại có 1 hoặc 2 muối natri, nó là bột tinh thể màu tím sẫm hay đen. Nó ngậm nước và tan ngay trong nước nhưng không tan trong rượu ethanol và hầu hết những dung môi hữu cơ. Dung dịch nước có màu xanh (màu hơi đỏ chỉ thoáng qua) và dung dịch rất loãng có màu vàng. Giống trường hợp của XO, những mẫu thương mại là một hỗn hợp methylthymol xanh và nửa methylthymol xanh (nửa thymolxanh chiếm khoảng 50%) .Hằng số phân ly acid của MTB tinh chế được tóm tắt trong bảng 8.8.

Màu của dung dịch chuyển từ vàng sang xanh khi nó mang tính kiềm, sự thay đổi phổ hấp thụ trong dung dịch theo pH được minh họa ở hình 8.7, sự thay đổi này là do 1 hoặc 2 proton có trong chính thuốc và phụ thuộc vào khả năng hấp thu cực đại của MTB (XO) theo giá trị pH hay hidro biểu diễn ở hình 8.8. Nguyên nhân của việc thay đổi phổ là do complexon kết hợp với ion kim loại là hoàn toàn tương đồng bởi 2 proton của thuốc thử, khoảng pH tối ưu để đo mật độ quang thì hạn chế trong khoảng từ 0 đến 6 cho XO và MTB.



Hình 8.7



Hình 8.8

8.5.4. Phản ứng complexon và những tính chất của complexon:

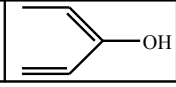
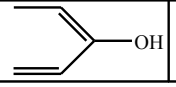
Màu vàng của dung dịch thuốc thử ở pH = 0, chuyển sang tím ở pH = 6 (XO) hay xanh (MTB) khi complexon kết hợp với ion kim loại, có thể căn cứ vào những phản ứng khác nhau của chúng với thuốc thử.

Những ion kim loại mà thủy phân trong khoảng pH từ 0,0 – 6,0 khi đó chỉ thị có màu vàng (xem hình 8.9) (phản ứng giữa ion kimloại với XO hay MTB thường chậm và phải đun nóng ở 60 – 80°C, nhiệt độ này tăng lên theo tỷ lệ của chúng): Ag, Al, Au….

Những ion kim loại phản ứng với XO hay MTB trong khoảng pH từ 0,0 – 6,0, nhưng chỉ thủy phân khi pH > 6 (đây là khoảng pH tốt nhất cho việc xác định mật độ quang): Cd, Cu, Hg(Π), Fe(Π)….và đất hiếm.

Ion kim loại mà không phản ứng với XO hay MTB ở pH từ 0,0 – 6,0, nhưng lại phản ứng ở pH cao hơn. Những ion kim loại mà thuốc thử không có ích cho chúng bao gồm: Ca, Ba, Sr, Ra. Với trường hợp là MTB, tuy nhiên màu của phản ứng là do complexon cho phép phân tích chỉ dùng trong giới hạn pH từ 11,5 – 12,5 (hình 8.8)

Bảng 8.8: HẰNG SỐ PHÂN LI ACID CỦA XO VÀ MTB

Thuốc thử	pKa									Điều kiện
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
XO($H_9L_3^+$)	-1,74	-1,09	0,76	1,15	2,58	3,23	6,40	10,5	12,6	μ=0,2 (NO_3^-)
MTB ($H_9L_3^+$)	-1,76	-1,11	0,78	1,13	2,60	3,24	7,2	11,2	13,4	μ=0,2 (NO_3^-)
Nửa XO($H_6L_2^+$)	-0,65	0,53	< 1,5	–	2,60	–	7,47	10,9	–	25o,μ=1 (KNO_3)
Nửa MTB($H_4L_2^+$)	–	–	2,0	–	2,81	–	7,6	12,1	–	25o,μ=1 (KNO_3)
MXB ($H_9L_3^+$)	<-2,8	-1,90	0,08	2,0	3,4	4,3	7,00	10,6	12,5	25o,μ=0,2
Nhóm chức	SO3H		–COOH					–NH		

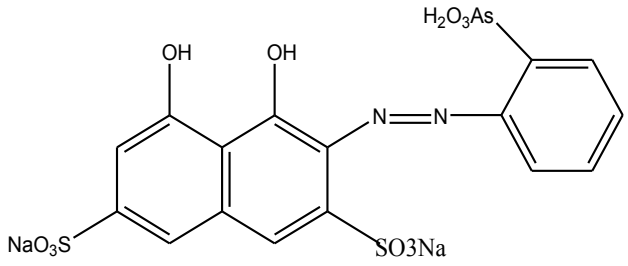
Bảng 8.9: HẰNG SỐ PHÂN BỀN ĐIỀU KIỆN CỦA CÁC CHELATE

Ion kim loại	XO		MTB	
	$logK'_{ML}$	pH	$logK'_{ML}$	pH
Al	14,3	2,3	–	–
Ca	–	–	~5,5	10
Co(II)	3,78	5,5	~3,3	5,5
Cd	6,78	5,9	–	–
Cr(III)	3,57	1,7	–	–
Fe(III)	3,91	HClO40,15N	–	–
Hg(II)	–	–	~13,4	5,5
Mg	–	–	~5,2	10
Mn(II)	3,23	5,9	~8,0	10
Mo(IV)	17,0	3,6	–	–
Pb	–	–	~6,4	5,5
Ru(III)	9,6	4,0	–	–
Se(III)	5,95	2,6	–	–
Th(IV)	11,6	4,0	–	–
Zn	–	–	~5,5	5,5
Đất hiếm	6,3 ~ 6,6	6	~4,9	5,5

VII.6.ASENAZO I VÀ MONOAZO DERIVATIVES OF PHENYL ARSONIC ACID

$C_{16}H_{11}O_{11}S_2Na_2As$

KLPT = 592,29



8.6.1. Danh pháp:

2–(4,5–Dihydroxy–2,7–disulfo–3–naphthylazo) phenylarsonic acid, muối dinatri, Neothorin, Neothoion, Uranon.

8.6.2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp:

Trong kỹ thuật thường phổ biến là muối dinatri. Nó được tổng hợp bằng sự kết nối của acid 2–aminophenularsonic được diazo hoá với acid chromotropic.

8.6.3. Ứng dụng:

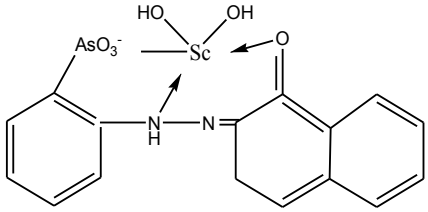
Được sử dụng như một thuốc thử trắc quang cho các nguyên tố: Al, Be, In, Th, Zr, các nguyên tố đất hiếm và các nguyên tố actinoid. Nó cũng được sử dụng như một chỉ thị kim loại trong chuẩn độ chelate của Ca, Mg, các nguyên tố đất hiếm và Th; đồng thời nó cũng là một chỉ thị trong phép chuẩn độ kết tủa.

8.6.4. Tính chất thuốc thử:

Muối hai natri là một tinh thể dạng bột màu đỏ sậm, dễ tan trong nước tạo thành dung dịch có màu đỏ cam (λ_{max} = 500nm ở pH = 1 – 8) và khó tan trong hầu hết các dung môi hữu cơ. Hằng số acid pKa_1 = 0,6; pKa_2 = 0,8; pKa_3 = 3,5; pKa_4 = 8,2; pKa_5 = 11,6; pKa_6 = 15 (u = 0,1; 20°C).

8.6.5. Phản ứng tạo phức và tính chất của phức:

Arsenazo(I) phản ứng với nhiều loại ion kim loại để tạo thành các chất màu chelate trong dãy pH từ 1 – 8. Nhưng phản ứng xảy ra trong dung dịch khá acid là những thực tế quan trọng bởi tính chọn lọc cao hơn của phản ứng. Các phản ứng màu xảy ra trong dung dịch acid chlorhydric (HCl) là: Nb (III), Ti (III), Zr (màu tím), Sn (IV), U, các nguyên tố đất hiếm (đỏ cam), Th (xanh tím) và Ta (III) (đỏ tím). Thuốc thử thường kết hợp theo tỉ lệ 1:1 với chelate, chẳng hạn như biểu diễn bên dưới:



Hằng số bền của chelate với các ion kiềm thổ và La được trình bày như sau: logKML với Mg = 5,58; Ca = 5,09; Sr = 4,41; Ba = 4,15 (μ = 0,1 KNO_3; 25°C) và logKMH_2L với La = 28,8.

Độ hấp thu quang phổ của các chelate kim loại trong dung dịch nước thì phụ thuộc vào pH. Đường cong của phép đo quang trên một dãy La–Arsenazo I tại các giá trị pH khác nhau được minh họa trong bảng 8.11 là một ví dụ.

Hằng số hấp thụ mol của các chelate thì được sử dụng tốt ở nồng độ 10^4, và chẳng hạn như các phản ứng màu có thể được dùng cho việc xác định trắc quang hàm lượng vết các nguyên tố.

Các chelate kim loại thì không mang điện tích và có thể được chiết ra như một cặp ion với một cation lớn chẳng hạn như diphenylguanidinium

8.6.6. Sự tinh chế và độ tinh khiết của thuốc thử:

Ansenazo I từ các nguồn kỹ thuật cung cấp thường không tinh khiết mặc dù chúng có thể theo nhu cầu sử dụng cho các mục đích chung như là một chỉ thị kim loại. Tuy nhiên chúng phải được tinh chế để sử dụng cho mục đích hoá lý. Thuốc thử này có thể được tinh chế bằng cách nhỏ chậm dung dịch nước của thuốc thử vào trong cùng một thể tích acid chlorhydric đậm đặc để kết tủa các tinh thể vàng cam, đem lọc toàn bộ kết tủa, rửa sạch bằng acetonilite, sấy khô ở 100°C trong 2 giờ.

Việc tinh chế thuốc thử có thể được xác định bằng cách đo độ hấp thu của dung dịch nước của thuốc thử đã biết trước nồng độ.

8.6.7. Các ứng dụng phân tích:

8.6.7.1. Sử dụng như một thuốc thử trắc quang:

Arsenazo(I) đã được sử dụng trong các phép đo trắc quang các ion kim loại trong dung dịch nước và trong phép đo chiết trắc quang của một cặp ion với ion diphenylguanidinum. Tuy nhiên khi các thuốc thử loại disenazon(III) cảm quang hơn, các thuốc thử Arsenazon(I)

bây giờ đã được thay thế bằng các thuốc thử hiện tại. Các ví dụ điển hình với Arsenazon(I) được tóm tắt trong bảng 8.11.

Ứng dụng quan trọng thực tế của Arsenazon(I) là có thể xác định được Th trong nhiều loại mẫu mặc dù bị các nguyên tố Nb, Sn, Ta, Ti cản trở và ảnh hưởng của Zr thì rất đáng kể.

8.6.7.2. Sử dụng như một chỉ thị kim loại:

Arsenazon(I) được xem như là một chỉ thị kim loại trong chuẩn độ phức chất của Ca, Mg (pH = 10), Th (pH=1,3 – 3) và các nguyên tố đất hiếm (pH = 5,5 – 6,5).

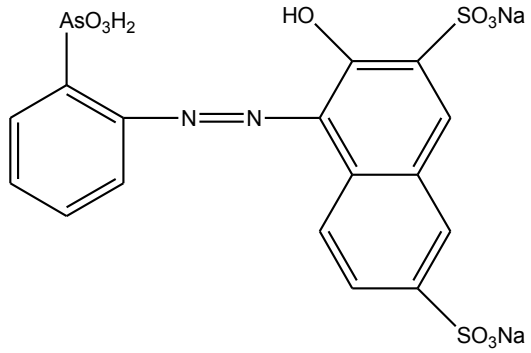
Màu sắc tại điểm cuối của phép chuẩn độ trực tiếp chuyển từ màu đỏ tím sang màu cam hoặc đỏ cam.

Nó cũng được sử dụng như một chỉ thị trong chuẩn độ kết tủa gốc SO_4^{2-} với dung dịch chuẩn $BaCl_2$ (màu chuyển từ cam sang tím) nhưng dimethylsulfonazo(III) được biết là một chỉ thị tốt nhất.

8.6.7.3. Các dẫn xuất khác của thuốc thử acid phenylarsonic:

Thorin:

2(2–Hydroxy–3,6–disulfo–1–naphtylaminlazo) benzennearsonic acid, muối dinatri, Thoron, Thoronol, Naphtharson, Naphthazarin, APANS, APNS.



Các nguyên liệu từ các kỹ thuật cung cấp l muối $Na_1 \rightarrow Na_5$, tinh thể dạng bột, muối Na_1 (đỏ cam), muối Na_5 (đỏ úa, đỏ ri). Nó dễ tan trong nước nhưng lại không tan trong các dung môi hữu cơ phổ biến. Dung dịch nước có màu vàng cam trong môi trường acid (λ_{max} = 510nm, $\varepsilon = 1{,}4.10^4$ tại pH = 1) và màu đỏ cam trong môi trường kiềm(λ_{max} = 490nm, $\varepsilon = 1{,}4.10^4$ tại pH = 9 – 10) và có màu đỏ trong môi trường acid sunfuric đậm đặc, pKa_3 = 3,7; pKa_4 = 8,4 (–$AsO(OH)_2$), và pKa_5 = 11,8 (–OH).

Nó tạo thành các chelate có màu trong dung dịch acid 0,1N với Bi (trong dung dịch $HClO_4$ 0,02 – 0,04N λ_{max} = 535nm, $\varepsilon = 9{,}5.10^3$), Th (pH = 0,5 – 1,5; ML_2 λ_{max} = 545nm) U(VI) (pH = 3 – 4; ML2 λ_{max} = 545nm), Zr và Hf (trong HCl; λ_{max} = 555nm) và Pu (IV) (trong HCl; 0,05 – 0,25N; λ_{max} = 540nm) các phản ứng thì có độ chọn lọc cảm quang khá cao với các kim loại này. Thorin cũng được sử dụng trong việc xác định bằng trắc quang của kim loại khác ở vùng pH cao hơn dù các phản ứng không có tính chọn lọc cảm quang cao; Be (pH = 10, λ_{max} = 486nm); Rh (III) (pH = 4; gia nhiệt trong 70 giây; λ_{max} = 550nm) và cho việc xác định gián tiếp fluoride qua chelate Zr.

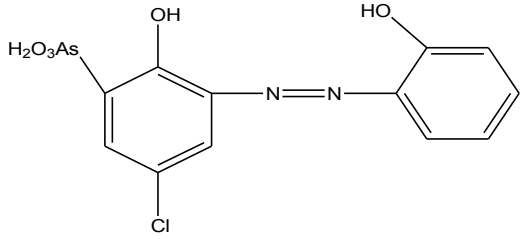
Thorin có thể được sử dụng như một chỉ thị kim loại trong phép chuẩn độ chelate của Bi và Th (pH = 1 – 3), tại điểm cuối màu dung dịch chuyển từ đỏ sang vàng.Và nó cũng được sử dụng như một chỉ thị trong chuẩn độ U (VI) ở pH = 2,5 bằng acid oxalic.

Rezarson:

2,2,4–Trihydroxy–3–arsono–5–chloroazobenzene.

$C_{12}H_{10}N_2O_6AsCl$

KLPT = 388,60



Rezarson tạo phức màu theo tỉ lệ 1:1 với nhiều kim loại, bao gồm Cu, Ga, Ge, Ni, Pd và Sn trong nước acid trong bình với methanol từ 50 – 70 %. Nó được đề nghị như một thuốc thử trong phép đo trắc quang cho Ge và Sn (trong dd HCl, λ_{max} = 510nm).

Bảng 8.11: ỨNG DỤNG CỦA ARSENAZO I NHƯ LÀ THUỐC THỬ TRẮC QUANG

Ion kim loại	Điều kiện	λ_{max} (nm)	ε ($x10^3$)	Dãy xác định (ppm)	Ảnh hưởng
B	H2SO4, 35o, 15 phút	635	6,4	0 ~ 1	K, Na, NH4 không ảnh hưởng.
Be	pH 11 ~ 12	580	10,0	0 ~ 0,15	–
Ca	pH 9,6; GEDTA	580	–	4 ~	Tổng của Ca + Mg trong dung dịch.
Ce(III)	HCl 0,02N NH2OH.HCl	253	7,6	–	La, Fe (cn bằng mol)
Ga	pH 3 ~ 3,5	550	–	0,4 ~ 5,6	Ce(IV), Cu, Fe, Tl(III),UO_2^{2+} ảnh hưởng.
In	pH 5,6 ~ 6,2	580	58,2	2 ~ 10	Cu, Fe(III), Pb, U, Zn, PO_4^{3-}, tactrac ảnh hưởng.
La	pH 7	570	27,5	1 ~ 2	Fe(III), U(VI) phải bị che.
Pd(II)	pH 2	565	11,5	1,0 ~ 10,6	Cr(III), Cu(III), Fe, La, Ru, Y, oxalate, citrate, EDTA, CyDTA ảnh hưởng.
Pd(II)	pH 12	585	14,5	0,64 ~ 6,4	Nhiều kim loại khác, citrate, oxalate EDTA ảnh hưởng.
Ru(III)	pH 6	580	–	1 ~ 7	EDTA ảnh hưởng.
Sc	pH 6,1 ~ 6,3	570	17,0	~ 2,0	Sau khi tách chiết các kim loại ảnh hưởng bằng TTA hoặc oxine
Ta	pH 1 ~ 2	580	–	0,01 ~ 0,8	Ti không ảnh hưởng.
Th	pH 1	546	23	0,5 ~ 5	Ce(IV), F^-,SO_4^{2-}, ảnh hưởng.
Ti	pH 2,5 ~ 3	580	–	0,1 ~ 2,5	
U(VI)	pH 3 ~ 7	600	21,2	0,2 ~ 1,6	Al, Fe(III), Th, Zn không ảnh hưởng.

Y	pH 6	560	43,8	0,2 ~ 5,7	–

VII.7.EDTA VÀ CÁC COMPLEXONE KHÁC

8.7.1. Danh pháp:

Những thuốc nằm trong phần này được liệt kê trong bảng 8.12, cùng với những tên gọi của chúng.

8.7.2. Nguồn gốc và phương pháp của sự tổng hợp:

Tất cả đều có thể mua và được chuẩn bị bởi sự methyl hoá cacboxyl tương ứng với polyamine, cũng do sự ngưng tụ kiềm của acid haloacetic hoặc bằng phản ứng trung hoà Strecker với KCN và HCHO (formaldehyde).

8.7.3. Ứng dụng phân tích:

EDTA hầu như dành riêng để sử dụng như một dung dịch chuẩn trong chuẩn độ phức chất. EDTA và các complexon khác cũng được sử dụng như những tác nhân che trong những trường hợp khác của hoá học phân tích.

8.7.4. Những tính chất của các thuốc thử:

Acid tự do của EDTA là bột tinh thể có màu trắng và hầu như không tan trong nước (xấp xỉ khoảng 0,009g/l ở pH = 1,6) cũng như trong các dung môi hữu cơ. Nó tan trong acid vô cơ hoặc trong các dung dịch kiềm. Các mẫu chứa một thuốc thử phân tích "EDTA" thường là một dihydrate, muối dinatri của EDTA ($Na_2H_2L.2H_2O$), mà nó có thể được tinh chế một cách dễ dàng bằng sự kết tinh từ nước (11,1g/100g ở 20°C; 27,0g/100g ở 98°C) và thành 99,5% tinh khiết sau khi sấy ở 80°C. Sấy ở 100°C hoặc cao hơn dẫn đến kết quả mất một phần nước hydrated.

Các thuốc thử loại complexon, có hình dạng của acid tự do, là bột tinh thể trắng và rất ít tan trong nước, các dung môi hữu cơ thông thường và tan nhiều hơn khi độ kiềm của dung dịch tăng. Do các thuốc thử có tính lưỡng tính tự nhiên, chúng cũng tan trong acid vô cơ. Hằng số phân ly từng nấc của các thuốc thử được tổng kết trong bảng 8.13. Giống như các acid amino khác, các complexon tồn tại như ion lưỡng tính.

8.7.5. Các phản ứng tạo phức vá các tính chất của phức:

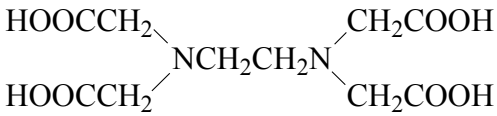
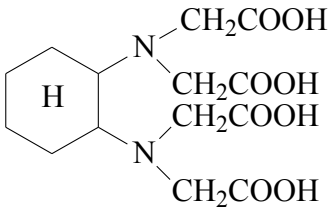
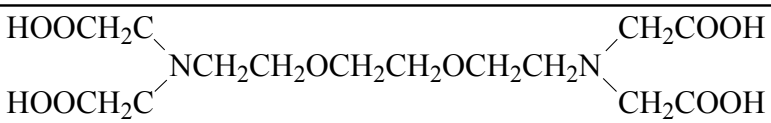
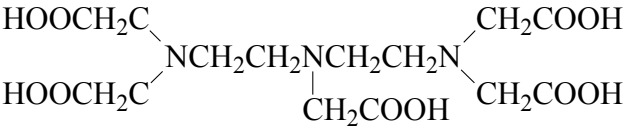
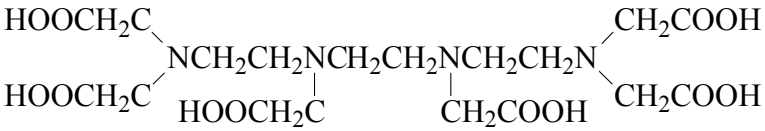
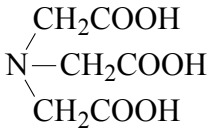
Các thuốc thử loại complexon ít bền và tan chelate với một giới hạn rộng của các ion kim loại, loại trừ kiềm và một số ion kim loại hoá trị 1 khác. Đặc tính khác là khả năng chelating phụ thuộc vào độ bền pH. Tỷ lệ phối tử với kim loại là 1:1, ngoại trừ TTHA và NTA. Những điều này trở thành nền tảng cho việc sử dụng complexanes, đặc biệt là EDTA, như một dung dịch chuẩn trong việc chuẩn độ phức chất và như một tác nhân che trong các phạm vi đa dạng như hoá học phân tích. Cấu trúc của kim loại–EDTA chelate có lẽ được minh hoạ một cách riêng biệt phía dưới cho 4 số phối trí của các ion kim loại, (a) và (b).

Các hằng số ổn định chelate của các thuốc thử này được tổng kết trong bảng 8.13.

Đối với chất chelate, EDTA được sử dụng rộng rãi nhất, bởi gía cả tương đối thấp của thuốc thử, nó đang được sản xuất rộng rãi cho ngành công nghiệp tiêu dùng.

Bảng 8.12: EDTA VÀ CÁC COMPLEXON KHÁC

Complexane	Công thức hoá học

EDTA	
CyDTA	
GEDTA	
DTPA	
TTHA	
HEDTA	
NTA	

Bảng 8.13: HẰNG SỐ PHÂN LY VÀ HẰNG SỐ BỀN CHELATE CỦA CÁC COMPLEXON CHỌN LỌC

	EDTA (1)	CyDTA (2)	GEDTA (3)	DTPA (4)	TTHA (5)	HEDTA (6)	NTA (7)
pK_{a1}	1,99	2,43	2,00	2,08	2,42	2,51	1,89
pK_{a2}	2,67	3,52	2,65	2,41	2,95	5,31	2,49
pK_{a3}	6,16	6,12	8,85	4,26	4,16	9,86	9,73
pK_{a4}	10,26	11,70	9,46	8,60	6,16	–	–
pK_{a5}	–	–	–	10,55	9,40	–	–
pK_{a6}	–	–	–		10,19	–	–
logKML							
Ag	7,32	8,15	6,88	8,70	8,67(13,89)	6,71	5,16
Al	16,13	18,63	13,90	18,4	19,7(28,9)	12,43	9,5
Ba	7,76	8,64	8,41	8,63	8,22(11,63)	5,54	4,83
Bi	27,9	31,2	23,8	29,7	–	21,8	–
Ca	10,96	12,50	11,00	10,74	10,06(14,16)	8,14	6,41
Cd	16,46	19,23	16,70	19,31	18,65(26,85)	13,6	9,54
Ce(III)	15,98	16,76	15,70	20,50	–	14,11	10,83
Co(II)	16,31	18,92	12,50	18,4	17,1(28,8)	14,4	10,38
Cr(III)	23,40	–	2,54	–	–	–	>10

Cu(II)	18,80	21,3	17,8	21,53	19,2(32,6)	17,55	12,96
Dy	18,30	19,69	17,42	22,82	23,29	15,30	11,74
Er	18,38	20,20	17,40	22,74	23,19(26,92)	15,42	12,03
Eu	17,35	18,77	17,10	22,30	23,85	15,35	11,52
Fe(II)	14,33	16,27	11,92	16,50	17,1	12,2	8,84
Fe(III)	25,1	28,05	20,5	28,6	26,8(40,5)	19,8	15,87
Ga	20,27	22,91	–	23,0	–	16,9	13,6
Gd	17,0	18,80	16,94	22,46	23,83	15,22	11,54
Hf	29,5	–	–	35,40	19,08	–	20,34
Hg(II)	21,8	24,30	23,12	27,0	26,8(39,1)	20,1	14,6
Ho	18,05	19,89	17,38	22,78	23,58	15,32	11,90
In	24,95	28,74	–	29,0	–	17,16	16,9
La	15,50	16,75	15,79	19,48	22,22(25,62)	13,46	10,36
Li	2,79	4,13	1,17	–	–	–	2,51
Lu	19,65	20,91	17,81	22,44	–	15,88	12,49
Mg	8,69	10,32	5,21	9,3	8,10(14,38)	7,0	5,46
Mn(II)	14,04	16,78	12,3	15,50	14,65(21,19)	10,7	7,44
Na	1,66	2,70	1,38	–	–	–	2,15
Nd	16,61	17,69	16,28	21,60	22,82(26,75)	14,86	11,26
Ni	18,62	19,4	13,55	20,32	18,1(32,4)	17,0	11,54
Pb	18,04	19,68	14,71	18,80	17,1(28,1)	15,5	11,39
Pr	16,40	17,23	16,05	21,07	23,45	14,61	11,07
Sc	23,1	25,4	–	–	–	–	12,7
Sm	16,7	18,63	16,88	22,34	23,81	15,28	11,53
Sn(II)	18,3	–	23,85	–	–	–	–
Sr	8,63	10,54	8,50	9,68	9,26(12,70)	6,92	4,98
Tb	17,81	19,30	17,27	22,71	23,61	15,32	11,59
Th	23,2	29,25	–	28,78	31,9	18,5	12,4
TiO_2^+	17,3	19,9	–	–	–	–	12,3
Tl(III)	22,5	38,3	–	48,0	–	–	18
Tm	18,62	20,46	17,48	22,72	–	15,59	12,2
UO_2^{2+}	25,6	26,9	–	–	–	–	9,56
VO_2^+	18,77	19,40	–	–	–	–	–
Y	18,09	19,41	16,82	22,05	–	14,65	11,48
Yb	18,88	20,80	17,78	22,62	23,58	15,88	12,40
Zn	16,50	18,67	14,5	18,75	16,65(28,7)	14,5	10,67
Zr	29,9	20,74	–	36,9	19,74	–	20,8

— Các giá trị của các kim loại khác; $\log K_{ML}$ cho Be(9,27); Cs(0,15); K(0,96); Nb(40,78); Pd(II) (18,5) và Sb(III) (24,8).

— Các giá trị ngoặc đơn biểu diễn $\log \beta_{ML}$.

— Các giá trị pKa được quan sát ở giá trị trung bình của $\mu = 0,1$ (KCl hoặc KNO_3) ở 20°C, trừ TTHA ở 25°C.

— Các giá trị $\log K_{ML}$ được quan sát, hầu hết các trường hợp, ở giá trị trung bình của $\mu = 0,1$ (KCl, KNO_3 hoặc $NaClO_4$) ở 20 – 25°C.

— Các giá trị cho U(IV).

Các complexane khác EDTA và NTA thì đắt, việc sử dụng chúng chỉ giới hạn trong hoá học phân tích và các mục đích nghiên cứu khác.

CyDTA tạo thành chelate kim loại bền hơn so với EDTA, từ đó CyDTA được tiến cử như một tác nhân che mà ion kim loại không thể được che một cách có hiệu quả với EDTA.

GEDTA được biết để nhận biết Ca hơn là Mg ($\Delta \log K_{Ca-Mg} = 5,79$) và Cd hơn là Zn ($\Delta \log K_{Cd-Zn} = 2,2$) trong việc so sánh với cơ chế tạo phức của EDTA. ($\Delta \log K_{Ca-Mg} = 1,9$; $\Delta \log K_{Cd} - Zn \approx 0$). Theo đó, GEDTA được sử dụng như một dung dịch chuẩn chọn lọc cho Ca và Cd.

DTPA và TTHA có dấu hiệu như những phối tử octadentate và decadentate, tạo thành chelate bền hơn EDTA, với các ion kim loại có 8 phối tử hoặc cao hơn, và kết quả các chelate có tính bền hơn đối với sự thuỷ phân. Trong các trường hợp của TTHA, nó cũng tạo thành M_2L – dạng chelate với Cu(II), Sn(II) (pH từ 3 đến 4), Al, Cd, Co (II), Ga, Hg(II), Ni, Pb, Ti (vớI H_2O_2), Zn (pH từ 5 – 6), Mg và Zn (pH từ 9 – 10).

Sự tương phản giữa Fe(III)–EDTA chelate, Fe(III)–HEDTA chelate là tính bền đối với sự thuỷ phân trong dung dịch kiềm ăn da, vì thế nó được xem như một tác nhân che cho Fe(III) trong dung dịch kiềm mạnh.

NTA có xu hướng như một phối tử bốn đỉnh, hình dạng các chelate ít bền hơn EDTA. Sự tồn tại lượng dư của NTA, nó hình thành ML – dạng cũng như ML_2 – chelate.NTA được sử dụng như một tác nhân che có hiệu quả che cao hơn so với EDTA và CyDTA không được như mong muốn.

8.7.6. Sự tinh chế và độ tinh khiết của các thuốc thử:

Acid tự do của các complexon có thể được tinh chế bằng việc hoà tan nó trong dung dịch kiềm NaOH, theo đó sự kết tủa của acid tự do với phần thêm vào của acid sunfuric pha loãng đến pH = 1 – 2. Kết tủa trắng được lọc và rửa bằng nước lạnh cho đến khi phần nước lọc là dung dịch chứa gốc sunfat tự do.

Disodium EDTA ($Na_2H_2L.2H_2O$) có thể được tinh chế bởi sự kết tinh từ nước nóng. Phương pháp tiếp theo cũng được giới thiệu để thu được mẫu tinh khiết.

Hoà tan 10g mẫu nguyên liệu (thô) vào trong 100ml nước và thêm từ từ C_2H_5OH vào dung dịch này cho đến khi nó chuyển sang đục. Sau khi lọc dung dịch, thêm một lượng C_2H_5OH có thể tích bằng với thể tích phần nước lọc để kết tủa muối tinh khiết. Lọc muối bằng phễu, rửa bằng acetone, tiếp đến là ether. Sau làm khô muối trong không khí suốt đêm, sấy nó ở 80^{o}C trong 4 giờ.

Thông thường độ tinh khiết của các complexon được xác định bằng việc chuẩn độ dung dịch Zn tiêu chuẩn (chỉ thị XO ở pH = 5) hoặc Cu(II) (chỉ thị PAN ở pH từ 4 – 5) với dung dịch complexon đã biết trước nồng độ.

8.7.7. Các ứng dụng trong phân tích:

8.7.7.1. Sử dụng như một dung dịch chuẩn in Chelatometry:

Phép tính hệ số tỷ lượng trong chelatometry có thể được viết ở dạng sau:

$$M^{n+} + H_2L^{2-} \rightleftharpoons ML^{n-4} + 2H^+$$

EDTA là complexon được sử dụng rộng rãi nhất trong chelatometry, và dung dịch tiêu chuẩn của EDTA 0,01M (3,72g $Na_2H_2L.2H_2O$/l) được giới thiệu cho các kết quả tổng quát. Các phương pháp cụ thể cho việc xác định mỗi nguyên tố được tìm thấy trong các dạng đồ thị chelatometry. Tuy nhiên, biểu đồ 1 được dùng trong việc tìm ra điều kiện thích hợp cho

sự chuẩn độ và bản chất của các chỉ thị kim loại để nhận được các kết quả tốt. Các ion vô cơ và hợp chất hữu cơ cũng có thể được xác định gián tiếp bằng phức chất.

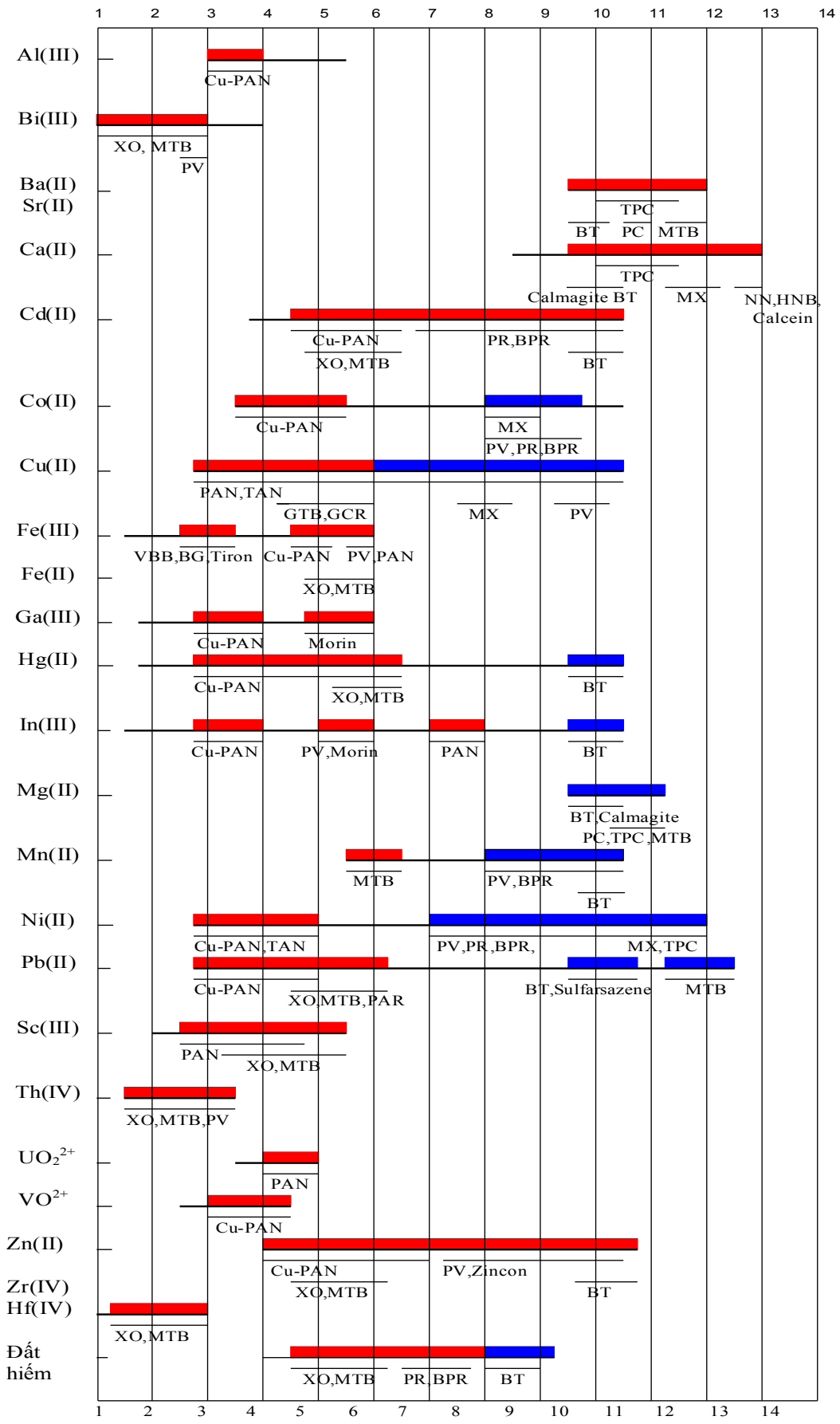
8.7.7.2. Sử dụng như một tác nhân che:

Giới hạn của các ứng dụng của complexane như những tác nhân che trong các phản ứng phân tích rất rộng mà điều đó không thích hợp để thảo luận trong từng ví dụ cụ thể. Tuy nhiên, bảng 8.14 đã tóm tắt một vài ví dụ trong việc sử dụng EDTA như một tác nhân che. Những sự khác nhau của các tính chất che giữa EDTA và CyDTA trái với phản ứng tạo phức với cyanua được trình bày trong bảng 8.15 như mẫu khác. Đề xuất chi tiết trong việc sử dụng của các complexane như một tác nhân che được tìm thấy trong một số đồ thị khác.

Bảng 8.14: MỘT VÀI VÍ DỤ TRONG VIỆC SỬ DỤNG EDTA NHƯ MỘT TÁC NHÂN CHE

Phản ứng che	Ứng dụng
Fe, Co và Ni với Natridiethyl-dithiocarbamate.	Chiết trắc quang Cu và Bi
Fe(III), V(V) với Tiron	Phép xác định trắc quang Ti
Fe, Co, Cu, Ni và Cr với 2-nitroso-1 – naphthol	Phép xác định trắc quang Pd
Al, Cd, Cr, Cu, Ga, Hg, In, Pb, V, Zr V đất hiếm với PAR	Phép xác định trắc quang Ni (pH = 8,6 – 10)
Bi, Cd và Cr vớI Beryllon IV	Phép xác định trắc quang Be (pH = 7 – 8)
Fe(II), Ce, Co, La, Mg, Mo, Nd và Pb với XO	Phép xác định trắc quang Al (pH = 3 – 3,8)
Mo(V) với 8 – hydroxyquinoline	Chiết U, W(VI) (pH = 2 –3)

MỘT SỐ GIỚI HẠN CỦA pH CẦN LƯU Ý TRONG QUÁ TRÌNH CHUẨN ĐỘ



Giới hạn pH và chỉ thị kim loại được đề xuất cho việc chuẩn độ các ion kim loại thông thường, ▬ giới hạn pH mà ion kim loại chuẩn độ được, ▬ giới hạn pH mà chỉ thị phù hợp có thể dùng được, —— giới hạn pH mà phức phụ được sử dụng để làm cản trở sự thuỷ phân của các ion kim loại.

8.7.8. Các chữ viết tắt của các chị thị kim loại:

BG:	Bindschedlar's Green	PAN:	Pyridylazonaphthol
BPR:	Bromopyrogallol Red	PAR:	Pyridylazorescocinol
BT:	Eriochrome BlackT	PC:	Phthalein Complexon
Cu–PAN:	Cu–EDTA + PAN mixture	PR:	Pyrogallol Red
GCR:	Glycine cresol Red	PV:	Pyrochatecol Violet
GTB:	Glycinethymol Blue	TAN:	Thiaolylazonaphthol
HNB:	Hydroxynaphthol Blue	TAR:	Thiaolylazoresorcinol
MTB:	Methylthymol Blue	TPC:	Thylmolphtalein Complexon
MX:	Murexide	VBB:	Variamine BlueB
NN:	Calcon carboxylic acid	XO:	Xylenol Orange

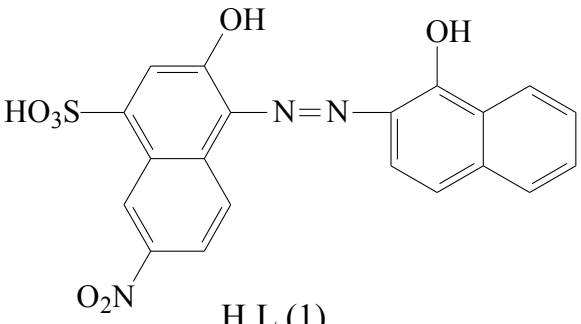
(Patton and Reeder's dye)

Bảng 8.15: PHẢN ỨNG CỦA KCN VỚI EDTA VÀ CYDTA–CHELATE KIM LOẠI

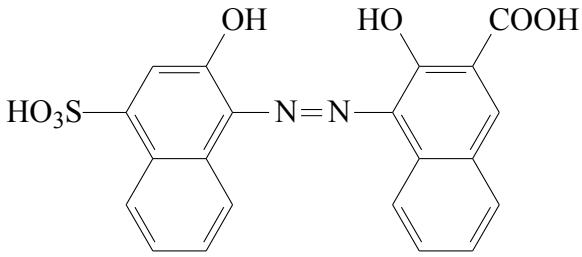
Khả năng phản ứng của KCN với		
Ion kim loại	EDTA chelate	CyDTA chelate
Hg(II)	Phản ứng tức thời	Phản ứng tức thời
Cu(II)	Phản ứng tức thời	Phản ứng tức thời
Pb	Không phản ứng	Không phản ứng
Bi	Không phản ứng	Không phản ứng
Cd	Phản ứng tức thời	Hầu như không phản ứng
Ni	Phản ứng	Không phản ứng
Co(II)	Phản ứng	Phản ứng chậm
Mn(II)	Không phản ứng	Không phản ứng
Co(III)	Không phản ứng	Không phản ứng
Zn	Phản ứng nhanh	Phản ứng khá nhanh
Fe(II)	Phản ứng	Phản ứng chậm
Fe(III)	Phản ứng	Không phản ứng

VII.8.HỢP CHẤT DIHYDROXYARYLAZO

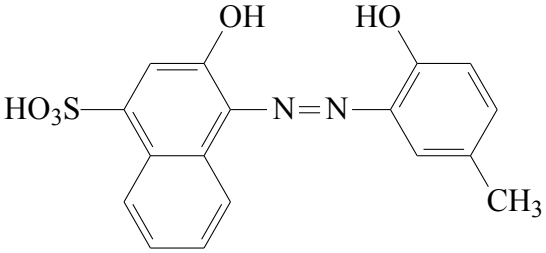
HỢP CHẤT DIHYDROXYARYLAZO



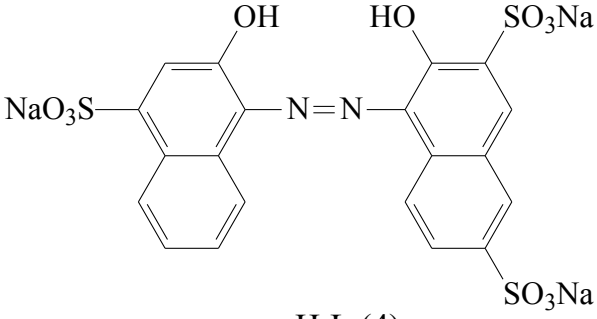
H_3L (1)



H_4L (2)



H_3L (3)



H_5L (4)

8.8.1. Đồng phân :

Những hợp chất azo cùng với đồng phân và công thức phân tử được đề cập trong chương này liệt kê ở bảng 8.16.

8.8.2. Nguồn và phương pháp tổng hợp:

Các hợp chất trên đều có sẵn trên thị trường. Những loại thuốc nhuộm azo này được tổng hợp bởi công đoạn chuẩn mực của phản ứng liên hiệp azo. Chúng được gọi từ các tên tương ứng sau :

(1) diazo hóa 1–amino–6–nitro–2–naphthol–4–sulfonic acid và 1–naphthol, (2),(3) và (4) từ diazotized 1–amino–2–naphthol–4–sulfonic acid và 2–hydroxynaphthoic acid, p–cresol, 2–naphthol–3, 6–disulfonic acid, tách biệt.

8.8.3. Các ứng dụng phân tích :

Các thuốc nhuộm azo loại này được dụng rộng rãi như là chất chỉ thị kim loại trong phương pháp chelate, đặc biệt cho phép chuẩn độ EDTA của các kim loại kiềm thổ. Chúng thỉnh thoảng được dùng như là thuốc thử trắc quang cho canxi và magie trong dung dịch nước hoặc sau khi chiết vào trong dung môi không có tính trộn lẫn.

8.8.4. Đặc tính của thuốc thử.

Eriochrome Black T (1) luôn được cung cấp ở dạng muối của natri ở dạng bột màu tím đậm có ánh kim loại mờ nhạt, dễ tan trong nước và rượu, không tan trong dung môi hữu cơ thông thường. Dung dịch nước có màu đỏ ở pH < 6, màu xanh ở pH = 7 – 11 và màu cam ở pH =12. Trong dung dịch kiềm dễ bị oxy hóa trở thành không màu pKa (H_2L^-) = 6,3 và pKa (HL^{2-}) = 11,55(μ = 0,08 ~ 0,008; 18 ~ 200)

(2) thường được cung cấp ở dạng acid tự do có dạng bột màu đậm, tan nhẹ trong nước và rượu để tạo ra dung dịch màu hồng ở pH < 8. Nó sẽ chuyển qua màu xanh ở pH = 10^{-13} và màu hồng nhạt trong dung dịch kiềm mạnh pKa (H_2L^{2-}) = 9,26 và (HL^{3-}) = 13,67(μ = 0,01 KCl; 24^{o}C).

Calgamite (3) cũng thường được cung cấp ở dạng tự do, dạng bột màu tím đậm, dễ tan trong nước cho dung dịch màu đỏ tươi ở pH < 7. Nó sẽ chuyển qua màu xanh ở pH = 9,1 – 11,4 và màu cam ánh đỏ ở pH > 13. Các thuốc nhuộm được liệt kê ở bảng 8.16 hầu hết ổn định trong dung dịch nước, pKa (HL^{2-}) = 7,92 và pKa (HL^{2-}) = 12,50 (μ = 0,1; KNO_3; 25°C).

Hydroxynaphthol Blue (4) được cung cấp ở dạng muối III của natri, dạng bột để hút ẩm màu tím đậm, dễ tan trong nước và rượu cho dung dịch màu tím đỏ ở pH < 6 nó sẽ chuyển qua dung dịch màu xanh ở pH = 7 – 12 và màu hồng ở pH > 13, pKa (H_2L^{3-}) = 6,44 và pKa (HL^{4-}) = 12,9 (μ= 0,1; KCl, 24°C)

Bảng 8.16 DIHYDROXYLAZO HỢP CHẤT

Thuốc thử	Tên	Đồng phân	Công thức phân tử và KLPT
(1)	Eriochrome Black	1–(Hydroxy–2– naphthylazo)–6–nitro–2–naphthol–4–sulfonic acid, muối mononatri; Solochrome Black T, Mordant Black 11, C.I. 14645, Erio T, EBT, BT	$C_{20}H_{12}O_7N_3SNa$, 461,41
(2)	Cancol carboxylic acid	2–Hydroxy–1–(2–hydroxyl–4–sulfo–1–naphthylazo)–3–naphtoic acid Pat–Ton và Reeder's dye Cal Đỏ, HSN, NANA, HHSNNA, NN	$C_{21}H_{14}N_2O_7S$, 438,41
(3)	Calmagite	1–(1–Hydroxy–4–methyl–2–phenylazo)–2–naphthol–4–sulfonic acid	$C_{17}H_{14}N_2O_5S$, 358,37
(4)	Hydroxynaph–thol Blue	1–(1–Hydroxy–4–sulfo–1–naphthylazo)–2–naphthol–3,6–disulfonic acid, muối trinatri, HNB	$C_{20}H_{11}N_2O_{11}S_3Na_3$ 620,46

8.8.5. Phản ứng tạo phức chất và đặc tính của phức chất:

Khi sự thể hiện của những ion kim loại hơn những kim loại kiềm loại tính màu xanh của thuốc nhuộm sẽ chuyển qua ánh đỏ trong dung dịch nước và các phản ứng màu như vậy được tận dụng trong phép trắc quang cho các ion kim loại hoặc trong phương pháp chelate như là những chất chỉ thị kim loại.

Bảng 8.17: PHẢN ỨNG MÀU CỦA ERICHROME® BLACK T VỚI ION KIM LOẠI TẠI pH 9

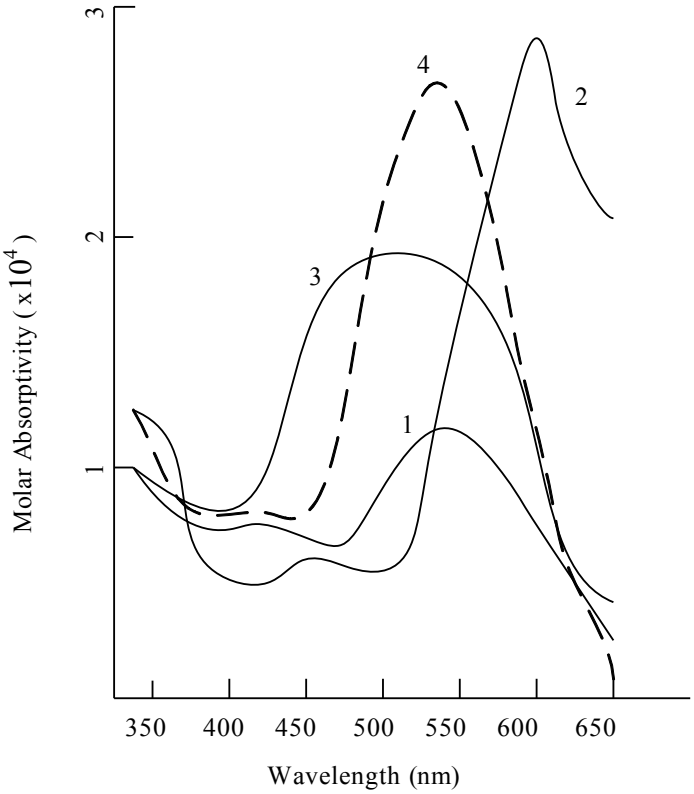
Ion kim loại	Màu	Ion kim loại	Màu
None	Xanh dương	Mg	Đỏ
Al	Hơi đỏ	Mn(II)	Đỏ
Bi	Xám – Xanh	Nd	Đỏ
Ca	Đỏ	Ni	Đỏ
Cd	Đỏ	Os(VIII)	Hồng
Ce(III)	Xám – Xanh	Pt(IV)	Xám – Xanh
Co(II)	Hơi đỏ	Th	Đỏ
Cr(III)	Xám – Xanh	U(VI)	Xám – Xanh
Cu(II)	Hơi đỏ	V(V)	Đỏ tươi
Fe(III)	Nâu ppt	W(VI)	Xanh dương
Hg(II)	Xám – Xanh	Zn	Đỏ

	dương		
La	Hồng đậm		

Phản ứng màu của (1) với các ion kim loại khác nhau được xem xét chi tiết và tóm tắt lại trong bảng 8.17. Sự thay đổi cấu trúc của thuốc thử đi kèm theo phản ứng màu được chỉ ra sơ lược dưới đây.

Hằng số bền của thuốc nhuộm với nhiều ion kim loại đã được xác định hầu hết bằng phương pháp phổ quang kế. Những giá trị đó được tóm tắt trong bảng 8.18. Hằng số bền có điều kiện ($logK'_{ML}$) của (1), (3) và (4) ở pH 10 là các báo cáo như sau: (1); Ca (3,8); Mg (5,4) ; (3); Ca (3,67); Mg (5,69); (4), Be 3,36); Mg (3,43); Ca (2,82); Sr (2,05); Ba (1,75); La (3,75); Pr (4,03); Nd (4,13); Sm (4,09); Eu (4,10); Ga (3,76); Tb (3,77); Dy (3,71); Ho (3,68); Er (3,60); Yb (3,50); UO_2^{2+} (4,10 hoặc 3,99).

Phổ hấp thụ của một vài phức chelate kim loại đại diện minh họa ở các hình 8.9, 8.10, 8.11, 8.12 và 8.13. Các chất chelate màu có thể hiện được chiết trong dung môi hữu cơ phân cực như là n–amyl alcohol cho phép trắc quang đến sau.



Hình 8.9: Phổ hấp thụ của Black T(1) và phức Mg trong nước

(1) pH 5 (H2L-) (2) pH 8 (HL2-) (3) pH 13 (L3-) (4) pH 10 (MgL-)

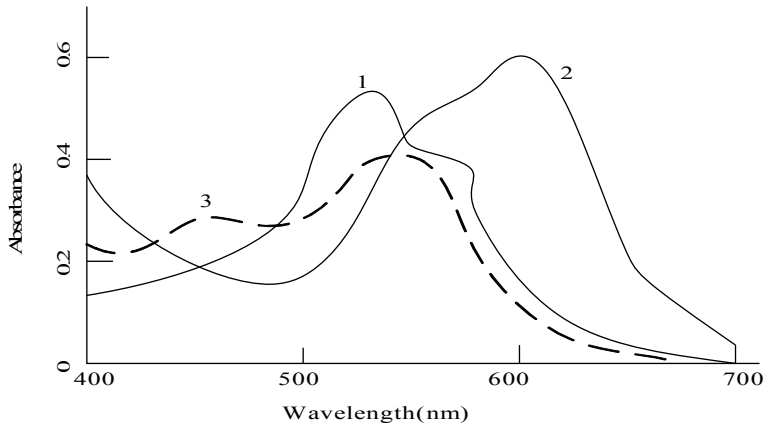


FIGURE 2. Arsorption spectra of Calcon carboxylic acid (2) and Ca chelate in water (1) pH 3.7 (H_2L^{2-}); (2) pH 9.9 (HL^{3-}); (3) pH 13 (CaL^{2-}),Dye, 9.1x10^{-5}M.

Hình 8.10: Phổ hấp thụ của acid Calcon carboxylic (2) với chelate Ca trong nước

(1) pH 3,7 (H_2L^{2-}) (2) pH 9,9 (HL^{3-}) (3) pH 13 (CaL^{2-})

Chỉ thị nồng độ 9,1.10^{-5}M

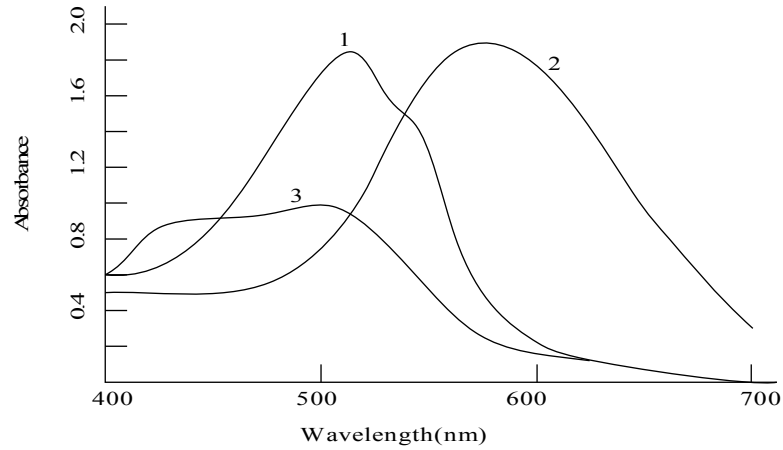


FIGURE 3. Arsorption spectra of Calmagite(3) in water. (1) pH 2.14 (H_2L^-); (2) pH 10.29 (HL^{2-}); (3) pH 13.8 (L^{3-}). Dye, 9.1x10^{-5}M.

Hình 8.11: Phổ hấp thụ của Calmagite (3) trong nước

(1) pH 2,14 (H_2L^-) (2) pH 10,29 (HL^{2-}) (3) pH 13,8 (L^{3-})

Nồng độ chỉ thị 9,1.10^{-5}M

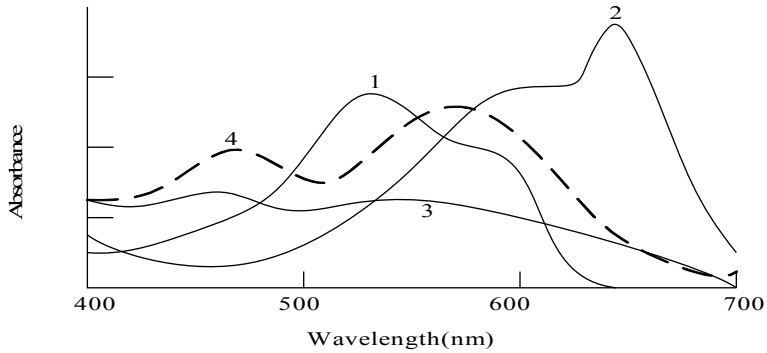


FIGURE 4. Arsorption spectra of Hydroxylnaphthol Blue and Ca chelate in water. (1) pH 3.3 (H_2L^{3-}); (2) pH 9.8 (HL^{4-}); (3) pH 13.8 (L^{5-}); pH 13 (CaL^{3-}). Dye, 2.4×10^{-5}M.

Hình 8.12: Phổ hấp thụ của Hydroxylnaphthol Blue và chelate Ca trong nước

(1) pH 3,3 (H_2L^{3-}) (2) pH 9,8 (HL^{4-}) (3) pH 13,8 (L^{5-}); pH 13 (CaL^{3-})

Nồng độ chỉ thị $2,4.10^{-5}$M

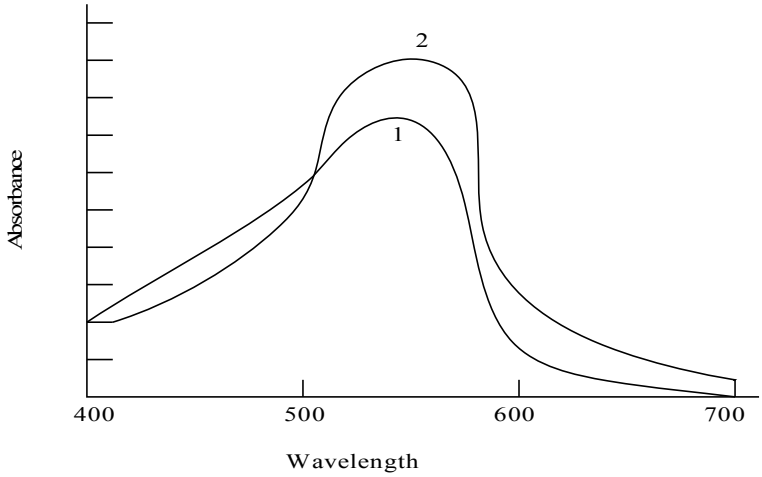


FIGURE 5. Abaorption spectra of Ca and Mg Calmagite chelate at pH 10; Dye, 3.5×10^{-5}M. (1) Ca in excess; (2) Mg in excess.

Hình 8.13: Phổ hấp thụ của chelate Ca và Mg với Calmagite ở pH 10

(1) Ca bão hòa (2) Mg bão hòa

Nồng độ chỉ thị $3,5.10^{-5}$M

Ví dụ: phổ hấp thụ của Eriochrome® Black T(1) và chelate của Mg có trong n–amyl alcohol được chỉ ra ở hình 8.14. Chelate mang điện tích âm (anion) có thể được chiết ra với chuỗi dài ion amoni thể hiện 4 lần như là Zephiramine® hoặc Aliquat® 336S vào trong dung môi hữu cơ như :

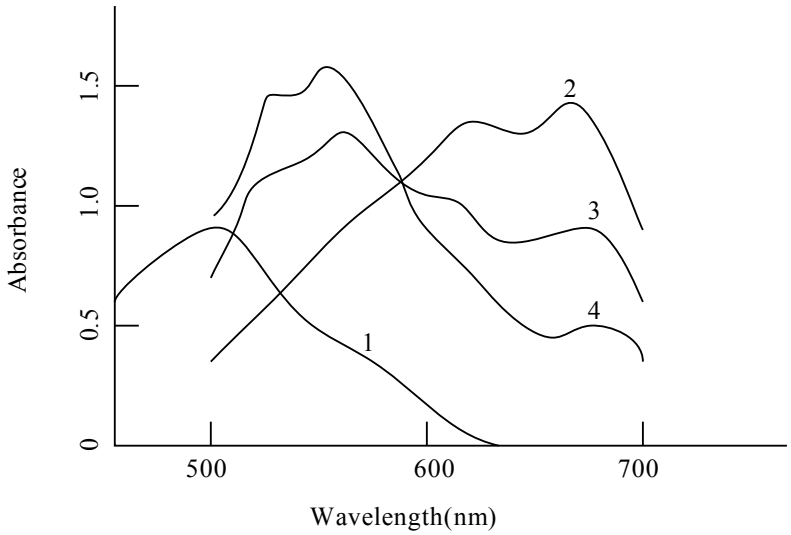
Bảng 8.18: HẰNG SỐ BỀN PHỨC CỦA DIHYDROXYLAZO

Log K_{ML}

Thuốc thử	Ca	Ba	Mg	Mn(II)	Zn
(1)	5,4	3,0	7,0	9,6	12,9
(2)	5,85	–	–	–	–
(3)	6,1	–	8,1	–	12,52
(4)	6,11	–	7,11	–	–

Log K_{ML2}

Mn(II)	Zn	Điều kiện	Ref.
8,0	7,1	-	M_2
-	-	24o, μ=0,1(KCl)	6
-	7 ,71	24o, μ=0,1(KCl)	4, 9
-	-	24o, μ=0,1(KCl)	6, 10



Hình 8.14: Phổ hấp thụ của Eriochrome Black T và chelate Mg trong n–amyl alcohol

(1) trong n–amyl alcohol

(2) trong n–amyl alcohol, lắc với dung dịch không chứa Mg, pH 11,5

(3) lắc với dung dịch chứa 0,1ppm Mg, pH 11,5

(4) lắc với dung dịch chứa 0,2ppm Mg, pH 11,5

8.8.6. Sự tinh chế và tinh khiết của thuốc thử:

Các mẫu thương mại (trên thị trường) là đủ tinh khiết cho việc sử dụng như là một chất chỉ thị kim loại trong phương pháp chelate. Tuy nhiên chúng cũng chứa một lượng cơ bản muối hữu cơ và phải được tinh chế khi đem sử dụng trong các nghiên cứu về hóa lý.

(1) được tinh chế bởi muối p–toluidinium của nó, đó là thuốc nhuộm trong dung dịch methanol ấm 20% được xử lý với p–toluidine để kết tủa muối toluidinium sau khi làm lạnh mà cuối cùng được kết tinh lại từ nước nóng (3) có thể được tinh chế bởi việc chiết từ mẫu kho với anhydrous ether .

(4) được tinh chế bởi phép sắc ký trên cột bột cellulose với propanol–ethyl acetate–nước (5 + 5 + 4) như là một chất tách theo các công đoạn sau.

Mẫu thô được xử lý với ethanol nóng để loại bỏ các chất không tinh khiết, sau đó hòa tan trong dung dịch methanol 20%, rồi cho qua phép sắc ký. Phần vùng đỏ tím ở phía trên cao được tách nữa để chứa thuốc nhuộm tinh khiết ở dạng kết tủa của muối natri trihydate do việc thêm HCl đậm đặc vào chất tách đậm đặc.

8.8.7. Các ứng dụng trong phân tích:

8.8.7.1. Sử dụng như là một thuốc thử trắc quang:

Thuốc nhuộm azo của loại này được dùng rộng rãi như là các thuốc thử trắc quang cho các ion kim loại khác nhau. Mặc dù hầu hết các công đoạn trắc quang được thực hiện trong hệ thống có nước, các chất chelate màu vẫn có thể được chiết vào trong rượu cao hơn như rượu izo–amyl. Tương tự chúng có thể được chiết vào các chất chlor hóa như là chloroform hoặc 1,2–dichloroethane như là một cặp ion với chuỗi dài ion amoni thay 4 lần.

Các ví dụ về ứng dụng phẩm nhuộm azo như là thuốc thử trắc quang được tóm tắt trong bảng 8.19.

8.8.7.2. Sử dụng như là chất chỉ thị kim loại.

Các thuốc nhuộm azo này đã được sử dụng như là chất chỉ thị kim loại trong phương pháp chelate. Hằng số phân ly của proton cuối cùng trong (2) và (4) là cao quá đến nỗi sự thay đổi màu với Ca được quan sát tại vùng pH cao hơn (12 – 13) mới đó Mg kết tủa dạng $Mg(OH)_2$. Vì vậy chúng được xem là chất chỉ thị Ca chọn lọc trong sự hiện diện của Mg. Điều kiện chuẩn độ với các thuốc nhuộm này như sau:

Sự chuẩn độ với: Eriochome® Black T (1) (từ màu đỏ sang màu xanh tại điểm kết thúc), Ca, Mg, Cd, Zn (pH 10, NH_3), Ba, Sr (pH 10, NH_3, Mg–EDTA), Hg(II), In, Pb, đất hiếm (pH 8 tới 10),NH_3, tartarate, 100^{o}C), Co(II), Ni(pH 10, NH_3, Mn–EDTA), Mn(II) (pH 8 tới 10, ascobic acid, 80^{o}C), Sc(pH 7,5 tới 8; NH_3; malic acid; 1000), VO2+ (pH 10, NH_3, Mn–EDTA, ascorbic acid); chuẩn độ với Calcon carboxylic acid (2) (từ đỏ sang xanh), Ca (pH 12 đến 13, KOH); chuẩn độ với Calmagite® (3) (từ đỏ sang xanh), Ca, Mg(pH 10, NH_3); chuẩn độ với hydroxynaphthol Blue (4) (từ đỏ sang xanh), Ca (pH 10 tới 13, KOH) và Mg (pH 10, NH_3).

8.8.8. Các thuốc thử có cấu trúc tương tự.

8.8.8.1. Gallion

Gallion được sử dụng như thuốc thử trắc quang cho Ga (ML, pH = 6, 560nm, $\varepsilon = 1{,}54.10^4$ La, Mn, Pb, Sc, Zn, DCD, đất hiếm. Sự tạo thành từ 3 phức của Ga–Gallion–Oxine (MLX; pH = 3; 640nm; $\varepsilon = 2{,}3.10^4$ trong buthanol).

Thì cũng hữu dụng cho việc xác định của Ga–Lumogallion cũng được khuyến cáo như thuốc thử trắc quang cho Al (pH = 5, 576nm) hoặc pH = 3,3; 558nm có mặt trong họ Anta–rox CO 890; Ga(pH = 3; 580nm) hoặc pH = 3,1 – 4,3, 553 nm có mặt trong họ Anta–rox. CO 890, In(pH = 2,8 – 6,5; 500nm; Mo(VI) (510nm ε = 1,13.104), Nb (pH = 5,6 – 7,6; 546nm) Sc (pH = 2; 500nm), Sn(IV) (pH = 1; 510nm) và W (pH = 2,6 – 3,5; 555nm) hoặc như thuốc thử huỳnh quang cho kim loại.

Sự xác định chiết trắc quang cho Fe, Sn và Y thông qua 3 phức chất với Lu–mogallion–diethylether và Nb thông qua Lu–mogallion–BPA được báo cáo bởi 3 phần phức chất. Ion chelate Lu–mogallion với Cu, Fe, Mo(VI), PD, V(IV) và W(VI) có thể cũng được chiết với Aliquat® 336S trong CHCl3.

8.8.8.2. SPADNS

Bột đỏ SPADNS được đề nghị như thuốc thử trắc quang cho AL (pH = 4 – 5; 590nm), Ca (pH = 10; 570nm), Pa (pH = 10 – 11; 570nm), Mg (pH = 8; 570nm), Pd (pH = 2,5 – 4,5; 550nm), Th (pH = 2,6 – 3,6; 580nm), Zr (HCl 0,5N; 580nm) và đất hiếm (pH = 5 – 7,5; 540nm). Anion chelate có thể chiết như cặp ion với diantipymethane cho sự xác định trắc quang của Sc (ML_2X_2, pH = 5,5 – 8,5; 580nm) fluoride có thể được xác định không trực tiếp trong sự bay màu của chelate Zr (HCl 0,7N, 570nm).

8.8.8.3. BerryllonII

Bột màu tím đen giá trị pKa cho 5 bước phân ly 2,9; 4,3; 5,71; 7,01; và 10,88(20^{o}C nó được sử dụng như là thuốc trắc quang cho Be (pH = 12 – 13,2; 600nm), Mg (pH = 11; 640nm, ε = 1,03.10^4), Th (pH = 2; 620nm), Ti(IV) (pH = 4,1; 580nm, ε = 6.10^4) và đất hiếm (pH = 7,6; 610nm) và B.

Bảng 8.19: ỨNG DỤNG CỦA PHẨM NHUỘM AZO NHƯ THUỐC THỬ TRẮC QUANG

Phẩm nhuộm azo	Ion kim loại	Điều kiện	Tỷ lệ	λ_{max} (nm)	ε (x10^4)	Dãy xác định (ppm)	Yếy tố cản trở và ghi chú
(1)	Cd	pH~6; 1,10 Phenalthroline, chiết với $CHCl_3$	ML_2X_2	522	2,2	0,22~5,6	Trong hợp kim Devarda
	Co(II)	TPAC, chiết với $CHCl_3$	–	580	5,0	0,6~18	EDTA,DDTC cản trở
	Co(II)	pH 5,5~8,2; SCN-; chiết với benzene và Aliquat 336S	–	587	6,62	0,1~ 0,8	Mn,Ni,VO_3^- cản trở
	Mg	pH 10,9 ~ 11,3; KCN; triethanolamin	–	525~30	–	0,1 ~1	–
	Mg	pH 9,5~11,2, chiết v ới AmOH hoặc BuOH	–	545	2,0	0,5 ~5	Ca,Cd,Ce,Fe,Zn cản trở
	Mg	pH 11,2 ~ 12,2, Zephiramine, chiết v ới dichloroethane	–	690*	–	0,03~ 0,1	Ca không cản trở
	Zn	pH ~ 6; 1,10 Phenalthroline, chiết với $CHCl_3$	ML_2X_2	522	2,3	0,64~ 3,7	Trong hợp kim Devarda
	Đất hiếm	pH 6,35 ~ 6,8; diphenyl guanidine; chiết với iso– AmOH	ML_2X_2	550~600	2,6 ~3,5	0,1~ 15	–
(2)	UO22+	Môi trường kiềm	ML_2	570	1,36	14 ~ 60	Sau khi sự trao đổi ion phân tách
(3)	Al	pH 8,2~ 8,8; KCN; EDTA; chiết với Aliquat 336S trong CHCl3	ML_3	570	4,2	0,1 ~ 0,5	Cd,Cu,Ni,Pb,Zn không cản trở

	Co(II)	pH 4,2; chiết với Aliquat 336S trong $CHCl_3$	–	580	0,8	–	–
	Mg	pH 11,2~12,2, Zephiramine, chiết với dichloroethane	–	690	6,3	2 ~ 7	Ca không cản trở
	Mo(VI)	pH 11; chiết với Aliquat 336S trong $CHCl_3$	–	575	0,6	–	–
(4)	Kim loại kiềm thổ	pH6; EDTA	–	650	–	1 ~ 600	–
	UO22+	pH 4	ML	530	0,41	0,3 ~	-
	Đất hiếm	pH 6 ~ 10; EDTA	ML	65	–	1 ~ 300	Kim loại kiềm thổ, Be, UO_2^{2+} cản trở

CHƯƠNG VIII:THUỐC THỬ N–N

VIII.1.BIPYRIDINE VÀ CÁC HỢP CHẤT FERROIN KHÁC

Các thuốc thử được đề cập trong phần này đã được liệt kê ở bảng 9.1 cùng với các đồng phân của chúng.

Bảng 9.1

STT	Tên	Đồng phân	CTPT	Khối lượng phân tử
(1)	2,2’ – Bipyridine	α,α’ – Bipyridyl, Dipyridyl,2,2’ – bipyridyl	C10H8N2	156,19
(2)	2,2’,2’’ – Terpyridine	2,2’,2’’ – Terpyridine	C15H11N3	233,27
(3)	1,10 –Phenanthroline	o – Phenanthroline,4,5 – phenanthroline	C12H8N2.H2O	198,23
(4a)	4,7 – Diphenyl – 1,10 – phenanthroline	Bathophenanthroline	C24H16N2	332,41
(4b)	4,7 – Diphenyl – 1,10 – phenanthroline disulfonic acid, muối dinatri	Bathophenanthroline Disulfonic acid, muối dinatri.	C24H14N2O6S2Na2	536,48

9.1.1. Nguyên liệu và phương pháp tổng hợp:

Tất cả các nguyên liệu được bán dưới dạng thương phẩm. (1) và (2) được điều chế từ quá trình đề hydro hoá pyridine với $FeCl_3$ hoặc có chất xúc tác Ziegler ở 100 – 200^oC. (3)

được điều chế bằng cách đun nóng. o–phenylenediamine với glycerol, nitrobenzene, và H_2SO_4 đặc hoặc bằng phản ứng Skraup từ 8–aminoquinoline. (4a) được điều chế từ 8–amino–4 aminoquinoline bằng phản ứng Skraup với β–chloropropiophenone. (4b) là 1 sản phẩm sulfo hoá của (4) với acid chlorosulfonic sau đó là sự thuỷ phân.

9.1.2. Ứng dụng trong phân tích:

Cả 4 chất trên chủ yếu được sử dụng như một thuốc thử trắc quang để xác định Fe(II) và còn được dùng làm chất che, chất phát hiện các ion kim loại khác. Các phức chelate sắt của chúng cũng được sử dụng như là chất chỉ thị oxi hoá khử.

9.1.3. Tính chất của thuốc thử:

2,2'–bipyridine (1) là một chất rắn tinh thể màu trắng, nhiệt độ nóng chảy 70±2°C và nhiệt độ sôi từ 272 – 275°C. Nó có áp suất hơi bão hoà ở nhiệt độ phòng và đặc trưng là phần nào có mùi dễ chịu. Chất này dễ dàng bị thăng hoa hoặc chưng cất thành hơi, tan được trong nước (khoảng 5g/L) ở nhiệt độ phòng. Nó tan tốt trong rượu, ether, benzene, ether dầu hỏa, chloroform và acid loãng. $pKa_1 = -0,2$ và $pKa_2 = 4,4$ ($\mu = 0,1$ KNO_3, ở 25°C).

2,2',2''–Terpyridine (2) là một chất rắn tinh thể màu trắng, nhiệt độ nóng chảy là 88 – 89°C. Nó không bay hơi cùng với hơi nước và tan hạn chế trong nước, nhưng tan dễ dàng trong hầu hết các dung môi hữu cơ và acid loãng. $pKa_1 = -1,6$ và $pKa_2 = 3,99$ và $pKa_3 = 3,99$ ($\mu = 0,1$ K_2SO_4, ở 25°C).

1,10–phenanthroline (3) là 1 chất bột tinh thể màu trắng. Nó chủ yếu tồn tại ở dạng có ngậm nước và khi nóng chảy ở 98 – 100°C do quá trình mất nước. Dạng khan nóng chảy ở 117°C và dễ tan trong nước (khoảng 3,3 g/L ở nhiệt độ phòng) và trong benzene (khoảng 14g/L ở nhiệt độ phòng). Nó tan tốt trong cồn (khoảng 540g/L), acetone, và các acid loãng.

Bathophenanthroline (4a) là một chất bột tinh thể màu trắng hoặc có màu vàng nhạt, nhiệt độ nóng chảy 215 – 216°C và tan nhẹ trong acid loãng, nhưng trong thực tế không tan trong nước trung tính hoặc nước có tính kiềm. Nó tan dễ trong các dung môi hữu cơ như cồn, acetone, benzene.

Sulfonated Bathophenanthroline (4b) Thường có được ở dạng muối dinatri, có dạng tinh thể bột màu vàng nhạt hoặc hồng sáng. Màu của thuốc thử tùy thuộc vào lượng vết của sắt nhiễm bẩn vào. Nó là dễ chất hút ẩm nhưng sau khi sấy khô ở 110°C trong 2 giờ ta thấy rằng khối lượng của nó không thay đổi khi tăng nhiệt độ lên 275°C. Ở vùng ánh sáng UV nó có màu xanh huỳnh quang sáng và dễ tan trong nước nhưng khó tan trong 1 vài dung môi hữu cơ. Acid tự do có dạng chất lỏng sánh, độ thuỷ phân cao, và khó thu được ở dạng rắn.

Các thuốc thử ở nhóm này đều không màu và không có khả năng hấp thụ bất kỳ một tín hiệu nào ở vùng khả kiến.

9.1.4. Các phản ứng tạo phức và tính chất của phức chất:

Những thuốc thử ở nhóm này hình thành phức có màu bền với các kim loại chuyển tiếp. Tuy nhiên, một số hình thành các chelate có cường độ màu không mạnh bằng khi chúng tồn tại trong dung dịch nước. Một số tạo chelate gần như không màu (Cd, Zn, Mn(II) và Ag). Cu(I) và Fe(II) là các ngoại lệ khi hình thành các vòng càng có màu mạnh. Trong các chelate này, thì (1) và (3) và (4) thể hiện như 1 không mang điện tích để tạo thành ML_3 và ML^{2-} loại phức có ion kim loại (M^{n+}) liên kết với ở vị trí 4 và 6, theo trình tự như minh hoạ ở hình 1

Terpyridine (2) thể hiện như một phối tử có 3 liên kết, hình thành ML_2^{n+}, một loại phức có ion kim loại liên kết ở vị trí thứ 6.

Một số giá trị của hằng số bền có liên quan được dùng để xác định các phức kim loại của pyridine, terpyridine và phenanthroline. Các giá trị này được tóm tắt ở bảng 9.2 đến 9.4. Các giá trị của Bathophenanthroline (4a) là Cu(II), $\log\beta_3$ 21,8(18°C, μ = 0,1; NaCl, 10% ethanol, và đối với sulfonat Bathophenthroline (4b) là Fe(II), $\log\beta_2$ 22,3.

Các thuốc thử ở nhóm này được ứng dụng rộng rãi để xác định Fe, Cu bởi vì chúng hình thành các phức có màu mạnh với những kim loại này. Các đặc trưng quang phổ của các phức Co, Cu, Fe, và Ru được liệt kê ở bảng 9.5, và các phổ hấp thụ của các phức Fe(II) với (1), (3) và (4a) được minh họa ở hình 2. Một số ít các ion kim loại khác cũng tạo các phức có màu tuy nhiên quang phổ đặc trưng của chúng rất khác so với các phức của Fe(II) và Cu(I) nên chúng không ảnh hưởng đến việc xác định Fe và Cu bằng phương pháp quang phổ.

Trái với màu đỏ cam đậm của phức Fe(II) (Ferroin), màu của phức Fe(III) (Ferriin) là không màu hoặc màu xanh nhạt. Cặp oxi hoá khử Ferroin – Ferriin:

$$FeL_3^{3+} + e \rightleftarrows FeL_3^{2+}$$

không màu đỏ cam

có tính thuận nghịch rất cao và đáp ứng tất cả các đòi hỏi của một chất chỉ thị oxi hoá khử. Thế oxi hoá khử của phương trình có thể được mô tả bằng phương trình Nerst:

$$E = E_0 + 0,059\log\frac{\left[FeL_3^{3+}\right]}{\left[FeL_3^{2+}\right]}$$

Giá trị của E_o thay đổi tuỳ thuộc vào thành phần của dung dịch và phụ thuộc vào mức độ ảnh hưởng của hệ số hoạt độ của các thành phần có trong dung dịch và độ bền của phức Fe(II) và Fe(III). Bảng 9.6 tóm tắt thế của Ferroin – Ferriin ở các nồng độ acid khác nhau, cùng với sự thay đổi màu của chúng. Một số dẫn xuất quan trọng của bipyridine(I) và phenanthroline (3) được dùng làm chỉ thị oxi hoá khử cũng đực nêu trong bảng này.

Bảng 9.2: HẰNG SỐ BỀN PHỨC CỦA BIPYRIDINE

Ion kim loại	Log KML	Log K_{ML_2}	Log K_{ML_3}	Điều kiện	
				Nhiệt độ	μ
Ag(I)	3,7	β_2 7,22	–	25	0,1(KNO_3)
Ag(II)	–	β_2 6,8	–	25	–
Cd	4,25	3,6	2,7	20	0,1($NaNO_3$)
Co(II)	6,06	5,36	4,60	20	0,1($NaNO_3$)
Cr(II)	~ 4	~ 6,4	3,5	–	0,1
Cu(I)	–	β_2 14,2	–	25	0,1(KNO_3)
Cu(II)	8,0	5,6	3,48	20	0,1($NaNO_3$)
Fe(II)	4,20	3,70	9,55	25	0,1
Fe(III)	4,2	> 5	β_2 17,06	25	–
Hg(II)	9,64	7,10	2,8	20	0,1($NaNO_3$)
Mg	0,5	–	–	27	0,5($LiClO_4$)
Mn(II)	2,62	2,00	~ 1,1	25	0,1(KCl)
Ni	7,13	6,88	6,53	20	0,1($NaNO_3$)
Pb	2,9	–	–	20	0,1($NaNO_3$)
Ti(I)	–	β_2 3	–	25	1,0($NaNO_3$)
Ti(III)	9,40	6,70	–	25	1,0($NaNO_3$)
V(II)	4,91	4,67	3,85	–	0,1
Zn	5,04	4,35	3,57	25	0,1(KCl)

Bảng 9.3: HẰNG SỐ BỀN CỦA PHỨC CỦA TERPYRIDINE(2)

Ion kim loại	Log KML	Log K_{ML_2}	Điều kiện	
			Nhiệt độ	μ
Cd	5,1	–	25	–
Co(II)	8,4	β_2 18,3	25	–
Cu(I)	~9,3	–	25	0,1(K_2SO_4)
Cu(II)	~13,0	–	25	0,1(K_2SO_4)
Fe(II)	7,1	β_2 20,9	25	–
Mn(II)	4,4	–	25	–
Ni	10,7	β_2 21,8	25	–
Zn	6,0	–	25	–

Bảng 9.4: HẰNG SỐ BỀN CỦA PHỨC 1,10 PHENANTHROLINE

Ion kim loại	Log KML	Log K_{ML_2}	Log K_{ML_3}	Điều kiện	
				Nhiệt độ	μ
Ag	5,02	7,05	–	25	0.1
Ca	0,7	–	–	20	0,1($NaNO_3$)
Cd	5,78	5,04	4,10	20	0,1($NaNO_3$)
Co(II)	7,25	6,70	5,95	20	0,1($NaNO_3$)
Cu(I)	–	$\beta_2$15,82	–	25	0,1(K_2SO_4)
Cu(II)	9,25	6,75	5,35	20	0,1($NaNO_3$)
Fe(II)	5,86	5,25	10,03	20	0,1($NaNO_3$)
Fe(III)	6,5	$\beta_2$11,4	$\beta_2$23,5	20	0,1($NaNO_3$)

Hg(II)	–	$\beta_2$19,65	3,7	20	0,1($NaNO_3$)
Mg	1,2	–	–	20	0,1($NaNO_3$)
Mn(II)	4,13	3,48	2,7	20	0,1($NaNO_3$)
Ni	8,8	8,3	7,7	20	0,1($NaNO_3$)
Pb	4,65	–	–	20	0,1($NaNO_3$)
Tl(I)	–	$\beta_2$4	–	25	1,0($NaNO_3$)
Tl(III)	11,57	6,73	–	25	1,0($NaNO_3$)
VO(II)	5,47	4,22	–	25	0,082
Zn	6,55	5,80	5,20	20	0,1($NaNO_3$)

Trong các thuốc thử được liệt kê ở bảng 9.6, thế oxi hoá khử của 5–nitro (3) được gọi là nitro Ferroin, có điện thế gần nhất so với thế tương đương của phản ứng chuẩn độ Ceri (+1,19) với Fe^{2+}, đôi khi thuốc thử này là chỉ thị lý tưởng để chuẩn độ với dung dịch Ceri.

Như đã trình bày ở trên, các chất từ (1) đến (4a) đều thể hiện như một phối tử không mang điện, kết quả của việc hình thành phức cation thì vẫn còn giữ lại điện tích dương ở ion kim loại trung tâm. Các phức cation này có khuynh hướng hình thành kết tủa không tan với các anion cồng kềnh có hoá trị 1 hoặc 2, như là ClO_4^-, SCN^-, hoặc CdL_4^{2-}. Độ tan phụ thuộc rất nhiều vào sự liên kết của các phức giữa các anion và cation, và phản ứng có thể được sử dụng để phát hiện hay tách các anion bằng phản ứng kết tủa. Bảng 9.7 tóm tắt giới hạn pha loãng để phát hiện các anion khác nhau bằng Fe(bipy)3SO4. Mặc dù các kết tủa này không tan trong nước nhưng lại tan trong các dung môi hữu cơ có hằng số điện môi cao.

Độ tan của $Fe(phen)_3X_2$ (X = ClO_4^-, I^-, Br^-, Cl^-) trong các dung môi khác nhau được tóm tắt ở bảng 9.8. Và một số anion được chiết vào các pha hữu cơ như là 1 cặp ion. Một lần nữa, hệ số chiết, lại phụ thụôc vào sự liên kết của các phức cation, các anion được chiết và dung môi. Bảng 9.9 tóm tắt tỉ lệ phân bố của cặp $Fe(bipy)_3$ và X_2 $Fe(phen)_3X_2$.

Các phức cation được tạo thành bởi biquinoline và các hoá chất có liên quan cũng được sử dụng cho mục đích này. Các ví dụ về quá trình chiết cặp ion của các anion khác nhau với phức Ferroin được tóm tắt ở bảng 9.10.

9.1.5. Sự tinh chế và quá trình tinh chế hoá chất:

Cả 4 chất đều có những tính chất đặc trưng của một tinh thể và dễ dàng được tinh chế bằng quá trình kết tinh lại từ các dung môi thích hợp, (1) thì dung môi là ethanol loãng, (2) và (4a) thì từ benzene, còn (3) thì vẫn còn chứa 1 nhóm hydrat khi kết tinh lại từ benzene–nước hay benzene ẩm. Chất khan thì có thể được điều chế từ benzene hoặc ether dầu hỏa đã được loại nước bằng quá trình chưng cất.

Khi độ tinh khiết thấp, (4b) là 1 chất bột màu nâu hoặc nâu vàng và rất khó để loại đi màu nhiễm bẩn này. Dung dịch (4b)–nước rất nhạy với sắt vì vậy phải hết sức cẩn trọng để tránh sắt nhiễm bẩn lên nước, hoá chất và dụng cụ thuỷ tinh. Muối vô cơ và một số chất gây nhiễm màu có thể được loại bỏ bằng cách hoà tan mẫu thô vào một lượng nước nhỏ, sau đó thêm vào ethanol để kết tủa các chất gây nhiễm bẩn, dạng tinh khiết của (4b) được điều chế bằng cách cho bốc khô dịch lọc.

Chúng ta có thể kiểm tra độ tinh khiết của (1) đến (4a) một cách dễ dàng bằng cách quan sát điểm nóng chảy của chúng hoặc chuẩn độ bằng acid perchloric trong môi trường acid acetic với chỉ thị là naphtholbenzene. Dùng phương pháp phổ hấp thu để xác định độ tinh khiết của (4b). Hoá chất mà thoả mãn độ tinh khiết thì phải đáp ứng những yêu cầu sau:

A (ở 278,5nm) > 0,70

A (ở 535nm) < 0,01

Trong đó A là độ hấp thu của dd (4b)10mg/L, cuvet silic 10mm.

9.1.6. Các ứng dụng trong phân tích:

9.1.6.1. Thuốc thử quang phổ:

Một số thuốc thử tạo màu đã được nghiên cứu để xác định hàm lượng vết Sắt, nhưng không có thuốc thử nào có thể sánh bằng các thuốc thử Ferroin.

Bipyridine(1), terpyridine(2) và phenanthroline(3) là được đề nghị cho các mục đích chung mà không cần có độ nhạy cao hay các điều kiện đặc biệt. Bathophenanthroline(4a) và dẫn xuất xuất phát hoá (4b) được đề nghị để xác định hàm lượng sắt cao. Việc xác định có thể được thực hiện trong môi trường nước đối với (1), (2), (3) và (4b). Tuy nhiên, đối với (4a) thì cần phải chiết phức màu bằng dung môi hữu cơ.

Khi sử dụng (1) đến (3) , phức sắt màu đỏ cam hình thành một cách định lượng ở trong khoảng pH từ 2 đến 9 (tốt nhất là từ 4 – 6). Trong các tác chất thường dùng làm chất khử để chuyển Fe(III) về Fe(II) thì hydroxylamine–HCl và acid ascorbic là được ứng dụng rộng rãi ở khoảng pH này. Thứ tự cho thêm các thuốc thử cũng rất quan trọng, và thứ tự thường được dùng là: chất khử, chất lên màu và đệm.

Độ hấp thụ tuân theo định luật Beer trong khoảng nồng độ từ 0 – 8 ppm Fe và 5 – 50µg sắt trong 10 ml dung dịch. Độ bền màu trong khoảng vài tháng.

Mặc dù (1) đến (3) có độ chọn lọc cao đối với sắt nhưng nếu một vài nguyên tố có nhiều trong mẫu phân tích cũng có thể gây ảnh hưởng. Mức độ ảnh hưởng của các nguyên tố có thể giảm bớt tuỳ thuộc vào pH, lượng thuốc thử lên màu và loại thuốc thử dùng làm chất che và nồng độ của nó. Khi dùng citrate và EDTA, ở khoảng pH = 5,0 – 6,5, thì tỉ lệ các chất có thể gây ảnh hưởng (tỉ lệ mol của ion ảnh hưởng/Fe) như sau Ag(50), Co (<20), Cu (4.18), Mo (<40), Ni(12,5), Cr (<200), Ru (<30), và W (<7).

(4a) thường được dùng khi cần có độ chọn lọc và độ nhạy cao, với thuốc thử này thì hàm lượng của Fe có thể xác định được là 0,001 – 0,1 ppm. Nó cũng có độ chọn lọc cao đối với Fe bởi vì chỉ có Fe(II) mới hình thành phức màu ở pH = 4 trong dung dịch nước, và phức này có thể được chiết vào iso- amyl hay hỗn hợp iso–amyl và iso–propylether(1:1). Cu(I) cũng hình thành phức không màu có thể được chiết ở pH ≤ 4 nhưng không gây ảnh hưởng đến việc xác định Fe, với điều kiện là lượng thuốc thử tạo màu thêm vào đủ để tạo phức với cả Fe và Cu.

(4b) hình thành phức 3 chelate màu đỏ bền trong khoảng pH = 2

(4b) tạo phức đối với Fe độ chọn lọc yếu hơn so với (4a). Một lượng tương đối nhỏ Cu, Co, và Cr cũng có thể gây ảnh hưởng do hình thành phức màu đỏ, nhưng (4b) lại rất thuận tiện cho việc xác định Fe thông thường, vì giai đoạn chiết có thể bỏ qua khi sử dụng (4b).

9.1.6.2. Ứng dụng làm thuốc thử huỳnh quang:

(3) thường dùng làm thuốc thử huỳnh quang để xác định các chất như Ag, Cd, Pd, Re, Sc, Zn và đất hiếm có hàm lượng vết Nguyên tắc của phương pháp là dựa trên sự xuất hiện của màu huỳnh quang trong hỗn hợp tạo phức được hình thành khi có mặt phối tử thứ hai, ví dụ như acid salicylic, acid 2–phenyl–4quinolinecarboxyluc, Eosine, dibromofluorescein hoặc TTA.

9.1.6.3. Ứng dụng làm chất che:

Thuốc thử của nhóm này thường hình thành phức không màu với các ion kim loại khác nhau và có thể được sử dụng như làm chất che trong phản ứng tạo phức hay phép đo quang.

(4a) cũng được ứng dụng làm chất che để loại bỏ các vết Sắt, Cu, và một số ion kim loại nào đó có trong dung dịch thuốc thử dùng để phân tích hàm lượng vết kim loại. Sau khi dung dịch phản ứng với (4a), phức tạo thành và các chất không phản ứng được loại bỏ dễ dàng bằng cách chiết với dung môi không tan trong dung dịch.

9.1.6.4. Ứng dụng làm chất chiết:

Như đã trình bày ở trên, phức cation sắt có độ bền cao và các anion khác có thể được chiết vào pha hữu cơ như 1 cặp ion (xem bảng 9.10). Trong các điều kiện thích hợp, việc chiết rất định lượng, và nồng độ của anion tương ứng trong pha nước có thể được xác định bằng cách đo cường độ của Ferroin ở pha hữu cơ, theo phương trình sau

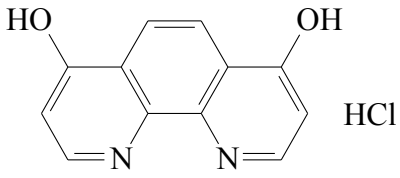
$$Fe(phen)_{3\ aq}^{2+} + 2X_{aq}^{-} \rightleftharpoons Fe(phen)_{3}^{2+} + X_{2\ org}^{2-}$$

9.1.6.5. Ứng dụng làm chất chỉ thỉ oxi hoá khử:

Như đã trình bày ở trên, phản ứng thuận nghịch Ferroin ⇌ Ferriin có thể được ứng dụng để làm chất chỉ thị trong phản ứng oxi hoá khử. Mặc dù, thế dịch chuyển của chỉ thị mà tại đó có thể quan sát sự thay đổi màu quan hệ chặt chẽ với thế hình thành, giá trị ước lượng của nó phần nào biến đổi tuỳ thuộc vào các cấu tử. Nói chung, vì phức màu đỏ cam của Ferroin mạnh hơn phức màu xanh nhạt của Ferriin, khoảng 9/10 của Ferroin phải được chuyển thành Ferriin trước khi nhận ra điểm thay đổi màu. theo đó, thế chuyển dịch khoảng 0,05V(0,0591.log[Ferroin/Ferriin], lớn hơn thế tạo thành ở bảng 9.7. Chỉ thị có nguồn gốc từ 5–nitro–1,10–phenanthroline là một chỉ thị lý tưởng thích hợp khi chuẩn độ Ce(IV) (perchlorate) trong acid perchloric và dd HNO_3.

9.1.7. Các thuốc thử có cấu trúc tương tự:

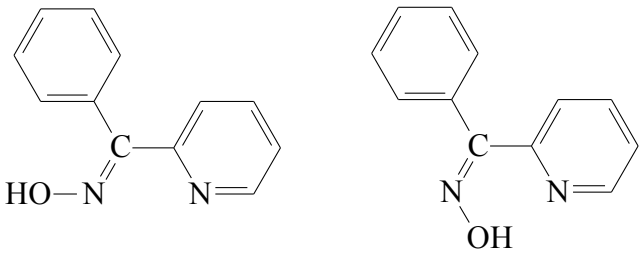
9.1.7.1. 4,7–dihydroxy–1,10–phenanthroline (thuốc thử Snyder)



Thường ở dạng HCl ($H_2L.HCl$), khối lượng mol = 248,67); bột tinh thể màu vàng (phân huỷ ở 475°C). Chất này tan nhẹ trong nước ở pH = 1 – 8 và trong các dung môi hữu cơ, nhưng tan mạnh trong các dung dịch kiềm (pH = 8). Dung dịch bền trong nhiều tháng thậm chí ở nhiệt độ cao, $pK_1(N+H) = 2,55$, $pKa_2(OH) = 7,28$ và $pKa_3(OH) = 11,5$

Thuốc thử Snyder là 1 thuốc thử đặc biệt lý thú do hình thành phức màu đỏ với Fe(II) trong dd NaOH 6 đến 10 N, ở bước sóng $\lambda = 520nm$; $\varepsilon = 1,48.10^4$. Hơn nữa, thuốc thử này còn được dùng như một thuốc thử trắc quang đối với Fe, trong dung dịch kiềm mạnh. Tương tự, dẫn xuất của 2,9–dimethyl cũng được dùng làm thuốc thử đối với ion Cu (λ = 400nm; $\varepsilon = 1,15.10^4$ trong NaOH 0,5 – 7 N)

9.1.7.2. Phenyl–2–pyridylketoxime (2–Benzoylpyridine oxime, PPKO)



Trong hai chất đồng phân lập thể, dạng phản ứng với các ion kim loại khác nhau hình thành các phức có màu và có thể chiết bằng dung dịch chloroform. Chất này hầu như không tan trong nước và cồn nhưng lại dễ tan trong ethanol nóng, benzene, chloroform, dioxane, rượu izo amylic và các acid vô cơ loãng. Thuốc thử này ở dạng rắn và lỏng đều nhạy với ánh sáng và đôi khi phải tránh ánh sáng chiếu trực tiếp; $pKa_1(H_2L^*) = 2,84$ và $pKa_2(HL) = 12,19$ ($\mu = 0,1 NaClO_4$, 40% acetone, 20°C).

Thuốc thử này hình thành phức có màu với Fe(II), (III) (đỏ), Cu(I) (cam), Cu(II) (xanh), Au(III), Co(II), Pd(II), Pt(II) và UO_2^{2+} (vàng), và Cr(III) (không màu) trong dung dịch trung tính hoặc kiềm. Trong dd kiềm mạnh (pH, NaOH 5 – 10 N), Fe(II) hình thành phức màu đỏ đậm (ML_2, ($\lambda_{max} = 545$ nm, $\varepsilon = 1,52.10^4$, phức này có thể chiết vào rượu izo amylic. Hơn nữa, PPKO cũng được đề nghị dùng để xác định lượng vết của Fe trong mẫu kiềm. Nó cũng được dùng để xác định Au(III), Cu(II) và Pd(II).

Bảng 9.7: ĐỘ KẾT TỦA CỦA CÁC ANION VỚI $[Fe(bipy)_3]SO_4$

Anion	Giới hạn pha loãng	Anion	Giới hạn pha loãng
Cl^-	1:10	$Fe(CN)_6^{4-}$	1:5.000
Br^-	1:50	$Fe(CN)_6^{3-}$	1:30.000
I^-	1:1.000	$Fe(CN)_5(NO)_2^-$	1:20.000
SCN^-	1:5.000	$PtCl_6^{2-}$	1:100.000
VO_3^-	1:40.000	$BiCl_4^-$	1:10.000
$Cr_2O_7^{2-}$	1:6.000	$SnCl_6^{2-}$	1:2.000
MnO_4^-	1:12.500	$HgCl_4^{2-}$	1:50.000
ReO_4^-	1:1.000	CdI_4^{2-}	1:1.000.000

Bảng 9.8: Độ tan của $Fe(phen)_3X_2$ trong các loại dung môi khác nhau (mol/L tại 25°C)

Dung môi	X				
	ClO_4^-	I^-	Br^-	Cl^-	SCN^-
Nước	$8,8.10^{-4}$ * $7,9.10^{-4}$	$6,15.10^{-3}$	$5,08.10^{-2}$	$2,55.10^{-1}$	$3,3.10^{-3}$
Nitrobenzene	$2,95.10^{-2}$	$6,26.10^{-3}$	$6,7.10^{-4}$	$6,2.10^{-4}$	$6,04.10^{-3}$
Nước bão hòa nitrobenzene	4,5.10-4	$3,29.10^{-3}$	$5,31.10^{-2}$	$2,71.10^{-1}$	$1,59.10^{-3}$
Nitrobenzene bão hòa nước	3,55.10-2	$6,0.10^{-3}$	$1,27.10^{-3}$	$2,32.10^{-4}$	$6,66.10^{-3}$

*: Giá trị tính được bằng cách dùng điện cực màng, độ hòa tan của $Fe(bipy)_3(ClO_4)_2$ là $1,9.10^{-2}$M

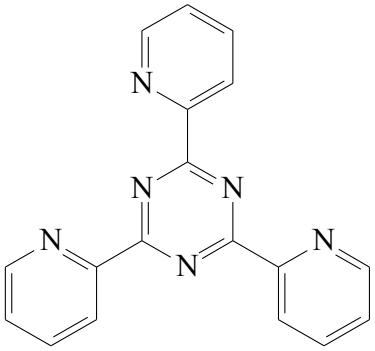
Bảng 9.9: Tỷ lệ phân bố (D) của cặp ion Ferroin (FeL3)2+(X-)2a (25°C)

X^-	$[Fe(bipy)_3]_2^+(X^-)_2$		$[Fe(phen)_3]_2^+(X^-)_2$
	Nitrobenzene/nước	Dichloroethane/nước	Nitrobenzene/nước
ClO_4^-	$(6.10^{-5})^b$ 4,22	$(5.10^{-4})^b$ 0,077	$(10^{-4})^b$ 13,5
SCN^-	$(2,5.10_{-4})^b$ 0,39	$(5.10^{-3})^b$ 0,012	$(10^{-4})^b$ 1,71
I^-	$(3.10^{-4})^b$ 0,19	$(3.10^{-3})^b$ 0,004	$(10^{-4})^b$ 0,83
Br^-	$(10^{-3})^b$ 0,06	–	$(10^{-3})^b$ 0,03
Cl^-	–	–	$(10^{-2})^b$ 0,003

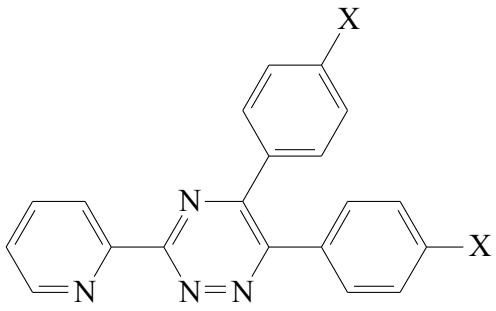
a: Ổn định trong dung dịch đệm phosphate 1/15M (pH 5,3)

b: Giá trị trong ngoặc đơn là nồng độ ban đầu của muối Ferroin trong pha nước

VIII.2.TRIPYRIDYLTRIAZINE(TPTZ) VÀ PYRIDYLDIPHENYLTRIAZINE



(1) L



(2) L, X = H

(3) H_2L, X = SO_3H

9.2.1. Những từ đồng nghĩa

Những thuốc thử được bao hàm trong đoạn này được liệt kê từ bảng 9.11, cùng với những từ đồng nghĩa của chúng .

9.2.2. Nguồn gốc và những phương pháp của tổng hợp

Tất cả dạng thương phẩm sẵn có thường được cung cấp như là tinh thể muối mono hoặc dinatri có chứa 1 – 2 phân tử nước.

(1) được điều chế bằng cách tự cô đặc của 2–cyanopyridine trong sự có mặt natri hydroxide.

(2) được điều chế bằng phản ứng từng giai đoạn của 2–cyanopyridine với hydrazine, sau đó với benzyl.

(3) là sản phẩm sulfonate của (2) với hơi acid sulfuric.

9.2.3. Những ứng dụng trong phân tích.

Những thuốc thử đo quang cho Fe(II) và Cu(II). Chúng cũng được dùng để đo quang chất xác định của các kim loại khác, như là Co, Cr, Ni và Ru. (1) và (3) thì thích hợp cho việc sử dụng trong một hệ chứa nước.

9.2.4. Tính chất của thuốc thử

TPTZ (1) là tinh thể hình kim màu vàng sáng, điểm nóng chảy 245–248°C, và ít tan trong nước (~ 0,03g/100ml), nhưng tan nhiều trong ethanol. Nó dễ dàng tan trong acid chlorhydric loãng và không tan trong dung môi không phân cực. Giá trị pKa của HL^+ là 3,10 (25°C, μ = 0,1 KCl), hoặc trong dạng khác, giá trị sự phân ly nấc hai của H_2L^{2+} là 2,82 và 2,75 (25°C, μ = 0,23 NaCl). Sự phân bố của (1) giữa dung môi hữu cơ khác và dung dịch acid đã được nghiên cứu, và giá trị pH1/2 là 1,93 (nitrobezen), 0,38 (phenylcarbiol, 1,20 (chloroform), 2,16 (dichloroethane), 2,50 (trichloroethylen), 1,72 (n–butanol), và 2,28 (n–pentanol).

PDT (2) là tinh thể hình kim màu vàng sáng, điểm nóng chảy 191–192°C và tan ít trong nước, nhưng tan nhiều trong alcohol và các dung môi khác; pKa (LH^+) = 2,95 (25°C). Sự

phân bố tỉ lệ của (2) giữa chloroform và dung dịch acid khác được tổng quát trong bảng 9.11.

PDTS (3) là dạng bột có màu vàng sáng hoặc vàng xanh, nhiệt độ phân hủy lớn hơn 350o, nó thường được cung cấp như tinh thể muối mono hoặc dinatri có chứa 1 – 2 phân tử nước, và dễ dàng hoà tan trong nước tạo ra dung dịch không màu hoặc sáng hồng (0,7g/100ml trong NaHL ở 20°C).

Dải hấp thụ không đặc trưng được quan sát trong (1),(2) và (3) trên vùng khả kiến.

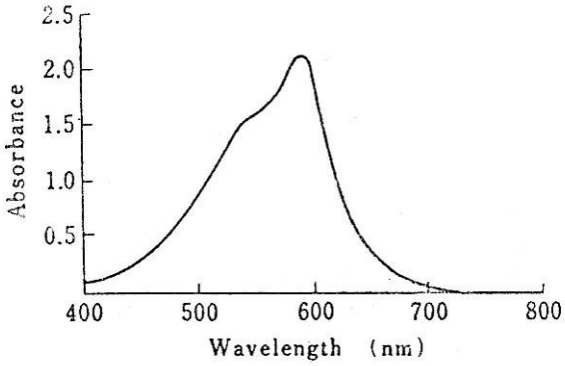
9.2.5. Những phản ứng phức chất và tính chất của phức chất

TPTZ (1) ,thể hiện bằng một phối tử có 3 nhánh như terpyridine,và PDT (2)và PDTS(3) thể hiện bằng một phối tử 2 nhánh như bipridine, hình thành HL^{2-} và HL^{3-} loại vòng với ion kim loại có số phối trí bằng 6, theo thứ tự. Loại vòng với (1) và (3) có tính đặc trưng cho khả năng tan trong nước của chúng. Vòng sắt(II) với (2) ($[FeL_3]^{2+}$) có thể được chiết vào iso–amyalcohol, hoặc, nếu có mặt SCN^-, trong chloroform hình thành pha acid rõ rệt chứa nước, trở thành nền tảng cho việc xác định vết sắt trong acid. Điều kiện hằng số cân bằng cho phản ứng sau

$$Fe^{2+} + 3\left(LH^+X^-\right)_{org} \rightleftharpoons \left([FeL_3]X_2\right)_{org} + 3H^+ + X^- \qquad K_{ex}$$

$K' = K_{ex}/[H^+]^3.[X^-]$, đã được tính toán bằng $(9{,}0 \pm 0{,}4).10^{11}$ (trong H_2SO_4 1M và NaSCN 0,5M). Hằng số bền của liên kết vòng được đánh giá trong một số được giới hạn của những kim loại; TPTZ, $\log\beta_2$(Co(II)), ~ 9,11; $\log\beta_2$(Fe(II)); 11,4; PDTS, $\log\beta_3$(Fe(II)), 15,56 (điều kiện của hằng số ở pH 3,5 đến 4,5).

Quang phổ đặc trưng của vòng kim loại được tóm tắt trong bảng 9.13. Phổ hấp thu của Fe–TPTZ vòng (FeL_2^{2-}) trong dung dịch chứa nước được minh hoạ trong hình



9.2.6. Tinh chế và độ tinh khiết của các thuốc thử:

TPTZ (1) và PTD (2) có thể được tinh chế bằng cách lặp lại quá trình kết tinh từ dung dịch ethanol và ethanol–DMF, theo thứ tự, cho đến khi nhận được điểm sôi chấp nhận.

PDTS (3) có thể được tinh chế bằng cách kết tinh từ nước hoặc bằng cách hoà tan với một ít nước, sau đó thêm ethanol vào để lắng được tinh chất.

Thí nghiệm của (3) được tiến hành ngoài cách quan sát bằng độ hấp thu của vòng với Fe (2) ở bước sóng 562nm, sử dụng vượt quá 10 lần của Fe(II) ở pH 4,5 (đệm hydroxylamine acetat) ($\varepsilon = 2{,}86.10^4$). Mẫu trắng sắt hiện có trong thuốc thử được xác định bằng cách đo dung dịch nước 2,5% ở bước sóng từ 500 – 700nm sử dụng ống đo 1cm. Cách khác trong độ hấp thu giữa 502 và 700nm được sử dụng để tính toán có chứa sắt.

9.2.7. Ứng dụng trong phân tích

Nhiều dẫn xuất của triazine, (1), (2), và (3) đã được phát hiện là thuốc thử của sắt trong hầu hết những ứng dụng trong thực tế.

Trong những ứng dụng của (2) đươc kết hợp với chiết xuất dung môi, (1) và (3) có thể được sử dụng trong hệ thống dung dịch nước. Điều kiện tốt nhất để phát triển màu được tóm tắt trong bảng 9.13.

Sự thuận lợi của TPTZ là có đỉnh hấp thu xuất hiện trong khoảng bước sóng tương đối rộng và thuốc thử rất rẻ. Tuy nhiên, thuốc thử không chọn lọc đại diện cho Fe bởi vì Co, Cu, Cr, Ni và Ru cũng hình thành phức màu. Anion như MnO_4^-, NO_2^-, và CrO_4^{2-} cũng có ảnh hướng rất lớn.

PDT và PDTS cũng hình thành phức màu với Cu, nhưng peak hấp thu của phức Cu(I) có cường độ yếu hơn và xuất hiện ở bước sóng 488nm, phức này không cản trở khi xác định sắt. Những ion cản trở và mức độ ảnh hưởng trong xác định Fe(II) với TPTZ và TPTS được tóm tắt trong bảng 9.14 và 9.15

TPTZ và TPTS đã được sử dụng để xác định Fe trong huyết thanh và sữa với cách xử lý sơ bộ. Lượng nhỏ Cu có thể che với Neocuproine, thiourea, hoặc acid thioglycolic.

Thuốc thử với mối tương quan về cấu trúc

Những chất dẫn xuất khác của asym–triazine đã được nghiên cứu để thay thế cho thuốc thử của Fe, Cu, hoặc Co. Vài thuốc thử thành công được tóm tắt trong bảng 9.16.

Bảng 9.11: TPTZ VÀ CÁC HỢP CHẤT TƯƠNG TỰ

Thuốc thử	Tên	Tên gọi	Công thức phân tử	KLPT
(1)	Tripyridyltriazine	2,4,6–Tris(2–pyridyl)–S–triazine, TPTZ	$C_{18}H_{12}N_6$	312,33
(2)	Pyridyldiphenyl triazine	3–(2–Pyridyl)–5–6–diphenyl –1,2,4–triazine, PDT	$C_{20}H_{14}N_4$	310,36
(3)	Pyridyldiphenyl triazine, sulfonic acid, muối natri	3–(2–Pyridyl)–5–6–diphenyl–1,2,4–triazine, sulfonic acid, muối natri, 3–(2–Pyridyl)–5–6–di(4–sulfophenyl)–1,2,4–triazine, muối dinatri, PDTS, Ferrozine® (*)	$C_{20}H_{12}N_4O_6Na_2.H_2O$	486,35

(*) Tên thương mại của công ty Hoá Chất Hach., Liên Doanh.,Ames, Iowa

Bảng 9.12: SẮP XẾP TỶ SỐ CỦA PDT (2) GIỮA CHLOROFORM VÀ CÁC DUNG DỊCH ACID KHÁC ($CHCl_3$/acid)

Nồng độ acid (M)	$HClO_4$	H_2SO_4	HCl	HNO_3	$HClO_4$ + NaSCN (0,5M)
0,5	110	150	190	120	120
1,0	40	150	150	60	70
2,0	13	28	16	13	26
5,0	1,6	0,20	4,2	3,2	10
8,0	0,04	0,05	0,66	1,5	1,4

Bảng 9.14: CÁC ION CẢN TRỞ TRONG XÁC ĐỊNH Fe(1,1ppm) VỚI TPTZ (1)

Ion kim loại	Nồng độ (ppm)	Sai số (%)	Anion	Nồng độ (ppm)	Sai số (%)
Ag	102	ppt	F^-	502	+0,2
Ba	101	+0,2	Br^-	556	+0,2
Bi	100	ppt	CN^-	500	Rất lớn
Cd	100	-0,7	NO_2^-	500	Lớn
Co(II)	4,8	+3,6	NO_3^-	504	+0,2
Cr(III)	20,8	+2,4	PO_4^{3-}	528	+0,2
Cu(II)	6,3	+4,8	ClO_3^-	548	+0,2
Hg(II)	100	ppt	SCN^-	507	+0,2
K	1067	+0,4	$S_2O_3^{2-}$	528	+0,4
Mn(II)	110	+0,2	MoO_4^{2-}	34	Rất lớn
Ni	10,6	+2,7	$C_2H_3O_2^-$	14400	-0,2
Pb	101	+0,2	Không cản trở Al, Be, Ca, Li, Mg, NH_4^+, I^-, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, ClO_4^-, BO_3^{3-}, BrO_3^-		
Sn(II)	100	-0,2			
Sr	99	+0,2			
Th	120	-0,2			
UO32-	115	+0,4			

Bảng 9.16: QUANG PHỔ ĐẶC TRƯNG CỦA VÒNG KIM LOẠI CỦA MỘT VÀI ASYM-TRIAZINE

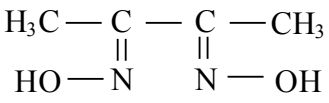
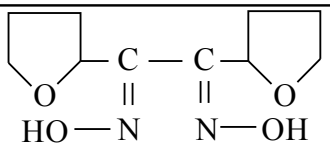
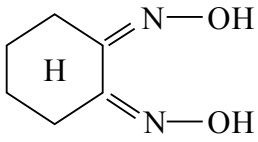
Thuốc thử	Ion kim loại	Vòng kim loại		Ghi chú
		λ_{max} (nm)	ε (x10^4)	
3–(4–Phenyl–2–pyridyl)–5–6–diphenyl–1,2,4–triazine (PPDT hoặc PAT)	Co(II)	516	0,22	–
	Cu(I)	480	0,79	–
	Fe(II)	561	2,87	FeL, ở pH 3~7, trong ethanol – nước (1:1), chất cản trở 0,27 ~ 2,44ppm Fe EDTA, CN^-
2,4–bis(5,6–Diphenyl–1,2,4–triazeno–3–yl) pyridine	Co(II)	475	0,01	–
	Cu(I)	510	1,52	–
	Fe(II)	563	3,2	Chiết với $CHCl_3$, Ở pH 7 (màu tím)
3–(4–Pheyl–2–pyridyl)–3–phenyl–1,2,4–triazine	Cu(I)	495	1,05	
	Fe(II)	560	3,48	FeL, ở pH 3 ~ 12, (màu tím); độ nhạy cao; vòng Co thì không màu

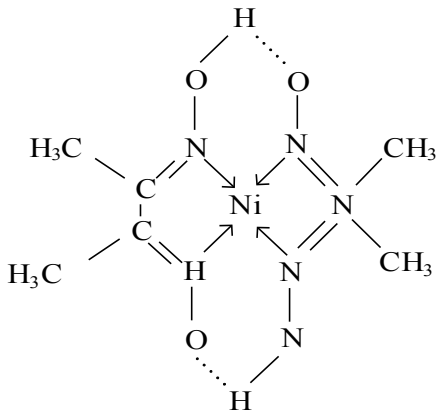
VIII.3.α–DIOXIME

9.3.1. Những công thức đồng phân:

α–Dioxime được liệt kê trong bảng 9.17, cùng với đồng phân và cấu trúc cấu tạo của nó

Bảng 9.17: CÁC DIOXIME

STT	CTCT	Tên gọi	Công thức phân tử
(1)		2,3 – Butandionedioxime, Dimethylglyoxime, Diethyldioxime, DMG	C4H8N2O2; 116,12
(2)		Furildioxime	C10H8N2O4; 220,18
(3)		1,2 – Cyclohexanedione – dioxime, Nioxime	C6H10N2O2; 142,16



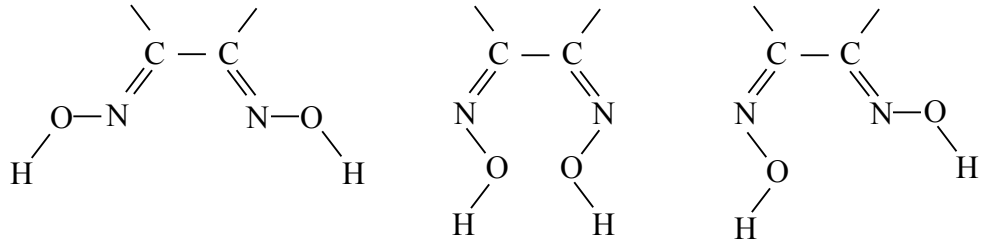
(4)

9.3.2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp:

Có tính thương mại. Được tổng hợp từ phản ứng tương ứng của α – diketone và hydroxylamine (ngoại lệ đối với (1) là được tổng hợp từ methyl ethyl ketone bằng biacetylmonoxime).

9.3.3. Dùng trong phân tích:

Dimethylglyoxime (1) là một trong những thuốc thử hữu cơ chọn lọc đầu tiên được ứng dụng trong hóa học phân tích. Dioximes từ (1) đến (3) được sử dụng rộng rãi như một thuốc thử kết tủa chọn lọc, thuốc thử xác định và thuốc thử đo quang cho các kim loại Ni, Pd(II), Pt(II), và một số ion kim loại khác. Trong số 3 đồng phân hình học không gian, chỉ có đồng phân anti có khả năng tạo phức chelate với ion kim loại.



Anti-(α) Syn-(β) Amphi-(γ)

9.3.4. Tính chất của thuốc thử:

Dimethylglyoxime 1 là tinh thể hình kim, không màu, nhiệt độ nóng chảy từ 238 – 240°C (có sự phân hủy), tan rất ít trong nước (0,632 g/L 25°C) và trong $CHCl_3$ (0,052 g/L 25°C) và hầu như có thể hoà tan trong C_2H_5 OH 96% (16,3 g/L 25°C) và nó dễ dàng tan trong dung dịch kiềm và trong dung dịch acid (pH < 1).

Nó bị thuỷ phân từ từ ở nhiệt độ phòng và thăng hoa ở nhiệt độ từ 26 – 68°C (2.10^{-2} TORR) tỷ trọng D($CHCl_3/H_2O$) = 0,083 25°C pKa (H_3L^+) = 8,7; pKa (H_2L) = 10,6 ; pKA(HL^-) =11,9 (M = 0,01; KIO_4 25°C)

Furildioxime (2), mẫu thông dụng nhất là hỗn hợp pha trộn từ hai đồng phân anti và syn theo tỷ lệ 1:1, thỏa mãn cho hầu hết các ứng dụng trong phân tích. Nó là tinh thể không màu hay có màu vàng nhạt, nhiệt độ nóng chảy từ 166 – 168°C (có sự phân hủy). Đồng phân anti tinh khiết nóng chảy ở 192°C và nó hầu như không tan trong nước nhưng tan dễ dàng trong acetone, rượu và ether và hoà tan ít trong chloroform (10,6 g/L) benzene và ether dầu hỏa D($CHCl_3/H_2O$) = 0,35 (H_2L) pKa= 11,6 (50% dioxane 25°C).

Cyclohexanedionedioxime (3) là tinh thể không màu nhiệt độ nóng chảy 187 – 188°C (có sự phân hủy). (3) tan trong nước nhiều hơn (1) (8,2 g/L, 21,5°C) và có thể tái kết tinh trong nước nóng pKa (H_2L) =12,0 (50 % dioxane 25°C).

9.3.5. Phản ứng tạo phức và tính chất của phức:

α–Dioxime (H_2L), ở đồng phân anti, tạo thành dạng phức chelate $M(HL)_2$ với nhiều ion kim loại chuyển tiếp hoá trị 2. Trong vai trò thuốc thử phân tích, tính chất quan trọng nhất của (1), (2) và (3) là tính không tan trong nước, tạo phức màu chelate tứ diện (4) với Ni, Pd(II), Pt(II). Trong nội phân tử, liên kết hydro làm ổn định phức chelate $M(HL)_2$, và do đó hợp chất phức này không dễ bị solvate. Trong trường hợp phức chelate của Ni, việc tạo với kim loại yếu liên kết kim loại trong trạng thái rắn cũng góp phần làm cho chất đó không tan trong nước. Mặt khác, phức của Cu(II) và Co(II) với dimethylglyoxime tan ít trong nước, vì vị trí phối trí thứ 5 hoặc 6 của ion kim loại trung tâm bị liên kết với phân tử nước. Trong trường hợp của phức chelate Pd(II), nó không tan trong dung dịch acid hay trung tính, nhưng lại tan trong kiềm yếu vì nguyên tử trung tâm có khả năng tạo liên kết phối trí với ion hydroxide. Vì phức chelate Ni không thể tạo liên kết phối trí với ion hydroxide, thậm chí trong môi trường kiềm mạnh, sự khác biệt này trong cơ chế tạo phức có thể được dung để phân tách Ni và Pd.

Cơ chế tạo phức của thuốc thử (1), (2) và (3) hầu như giống nhau nhưng (2) có lợi thế hơn (1) để chelate kim loại tan nhiều hơn trong dung môi hữu cơ, và màu của phản ứng nhạy hơn. Môt ưu điểm của (3) so với (1) là độ hòa tan trong nước của thuốc thử cao hơn và phân tử khối nặng hơn có thể dùng để chiết trọng lượng mong muốn.

Hằng số bền của phức trong nước hay dung dịch dioxane được tổng kết ở bảng 9.18.

Bảng 9.18: HẰNG SỐ BỀN CỦA PHỨC CHELATE – DIOXIME

Thuốc thử	Ion kim loại	log KML	log KML2	Điều kiện
(1)	Cd	5,7	5,0	50% dioxane, 25°C
	Co(II)	10,8	10,2	50% dioxane
	Co(II)	8,7	9,0	Nước, 25°C
	Co(III)	15	10,0 (log KML3 7,2)	
	Cu(II)	11	12,5	50% dioxane
	Fe(II)	10,8	9,2	50% dioxane
	La(III)	6,6	5,9	50% dioxane
	Mn(II)	8,6	8,6	50% dioxane
	Ni	11,16	10,54	50% dioxane
	Pd(II)	K_1«K_2	–	Nước, 25°C
	Pb	7,3	β2 34,1	50% dioxane
	Zn	8,1	9,3	50% dioxane
(2)	Co(II)	8,2	7,2	50% dioxane
	Cu(II)	10,3	10,1	50% dioxane
	Fe(II)	K1«K2	β221,8	50% dioxane
	Mn(II)	6,4	5,4	50% dioxane
	Ni	6,9	7,2	50% dioxane
	Zn	K1«K2	β2 15,7	50% dioxane
(3)	Co(II)	13	12,5	50% dioxane
	Cu(II)	13,2	12,5	50% dioxane
	Mn(II)	8,2	7,2	50% dioxane
	Ni	11,08	11,38	50% dioxane
	Zn	K1«K2	β2 14,4	50% dioxane

Thật thú vị để nhận thấy, trong hầu hết các trường hợp, KML/$KML_2 \leq 1$, mà phụ thuộc vào liên kết hydro nội phân tử làm ổn định phức chelate M(HL)2 trong dung dịch. Sự ổn định ưu thế của $M(HL)_2$ đảm bảo hầu như sự tạo thành phức $M(HL)_2$ hoàn toàn, đáp ứng được ưu thế đáng kể cho ứng dụng làm thuốc thử phân tích. Độ hòa tan và các chất hòa tan phức chelate kim loại trong các dung môi khác nhau được tổng kết trong bảng 9.19

Vì phức chelate với Ni, Pd(II) và Pt(II) có thể chiết vào dung môi hữu cơ không trộn lẫn, chúng có thể được tách riêng từng nguyên tố khác nhau bằng dung môi chiết và có thể xác định bằng phương pháp đo quang. Dung môi thông dụng nhất dùng cho việc tách chiết là $CHCl_3$, và hằng số phân ly của phức chelate dimethylglyoxime giữa hệ dung môi $CHCl_3$–H_2O được tính log K_D = -9,93 [$Cu(HL)_2$]; 1,85 [$Pd(HL)_2$] và 2,60 [$Ni(HL)_2$].

Phức chelate của Ni và Pd(II) có màu vàng trong $CHCl_3$ và có thể xác định chúng bằng phương pháp quang phổ, tuy nhiên khả năng hấp thụ phân tử của phức Ni–dimethylglyoxime trong $CHCl_3$ không cao nên ít có ý nghĩa quan trọng trong việc phân tích hàm lượng vết trong thực tế.

Một phương pháp khác nhạy hơn để xác định Ni với (1) dựa trên sự tạo thành chelate nâu hay đỏ trong kiềm yếu, có sự hiện diện của tác nhân oxy hóa như bromine hay persulfate. Kết quả thu được là phức chelate Ni(IV) $[(NiL_3)^{2-}]$ và có thể chiết như một cặp ion với diphenylguanidine. Dựa theo Zolotov, cấu trúc của chelate không phụ thuộc vào tác nhân oxy hóa trong tự nhiên, nhưng phụ thuộc vào môi trường. Một phức trung tính kém bền sẽ được tạo thành trong dung dịch ammoniac, và một chelate anion bền sẽ được tạo thành trong dung dịch NaOH hay KOH.

α–Dioximme có thể tạo nên phức chelate cấu trúc tứ diện N_4 ion kim loại có vị trí phối trí trên trục z có thể tạo liên kết được với nhiều phối tử, như Co(II), (III), Cu(II) và Fe(II), có thể tạo liên kết với các anion (OH^-, Cl^-, Br^-, I^-và CN^-) hoặc những phân tử không mang điện (NH_3, piridine, …) để tạo thành hỗn hợp các phối tử của phức chelate $[M(HL)_2]X$ hoặc $[M(HL)_2X_2]$. Phức dimetylglyoxime của Ni, Pd và Pt không tạo liên kết cộng ghép hoặc có liên kết rất yếu. Ví dụ khi Co(II) cho phản ứng với KI ở môi trường pH = 4, rồi phản ứng với (1) ở môi trường pH = 6 phức tạo thành có màu đỏ nâu $[Co(HL)_2I_2]^{2-}$ (λ_{max} = 435; ε = 1,06.10^4). Phản ứng này có tính chọn lọc cao cho Co.

9.3.6. Ứng dụng trong phân tích:

9.3.6.1. Dùng như thuốc thử định tính:

Dimethylglyoxime (1) tạo thành kết tủa màu hoặc phức màu với một số ion kim loại nhờ vậy mà chúng ta có thể sử dụng cho quá trình xác định những ion kim loại. Điều này được tổng kết ở bảng 9.21

Bảng 9.21: XÁC ĐỊNH NHỮNG KIM LOẠI VỚI DIMETHYLGLYOXIME (1)

Ion kim loại	Điều kiện	Chuyển màu	Công thức của phức	Giới hạn phát hiện	Giới hạn pha loãng
Bi	NH_3	Màu vàng ppt	–	14 µg/ml	1:7,0.10^4
Fe(II)	NH_3	Đỏ, hòa tan	$M(HL)_2$	0,4µg/0,05ml	1:1,25.10^5
Fe(III)	0.2 N NaOH	Nâu đỏ,	$M(HL)_2$	–	1:3.10^5
Ni	NH_3	Đỏ ppt	$M(HL)_2$	0,16µg/0,05ml	
Pd(II)	pH=2 (HCl hoặc H_2SO_4)	Vàng	$M(HL)_2$	–	
Pt(II)	Acid, sau khi khử Pt(IV)	ppt	$H(HL)_2$	Phức Pd and Pt tan trong NaOH,nhưng Pt cao màu đỏ tía	
Tc	$SnCl_2$–HCl	Xanh		0,04 µg/100 ml	
V(IV)	NH_3 có mặt Fe(II)			0.04 µg/100 ml	1:5.10^5

9.3.6.2. Dùng như tác nhân tách chiết những ion kim loại:

Như được mô tả ở trước phức chelate của α–dioxime với Ni, Pd(II), Pt(II) không tan trong nước và một vài kim loại khác và chiết có thể chiết ra bằng dung môi hữu cơ chúng ta có thể tách những ion kim loại từ hỗn hợp nhiều kim loại bằng phản ứng kết

tủa hoặc hoặc chiết bằng dung môi Ni trong pha hữu cơ có thể chiết bằng dung dịch HCl loãng.

Dimethylglyoxime (1) hoặc cyclohexanedionedioxim (3) là phản ứng kết tủa đặc trưng của Ni trong môi trường NH_3 có mặt của tatrat làm chất che khi có mặt của các ion Co(II), Mn(II) hoặc Zn. Tuy nhiên phản ứng kết tủa được thực hiện ở môi trường pH = 5.

Thông thường khi thêm alcohol vào trong dimethylglyoxime khi đun dung dịch nóng sẽ làm cho Ni và phức chelate tạo thành kết tủa. Tuy nhiên khi ở điều kiện dung dịch nóng hơn 50% lượng tủa Ni và phức chelate bị hoà tan trong rượu, độ tan sẽ không đáng kể khi tăng độ rượu nhỏ hơn 30%. Do đó trong khi sử dụng rượu với thuốc thử dimethylglyoxime khi thêm thể tích rượu vào không vượt quá một nửa thể tích của dung dịch Ni. Trong quá trình phải kìm hãm nhiệt độ sôi của rượu trong dung dịch tránh dung dịch bắn ra ngoài vì khi bắn ra ngoài làm hao hụt hàm lượng làm sai số trong phân tích trọng lượng. Trong phức chelate của cylohexanedioroxime (3). Thuốc thử này tan trong nước, vì vậy tránh rượu thoát ra ngoài, đây là thuốc thử có thể dùng trong phân tích trọng lượng đối với Bi. Kết tủa nó ở môi trường pH = 12, sự có mặt của EDTA. Bi có thể định lượng bằng cách kết tủa tách ra khỏi hỗn hợp dung dịch chứa hơn 30 nguyên tố bao gồm Ni và Pd.

* Pd(II) phức chelate của (1) hoặc (3) cũng có thể định lượng kết tủa trong khoáng bằng dung dịch acid (HCl hoặc H_2SO_4) trong điều kiện này những ion kim loại khác không kết tủa.

9.3.7. Dùng như thuốc thử đo quang:

Như thảo luận trước đây chiết quang của Ni và Pd (2) hầu như rất nhạy và phương pháp tác dụng với thuốc thử (2) đơn giản. Sự hấp thụ của phương pháp đo quang của Ni trong dung dịch kiềm với sự có mặt của chất oxi hoá cũng có thể chấp nhận dấu hiệu xác định. Trong phương pháp này cường độ hấp thụ phụ thuộc rất nhiều vào diều kiện của phản ứng. Vậy môi trường chung (NaOH hoặc NH_3) có tác nhân oxy hoá sau một thời gian phản ứng tạo ra màu đây là điều kiện dùng để nhận biết phản ứng. Chi tiết của từng phương pháp khác nhau đươc xem kĩ ở chương khác ứng dụng của thuốc thử với phương pháp đo quang của kim loại được miêu tả bảng 9.20.

9.3.8. Dùng trong điều kiện khác:

Những thuốc thử có thể dùng làm dung dịch chuẩn trong chuẩn độ kết tủa của Ni bằng ampe kế.

Xác định Co^{2+} với thuốc thử Dymetlyglyoxime chuẩn bằng điện cột thuỷ ngân và xúc tác H_2 có bước sóng xác định dùng để xác định Co^{2+} có độ nhạy từ (5 – 20 ppm).

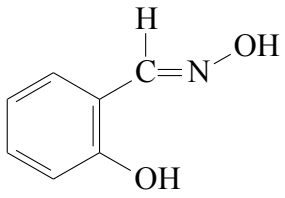
Phức chelate Ni (1) và (3) có thể tìm thấy ở pha tĩnh trong sắc ký lỏng của mạch gồm các hydro carbon khác nhau.

9.3.9. Các monoxime:

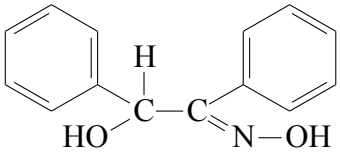
Phối tử hai nhánh nằm trong nhóm oxime được đưa vào 2 vị trí của pyridine, có tác dụng như thuốc thử sắt cho Fe(II), và những thuốc thử như vậy đã được nói đến trong phần thuốc thử Ferroin (phần IX).

Một loại phối tử hai nhánh khác có một nhóm oxime, kể cả salicylaldoxime (5) (H_2L, nhiệt độ nóng chảy 50 – 59^{o}C pK = 9,18; 25^{o}C) và benzoin monoxime (6) (H_2L,

nhiệt độ nóng chảy 153 – 155°C pKa = 12, 50% dioxane, 25°C), người ta còn gọi loại phối tử này là Cupron. Cả 2 thuốc thử đều tạo thành dạng phức chelate $M(HL)_2$ trung hòa điện với Cu(II), và với một số ion kim loại hóa trị 2, chúng có thể được chiết vào các dung môi hữu cơ không trộn lẫn. Vì vậy chúng rất có ích trong việc phân tách các kim loại.



(5)

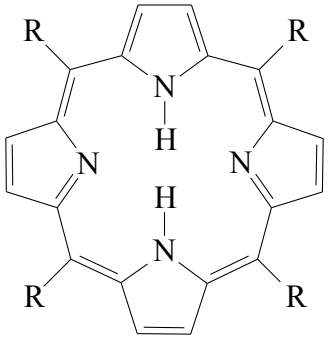


(6)

Gần đây, nhiều dạng α–monoxime dẫn xuất từ acetophenone, acenaphthenequione, …, đã được nghiên cứu để làm thuốc thử phân tích.

VIII.4.PORPHYRIN

Porphyrin là tên gọi của hợp chất có vòng porphin. Công thức cấu tạo:



H_2L

Là thuốc thử có độ nhạy cao dùng để xác định Cd, Co, Cu (II), Fe(II), Hg (II), Mg, Mn (II), Ni, Pb, Pd (II), Zn và vài kim loại khác.

Những thuốc thử ở dạng này :

α,β,γ,δ–Tetraphenylporphin.

α,β,γ,δ–Tetraphenylporphin tetrasulfonic acid.

α,β,γ,δ–Tetraphenylporphin trisulfonic acid.

α,β,γ,δ–Tetra (3–N–methylpyridyl)porphin.

α,β,γ,δ–Tetra (4–N–methylpyridyl)porphin.

α,β,γ,δ–Tetrakis (5–sulfothienyl)porphin.

α,β,γ,δ–Tetrakis (4–N–trymethylaminophenyl)porphin, tetra (ρ–toluene–sulfonate).

Ở dạng thương phẩm có thể dùng được.

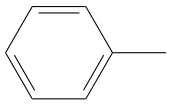
1. Phương pháp tổng hợp và tính chất của thuốc thử:

1.1 α,β,γ,δ–Tetraphenylporphin (TPP):

Công thức phân tử: $C_{44}H_{30}N_4$

Công thức viết tách ra: H_2L

Công thức cấu tạo: với R là



Khối lượng phân tử: 614,75.

Tính chất:

Dạng tinh thể hình kim.

Điểm nóng chảy: 300°C.

Thăng hoa ở 232°C đến 262°C (2.10^{-2} Torr).

Bền trong không khí, không tan trong nước và cồn. Dễ tan trong benzene, chloroform, DMF và THF. Có thể tan trong nước (5.10^5 M) nếu có mặt của một chất hoạt động bề mặt như natri lauryl sulfate (khoảng 5%).

Hấp thu tốt ở bước sóng 438 nm (pH < 3,7) hoặc bước sóng 418 nm (pH < 4,5).

b. Phương pháp tổng hợp:

Điều chế bằng cách chưng cất hồi lưu hỗn hợp của pyrole và benzaldehyde (tỉ lệ mol bằng nhau) trong acid propionic.

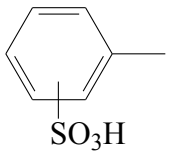
1.2 Thuốc thử α,β,γ,δ–Tetraphenylporphin tetrasulfonic acid ($TPPS_4$) và α,β,γ,δ–Tetraphenylporphin trisulfonic acid ($TPPS_3$):

$TPPS_4$:

Công thức phân tử: $C_{44}H_{42}N_8S_4O_{12}.12H_2O$

Công thức viết tách ra: $(H_2L)(NH_4)_4 .12H_2O$

Công thức cấu tạo: với R là



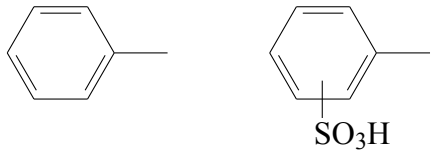
Khối lượng phân tử: 1221,30.

$TPPS_3$:

Công thức phân tử: $C_{44}H_{30}N_4S_3O_9.4H_2O$

Công thức viết tách ra: $(H_2L)H_3.4H_2O$

Công thức cấu tạo: với



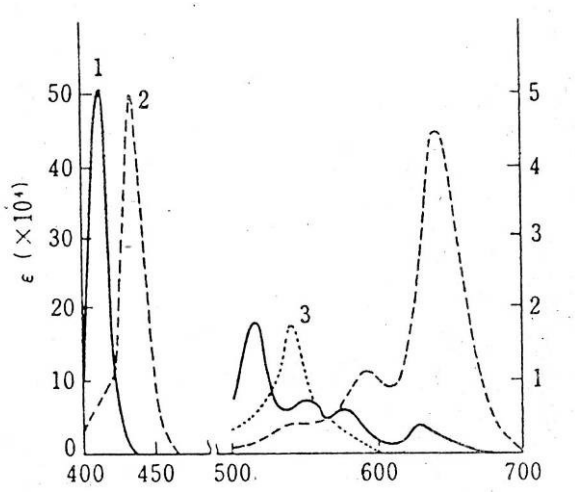
1 R 3 R

Khối lượng phân tử: 926,98.

Tính chất:

Tinh thể màu xanh da trời, dễ tan trong nước.

Dung dịch tinh khiết có màu đỏ tím ở pH = 6 và màu xanh lá ở pH = 4.



Phổ hấp thụ của $TPPS_3$:

Quang phổ hấp thu của TPPS trong dung dịch nước.

Trong môi trường acid, phổ đặc trưng của dung dịch tinh khiết $TPPS_4$ không xuất hiện.

b. Phương pháp tổng hợp:

Đi từ TPP: đun nóng TPP trong môi trường H_2SO_4 đặc. $TPPS_4$ và $TPPS_3$ là sản phẩm của sự thế gốc $SO_3H–$ vào H^+, tùy theo nhiệt độ mà ta thu được sản phẩm là $TPPS_4$ hay $TPPS_3$.

Pasternack và những người khác thu được $TPPS_3$ như là một acid tự do, còn Ishii và những người khác tách ra được $TPPS_4$ như là một muối amoni. Cả hai đều là thuốc thử phân tích.

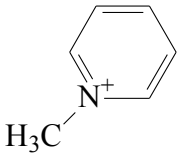
1.3 Thuốc thử α,β,γ,δ–Tetra(3–N–methylpyridyl)porphin [T(3–Mpy)P] và α,β,γ,δ–Tetra (4–N– methylpyridyl)porphin [T(4–Mpy):

T(3–Mpy)P:

Công thức phân tử: $C_{72}H_{66}N_8O_{12}S_4$

Công thức viết tách ra: $(H_2L)(CH_3C_6H_4–SO_3)_4$

Công thức cấu tạo: với R là



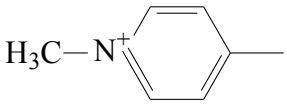
Khối lượng phân tử: 1363,70.

T(4–Mpy)P

Công thức phân tử: $C_{44}H_{38}N_8O_{16}Cl_4$

Công thức viết tách ra: $(H_2L)(ClO_4)_4$

Công thức cấu tạo: với R là



Khối lượng phân tử: 1076,64.

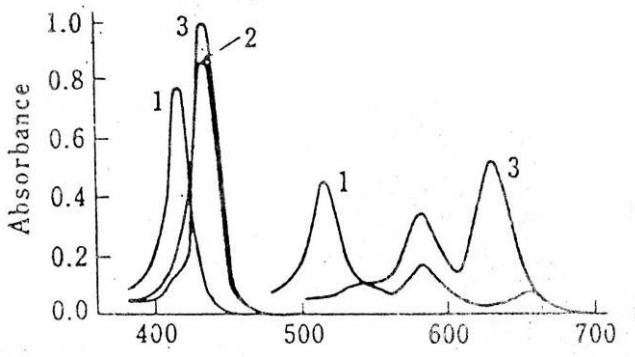
Tính chất:

Là tinh thể màu tím, tan chậm trong nước. T(3–MPy) P tan nhiều hơn T(3–MPy)P.

Dung dịch tinh khiết của T(3–MPy)P có màu đỏ tía nhạt ở pH > 2 và xanh lá ở pH < 1. dung dịch tinh khiết của T(4–MPy)P có màu đỏ tía nhạt ở pH = 4 ~ 7 và xanh lá trong HCl 1M.

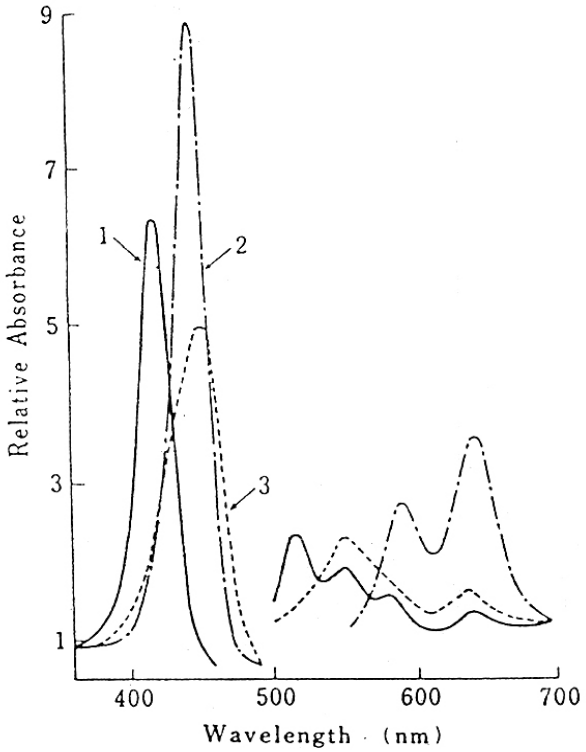
Trong môi trường kiềm dung dịch tinh khiết T(4–MPy)P có khuynh hướng bám chặt vào bề mặt của bình thủy tinh.

Phổ hấp thu T(3–MPy)P



Quang phổ hấp thụ của T(4–MPy)P trong dung dịch nước. Thuốc thử có nồng độ $2,7.10^{-6}$

Phổ hấp thu T(4–MPy)P :



Quang phổ hấp thụ của T(4–MPy)P trong dung dịch nước, thuốc thử có nồng độ 2,3. 10^{-6}

Phương pháp tổng hợp:

Điều chế bằng cách chưng cất hồi lưu hỗn hợp của pyrole và pyridylaldehyde (tỉ lệ mol bằng nhau) trong acid propionic. Tiếp theo là sự thế bốn bậc với methyl iodide hoặc tosylmethylate.

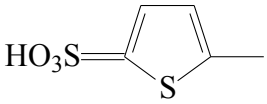
1.4 Thuốc thử α,β,γ,δ–Tetrakis (5–sulfothienyl) porphin [T(5–Mpy)P] và α,β,γ,δ–Tetrakis(4–N–trymethylaminophenyl) porphin, tetra(ρ–toluene–sulfonate) (TTMAPP):

T(5–Mpy)P:

Công thức phân tử: $C_{36}H_{22}N_4O_{12}S_8$

Công thức viết tách ra: $(H_2L)H_4$

Công thức cấu tạo: với R là



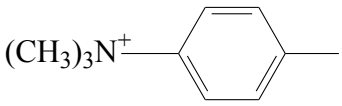
Khối lượng phân tử: 959,12.

TTMAPP:

Công thức phân tử: $C_{84}H_{90}N_8O_{12}S_4$

Công thức viết tách ra: $(H_2L)(tosyl)_4$

Công thức cấu tạo: với R là



Khối lượng phân tử: 959,12.

Tính chất:

T(5–MPy) là tinh thể màu xanh lá, TTMAPP là tinh thể màu tím đậm.

Cả hai đều dễ tan trong nước.

b. Phương pháp tổng hợp:

Điều chế bằng phương pháp chưng cất hồi lưu hỗn hợp của pyrole và thiophene–2–aldehyde hoặc p–dimethylaminobenzaldehyde (tỉ lệ mol như nhau) trong acid propionic.

Thực hiện quá trình sulfonate ta được T(5–MPy)P, tiến hành thế bậc bốn với tosylmethylate thu được TTMAPP.

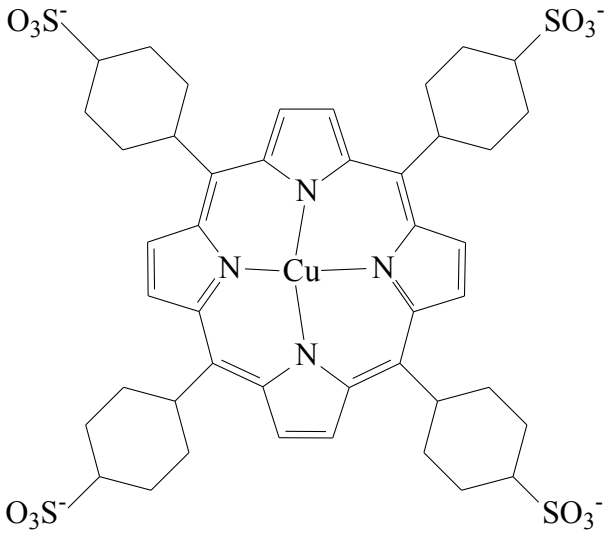
PHỔ HẤP THU VÀ HẰNG SỐ PHÂN LY CỦA CÁC THUỐC THỬ PORPHYRIN

Thuốc thử	Phổ hấp thu				Hằng số phân ly		Điều kiện
	λ_{max} (nm)	ε ($x10^5$)	λ_{max} (nm)	ε ($x10^5$)	pK_{a1}	pK_{a2}	
	H_2L		$H_4L_2^+$				
TTP	438	~10	418				
$TPPS_4$	413	4,76	434	5,00		~4,8	μ = 0,1; 25°C
$TPPS_3$					4,86	4,95	25°C
T(3–MPy)P	417	2,80	434	3,80		2,3	μ = 0,1NO_3; 25°C
T(4–MPy)P	423	2,60	444	3,24	0,80	2,06	
T(5–ST)P	427	3,17	456	3,29	5,49	6,05	
TTMAPP	411	4,93	423	5,14	3,65	3,81	NO_3^- 0,1M; 25°C

2. Phản ứng tạo phức và tính chất của phức chất:

Thuốc thử porphyrin tạo phức bền chelate dạng 1:1 với các ion kim loại khác nhau. Tính bền của phức đối với ion kim loại hóa trị 2: Pt > Pd > Ni > Co > Cu > Fe > Zn > Mn > Mg > Cd > Sn > Hg > Pb > Ba, không kể đến sự thay thế vào vòng porphin.

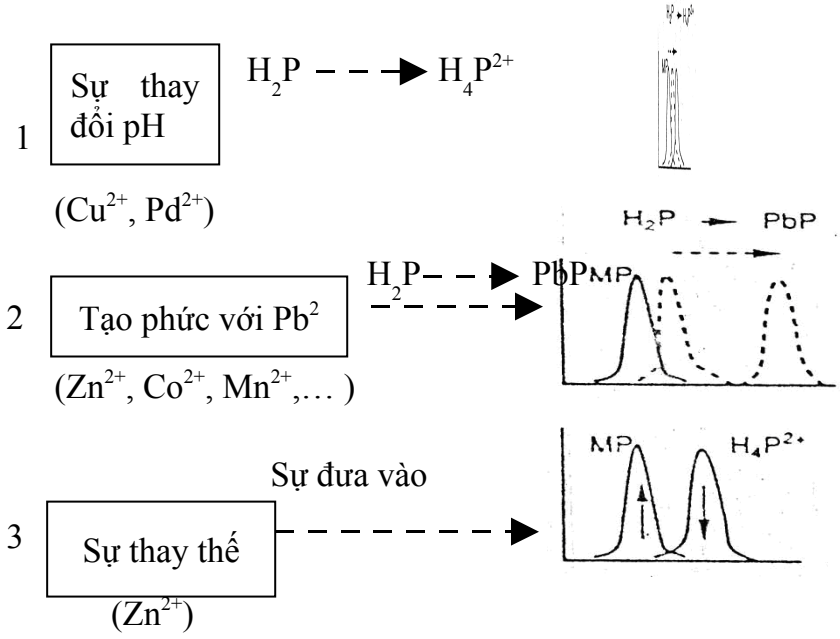
Cấu trúc Cu (II) chelate của $TPPS_4$:

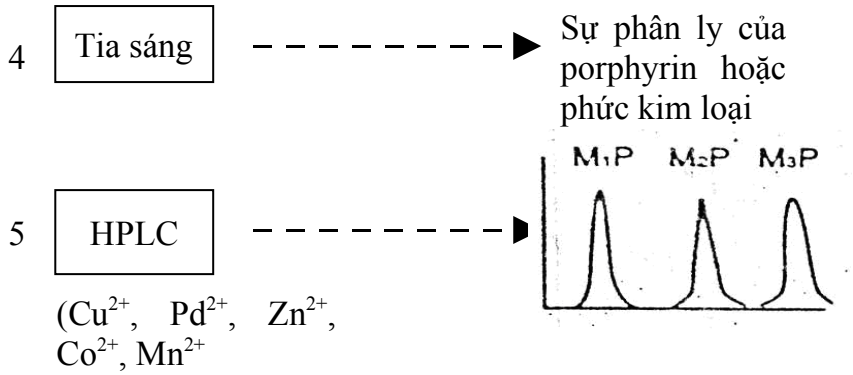


Tốc độ tạo phức hơi chậm, nhất là khi hàm lượng ion kim loại thấp. Tuy nhiên tốc độ có thể tăng lên nếu có thêm tác nhân xúc tác. Ví dụ: tốc độ tạo phức của Cu(II) với T(4–MPy)P và $TPPS_3$ sẽ nhanh hơn nếu có mặt L–cysteine hoặc acid L–ascorbic. Tốc độ tạo phức $TPPS_4$–Cu(II) hoặc–Zn(II) tăng trong imidazole ($C_3H_4N_2$) hoặc bipyridine và T(4–MPy)P–Mg(II) tăng trong 8–quinolinol.

Tác nhân phức đặc trưng cho mỗi hệ nhưng kỹ thuật thì không được giải thích rõ ràng.

Phổ hấp thu của thuốc thử dư thường xen phủ lên chelate kim loại, ta cần loại bỏ ảnh hưởng của thuốc thử dư.





Phương pháp đầu tiên tận dụng sự thay đổi phổ của thuốc thử tự do nhờ sự acid hóa. Porphyrin kim loại bền như Cu(II)L hoặc Pd(II)L thì không dễ bị phân li bởi sự acid hóa và hấp thu mạnh trong khoảng mà ở đó thuốc thử nhận proton (H_4L^{2+}) thì không hấp thu.

Đây là nền tảng cho việc xác định nguyên tố bằng phương pháp đo quang có độ nhạy cao (ppb).

Thứ hai là tận dụng sự thay đổi phổ của thuốc thử tự do bởi sự tạo chelate với Pb. Kim loại porphyrin như CdL, Mn(II)L, hoặc ZnL có khuynh hướng phân ly do sự acid hóa. Thuốc thử dư tạo phức với Pb(II) là nguyên nhân cho sự thay đổi phổ.

Sự tận dụng thứ ba là sự mở đầu của việc thế nhóm phù hợp vào porphyrin gốc, như T(5–ST)P ta thu được một thuốc thử mới mà dãy hấp thu không xen phủ vào porphyrin kim loại.

Thứ tư là sự quang phân của thuốc thử tự do hoặc kim loại porphyrin. VD : thuốc thử dư T(3–MPy)P hoặc T(4–MPy)P có thể quang phân bởi tia sáng dưới ánh đèn huỳnh quang trong acid ascorbic trong 30 phút. Cd–$TPPS_4$ bị quang phân dưới đèn huỳnh quang, trong khi M–$TPPS_4$ còn lại thì không phân hủy.

Dùng HPLC thì hiệu quả trong việc phân tích nhiều nguyên tố trong mẫu thử (xác định Cu(II), Pd(II), Zn) bằng thuốc thử T(4–MPy)P).

3. Sử dụng phân tích:

Ion kim loại có thể xác định được bằng thuốc thử porphyrin thì có giới hạn.

XÁC ĐỊNH KIM LOẠI BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG VỚI THUỐC THỬ PORPHYRIN

Thuốc thử	Ion kim loại	Điều kiện	Kim loại chelate		Phạm vi xác định (ppb)	Trở ngại
			λ_{max}	ε ($x10^5$)		

TPP	Zn	Acid acetic băng (nhiệt độ phòng, 60 ~ 70 phút)	551	0,14	~ 200	Cu có nồng độ lớn hơn.
	Cu(II)	Hòa tan bằng Na–laurylsulfate, tạo phức ở pH 4,7 + NH_2OH (100°C, 3 phút), hạ pH 0,6 ~ 1,2 với H_2SO_4	414	4,7	~ 140	Ag, Hg, Zn > 10µg, Pd > 5µg
$TPPS_4$	Cd	Pyridin hoặc imidazole, pH 9,0 (nhiệt độ phòng, 10 phút)	432	4,3	–	–
	Pd(II)	Tạo phức ở pH = 3,6 (100°C, 15 phút) hạ pH = 2,5 với acid chloroacetic	410	2,2	~ 360	Cu(II), Zn gây cản trở. được che bằng acid tartaric.
	Pd(II)	Tạo phức ở pH = 3 (100°C, 15 phút) acid hóa bằng H_2SO_4, chiết với Capriquat/benzene.	419	2,98	–	Zn gây cản trở
	Zn	Tạo phức ở pH = 8,3 – 11, với sự có mặt của Cd và bipyridin (nhiệt độ phòng, 5 phút).	λ_{em} 641	λ_{ex} 422	–	Sau khi chiết với dithizone

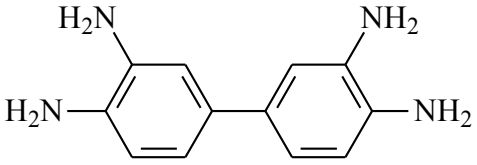
$TPPS_3$	Cd	pH = 12,5 (NaOH), 2,2'–bipyridine (5 phút)	432	4,45	~ 100	Sau khi tách Cd, CdI_4^{2-}
	Cd	Tạo phức ở pH = 3, acid L – ascorbic (100°C, 8 phút) hạ pH = 2,5 với acid chloroacetic	411,6	2,15	~ 250	Cu(II) và Hg(II)
	Cu(II)	Tạo phức ở pH = 4 (100°C, 15 phút) hạ pH = 2,5 với acid chloroacetic	434	4,8	6 ~ 60	Zn
	Cu(II)	pH = 4,0 (100°C, 1 phút)	λ_{em} 657	λ_{ex} 434		Giảm huỳnh quang do $H_4L_2^+$
	Fe (II)	pH = 3,9 ~ 4,2 (100°C, 15 phút)	395	1,4	20 ~ 180	Cu(II),Co(II),Mn(II), Pd(II), Sn(II) và Zn
	Pb	pH=10,2 (borate), KCN (70°C, 5 phút)	464	2,75	50 ~ 500	Cr(III), In(III), Mn(II), và Sn(II).
	Pd(II)	Tạo phức ở pH = 4,0 + acid L – ascorbic (100°C, 7 phút) hạ pH = 2,5	411	2,2	–	Fe(III) và Pd(II) che bằng NH_2OH + KI
T(3-MPy)P	Cu(II)	Tạo phức ở pH = 6 (100°C, 7 phút) acid hóa bằng H_2SO_4 (2 ~ 3 N)	434	3,5	1 ~ 13	Co(II), In, Pd(II) và V(V)
	Cu(II)	Tạo phức ở pH = 3 – 6 (100°C, 7 – 10 phút) acid hóa bằng H_2SO_4. Phản ứng xảy ra ở nhiệt độ phòng nếu có sự hiện diện của hydroxylamine hoặc acid ascorbic.	419	2,1	–	Pd(II) gây cản trở được che bằng KI, hoặc sau khi chiết với Chelex 100®
T(4-MPy)P	Cu(II)	Tạo phức ở pH > 4,5 (nhiệt độ phòng), $NH_2OH.HCl$ 0,02% hoặc acid ascorbic.	446	2,46	~ 190	Sau khi tách bằng dithizone
	Zn	pH = 9,2 – 10,8 (100°C, 1 phút)	437	2,3	–	Sau khi chiết bằng dithizone
	Mg	pH = 9,1 – 10,6 + 8–quinolinol (100°C, 60 phút)	λ_{em} 641	λ_{ex} 442	–	Đo quang ở 2 bước sóng : 428nm (ZnL) và 456nm ($H_4L_2^+$)
T(5-	Zn	pH = 5,0 – 11,0			0 ~	Sn, I^-, ClO_4^-

MPy)P		(100°C, 15 phút)			120	
TTMAPP	Cu(II)	pH = 4,1 – 5,9 + acid L–ascorbic	411	5,1	0 ~ 100	
	Cd	pH = 13 (100°C, 2 phút)	433	5,9	–	Co, Zn
	Pd(II)	Tạo phức ở pH = 4,5, acid L – ascorbic (nhiệt độ phòng, 2 phút) acid hòa bằng H_2SO_4	432	4,9	–	Fe(III), Pt(II), V(V)
	Zn	pH = 5 (acetate) + ferron (nhiệt độ phòng, 5 phút)	421	5,1	0 ~ 80	Co, Fe. Sau khi chiết tách ion $ZnCl_4^{2-}$

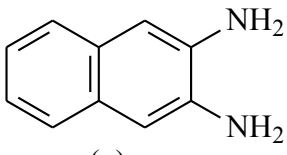
Những ion gây ảnh hưởng được che bằng những tác nhân thích hợp hoặc sự phân tách sơ bộ. Dẫn xuất 4–carboxyphenyl được kiểm tra nhanh như một thuốc thử cho Cd và Cu(II) và dẫn xuất n–sulfoethylpyridinium là một dạng khác của thuốc thử porphyrin hòa tan trong nước mà không kết hợp trong môi trường acid, cũng không hấp thu vào bề mặt thủy tinh trong môi trường kiềm.

Bên cạnh những ứng dụng này, TPPS4 thì bị phân ly bởi $KBrO_3$ với sự có mặt của Ru(III) ở dạng vết, có thể xác định Rb ở nồng độ rất thấp (10^{-10} M). Có thể xác định các kim loại dựa vào sự xuất hiện huỳnh quang trong phức của thuốc thử porphyrin (Mg và Zn) hoặc sự tắt huỳnh quang bởi những kim loại (Co(II), Cu(II), Pb, và Pd(II)).

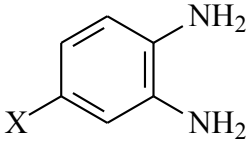
VIII.5.DIAMINOBENZIDINE VÀ NHỮNG THUỐC THỬ TƯƠNG TỰ



(1)



(2)



(3) X = H
(4) X = Cl
(5) X = NO_2

1.Danh pháp

Những o–diamine thơm bao gồm trong phần này được liệt kê trong bảng IX.4.1, chung với những danh pháp của chúng.

Bảng IX.4.1: NHỮNG o–DIAMINE THƠM

Thuốc thử	Diamine	Danh pháp	Công thức phân tử và khối lượng mol
(1)	3,3'– Diaminobenzidine, tetrahydrochloride	3,3',4,4'– Biphenyltetramine, tetrahydrochloride,DAB	$C_{12}H_{14}N_4.HCl.2H_2O$; 396,14
(2)	2,3–	DAN	$C_{10}H_{10}N_2$; 158,20

	Diaminonaphthalene		
(3)	1,2–Phenylenediamine	o–phenylenediamin	$C_6H_8N_2$; 108,14
(4)	5–Chloro–1,2 Phenylenediamine		$C_6H_7N_2Cl$; 142,59
(5)	5–Nitro–1,2– Phenylenediamine		$C_6H_7N_3O_2$; 153,14

2.Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp

Tất cả chúng đều có giá trị thương mại. Chúng được tạo ra bằng cách khử những hợp chất nitro liên kết:

(1) từ 3,3'–dinitrobenzidine, (2) từ 2,3–dinitronaphthalene, (3) từ o–nitroaniline và (4) từ 4–chloro–2–nitroaniline với Sn/HCl. (5) tạo ra bởi sự khử 2,4–dinitroaniline với $(NH4)_2SO_4$

3. Những ứng dụng phân tích

Những thuốc thử này có độ chọn lọc cao cho Se. (1) và (2) được sử dụng như là những thuốc thử trắc quang trong vùng khả kiến và vùng UV, tương ứng. (2) được sử dụng trong phương pháp huỳnh quang. (4) và (5) dùng cho trắc quang và sắc ký khí.

4. Những tính chất của thuốc thử

- 3,3'–Diaminobenzidine (1): thường được cung cấp như tetrahydrochloride $\rightarrow$ dạng bột tinh thể, không màu, to nóng chảy 328 – 330^{o}C (có sự phân hủy). Hoá đen ngoài ánh sáng, do đó cần được giữ ở nơi lạnh, tối dưới khí nitrogen. Dễ tan trong nước nhưng không tan trong những dung môi hữu cơ không phân cực.

- 2,3–Diaminonaphthalene (2): ở trạng thái tinh khiết $\rightarrow$ dạng bột tinh thể, không màu, nhưng những mẫu (sản phẩm) thương mại thường có màu vàng hoặc xám nâu vì sự oxi hoá của không khí, to nóng chảy 190 – 191^{o}C và hầu hết không tan trong nước lạnh, cồn nhưng sẽ tan khá ở to > 50^{o}C. Được bảo quản ở nơi lạnh và tối.

- o–Phenylenediamin (3): dạng bột tinh thể, không màu, dễ hoá đen trong không khí, to nóng chảy 101 – 103^{o}C và dễ tan trong nước, cồn. Thuốc thử này nên được bảo quản ở nơi lạnh, tối; $pKa_1(H_2L^{2+}) = 0,86$; $pKa_2(HL^+) = 4,75$.

- 5–Chlorophenylenediamine (4): dạng bột tinh thể, không màu, khó bị oxi hoá ngoài không khí hơn (1) và (3), to nóng chảy 72 – 74^{o}C. Dễ tan trong nước và ở dạng dung dịch thì thuốc thử này cũng bền; $pKa_1(H_2L^{2+}) = –0,11$; $pKa_2(HL^+) = 4,16$.

- 5–Nitrophenylenediamine (5): dạng bột tinh thể màu vàng sáng, khá bền trong không khí, to nóng chảy198 – 200^{o}C. Dễ tan trong nước; $pKa(HL^+) = 3,07$.

5. Phản ứng tạo phức và tính chất của phức

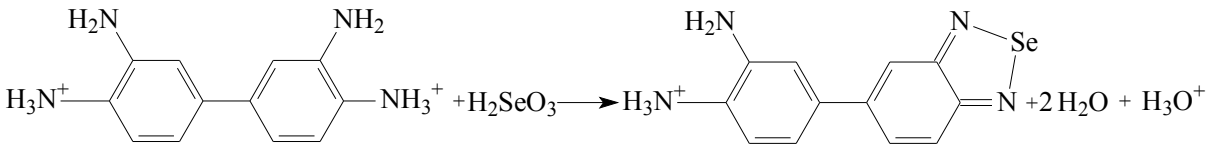
+ Phản ứng với ion kim loại

- Những o–diamin thơm giống như phối tử 2 nhánh ở vị trí n,n (chelate có 2 nhóm có khả năng liên kết với ion kim loại) để hình thành phức màu với nhiều ion kim loại. VD: thuốc thử (3) tác dụng với Pt(II) tạo thành phức chelate loại ML2 (λ_{max}= 703nm, $\varepsilon = 9,8.10^4$) ở môi trường trung tính; thuốc thử (1) tác dụng với V trong môi trường pH = 2 – 3 tạo ra phức chelate loại ML (λ_{max} = 470nm; ε = 3310). Tuy nhiên, chúng là những

thuốc thử không có nhiều ứng dụng thực tế quan trọng giống như những thuốc thử tạo màu đối với nhiều ion kim loại.

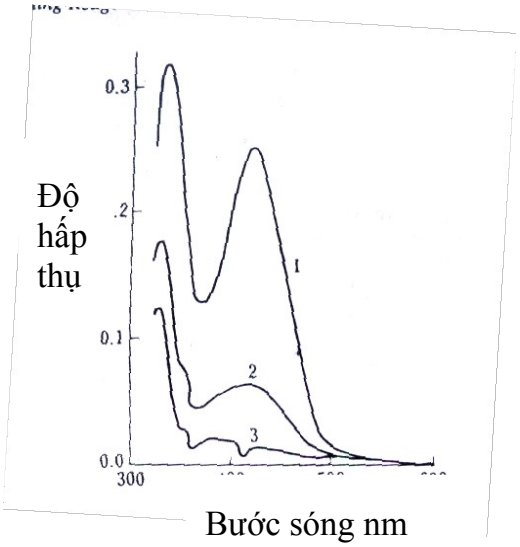
+ Phản ứng với Se(IV)

- Đầu tiên tìm thấy thuốc thử (1) tác dụng với Se(IV) trong môi trường acid tạo phức có màu vàng gọi là "piaselenol", nó có thể được chiết với dung môi hữu cơ ở pH = 6 – 7 như là: benzene, toluene, chloroform, butanol, ethylacetate. Phản ứng này có thể được viết:

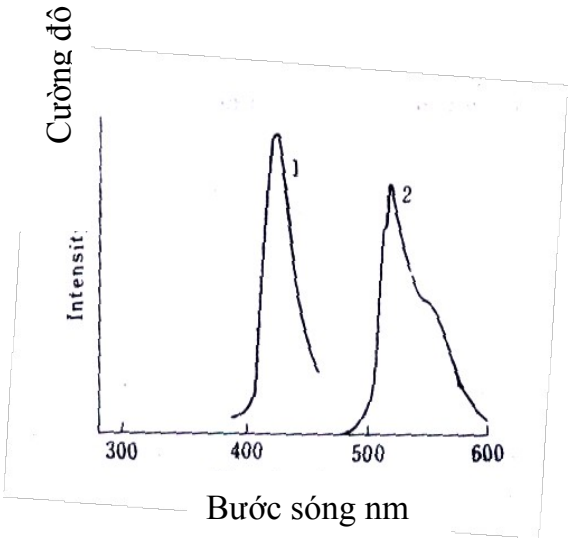


- Kết quả là piaselenol sinh ra màu vàng và có thể được xác định bằng trắc quang ở vùng khả biến, điều này chứng minh ở hình 1. Sau này nhiều o–diamine thơm khác được tìm thấy để hình thành piaselenol và những thuốc thử (2), (5) là những thuốc thử chọn lọc đối với Se(IV). Ngược lại với piaselenol của (1) thì độ hấp thụ cực đại của piaselenol của (3) nằm ở vùng tử ngoại (UV). Trong trường hợp của piaselenol của (2) thì độ hấp thu huỳnh quang ở bước sóng dài hơn so với ở dạng tự do của thuốc thử (2) điều này được chứng minh ở hình 2 và hình 2 này có thể đưa ra việc xác định Se(IV) bằng huỳnh quang với độ nhạy cao. Những đặc điểm phổ hấp thu và phổ huỳnh quang của piaselenol được tổng quát ở bảng IX.4.2 và IX.4.3.

- Piaselenol từ (3) $\rightarrow$ (5) dễ bay hơi vì vậy nó có thể được phân tích bằng sắc ký khí. Hàm lượng siêu vết của paselenol của (4) và (5) có thể được phát hiện bằng detector ECD.



Hình 1: Phổ hấp thu của 3-3'-diaminobenzidine và piaselenol trong toluene: (1) 25µg Se trong 10ml toluene; (2) 5µg Se trong 10ml toluene; (3) 3,3'-Diaminobenzidine (1) trong toluene; nồng độ thuốc thử, 0,5% trong nước.



Hình 2: phổ huỳnh quang của 2,3 – diaminonaphthalene và piaselenlol của nó. (1) 2,3–diaminonaphthalene (λ_{ex} = 336nm); (2) Piaselenol (λ_{ex}, = 377nm)

Bảng IX.4.2: ĐẶC ĐIỂM PHỔ HẤP THU CỦA PISELENOL TRONG TOLUENE

Thuốc thử	Điều kiện	λ_{max} (nm)	ε (x10^4)	D (pH 2)	Giới hạn xác định (ppm Se)	Ảnh hưởng
(1)	phản ứng ở pH = 2 – 3; 50°C; 50phút	335 420	0,78[a] 1,19[b]		5 – 26	Ce(IV),Cu(II),Fe(III), V(V),SO_4^{2-}, CrO_4^- và MnO_4^-
(2)	pH = 1,7 – 2,2; 120 phút	380 (378)	1,18 (4,1)[c]		~ 4	Cu(II),Te(IV),NO_3^-, NO_2^-, chất oxy hóa
(3)	pH = 1-2,5; 120 phút	335	1,78	154	~ 2,5	Bi(III),Re(III),Mo(IV),Sb(III), Sn(IV)
(4)	pH < 2,3; 90 phút	341 (340)	1,84 (4,90)	2580	~ 2,5	Fe(III),Mo(VI), Sn(IV),V(V) nhưng Fe(III) v à Mo(VI) có thể được bảo vệ với EDTA
(5)	pH < 2; 150 phút	350	1,55	367		

a: Giá trị cho chiết một lần

b: Giá trị cho chiết ba lần

c: Giá trị trong ngoặc đơn cho piaselenol đã cô lập

Bảng IX.4.3: ĐẶC ĐIỂM PHỔ HUỲNH QUANG CỦA PIASELENOL

Thuốc thử	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	Dung môi	Giới hạn xác định (ppm Se)
(1)	420	550 –	Toluene	0,02 – 0,4

		600		
(2)	377	520	Cyclohexane	0,001 – 0,1
(3)	400	448	Cyclohexane	0,01 – 0,1

6. Những ứng dụng trong phân tích

- Ứng dụng thực tiễn của những thuốc thử này chỉ để xác định Se(IV). Vì ở số oxi hoá khác thì Selen không phản ứng với những thuốc thử này, Selen trong mẫu phải bị khử hoặc oxi hoá về Se(IV). Một trong những cách thuận lợi để oxi hoá Se^{2-} và So là sử dụng dung dịch đệm oxi hoá khử (Br/Br^-) sau khi phá mẫu ướt. Sự khử Se(VI) $\rightarrow$ Se(IV) ta dùng Ti(III).

- Thuốc thử (1) được đề nghị cho phương pháp trắc quang trong vùng thấy được. Ở điều kiện phù hợp, thuốc thử (1) phản ứng với Se(IV) ở pH = 2 – 3 ở 50°C. Nhưng sự cần thiết của phức piaselenol này phải được thực hiện ở pH = 6 – 7 bởi ảnh hưởng của sự proton hoá của nhóm amin tự do. Sự chiết nhiều lần của piaselenol với toluene là cần thiết để đạt được sự tách 1 cách định lượng (đạt ≈ 60% cho lần tách 1). Ion SO_4^{2-} gây cản nhiễu đối với việc xác định bởi việc tạo kết tủa với thuốc thử tạo ra suffate không tan, nhưng có thể được che đậy bằng cách thêm lượng dư NH_4Cl. Những cation phổ biến có thể được che bằng EDTA, Fe(III) có thể được che bằng F^-, PO_4^{3-} và Cu(II) có thể được che bằng oxalate.

- Thuốc thử (3) cũng được dùng như thuốc thử tạo màu với Se(IV) nhưng trong vùng UV. Tuy nhiên, lượng thừa thuốc thử không được chiết vào toluene bởi vì sự chiết piaselenol được thực hiện ở pH = 1 – 2. Hơn thế nữa thuốc thử này không bị cản nhiễu với SO_4^{2-} và độ nhạy cao gấp 2 lần so với (1).

- Việc xác định hàm lượng siêu vết của Se có thể đạt được bằng việc sử dụng phương pháp huỳnh quang với thuốc thử (2) hoặc phương pháp sắc ký khí với thuốc thử (3)$\rightarrow$(5). Trong phương pháp huỳnh quang, điều quan trọng là sử dụng diaminonaphthalene (2) tinh chế với nền huỳnh quang thấp quan sát ở λ = 520nm. Trong sắc ký khí, dung dịch mẫu (pH1) được xử lý với lượng dư thuốc thử (4) hoặc (5) trong 1h. Phức piaselenol được chiết với 1ml toluene và 5µl dd được đưa vào sắc ký khí với điều kiện sau.

- Cột thuỷ tinh có chiều dài 1m, có đường kính 4mm, đổ đầy chất hấp phụ chromosorb có kích cỡ lưới 60 đến 80 chứa 15% SE – 30, nhiệt độ của cột và đầu dò bắt điện tư là 200°C, tốc độ dòng của khí mang 20ml/phút He.

- Những Cation phổ biến,nếu không lớn quá giới hạn, không gây ảnh hưởng hay những phức không bay hơi. Có thể xác định lượng nhỏ bằng 0,15µg Se mỗi ml Toluene. Phương pháp này được ứng dụng để xác định hàm lượng siêu vết của Se trong acid sulfuric, Telua kim loại, nước biển, những muối đồng, nguyên liệu cây trồng và sữa .

5.Sự tinh chế và tinh khiết của thuốc thử:

- Thuốc thử (1): chất bị hư hỏng nhẹ có thể được tinh chế bằng cách hoà tan vào nước, sau đó cho kết tủa với HCl đậm đặc. Những kết tủa này được làm khô trên NaOH. Thật không dễ dàng để tinh chế chất đã hoá đen.

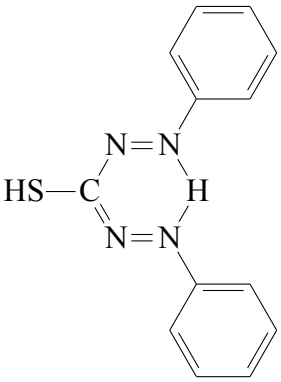
- Thuốc thử (2) : dung dịch thuốc thử này có nền huỳnh quang thấp do đó nên được pha hằng ngày. Hoá chất này được kết tinh lại trong nước → 0,05g hoá chất (2) hoà tan vào 50ml HCl(0,1N) ở to 50°C. Sau đó làm lạnh (nguội) rồi dung dịch này được chiết

2 lần với 10ml decalin ($C_{10}H_{18}$) để loại bỏ đi những gì không tinh khiết và đưa vào li tâm để lấy ra tinh thể hoá chất.

- Thuốc thử (3), (4), (5): những thuốc thử này có thể được tinh chế lại bằng sự kết tinh lại từ những dung môi kết hợp. Sự tinh khiết của những thuốc thử này, ngoại trừ (1), có thể được ước đoán bằng việc quan sát to nóng chảy của chúng.

CHƯƠNG IX:THUỐC THỬ VỚI CẤU TRÚC S

IX.1.DITHIZONE AND NHỮNG THUỐC THỬ TƯƠNG TỰ



CTCT: $C_{13}H_{12}N_4S$

KLPT: 256,32

1. Danh pháp

Dithizone hay còn gọi là 1,5–diphenylthiocarbazone, n,n–diphenyl–C–mercaptoformazane, phenylazothio–formic acid 2–phenylhydrazide.

2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp

Được dùng trong thương mại. Được tổng hợp bằng phản ứng giữa carbon disulfide và phenyldrazine, kèm theo đun nóng cẩn thận để oxy hóa hỗn hợp phản ứng.

3. Ứng dụng trong phân tích

Được sử dụng rộng rãi trong phương pháp chiết trắc quang để xác định các kim loại nặng như: Cd, Cu, Hg, Pd và Zn vì có tính chọn lọc và độ nhạy cao.

4. Tính chất của thuốc thử

Dạng bột tinh thể màu tím đen có ánh kim, điểm nóng chảy 165°C đến 169°C, thăng hoa ở 40 đến 123°C (0,02 Torr). Thực tế không tan trong nước ở pH nhỏ hơn 7 (5 đến $7{,}2.10^{-5}$g/l), nhưng tan hoàn toàn trong kiềm (pH >7, > 20 g/l) có màu vàng của ion dithizoneate (HL^-) (λ_{max} = 470 nm, $\varepsilon = 2{,}2.10^4$) và tan trong nhiều dung môi hữu cơ khác. Độ tan trong những dung môi chọn lọc được liệt kê trong bảng X.1.1

Bảng X.1.1: PHỔ HẤP THU TRONG VÙNG KHẢ KIẾN TRONG NHỮNG DUNG MÔI HỮU CƠ CỦA DITHIZONE

Dung môi	Độ tan (g/L,20°C)	λ_{max} (nm)		ε (x10^3)		R(tỉ số peak)	Màu
		1st	2nd	1st	2nd		
Ethanol	0,3	596	440	27,0	16,6	1,64	Xanh nước biển
Carbon tetrachloride	0,512	620	450	34,6	20,3	1,70	Xanh
Dioxane	0,349	617	446	31,9	19,1	1,72	–
nước + dioxane	–	602	446	32,4	16,4	1,98	–
Benzene	1,24	622	453	34,3	19,0	1,80	Xanh đậm

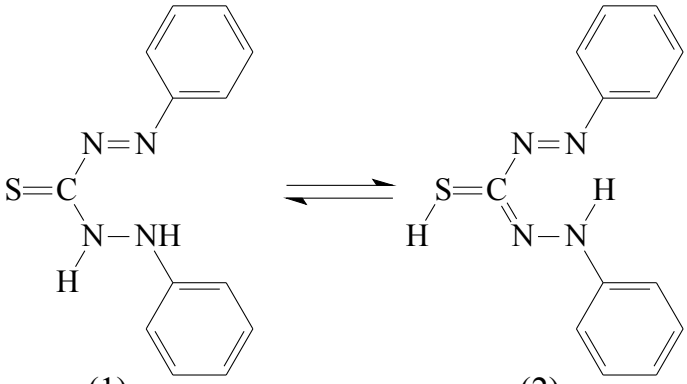
Chlorobenzene	1,43	622	452	3 4,8	1 8,3	1,90	Xanh
Nitrobenzene	–	627	454	3 1,9	1 6,7	1,91	–
Chloroform	16,9	605	440	4 1,4	1 5,9	2,59	Xanh nước biển

Mặc dù dithizone được cho là một diacid (phân ly thiol proton và imino proton), không có dấu hiệu của L^{2-} ở trong dung môi nước. Trong số các giá trị pKa được báo cáo thì giá trị pKa = 4,47±0,25 là tốt nhất, nó được đánh giá từ bảng độ tan.

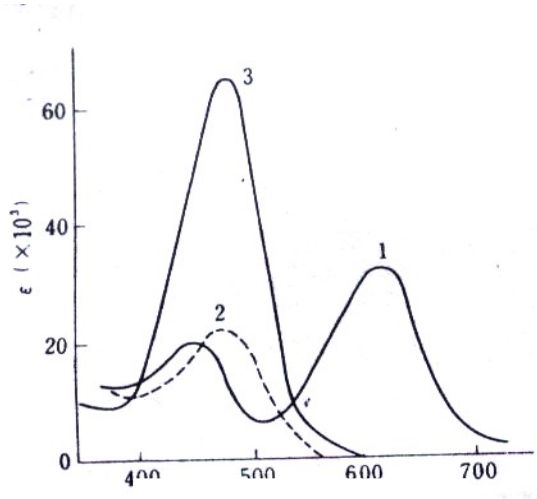
Hệ số phân bố của dithizone giữa hai pha nước và pha hữu cơ có thể được trình bày và đơn

giản hóa như dưới đây nếu trong môi trường là bazơ với $[H_2L]_{aq} << [HL^-]_{aq}$ và $[H^+] << Ka$:

Phổ hấp thụ của dithizone (H_2L) trong carbon tetrachloride, ion dithizonate (HL^-) trong nước, và mercury dithizoneate $[Hg(HL)_2]$ trong tetrachloride biểu diễn trong hình 2. Phổ của dithizone trong những loại dung môi hữu cơ biểu diễn thành hai dải phổ khá rõ mà nó được quan hệ tới hiện tượng hỗ biến thione (1) và thiol (2), mặc dù nhiệm vụ của mỗi pic thể hiện với một loại tương ứng nhưng chưa dứt khoát.



(1) (2)



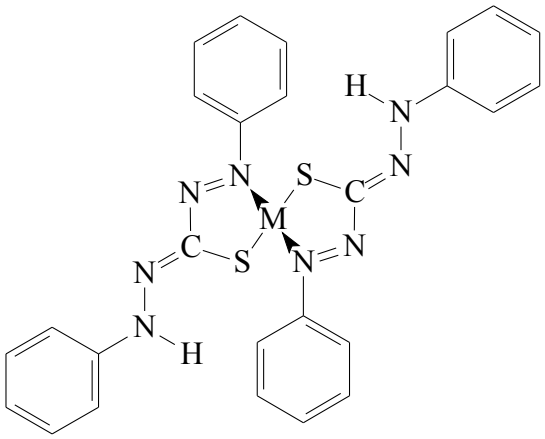
Hình 2:Phổ hấp thụ của dithizone (H_2L) và Mercury(II)dithizonate trong carbon tetrachloride và của ion dithizonate (HL^-) trong nước. (1) Dithizone (H_2L) trong CCl_4; (2) dithizonate (HL^-) trong nước; (3) mercury(II) dithizonate $[Hg(HL)_2]$ trong CCl

5. Phản ứng tạo phức và tính chất của phức

Dithizone cho phối tử S,N, ưu tiên phản ứng với những kim loại nhẹ. Nếu dư thuốc thử và trong pha nước là một acid, cation trong pha này phản ứng với dithizone hòa tan trong dung môi hữu cơ tạo màu phức chính phân bố trong pha hữu cơ.

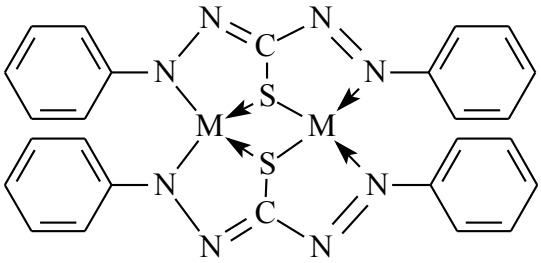
$$M^{n+} + nH_2L_{org} \rightleftharpoons M(HL)_{n\,org} + nH^+$$

Ion kim loại phản ứng với dithizone được minh họa trong hình 3. Những phức này tan trong các dung môi hữu như chloroform hoặc carbon tetrachloride. Cấu trúc chính của dithizonate cho ion kim loại tetra–coordinate hóa trị II có thể trình bày như sau (3)

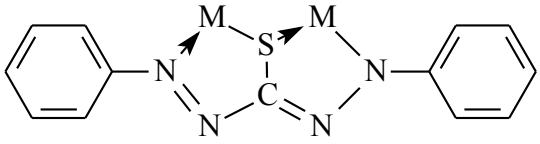


(3)

Nếu kim loại dư hoặc pH cao, các ion kim loại như: Cu(II), Ag và Hg, cho phức phụ mà cấu trúc của chúng được cho ở (4) và (5) cho những cation hóa trị II và I, tương ứng



(4)



(5)

Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa		VIII		Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	O
H																H	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	TE	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	HG	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

Hình 3: Kim loại được chiết bởi dithizone và kết tủa dưới dạng sulfide từ dung dịch nước. Kim loại trong vùng mà được tô đen có thể tách dưới dạng sulfide từ dung dịch nước và không tạo thành phức chiết dithizone. Kim loại trong khung còn lại có thể chiết bằng dithizone từ dung dịch nước.

6. Sự tinh chế và độ tinh khiết của thuốc thử

Dithizone rắn bảo quản tốt trong tối và tủ lạnh để tránh không khí oxy hóa , mẫu thương mại có độ tinh khiết từ 30 đến 90%, phụ thuộc vào điều kiện tồn trữ. Thuốc thử rắn thô được tinh chế bằng cách chiết Soxhlet với ether để loại các sản phẩm oxy hóa, kèm theo hoà tan trong chloroform nóng và thêm alcohol để kết tủa.

Phương pháp tinh chế hiệu quả hơn với lượng mẫu nhỏ:

Lọc dung dịch đặc của mẫu thô trong tetrachloride bằng phểu thủy tinh, sau đó lắc phần lọc với dung dịch ammoniac 0,8N để chiết ion dithizonate. Chiết pha nước với carbon tetrachloride.

Cuối cùng acid hóa dung dịch với acid sulfuric để kết tủa dithizone tinh khiết. Làm khô mẫu trong chân không. Lượng milligram có thể được tinh chế bằng phương pháp sắc ký với dung dịch benzene, trong cột gồm có hỗn hợp silicagel cá celite 545 hoặc sắc ký giấy.

Độ tinh khiết của dithzone có thể được xác định bằng một trong những phương pháp sau:

a. Phương pháp trắc quang

Độ hấp thụ của dung dịch carbon tetrachloride của nồng độ dithizone được biết đo quang ở 620nm và lặp lại tương tự với mẫu trắng. Độ tinh khiết được tính bằng cách dựa trên độ hấp thụ của phân tử gram của dithizone tinh khiết ($\varepsilon = 3{,}4.10^4$ ở 620nm).

b. Phương pháp thể tích

Chuẩn độ dung dịch chloroform của nồng độ dithizone được biết (0,125 mg trong 10 ml) bằng dung dịch $AgNO_3$ 50.10^{-6} (25,0 ml), loại bỏ pha hữu cơ sau mỗi lần chiết. Chiết chuẩn độ cho đến khi phần chiết không còn màu vàng, nhưng hỗn hợp có màu vàng xanh. Độ tinh khiết được tính từ giá trị của dung dịch dithizone bị phá hủy trong chuẩn độ.

c. Phương pháp tỉ số peak

Tỉ số cường độ của hai đám phổ nhô lên của dithizone (λ_1 = 602 đến 617nm, λ_2 = 440 đến 454nm) có thể dùng để đo độ tinh khiết bởi vì dithizone không tinh khiết hấp thụ dưới 550nm. Mặc dù vị trí của hai đám phổ hầu như không thay đổi khi thay đổi dung môi, nhưng tỉ số cường độ thay đổi một cách đáng lưu ý. Giá trị trong chloroform và carbon tetrachlororide như sau:

$A605/A445(CHCl_3) = 2{,}59$

$A620/A450(CCl_4) = 1{,}70$

7. Ứng dụng trong phân tích

Thuốc thử chiết:

Phạm vi của ion kim loại được chiết với dithizone trong dung môi hữu cơ có thể ước tính từ $K'[H_2L]_{org}$ và pH của pha nước. Sự phân li (tách) của hai hoặc nhiều ion

kim loại có thể đạt được nhờ sự lựa chọn pH thích hợp của pha nước và nồng độ dithizone trong pha hữu cơ. Độ chọn lọc cho nhiều ion kim loại có thể được cải thiện hơn bởi sự kết hợp sử dụng các tác nhân trợ phức (hoặc tác nhân che). Một vài ví dụ điển hình tóm tắc trong bảng X.1.2.

Bảng X.1.2: ĐỘ CHỌN LỌC TRONG CHIẾT DITHIZONE

Điều kiện	Ion kim loại được chiết
Miền kiềm Dung dịch kiềm chứa CN- Dung dịch kiềm mạnh chứa citrate hoặc tartrate Dung dịch kiềm nhẹ chứa kép (2-hydroxyethyl) Dithiocarbamate	 Bi, Pb, Sn(II), TL(I) Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Yl Zn
Miền acid Dung dịch acid nhẹ chứa CN- Pha loãng dung dịch acid chứa Br- hoặc I- Pha loãng dung dịch acid chứa CN- hoặc SCN- Dung dịch acid loãng (pH=5) chứa S2O32- Dung dịch acid loãng (pH=4-5) chứa S2O32- Pha loãng dung dịch chứa EDTA	 Ag, Cu, Hg(II), Pb(II) Au, Cu, Pd Cu, Hg CD,Pd, Sn(II), Zn Sn(II), ZN Ag, Hg

Thuốc thử trắc quang:

Chiết trắc quang với dithizone có thể được thực hiện bằng ba cách: trắc quang đơn màu, trắc quang hỗn hợp màu, và trắc quang lưỡng sóng.

Trắc quang đơn màu:

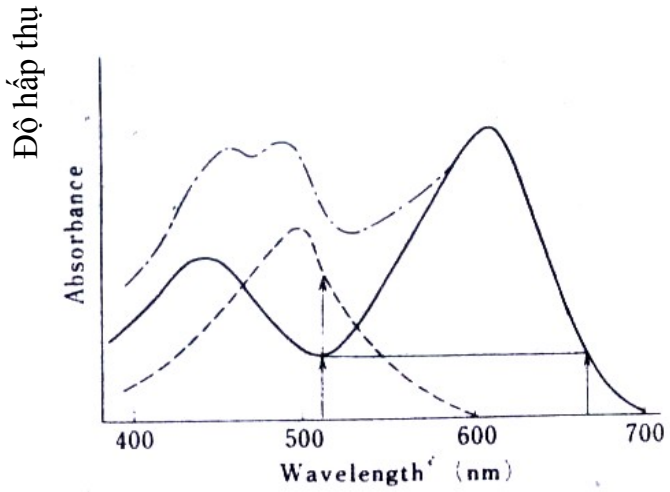
Mẫu dung dịch sau khi hiệu chỉnh pH và thêm các chất bổ trợ cần thiết, lắc liên tục chia carbon tetrachloride hoặc chloroform của dung dịch dithizone đến khi tất cả kim loại bắt đầu tách ra. Giai đoạn cuối cùng của quá trình chiết, màu của dung dịch dithizone còn lại là màu xanh lá cây. Kết hợp chiết sau khi lắc với với ammoniac loãng để chiết phần dithizone dư, dung dịch thu được đem đo trắc quang. Nhiều nguyên nhân dẫn đến sai số trong phương pháp này. Nếu trong môi trường ammoniac quá cao, một vài kim loại dithizonate có thể bị phân li, kết quả phủ định sai số. Nếu trong môi trường không đủ mạnh, dithizone không chiết hoàn toàn, kết quả có thể sai số. Dithizone có thể được di chuyển dễ dàng trong dung dịch carbon tetrachloride hơn trong dung dịch chloroform. Bên cạnh đó khả năng thay đổi phức chính thành phức phụ do sự tẩy rửa của kiềm. Vì thế, trong thực tế không thể loại bỏ dithizone thừa một cách triệt để để không hình thành vài phức phụ.

Trắc quan hỗn hợp màu:

Trong phương pháp này, dung dịch hữu cơ chứa dithizonate kim loại và dithizone dư được xác định. Khi peak thu được của nhiều dithzonate kim loại hiện ra một cách hỗn độn trong một vùng nơi mà đường dithizone tự do được hấp thụ thấp nhất, phép trắc quang thường xác định tại giá trị λ_{max}, độ hấp thu dithizone dư được đền bù bằng việc đo mẫu trắng. Sai số chính trong phương pháp này có thể do mất dithizone bị oxy hóa trong quá trình phân tích, nhưng có thể làm giảm đến giá trị nhỏ nhất bằng mẫu trắng, nhưng để đạt được điều này thì quá trình phân tích cũng như trong bước chiết phải hoàn toàn giống nhau giữa mẫu phân tích và mẫu trắng.

Trắc quang lưỡng sóng:

Trong máy quang phổ kế, hai chùm tia sáng có bước sóng khác nhau được chiếu lần lượt qua từng cuvet, và sự khác nhau giá trị ΔA giữa độ hấp thu được đo tại bước sóng λ_1 và λ_2. Khi hai bước sóng riêng biệt λ_1 và λ_2 được chọn ở 510nm và 663,5nm tương ứng hỗn hợp dithizonate thuỷ ngân và dithizone tự do được minh họa trong hình 4, ΔA tỷ lệ với nồng độ của mercury dithizonate, vậy trong phương pháp này độ hấp thụ của dithizone tự do tự động được đền bù, tránh sử dụng mẫu trắng.



Bước sóng nm

Hình 10.4: Phổ hấp thu của dithizone và mercury(II) dithizonate [Hg(HL)2] trong nước. Dung dịch Triton® X-100

dithizone; mercury(II)dithizonate[Hg(HL)2]

8. Chuẩn bị dung dịch thuốc thử

Dithizone tan trong kiềm, nhưng không bền có thể không được sử dụng cho mục đính thực tế. Những dung dịch được giới thiệu như carbon tetrachloride hay chloroform, nhưng độ tinh khiết của những dung môi ảnh hưởng lớn đến độ bền của dithzone trong dung dịch và độ hấp thụ trong quang phổ của dithizone. Nồng độ của dithizone trong dung môi chiết khoảng 0,001% cho phép trắc quang và 0,01% cho chiết dung môi.

Dung dịch carbon tetrachloride được đánh giá là ổn định khi che dung dịch với 10% thể tích bằng acid sulfurous 0,1N và bảo quản trong tối và lạnh. Trong đó dung dịch chloroform sử dụng tốt trong việc bảo quản trong tối hơn là sử dụng chất khử. Gần đây, dung dịch ổn định của dithizoneate kim loại, ví dụ như $Zn(HL)_2$, thì được giới thiệu dùng cho không chiết trắc quang lưỡng độ dài sóng đối với vết những ion kim loại như: Cu(II), Hg(II) hoặc Ag. Dithizonate kim loại tan được với sự trợ giúp của chất có hoạt tính bề mặt nonionic như là Triton X®–100 và dithizone là dạng phức của kẽm, trong situ, acid hóa dung dịch đến pH = 1, mà Zn tự do thì không ảnh hưởng đến việc xác định. Khoảng 5mg kẽm dithzonate được xử lý với phần nhỏ của dung dịch Triton X®–100 20% trong cối mã não, thêm dung môi tương tự để được 100 ml. Dung dịch thu được sau khi lọc bằng màng lọc (lỗ 0,45μm) thu được dung dịch trong suốt. Bảo quản trong tối và lạnh.

9.Một số thuốc thử khác có cấu trúc tương tự

Những dithizone thay thế

Dưới đây là những dithizone thay thế đã được tổng hợp và tính chất vật lý của chúng đã được nghiên cứu cho việc sử dụng như là một thuốc thử phân tích.

2,2'– (hay o,o–) dichlorodithizone

4,4'– (hay p,p–) dichlorodithsone

2,2'–dibromodithizone

4,4'–dibromodithizone

2,2'–diioddithizone

4,4'–diioddithizone

4,4'–diflorodithizone

2,2'–dimethyldithizone

4,4'–dimethyldithizone

4,4'–disulfodithizone

Di(o– hay p– diphenyl) thiocarbanzone

Di–α–naphthyl– (6) và di–β–napthylthiocarbazone

IX.2.THIOXIN

CTPT: $C_9H_7NS.2H_2O$

KLPT: 197,25

1. Danh pháp

8–Mercaptoquynoline, 8–quinolinethiol

2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp

Thioxin có giá trị kinh tế như là H_2 hoặc HCL. Nó được tạo ra bởi sự khử của quinolyl–8–sunfunylcholoride với $SnCl_2$ hoặc sự phản ứng của diazon hóa 8–amino quinoline với thioure. Bản thân của thioxin khá không bền với sự oxy hóa của không khí. Diquinolyl–8–8'–disunfile là sản phẩm oxy hóa của thioxin, nó được dùng như là một chất tiêu biểu, ổn định và có giá trị thương mại. Thioxin dễ dàng được điều chế bằng khử disulfide với H_3PO_2[3].

3. Những ứng dụng trong phân tích

Thioxin là một sunfua tương tự của 8–quinolinol (oxine) và được coi như một phối tử cho S, N để hình thành phức chelate kim loại với những ion kim loại nhẹ như là Ag, As, Bi, Cd, Co, Fe, Ga, Hg, In, Ir, Mn, Mo, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Se, Sn, Te, Tl, V, W và Zn. Thioxine đã được sử dụng như là: phép đo trắc quang, huỳnh quangvà là dung môi chiết trong phân tích các vết của những nguyên tố này.

4. Đặc tính của thuốc thử

Mặc dù bản thân Thioxin là dạng dầu màu xanh tối, nhưng dạng dihydrat là tinh thể hình kim có màu đỏ tối, nóng chảy 58 – 59°C và nhiệt độ thăng hoa là 99 – 177°C (2.10^{-2} Torr). Nó dễ dàng oxy hóa trong không khí để cho ra diquinolyl–8,8'–disulfide. Disulfide có thể được tạo nên bởi sự oxi hoá với H_2O_2. Disulfide có dạng bột trắng, điểm nóng chảy 202 – 204°C và rất ổn định.

Hidrochloride (HL.HCl) và muối natri (NaL. $2H_2O$) của nó là dạng bột màu vàng và nên bảo quản dưới nitơ trong bóng tối, mặc dù chúng ổn định hơn cả thuốc thử tự do.

Thioxin tan ít trong nước (0,67 g/L ở 20°C, pH = 5,2) nhưng dễ dàng tan trong dung môi hữu cơ như là là C_2H_5OH (12,5g/100ml), chloroform, aceton, pyridine, benzene, toluene. Nó là dung dịch nước màu vàng cam trong môi trường trung hòa nhưng biến đổi màu vàng tươi trong acid hoặc trong kiềm. Trong pyridine, quinoline, và những dung dịch khác có màu xanh. Trong benzene và toluene có màu nâu.

Hidrochloride hoặc muối natri của nó dễ dàng hòa tan trong nước, acid HCl chứa nước và dung môi hữu cơ phân cực, nhưng nó không hòa tan trong dung môi hữu cơ không phân cực.

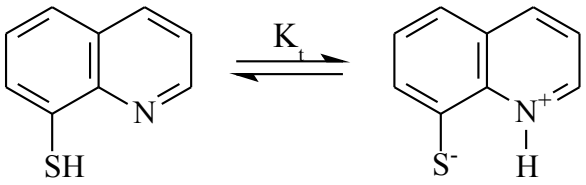
Quinolyl–8,8'–disulfide không hòa tan trong nước hoặc dung dịch kiềm nhưng dễ dàng hòa tan trong acid.

Sự phân tách acid của Thioxin được miêu tả như sau:

$$H_2L^+ \rightleftharpoons h^+ + \left[HL + H^+L^-\right]$$

$$\left[HL + H^+L^-\right] \rightleftharpoons H^+ + L^-$$

H^+ và H^+L^- chỉ rõ sự trung tính (1) và dạng ion lưỡng tính (2) của thuốc thử.



(1) (2)

Cả hai dạng tồn tại như là hỗn hợp hỗ biến và hằng số hỗ biến có thể như sau:

$$K_t = \frac{\text{Ion lưỡng tính}}{\text{Trung tính}}$$

Những giá trị được quan sát trên hằng số phân li acid và hằng số hỗ biến trong nước và dioxan được tổng kết trong bảng X.2.1, với sự so sánh của 8–quinolinol và 8–quinolline selenol

Bảng X.2.1: HẰNG SỐ PHÂN LY ACID CỦA THIOXINE TRONG NƯỚC VÀ TRONG 50% DIOXANE HỆ NƯỚC

Thuốc thử	Trong nước			Trong 50% dioxane hệ nước	
	Kt	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a1}	pK_{a2}
8-Quinolinol	0,04	5,13	9,74	3,97	11,54

Thioxine (8–quinolinethiol)	3,8	2,0	8,36	1,74	9,20
8–Quinolineselenol	1 740	-0,08	8,18	0,12	8,50

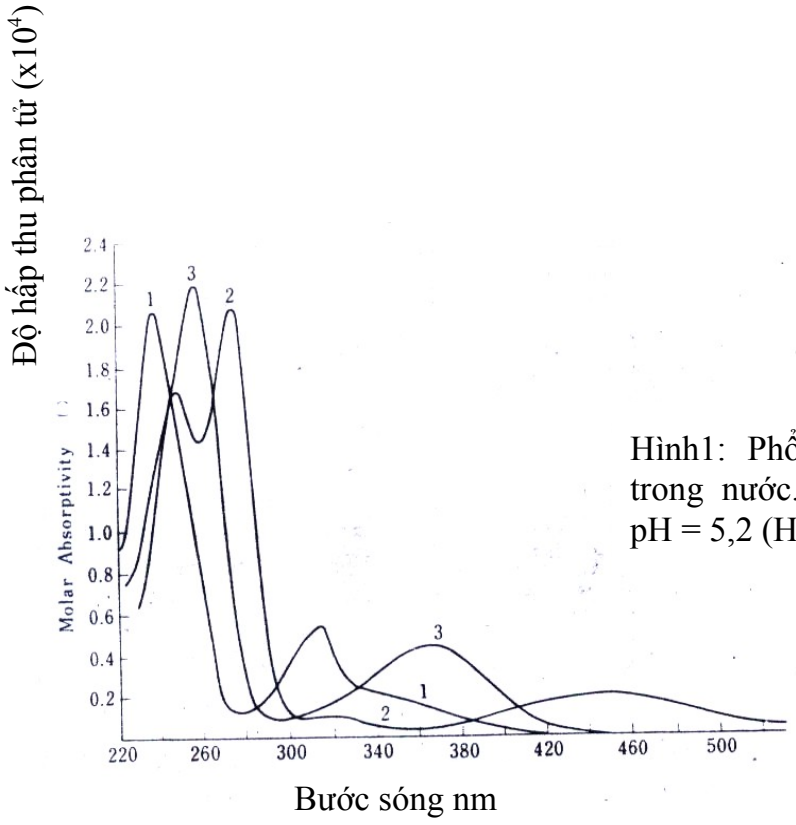
Bảng X.2.2: NHỮNG ĐẶC ĐIỂM PHỔ CỦA THIOXINE

Loại	pH	λ_{max}(nm)	E (x10^3)
H_2L^+	0-2	243 316	16,57 4,28
HL	5,2	252 278 316 446	14,4 17,97 0,82 1,6
L^-	12-14	260 368	19,29 3,25

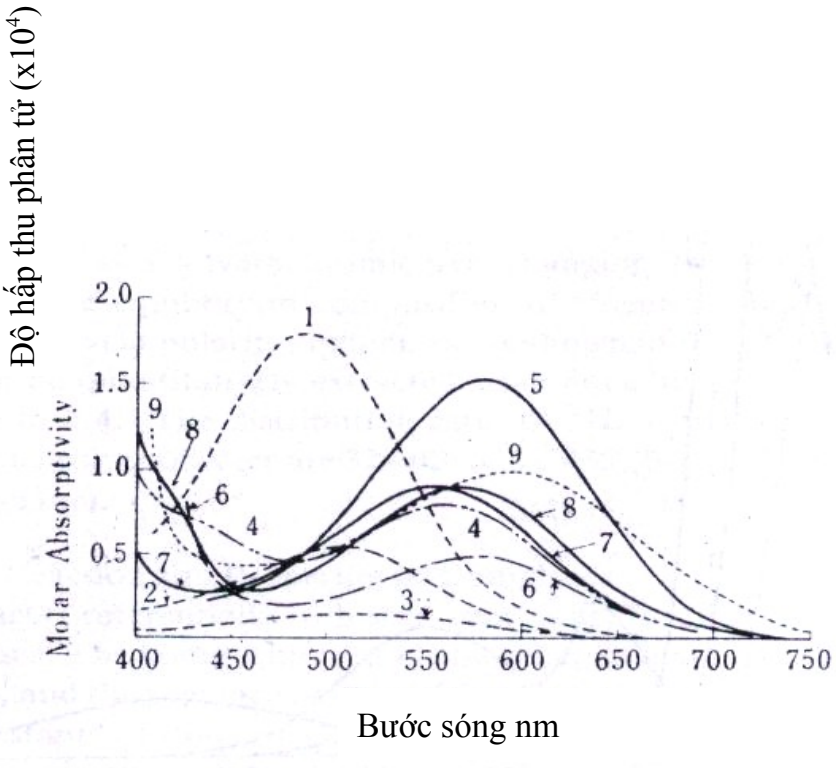
Quang phổ hấp thụ của thioxin (H_2L^+, HL, L^-) trong nước được minh hoạ trong hình1. Đặc điểm phổ của mỗi loại được tóm tắt trong bảng X.2.2. Hệ số hấp thụ phân tử rõ ràng được biết để tăng thêm khi thioxin bị oxi hoá trong không khí.

Thioxin được coi như là một loại thuốc nhuộm của quá trình solvate chromic. Thay đổi phổ của nó với độ phân cực của những dung môi bởi vì thành phần cân bằng của dạng "trung tính" và "ion lưỡng tính" thay đổi với độ phân cực của dung môi.Ví dụ được chỉ trong hình 2 và 3.

Thioxin có thể chiết định lượng từ pha nước vào trong chloroform trong dãy pH = 2 – 8,4. Tỉ lệ phân bố của HL ở pH 6,2 (μ = 0,15; 20°C) trong hệ thống của dung môi hữu cơ/ nước là: 324($CHCl_3$), 250(BrC_6H_5), 160(C_6H_6), 81(CCl_4) và 10,4(iso octan).

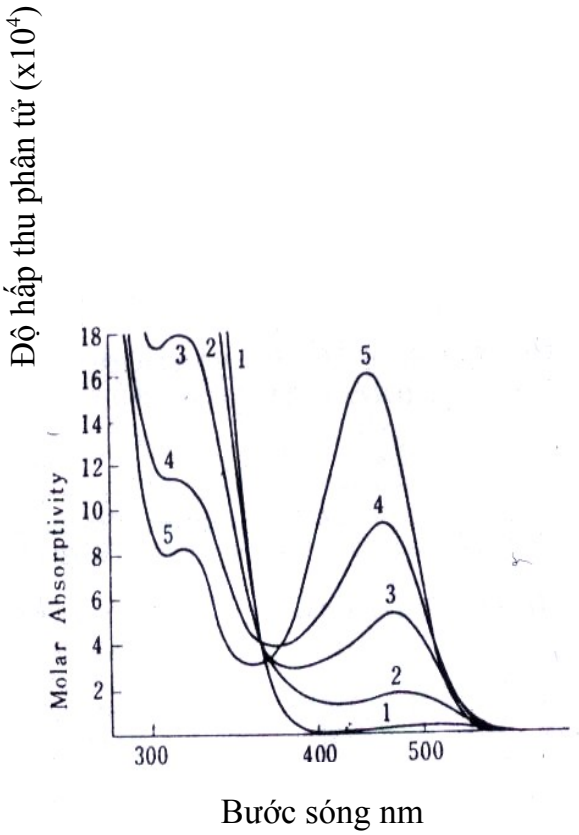


Hình1: Phổ hấp thu của thioxine trong nước. (1)pH = 0($H2L^+$); (2) pH = 5,2 (HL); (3)pH = 13 (L^-)



Hình 2: Phổ hấp thu của thioxine trong các dung môi khác nhau.

(1) – – – , trong methanol } thuốc nhuộm
(2) ------ , trong ethanol } nồng độ $1,7x10^{-2}$
(3) — — , trong octanol } thuốc nhuộm
(4) · — · · , trong DMF } nồng độ $3,4x10^{-2}$M
(5) ——— , trong pyridine }
(6) · – · – , trong dichloroethane thuốc nhuộm
(7) ——— , trong chloroform nồng độ $2,5x10^{-1}$M
(8) ——— , trong acetone
(9) ……. , trong benzene nồng độ 3,0M



Hình 3: Phổ hấp thụ của thioxine trong nước- ethanol. (1) ethanol 100%; (2) 80% ethanol - 20% nước; (3) 50% ethanol – 50% nước; (4) 30% ethanol-70% nước; 100% nước.

Bảng X.2.3: CÁC ĐIỀU KIỆN TỐI ƯU CHO QUÁ TRÌNH TỦA VÀ CHIẾT NHỮNG ION KIM LOẠI BẰNG THIOXINE

Ion kim loại[a]	Sự kết tủa			Chiết	
	Điều kiện tối ưu	Thành phần	Màu (nhiệt độ thăng hoa)[b]	Điều kiện tối ưu	Dung môi
As (III)	HCl 3N	$(H_2L)_3MCl_3.3H_2O$	Vàng	< H_2SO_4 3,5N	CCl_4
AS (v)	HCl 1N	NL_5	Vàng	Tan trong hỗn hợp HCl	–
Au (III)	HCl	$(H_2L)_3MCl_6.H_2O$	Vàng	Acid mạnh	$CHCl_3$
Bi	Acid tartaric	ML_3	Vàng	pH 7-11,5	$CHCl_3$
Cd	pH 1-11 (NH_3)	ML_3	Cam - vàng	pH > 4	$CHCl_3$
Cu(II)	HCl 4N-NaOH 3N	$ML_2.½H_2O$	Nâu (173-232)	> HCl 2,5N	$CHCl_3$
Hg(I)	Acid trung tính	$ML.HL.2H_2O$	Đỏ - nâu	Acid mạnh	$CHCl_3$
Hg(II)	HCl 3N	ML_2	Vàng (77 - 180)	–	–
Ir(III)	–	HL_3	Hồng	pH 7,6 -9	$CHCl_3$
Mo(VI)	pH 2-3	$Mo_2L_2.H_2O$	Xanh đen (186-257)	Acid mạnh	$CHCl_3$

Os(III)	–	HL_3	Xanh tím	pH 7,5	$CHCl_3$ hay DMF
Pb	pH > 2,6	ML_2	Vàng	pH > 4,5	$CHCl_3$ hay Toluene
Pb	pH > 2,3(HCl)	MLCl	Vàng nhạt	–	–
Pt (II)	HCl 1N	$ML_2.H_2O$	vàng	pH 5-9	$CHCl_3$
Tl (I)	Acid yếu và kiềm yếu	ML	–	pH 9-14	Toluene
V (IV)	Acid	MOL_2	Xanh là cây	–	$CHCl_3$
W(VI)	HCl 5N - pH 5	MO_2L_2	Xám đen	HCl 5N-pH 4	$CHCl_3$
Zn	pH 4,5	ML_2	Vàng cam (144-190)	pH > 1	

a: Ion kim loại khác kết tủa với thioxine bao gồm Ag, Co(II)(III), Cu(I), Fe(II)(III), Ga, In, Mn, Ni, Rh, Ru, Sb(V), Se(IV), Sn(IV)(II), Te(IV), V(V).

b: Nhiệt độ thăng hoa ở 2.10^{-2} Torr

5. Phản ứng tạo phức và tính chất của phức

Thioxin phản ứng với ion kim loại nhẹ, dạng kết tủa không hòa tan hoặc là những dung dịch màu. Thành phần của chelate phụ thuộc vào tính chất của acid và độ acid của dung dịch, sự hiện diện của anion được tổng kết ở bảng X.2.3

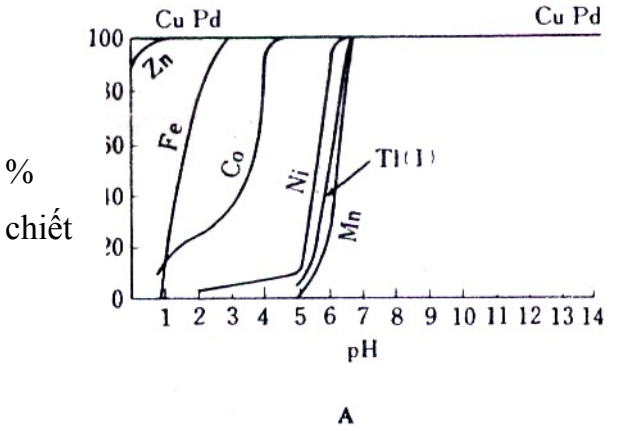
Hằng số bền của chelate thioxine trong 50% dioxane hệ nước được tổng kết trong bảng X.2.4. Sự hình thành hằng số của chelate thioxine trong chloroform hệ nước:

$$\left(M^{n+}\right)_{aq} + n\left(L^{-}\right)_{aq} \rightleftharpoons \left(ML_n\right)_{org}$$

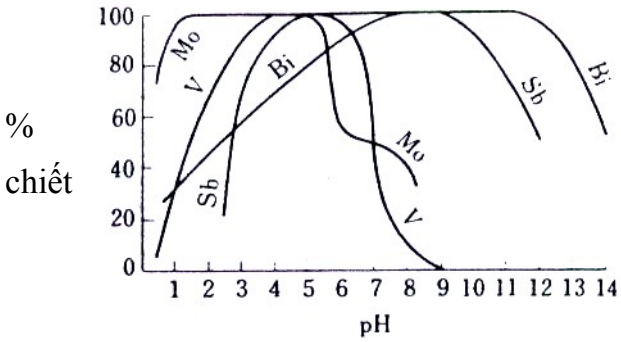
cũng bao gồm trong bảng.

Phản ứng của Thioxin với ion kim loại trong sự hiện diện của các tác nhân bảo vệ khác được đầu tư tỉ mỉ. Hầu hết các tác nhân bảo vệ hiệu quả chống lại Thioxin là acid HCL đặc với (Ag, Bi,Fe, Hg, Mo, Sb, và Sn), thiore với (Ag, Au, Cu, Hg, Os, Pt và Ra), NaF với (Fe(III) ,Sn(IV), và kiềm KCl với (Ag, Cu ,Co, Fe(II), Ir, Ni, Os, Pd, Pt và Ru). KSCN là một tác nhân bảo vệ tốt nhất cho Fe(III) và một số tác nhân như là Cd và Zn.

Hình 4 chỉ ra nguyên tố có thể chiết với Thioxin vào trong $CHCl_3$. Giá trị pH phụ thuộc vào phần trăm dung dịch chiết cho một số ion kim loại đại diện trong hệ nước–chloroform được minh họa ở hình 5. Giá trị của $\log D_{ML2}(CHCl_3/H_2O)$ ở pH tối ưu là được báo cáo như sau: 4,11 cho FeL_2, 6,15 cho HgL_2, 2,78 cho PbL_2 và 5,92 cho $ZnCl_2$. Tỉ lệ phân bố có lẽ được cải thiện bởi việc kết hợp bởi tác nhân tạo phức phụ, như là pyridin hoặc 1,10–phenanthrolin. Dữ liệu về độ tan của một số chelate Thioxin trong nước và chloroform được tổng kết trong bảng X.2.5.



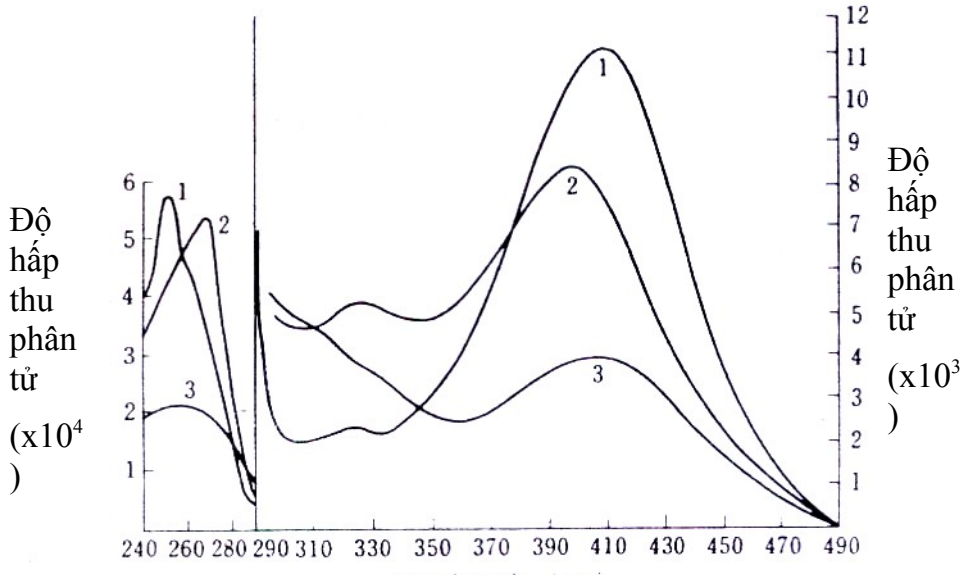
Hình 5: Sự phụ thuộc pH vào % chiết của phức thioxine trong nước-chloroform



Bảng X.2.5: TÍCH SỐ TAN VÀ ĐỘ TAN CỦA THIOXIANTE KIM LOẠI

Thioxine chelate	$logK_{sp}$ (μ=0,25(NaCl), 20°C)	Độ tan trong $CHCl_3$
AgL	–	2,6x10-4
BiL3	-46,31	5,8x10-5
CoL2	-29,60	–
FeL2	–	3,1x10-3
HgL2	–	1,7x10-2
MnL2	-15,94	1,1x10-3
NiL2	–	1,2x10-4
PbL2	-26,02	–
VOL2	-25,10	–
ZnL2	-29,44	7,1x10-2

Hầu hết các chelate Thioxine kim loại chỉ có một dải hấp thụ đơn trong dãy khả kiến, bản thân nó rất hữu dụng trong chiết trắc quang để xác định vết của ion kim loại. Đặc tính quan phổ của ion kim loại Thioxinat là được tổng kết trong bảng X.2.6. Hình 6 minh họa một cách điển hình đường hấp thụ điển hình của chelate thioxin, chelate Cd và Zn trong $CHCl_3$ đưa ra huỳnh quang fluor ở 535 nm.



Hình 6: Phổ hấp thu của phức Thioxine trong chloroform. (1)GaL_2; (2)InL_2; (3)TiL.

6. Sự tinh chế và độ tinh khiết của thuốc thử

Thioxin (dạng bazơ tự do) dễ dàng oxy hóa trong không khí (không dễ dàng oxy hóa với HCl và muối Na), trong thị trường những mẫu oxy hóa một cách không hoàn toàn dẫn đến sự nhiễm bẩn với diquinolyl–8,8'–disunfile (M_2S) nhưng mẫu này không hòa tan trong nước. Mặc dù chất lỏng nổi ở trên của dung dịch chứa nước thường xuyên được sử dụng với những mục đích cụ thể, nó có thể được làm tinh khiết bởi sự chiếm hữu của dung môi xác định. Tuy nhiên cách tốt nhất để Thioxin đạt được tinh khiết là sự tổng hợp từ diquinolyl–8,8'–disulfide.

Hòa tan 5,5g disulfide trong hỗn hợp 20 ml acid HCl đặc và 6 ml acid H_3PO_4 50%, đun nóng dung dịch dưới bình hồi lưu trong nitơ khoảng 2 giờ, làm lạnh và lọc dung dịch, thêm vài giọt dung dịch NaOH trong tiến trình bão hòa dòng suối nitơ. Lọc kết tủa màu vàng của muối natri (phần đã kết tinh) một vài giờ trong rượu cho đến khô.

Muối natri đã được tổng hợp trong phương pháp này dạng tinh thể chứa một đến hai phân tử nước và ổn định nhiều tháng dưới nitơ.

Độ tinh khiết của Thioxin (dạng bazơ tự do, HCl hoặc muối natri) được thử nghiệm bằng chuẩn độ iot của nhóm SH theo phương pháp tiêu chuẩn hoặc thuận tiện hơn là bằng phương pháp TLC với CCl_4–isopropyl alcohol (50:3). Độ tinh khiết của diquinol–8,8'–disulfide có thể quan sát bằng điểm nóng chảy.

7. Những ứng dụng trong phân tích

Sử dụng như thuốc thử chiết trắc quang:

Thioxin đã được sử dụng như là thuốc thử chiết trắc quang cho những ion kim loại nhẹ khác. Tính chọn lọc có thể được cải thiện bằng sự chọn lọc điều kiện phản ứng thích hợp (như acid trong tự nhiên, tính acid, tác nhân tạo phức phụ, tác nhân bảo vệ). Một số mẫu đã được tổng kết trong bảng X.2.6.

Tác nhân bảo vệ thích hợp là phải được nghiên cứu trước tiên. Một dung dịch chứa nước 0,2% Thioxin hidrochloride (0,1g trong 50ml HCl 6N) được đề cử, nó được cố

định trong bóng tối, lạnh. Một dimethanol của thioxin dễ dàng oxy hóa với disulfide ngay cả ở trong bóng tối, lạnh và được chuẩn bị mỗi ngày.

Sử dụng như là thuốc thử huỳnh quang:

Một số kim lọai thioxinates fluorescene trong dung môi hữu cơ và những kim lọai tương tự có thể được xác định bởi phép xác định huỳnh quang. Ví dụ được tổng kết trong bảng X.2.7. Cường độ huỳnh quang phụ nhiều dung môi sử dụng. Do vậy sự lựa chọn tính chất của dung môi là quan trọng.

Những ứng dụng khác:

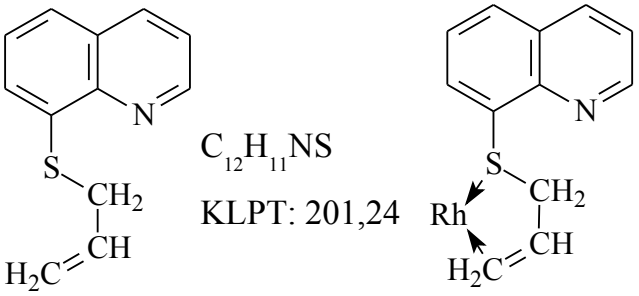
Thioxin có thể được sử dụng như là thuốc thử trọng lượng hoặc chuẩn độ trong phương pháp ampe. Giấy lọc được tẩm với thioxin được đề nghị như là pha tĩnh cho sắc ký kết tủa của ion kim loại.

Diquinolyl–8,8'–disulfide có thể được sử dụng như là thuốc thử sinh màu cho kim lọai nếu tác nhân khử là hydroxylamine hoặc acid ascorbic.

9. Những thuốc thử khác có cấu trúc tương tự

Selenoxine ($C_{10}H_7NSe.H_2O$ (KLPT=226,14)), selenium tương tự của Thioxin, đã được tổng hợp, có tính chất hóa lý và những ứng dụng phân tích của nó đã được nghiên cứu.

Althiox (4) là một phối tử trung tính đã dẫn xuất từ Thioxin và rõ ràng nhất cho Rh (400 nm, $\varepsilon = 7.10^3$) một dạng liên kết với nhóm definic. Cấu trúc tương tự của vòng càng Rh (5) có thể chỉ ra như dưới đây. Dẫn xuất sulfonate hóa cũng được sử dụng cho những mục đích tương tự.

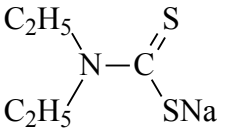


$C_{12}H_{11}NS$

KLPT: 201,24

(4) (5)

IX.3.NATRIDIETHYLDTHIOCARBAMATE VÀ CÁC THUỐC THỬ TƯƠNG TỰ



CTPT: $C_5H_{10}NS_2Na.3H_2O$

KLPT = 225,30

1. Danh pháp

Cupral, muối carbamidat DDTC natri.

2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp

Có giá trị thương mại, nó được tạo thành bởi phản ứng của diethylamin và carbon disulfide trong dung dịch natrihydroxide.

3. Ứng dụng trong phân tích

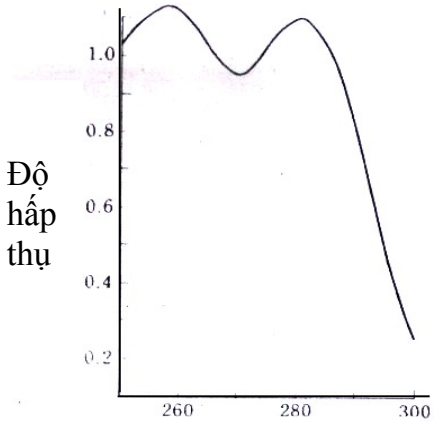
Được sử dụng như là một chất tạo tủa và là dung môi thuốc thử để tách chiết các ion kim loại nhẹ. Cũng như được sử dụng làm thuốc thử trắc quang cho Bi, Cu, Ni và một số kim loại khác.

4. Đặc tính của thuốc thử

Thuốc thử này thường là một mononatri, muối trihydrate, ở dạng tinh thể không màu. Dạng muối khan nóng chảy ở 94 đến 96°C và tan tự do trong nước (35g/100ml , 20°C) tạo ra phản ứng kiềm. Mặc dù thuốc thử ở dạng rắn thì bền, nhưng ở trong dung dịch acid thì bị phân huỷ rất nhanh. Với những giá trị pH tăng dần thì dung dịch trở nên bền hơn. Một dung dịch có nồng độ 1% có thể được giữ trong vài tuần và dung dịch 0,1% thì giữ được một tuần. Thời gian để một nửa dung dịch nước tham gia phản ứng hóa học là ở pH < 2 và ở pH = 5 là 7 giây đến 87 phút tương ứng. Nó hầu như không tan trong dung môi không phân cực (0,006g/100ml trong CCl_4), nhưng tan được trong rượu.

Sử dụng trong việc tách chiết thì muối diethylammoium thường được dùng hơn bởi vì nó tan được trong nước, cũng như tan tốt trong carbon tetrachloride, chloroform, và một số dung môi hữu cơ khác. Hơn nữa, trong việc tách chiết kim loại trong dung dịch acid, một lượng lớn dithiocarbamate vẫn còn lại trong dung môi hữu cơ, vì thế mà sự phân huỷ của thuốc thử trong acidic có thể tránh được.

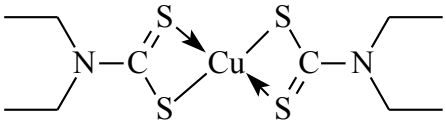
Acid Diethyldithiocarbamic (HL) là một acid trung bình yếu, pKa = 3,95 (19°C); $K_D(CCL_4/H_2O)$ = 2,4 đến $3,4.10^2$;$K_D(CHCl_3/H_2O$) = 2,30 đến $2,35.10^3$. Phổ hấp thu của muối natri trong dung dịch nước được minh họa trong hình 1.



Hình 1: Phổ hấp thụ của Na-DDTC trong dung dịch nước;

5. Phản ứng tạo phức và đặc tính của phức

DDTC được xem như là một anionic phối tử 2 nhánh hóa trị một nhận 2 nguyên tử sulfur, và tạo thành những kết tủa có màu với hơn 30 nguyên tố tại pH > 4. Phản ứng xảy ra có chọn lọc hơn trong dung dịch acid, với sự ưu tiên đối với ion kim loại. Chúng hầu hết không có điện tích, ở dạng phức bão hòa phối trí và có thể tách chiết ra bằng dung môi hữu cơ, như là chloroform hoặc tetrachloride. Ví dụ, cấu trúc của phức Cu(II) là như sau :



Một vài phức có màu như (Bi, Cu(II), Ni, ...), những nguyên tố này có thể được xác định theo phương pháp quang phổ.

Phản ứng tạo tủa và tách chiết các ion kim loại được tóm tắt trong bảng X.3.1. Tính chọn lọc cho việc tách chiết ion kim loại có thể tốt hơn bằng việc chọn khoảng pH và chọn những chất che thích hợp cho dung dịch xác định.

Để hằng số của phức DDTC bền, có những phương pháp gián tiếp dựa trên phản ứng song song với một ion kim loại khác hoặc một phối tử khác thường được sử dụng thay thế để tránh xảy ra sự phân huỷ phức của phối tử và phức kim loại trong dung dịch acid. Giá trị được tổng kết trong bảng X.3.2.

Như đã mô tả ở trên, một vài phức kim loại có thể được tách trong dung dịch chloroform hoặc carbon tetrachloride. Giá trị K được kê khai trong bảng X.3.1. Khi phức kim loại có độ màu cao, nó có thể dễ dàng được xác định theo phương pháp trắc quang sau khi có sự tách chiết dung môi, bởi vì bản thân thuốc thử không hấp thu trong miền khả kiến. Đặc điểm quang phổ của phức DDTC–kim loại được tổng kết trong bảng X.3.3.

6. Sự tinh chế và độ tinh khiết của thuốc thử

Natri diethyldithiocarbamate có thể được tinh chế bởi sự kết tinh từ dạng nước để đạt độ tinh khiết cần thiết là 99,5%.

Một mẫu tinh khiết sẽ cho dung dịch trong không màu khi hoà tan vào trong nước hoặc ethanol (0,1%). Xác định hàm lượng nitrogen bằng phương pháp kieldahl có thể được dùng để thử nghiệm.

7. Ứng dụng trong phân tích

Sử dụng như là một thuốc thử dung môi tách chiết:

Độ chọn lọc trong việc tách chiết kim loại có thể được cải thiện bởi việc chọn lựa những giá trị pH thích hợp của dung dịch và việc sử dụng những chất che. Bảng X.3.4 tổng kết các điều kiện của sự tách chiết. Thường thì người ta cho thêm Na–DDTC vào dung dịch để tạo tủa phức DDTC kim loại, theo sự tách chiết của phức với dung môi hữu cơ. Trong nhiều trường hợp thì tốc độ của sự tách chiết xảy ra rất nhanh. Sự có mặt của EDTA sẽ làm giảm tốc độ quá trình tách chiết. Do acid của DDTC không bền nên không nên sử dụng dung dịch acid khá mạnh để tách chiết, mặc dù có độ chọn lọc cao cho các ion kim loại như chúng ta mong đợi. Chẳng hạn như trong trường hợp, phản ứng trao đổi diễn ra với phức DDTC kim loại sẽ được diễn ra chậm hơn, hoặc việc sử dụng diethylammonium diethyldithiocarbamate là phù hợp hơn.

Sự khác nhau trong các giá trị của hằng số tách chiết có điều kiện cho nhiều ion kim loại khác nhau có thể được tận dụng cho sự tách chiết có chọn lọc và việc xác định các ion kim loại. Khi một dung dịch đồng được trộn với một dung môi hữu cơ của phức Pb–DDTC, phản ứng dưới đây hầu như sẽ được diễn ra một cách định lượng:

$$Cu^{2+} + \left(PbL_2\right)_{org} \longrightarrow \left(CuL_2\right)_{org} + Pb^{2+}$$

Vì log K_{ex} của PbL_2 và CuL_2 theo thứ tự là 7,8 và 13,7 (trong dung dịch CCl_4). Vì thế, ion kim loại có thể được tách ra từ dung dịch acid khá mạnh, nơi mà dạng tự do DDTC sẽ phân huỷ một cách nhanh chóng. Hơn nữa, phức DDTC kim loại không màu có thể xác định theo phương pháp trắc quang sau phản ứng thay thế để hình thành phức có màu rõ ràng. Hình 2 và 3 biểu thị khả năng của sự tách chiết có chọn lọc của các loại ion kim loại từ nhiều dung dịch nước có nhiều tính acid khác nhau. Sự tách chiết kết thúc sau khoảng 2 phút trong hầu hết các trường hợp, nhưng SeL_4 , CoL_3 và FeL_3 phản ứng diễn ra rất chậm.

DDTC thường được sử dụng như là thuốc thử đo quang cho Cu(II), và kế tiếp là Bi, Ni và một số nguyên tố khác. Đặc điểm về quang phổ của phức DDTC kim loại được trình bày trong bảng X.2.3. Quang phổ trong khoảng nhìn thấy thì không rõ ràng bởi vì dạng tự do của phức

DDTC không hấp thu trong khoảng nhìn thấy được (hình 1). Tuy nhiên, độ hấp thu của thuốc thử có thể gây nhiễu đến phổ UV, mặc dù sự tách chiết của HL trở nên không đáng kể ở pH > 9. Ví dụ, Cu(II) (0,002 đến 0,03mg) có thể được xác định tại 440nm, sau đó tách chiết như CuL2 với n-butyl acetate tại pH = 9 có EDTA. Các cation như Co, Cr, Fe, Mn và Ni không gây ảnh hưởng.

Bảng X.3.1: SỰ KẾT TỦA VÀ KHẢ NĂNG CHIẾT CỦA ION KIM LOẠI VỚI DDTC

	Kết tủa		pH chiết						
Ion kim loại	Tỉ lệ	Độ tan (điều kiện)	$CHCl_3$ ($logK_{ex}$)	CCl_4 ($logK_{ex}$)	CCl_4+ KCN	CCl_4+ EDTA	CCl_4^+ EDTA+ citrate	CCl_4+ tartrate	Ethyl acetate
Ag(I)	ML	$logK_{sp}$-20,66 (μ=0,3) $logK_{sp}$-19,6 (KNO_3 0,1M, 25°C)	2,6-5 (12,6)	4-11 (11,90	4-8	7-11	~ 9	5-13	3
As(III)			3-6	4-5,8		4-5,8			
Au(III)			2-14	4-11	4-8	4-11			
Bi	ML_3	S 2,1.10-10M	2-9 (13,26)	4-11 (16,79)	8-11	4-11			
Cd	ML_2	$logK_{sp}$-22,0 (KNO_3 0,1M, 25°C) S $1,8.10^{-7}$M	0-9,5 (0,78)	4-11 (2,33)	8-11	4-6		5-13	3
Co(II)	ML_2	$logK_{sp}$-20,06 (μ=0,3)	2-6	4-11					
Cu(II)	ML_2	logKsp-30,21 (NaCl, 25°C) S $3,2.10^{-10}$M	2-14 (11,9)	4-11 (13,70)	4-8	4-11	~ 9	5-13	
Fe(II)			2-9	(1,18)					9
Fe(III)	ML_3		2-9	4-9,8	8-9	4-6		5-9	
Ga	ML_3	$logK_{sp}$-24,5 (μ=0,3)		4-5,5		4-11			3
Hg(II)	ML_2	$logK_{sp}$-43,79	2-14	4-11	4-8,5	4-11	~ 9	5-13	3

		(KNO_3 0,1M)							
Mn(II)	ML_2	S $1,5.10^{-4}$M	2-9	6-9 (-4,42)	8-9	4-11		5-9	6,5
Mo(IV)			2-9	5-11					
Nb(V)				4-5,5		5-5,5			
Ni	ML_2	$logK_{sp}$-19,26 (μ=0,3) $logK_{sp}$-23,1 (KNO_3 0,1M) S $2,3.10^{-7}$M	2-14 (11,18)	4-11 (11,58)	8-11	5,5-11	5-13	10	
Pb	ML_2	$logK_{sp}$-21,7 (KNO_3 0,1M) S $3,4.10^{-8}$M	3-9,5 (7,94)	4-11 (7,77)	8-11	5-7		5-13	Acidic
Pd(II)	ML_2			4-11 (>32)	8-11	4-11		5-13	
Pt(IV)				4-11	8-11	4-11			
Zn	ML_2	$logK_{sp}$-16,9 (KNO_3 0,1M) S $2,5.10^{-6}$M	2-9 (2,39)	4-11 2,96	8-11	5-11		5-13	3

Bảng X.3.2: HẰNG SỐ BỀN CỦA PHỨC KIM LOẠI-DDTC

Ion kim loại	Log KML	β=logKML.logKML_2	Điều kiện	
Cu(II)	14,9	28,8	75% ethanol	20°C
Hg(II)	22,2	38,1 (β_3 39,1)	μ=0,1, KNO_3	20°C
Ni		12,9	μ=0,01	22°C
Pb		18,3	μ=0,01	22°C
Tl(I)	4,3	5,3	μ=0,1, KNO_3	25°C
Zn		11,4	μ=0,01	22°C

8. Những ứng dụng khác

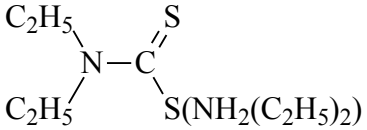
Nó từng được sử dụng như là thuốc thử để nhận biết Cu (giới hạn xác định là 0,2µg và giới hạn pha loãng $1/5.10^7$), nhưng phản ứng là không có tính chọn lọc. Thuốc thử còn được sử dụng làm chất tạo tủa trong phương pháp phân tích trọng lượng. Phức DDTC kim loại cũng có thể được phân li và xác định bằng sắc ký khí hoặc HPLC. Một polymer với nhóm chức DDTC hoặc hạt silicagel liên kết với phức DDTC đã được nghiên cứu như là một ion được lựa chọn liên kết. Những ion kim loại đã được hình thành trước trên bề mặt kính nơi mà DDTC được thống kê và kiểm tra bởi tia X trong phổ điện từ với độ chọn lọc và độ nhạy cao.

9. Một số loại thuốc thử khác với cấu trúc tương tự

Diethylammonium Diethyldithiocarbamate:

CTPT: $C_9H_{22}N_2S_2$

KLPT: 222,41

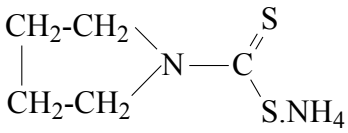


Là những tinh thể không màu, nóng chảy ở 82 – 83°C, tan trong nước, chloroform, carbon tetrachloride, và một số dung môi hữu cơ khác. Ưu điểm của thuốc thử này trên natri–DDTC là nó tan được trong dung môi hữu cơ bởi vì những ion kim loại từ trong dung dịch acid vô cơ có thể tách ra với thuốc thử này. Trong quá trình tách, số lượng của thuốc thử tương đương với phức kim loại tồn tại trong dung môi hữu cơ với dạng acid phân li. Khả năng tách ion từ những dung dịch acid mạnh được tổng hợp trong bảng X.3.5. Khả năng chiết từ dung dịch trung tính hay bazơ hầu như tương tự như cách chiết của muối của Na.

Ammonium Pyrrolidinedithiocarbamate:

CTPT: $C_5H_{12}N_2S_2$

KLPT: 164,28



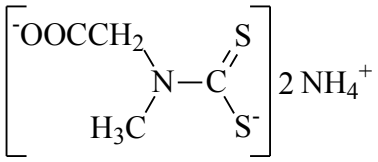
Là APDC, ammonium pyrrolidine-1-carbodithioate; có sẵn ngoài thị trường; là những tinh thể không màu, nóng chảy 142 – 144°C, dễ tan trong nước (18,9g/100ml; 200°C) và rượu, ít tan trong chloroform (0,38g/100ml) và carbon tetrachloride (0,12g/100ml; 200°C). Thuốc thử ở dạng tự do là một acid yếu, pK_a = 3,29 (μ = 0,01; KCl, 25°C), KD ($CHCl_3/H_2O$)=1,1.10^3). Thuốc thử này trong dung dịch acid thì bền hơn DDTC. Chu kỳ bán rã ở pH 1,0, 3,0 và 7,3 theo thứ tự là 63 phút, 175 phút và 170 ngày. Vì thế APDC được dùng như là chất tạo tủa và làm dung môi tách chiết cho các ion kim loại nặng trong dung dịch acid.

Nhìn chung, phương pháp tách chiết kim loại bằng việc sử thuốc thử APDC tương tự như sử dụng với diethylammonium dithiocarbamate trong acid hữu cơ và với muối natri trong môi trường trung tính hoặc kiềm yếu. Bảng X.3.6 là sự tổng hợp phương pháp tách chiết của các ion kim loại với APDC từ dung dịch acid. Hằng số tách chiết của một số ion kim loại cũng được đưa vào bảng trên. Độ tan của phức APDC kim loại thì thường thấp hơn so với DDTC kim loại. Những dung môi không được halogen hoá, chẳng hạn như MIBK hoặc alkyl acetate, thì được sử dụng như dung môi tách chiết cho sự cô cạn của mẫu kim loại nặng với hàm lượng thấp khi đó chúng cho những nguyên tử có phổ hấp thu được dùng để xác định hàm lương kim loại.

Ammonium N–(dithiocarboxy)sarcosine:

CTPT: $C_4H_5NO_2S_2.2NH_4$

KLPT: 199,30

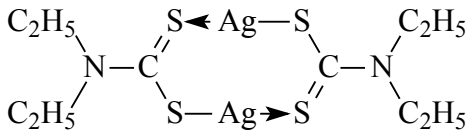


Là những tinh thể bột màu trắng, dễ tan trong nước. Ở trạng thái lỏng nó có thể để được 1 tháng. Phản ứng với một số ion kim loại nặng của hydrogen sulfide và ammonium sulfide để tạo thành phức kim loại tan. Những ion kim loại mà nó có thể được che với EDTA và chỉ thị kim loại là: tại pH 2 – 3: Bi, Cd, Co, Cu(II), Fe(III), Hg, In, Mo(VI), Mo(V), Ni, Pb và V(V); tại pH 5 – 6: Bi, Cd Co(II), Cu(II), Fe(III), Hg, In, Ni, và V(V); tại pH 9 – 10: Bi, Co(II), Cu(II), Fe(III) và Ni. Thuốc thử này được sử dụng như một chất che các ion kim loại nặng trong phân tích của Zn.

Silver Diethyldithiocarbamate:

CTPT: $(C_5H_{10}NS_2Ag)_2$

KLPT: 512,26



Là những tinh thể màu vàng nhạt, hầu như không tan trong nước, nhưng dễ dàng tan trong pyridine hoặc chloroform. Thuốc thử này bị ảnh hưởng nhiều bởi độ ẩm và ánh sáng, vì vậy nó được bảo quản trong các dụng cụ khô có màu tối và để ở nơi khô ráo. Những mẫu bị nhiễm bẩn có thể được làm sạch bằng cách kết tinh trong dung môi pyridine. Khi đó có những bọt khí xuất hiện trong dung dịch pyridine của Ag–DDTC, phản ứng diễn ra như sau:

$$AsH_3 + 6AgL + 3B = AsAg_3.3AgL + 3L^- + 3HB^+$$

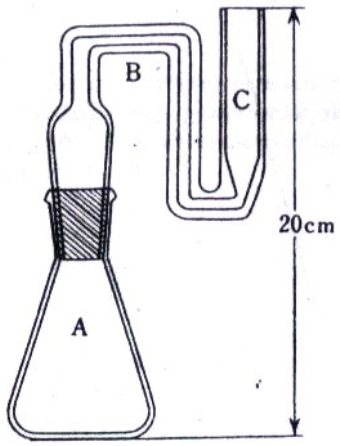
$$AsAg_3.3AgL + 3B = 6Ag + AsL_3 + 3L^- + 3HB^+$$

Trong đó B là pyridine hoặc khí nitrogen khác. Kết quả của phản ứng hỗn hợp trên là sự hình thành những hạt keo có màu hồng nhạt. Phản ứng này có thể sử dụng cho quá trình xác định hàm lượng nhỏ As trong nhiều loại mẫu. Một dung dịch chloroform của Ag–DDTC chứa một lượng nhỏ nitrogen chẳng hạn như triethylamin (3.10^{-2}M) được dùng một phản ứng trung gian thích hợp hơn, bởi vì những sự ảnh hưởng của pyridine có thể được ngăn ngừa. Những gốc nitrogen khác cũng được đưa ra để thay thế pyridine.

Xác định As theo phương pháp trắc quang:

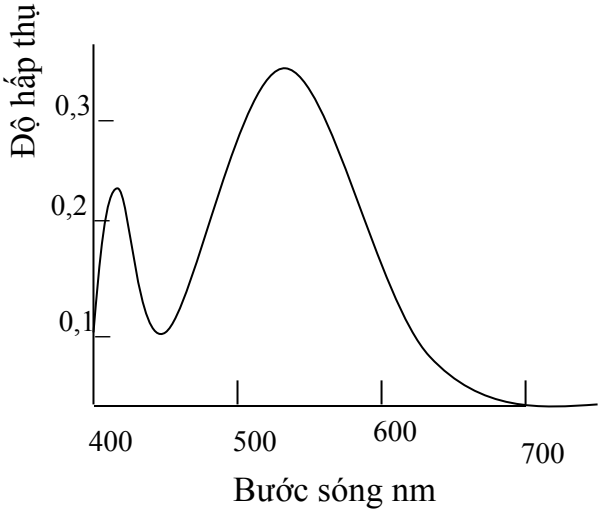
Thuốc thử: dung dịch pyridine 0,5% của Ag–DDTC. Dung dịch pyridine có thể thay thế bằng dung dịch chloroform 0,5% của Ag–DDTC, chứa 3.10^{-2}M triethylamine, dung dịch KI 15% ,dung dịch SnCl2 40% , H_2SO_4 đậm đặc.

Thiết bị: hình 4



Hình 4: Bình phản ứng để xác định As

Qui trình: Cho mẫu dung dịch lỏng chứa 4 – 15µg As vào trong bình phản ứng và pha loãng thành 25ml, thêm 5ml dung dịch H_2SO_4 đậm đặc, 2ml KI 15%, và 0,5ml dung dịch $SnCl_2$ 40% .Tiếp theo tiến hành trôn đều trong 15 – 30 phút với những lần lắc trộn khác nhau. Gắn chặt cổ ống thuỷ tinh ngập sâu vào dung dịch acetate chì thông qua vòng đệm bằng cao su trên miệng bình lọc (trong bình có chứa sẵn 3ml dung dịch Ag–DDTC). Cho thêm 3g bột kim loại Zn vào trong bình phản ứng và xuất hiện nhanh chóng dấu hiệu của sự cộng hợp. Dấu hiệu đó sẽ kết thúc sau 60 đến 90 phút và dung dịch trong bình lọc từ màu vàng nhạt chuyển sang màu hồng. Sự chuyển đổi màu của dung dịch trong khoảng 10-mm và được đo ở bước sóng 540 – 560nm tuỳ thuộc vào mẫu trắng. Đường hấp thu màu của dung dịch được trình bày trong hình 5.

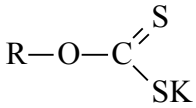


Hình 5: Phổ hấp thụ của sản phẩm phản ứng từ Ag-DDTC và arsine.10µg (+10µg Sb).

Các chất gây sai số:

S(II) bị oxy hóa bởi acid nitric. Ge, HNO3, và $HClO_4$ bị loại bỏ bằng sự bay hơi liên tiếp với HCl. Sự ảnh hưởng bởi Cu, Fe, Ni, Sb, Se, Sn, Te, PO_4^{3-}, và một số nguyên tố khác được loại trừ bởi quá trình tách AsCl3 từ dung dịch HCl đậm đặc với p–xylene hoặc benzene. Những ion kim loại chẳng hạn như Ag, Bi, Cu, Hg, Pb, Pd, Pt và Sb có khuynh hướng lắng trên bề mặt Zn, và ngăn ngừa sự hoà tan của Zn, nhưng cũng có thể che bằng KI.

Xanthate:



Kali ethyxanthate (R = C_2H_5–) và kali benzylxanthate (R = $C_6H_5CH_2$–) có ích như là thuốc thử dung môi tách chiết cho kim loại tách chiết. Ứng dụng của chúng trong hóa phân tích và trong sự tuyển nổi khoáng thì được xem như là trong the literature

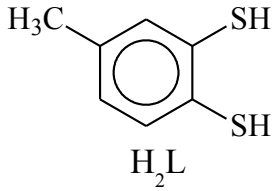
Bảng X.3.3: ĐẶC ĐIỂM PHỔ CỦA PHỨC MÀU KIM LOẠI -DDTC

			Trong CCl_4		Trong $CHCl_3$	
Ion kim loại	Tỉ lệ	Màu	λ_{max}(nm)	ε (x10^3)		
Bi	ML_3	Vàng	366	8,62	370	10,5
Co(III)		Xanh	323 367 650	23,93 15,7 0,55	650	0,52
Cu(II)		Nâu	436	13,0	440	12,1
Fe(III)		Nâu	335-350 515 600	12,7 2,49 2,05	515	2,79
Ni		Vàng xanh	326 393	34,2 6,11	395	5,87
Pd(II)			305 345-350	54,8 7,13		
Pt(IV)			355	5,87		
Sb(III)			350	3,37		
Te(IV)			428	3,16		
UO22+		đỏ nâu	380 - 400		390	3,87

Bảng X.3.4: SỰ CHIẾT CỦA PHỨC CHELATE KIM LOẠI–DDTC VỚI CCl_4

Các nguyên tố chiết ở pH >11	Các nguyên tố chiết ở pH = 9	Các nguyên tố chiết ở pH = 6	Các nguyên tố chiết không hoàn toàn	Các nguyên tố khác không được liệt kê
Ag, Bi, Cd, Co(II), Cu(II), Hg(II), Ni, Pb, Pd(II), Tl(I)(III), Zn. (Ag, Bi, Cu(II), Hg(II), Pd(II) và Tl(III) không thể bảo vệ bằng EDTA; Bi, Cd, Pb và Tl(I)(III) không thể bảo vệ bởi KCN)	Fe(III), In(III), Mn(III), Sb(III) và Te(IV) (Sb(III), Te(IV) không thể bảo vệ bằng EDTA; Fe, In, Mn(III), Sb(III) và Te(IV) không thể bảo vệ bằng KCN)	As(III), Se(IV), Sn(IV) và V(V)	Au, Ba, Ir, Nb(V), Os, Rh, Ru, Pt và U(VI)	Không thể được chiết ở pH = 4 -11

IX.4.TOLUENE–3,4–DITHIOL VÀ THUỐC THỬ TƯƠNG TỰ.



CTCT: $C_7H_8S_2$

KLPT: 156,26

1. Danh pháp

4–Methyl–1,2–dimercaptobenzene, 3,4–dimercaptotoluene, dithiol.

2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp

Toluene–3,4 dithiol được sử dụng phổ biến trên thị trường. Nó được tổng hợp bởi sự khử của 3,4–disulfolnylchoride với Sn và HCl.

3. Sử dụng trong phân tích

Thuốc thử dùng đo quang để xác định các kim loại Ag, Mo, Re, Sn, Te và W, đặc trưng cho Sn.

4. Phản ứng tạo phức và tính chất của phức

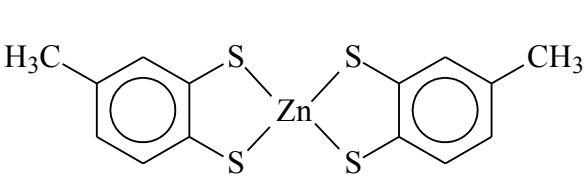
Tinh thể không màu, trong suốt, nóng chảy ở 31 – 34°C, nhiệt độ sôi ở 185 – 187°C (84 torr), n_D = 1,6378. Thuốc thử có mùi đặc trưng và dễ dàng bị oxy hoá trong không khí cho màu vàng (dầu) hoặc màu trắng ngà $(C_7H_6S_2)_n$. Thuốc thử được bảo quản ở nhiệt độ thấp và dưới điều kiện khí trơ. Đối với thuốc thử này trên thị trường thì giới hạn nóng chảy ở 28 – 31°C, ít hoà tan trong các acid nhưng dễ dàng hoà tan trong các dung môi hữu cơ và trong dung dịch KOH. Thuốc thử không bền trong nước khi làm việc với thuốc thử cần được chuẩn bị dung dịch mới. Dithiol có tính acid pka_1 = 5,34 và pka_2 = 11 (trong nước ở 25°C), log $K_D(CHCl_3/H_2O)$ = 4,13 (μ = 0,1, ở 25°C).

5. Phản ứng tạo phức và tính chất của phức

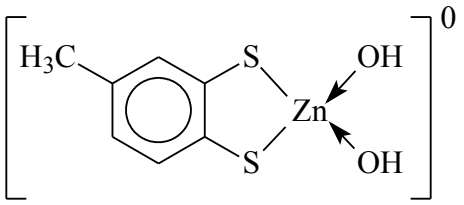
Dithiol phản ứng với một số kim loại nhẹ hình thành dạng phức tan màu hoặc dạng tủa. Một số có thể chiết được trong các dung môi hữu cơ như chloroform, 1,2–dichlorchroethane, isoamyl acetate hoặc DMF. Màu và thành phần của phức ở giá trị pH khác nhau được tóm tắt trong bảng X.4.1

Các ion kim loại có hóa trị cao như Ge(IV), Mo(VI), Pb(IV), Si(IV), Sn(IV) và W(VI), hình thành phức phối trí không mang điện với ion bidentate dithiolate (L^{2-}) và có thể được chiết trong những dung môi khác nhau.

Tuy nhiên một số kim loại có hóa trị thấp thường hình thành phức chelate tan hoặc ở dạng phức chelate polymeric cả không tan trong nước lẫn không tan trong các dung môi hữu cơ. Phức polymeric này có thể hoà tan được nhờ chất hoạt động bề mặt (Teepol®, Santomerse®, Gelatin hoặc Triton® X–100), dùng trong đo quang để xác định các kim loại. Kẽm hình thành hai dạng phức dạng ZnL_2^{2-}(1), tan trong nước tạo phức chelate mang điện, bảo hòa phối trí. Và ZnL(2), là phức chelate không tan, không mang điện, không bão hòa phối trí, nên không thể chiết được. Tuy nhiên, phức chelate mang điện có thể được chiết với cation thích hợp như ion NH_4^+ trong pha hữu cơ như một cặp đôi ion.

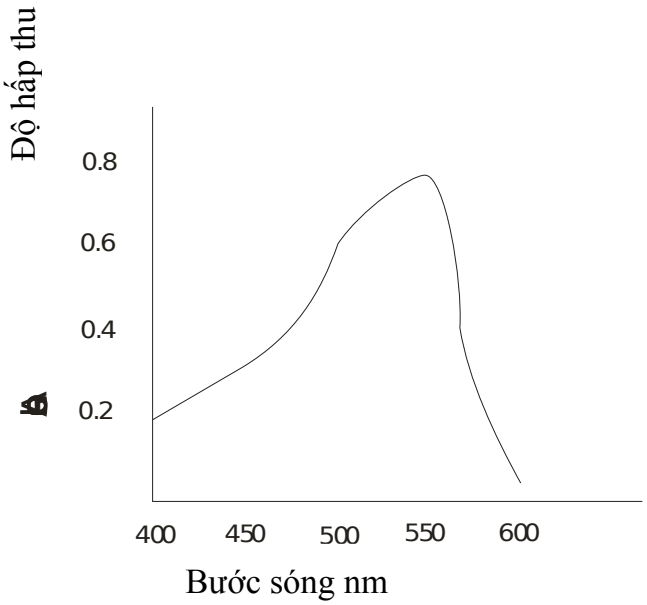


(1)



(2)

Và phức chelate không bão hoà phối phối trí không mang điện có thể chiết được bằng sự thay thế phối trí nước của phức kẽm với một bazơ không mang điện như là 1,10–(phenanthroline)

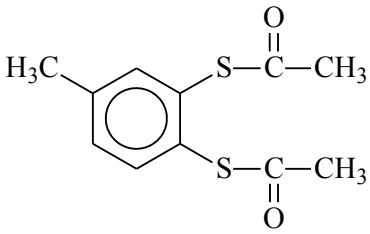


Hình 1: phổ hấp thu của phức Sn–dithiol, Sn 16ppm

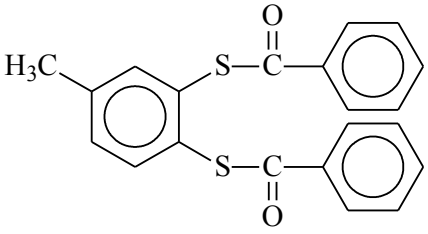
Phổ hấp thụ của Sn(II)–dithiolate màu đỏ trong nước được minh hoạ ở hình 1. Mặc dù dung dịch phức kẽm này tan trong dung môi hữu cơ, dung dịch có màu vàng nhưng nó không được dùng cho đo quang. Quan sát độ hấp thụ của Mo(VI)–dithiolate trong các dung môi hữu cơ khác nhau thì độ hấp thu phân tử cao nhất ($\varepsilon = 1,84.10^4$ tại bước sóng $\lambda = 705nm$) trong hỗn hợp dung môi acid acetic băng–TBP–acid phosphoric theo tỉ lệ 20:5:2 về thể tích.

6. Sự tinh chế và độ tinh khiết của thuốc thử

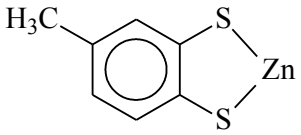
Dithiol có thể tinh chế bằng chưng cất chân không dưới khí nitrogen. Thuốc thử dễ bị oxy hóa, nó được đề nghị giữ kín trong nitrogen, ở nhiệt độ đóng băng. Dithiol được chuyển hóa thành dẫn xuất bền hơn, những dẫn xuất dẫn ra dưới đây thì dẫn xuất cuối cùng hầu như được sử dụng rộng nhất trong thực tế.



(3)



(4)



(5)

Hợp chất (3)→ (5) là bột trắng, khá bền và dithiol có thể tái chế bởi quy trình đơn giản (với (3), (4) dùng NaOH 1N với (5) dùng acid vô cơ). Độ tinh khiết của dithiol tự do được xác định bằng phép chuẩn độ iot của nhóm SH. Độ tinh khiết của kẽm-dithiol có thể kiểm tra tra bằng chuẩn độ EDTA sau khi xử lý mẫu với HNO_3–$HCLO_4$.

Phần dung môi hồi lưu lại có thể để xác định thể tích của nhóm SH bằng phương pháp quang hóa. Dung dịch của Zn dithiol có thể kiểm tra bởi chuẩn độ EDTA, sau đó đun mẩu với HNO_3–$HClO_4$.

7. Những ứng dụng trong phân tích

Thuốc thử trắc quang:

Những điều kiện xác định vài ion kim loại bằng phương pháp trắc quang sử dụng dithiol kim loại được tóm tắc trong bảng X.4.2.

Xác định thiếc: đun nóng dung dịch mẫu chứa 3 – 50µg Sn với 0,5ml dung dịch H_2SO_4 (1+2) trong một cốc thuỷ tinh, đun nóng cho tới khi dung dịch bốc hơi. Chuyển toàn bộ vào cốc (10ml) dùng 7ml H_2O và nhỏ một giọt thioglicolic acid và khuấy trộn đều. Thêm 1ml hồ arabic 0,5% và 0,5ml dd dithiol 0,2% (cho vào dd NaOH 1% chứa acid thioglicolic 1%), đun và khuấy trộn cách thủy tại 50±5°C trong một phút và pha loãng với thể tích vừa đun xong, đem đo quang ở bước sóng 530nm và loại trừ sai số bằng cách làm mẩu trắng để so sánh. As, Bi, Ge, Mo, Sb, Se và Te làm trở ngại cho phương pháp. Phương pháp này được đề nghị sau khi tách Sn bằng phương pháp chưng cất như là $SnCl_4$.

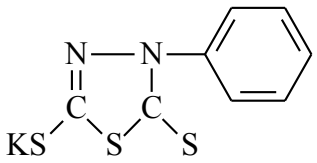
Xác định Mo(VI): điều chỉnh tính acid của dung dịch mẫu có chứa 100µg Mo bằng HCl 6 – 8N và tổng thể tích là 25ml. Lắc đều với dung dịch với 5ml TBP (được bão hoà với HCl) trong 5 phút sau khi tách pha, chuyển toàn bộ phần tách vào cốc thuỷ tinh 50ml, thêm 25ml acid acetic băng và 2ml H_3PO_4 sau đó thêm 5 giọt dung dịch dithiol (1g dithiol trong 100ml NaOH 1% và chứa 1g thioglicolic acid) và khuấy trộn đều. Tăng thể tích cần thiết với acid CH3COOH băng và để yên trong 3 giờ, sau đó đem đo quang ở bước sóng 705nm. Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn, Zn và W khoảng 1000µg không có ảnh hưởng.

Khi dùng Zn–dithiol thì dung dịch phải chuẩn bị lại theo qui trình chuẩn bị như sau: trộn 0,2g Zn–dithiol với 2ml ethanol và thêm vào 100ml dd NaOH 1%. Sau đó thêm 1ml acid thioglicolic lọc và trộn đều, bảo quản trong chai nhựa.

Thuốc thử có độ nhạy:

Được tóm tắt trong bảng X.4.1, Dithiol xác định được nhiều ion kim loại trong nhiều điều kiện. Cho các ion kim loại như Mo, Sn và W, phản ứng tạo tủa khoảng 5ppm. Có thể phát hiện trong dung dịch HCl 1 – 2N, chỉ có Pt cho tủa màu tím mà có thể chiết lấy trong các dung môi hữu cơ.

IX.5.BITMUT II – KHOÁNG CHẤT II



HL (KL)

CTPT: $C_8H_5N_2S_3K$.

KLPT: 264,32

1. Danh pháp

3–Phenyl–5–mercapto–1,3,4–thiadiazol–2–thione, muối kali, bismuthone, bismuthol

2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp

Về phương diện thương mại, nó được tạo thành từ phản ứng của phenylthydrazine với carbon disulfide trong dung dịch KOH.

3. Dùng phép phân tích

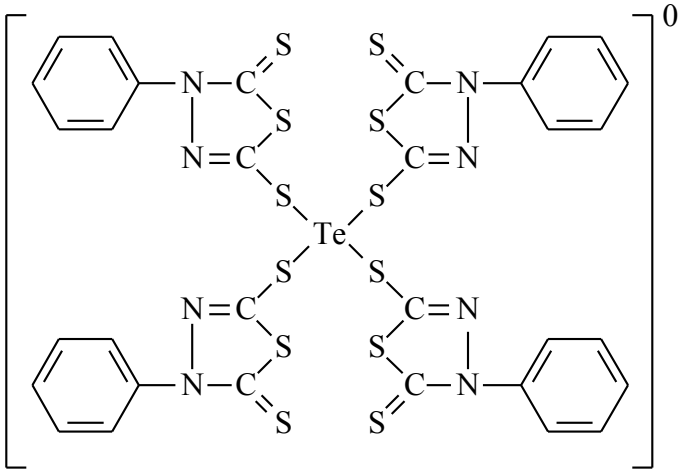
Dùng phân tích trọng lượng và thuốc thử kết tủa những ion kim loại nhẹ. Dùng phương pháp trắc quang cho Bi, Se, Te, và một vài nguyên tố khác.

4. Tính chất của thuốc thử

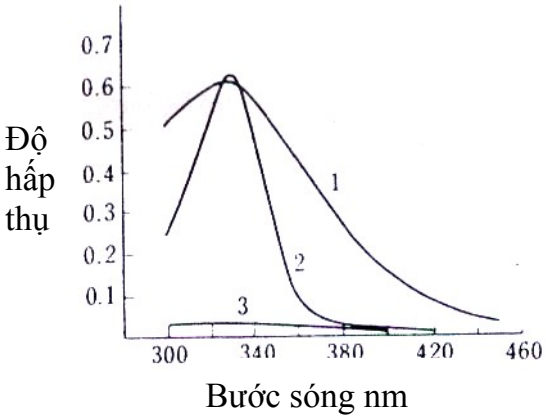
Bismuthiol II thường giống như muối kali, có nhiệt độ nóng chảy 243 – 248°C (nhiệt độ phân huỷ 250 – 255°C) và thường không màu hoặc tinh thể hình kim vàng nhạt. Thuốc thử của nó khá bền, nhưng nó bị oxi hoá chậm tạo ra disulfide. Nó có thể hoà tan trong nước và trong cồn nhưng nó không tan trong dung môi hữu cơ. Thiol tự do (HL) có thể ở dạng tinh thể hình kim không màu (nhiệt độ nóng chảy từ 90 – 91°C) do sự acid hóa dung dịch nước của muối kali. Thiol tự do thì dễ bị oxy hóa hơn muối kali và không hòa tan trong nước hoặc ligroin (điểm sôi thấp) nhưng dễ hòa tan trong dung môi hữu cơ, pKa = 3 (20°C) Dung dịch nước (L^-) (λ_{max} = 335nm; $\varepsilon = 1{,}1.10^4$) và trong dung dịch chloroform (HL), (λ_{max} = 330nm) thì không màu.

5. Phản ứng tạo phức và tính chất của phức

Bismuthiol II thì phản ứng với hầu hết các ion kim loại nhẹ trong dung dịch nước hình thành kết tủa có màu vàng đến màu nâu đỏ. Khả năng phản ứng với ion kim loại thay đổi với pH của dung dịch và chất che của nó, được tóm tắt trong bản X.5.1. Trong những phản ứng, Bismuthiol II được xem không thể nhận biết được các anion hoá trị 1. Nó tạo thành phức được cho dưới đây.



Phức chất không mang điện có thể chiết vào trong $CHCl_3$. Phổ hấp thu của những phức này rất giống thuốc thử tự do, minh họa ở hình 1, thuốc thử dư được loại nhờ nước ở pH 7,5 trước khi xác định kim loại bằng phương pháp trắc quang.



Hình 1: Phổ hấp thụ của phức Bismuthiol II và Te trong chloroform. (1) phức Te trong Chloroform; (2) Bismuthiol (II) trong chloroform; (3) mẫu trắng.

6. Sự tinh chế và sự tinh khiết của thuốc thử

Bismutthiol II (muối kaki) thì thường bị hỏng bởi disulfide trong thời gian dài lưu trữ, nhưng có thể tinh chế bằng cách kết tinh lại từ cồn nóng. Thuốc thử được kiểm tra lại bằng phương pháp chuẩn độ iot của nhóm SH theo phương pháp tiêu chuẩn.

7. Sự ứng dụng của phân tích

Thuốc thử tạo tủa:

Được chỉ ra trong bảng X.5.1, thuốc thử Bismuthiol II có thể chon lọc tốt đối với kim loại nhẹ. Sản phẩm kết tủa phải có thành phần được định rõ, không thay đổi sau khi sấy ở 100°C.

Những phản ứng kết tủa có độ nhạy cao thích hợp xác định ion kim loại ở dạng vết (Bi, kết tủa đỏ trong HNO_3; giới hạn pha loãng, $1:6.10^6$).

Thuốc thử trắc quang:

Ứng dụng quang trọng nhất của Bismuthiol II là xác định Te(IV) bằng phương pháp chiết trắc quang. Phức Bismuthol (TeL_4) được hình thành trong điều kiện môi trường acid, sau đó được chiết vào trong chloroform hoặc benzene và đem đo quang. Phổ hấp thu của lượng dư thuốc thử xen phủ một cách đáng kể với phức Te, một vài phương pháp dưới đây được đề nghị cho việc xác định Te:

— Sự hình thành phức chất ở pH = 4,15, sự chiết của cả hai phức chất và thuốc thử dư ở pH tương tự, sau đó đo sự hấp thụ của TeL_4 ở 416nm khi độ hấp thu của HL là không đáng kể.

— Sự hình thành phức chất ở pH = 2 – 3 (Citrate) trong 30 phút, chiết TeL_4 ở pH = 6,5, ở đây chiết của HL là không đáng kể, sau đó sự đo độ hấp thụ ở bước sóng là 335nm.

— Sự hình thành phức chất và chiết cả hai TeL_4 và HL ở HCL 3N hoặc pH = 3,5. Quay lại quá trình chiết L^- với dung dịch đệm (pH = 7 – 8), sau đó đo độ hấp thụ ở 330nm.

Độ nhạy của phương pháp thứ nhất, thứ hai và thứ ba lần lượt là 0,026μg/cm^2 ($\varepsilon = 4{,}9.10^3$), 0,005 ($\varepsilon = 2{,}8.10^4$), và 0,0036 ($\varepsilon = 3{,}5.10^4$), nhưng As(III), Fe(II) và Se(IV) cản trở nghiêm trọng.

Những nguyên tố như là: As(V) (HCL 3 – 4N, 355nm, $\varepsilon = 1{,}62.10^4$ trong $CHCl_3$), Os(VIII) (Ph 3770 đến 780nm, $\varepsilon = 4{,}6.10^4$ trong TBP), Re(VIII) (6 đến HCL 7N, 360nm, $\varepsilon = 2{,}2.10^4$) trong iso–pentyl alcohol–acetone–nước (1:1:3) Se(pH = 7,5, 330nm, $\varepsilon = 3{,}16.10^4$), cũng được xác định với Bitmut II.

9. Thuốc thử khác có cấu trúc tương tự

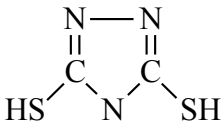
Những thuốc thử Bismuthiol khác:

Bismuthiol I; 3,5–dimercapto–1,3,4–thiadiazole (1)

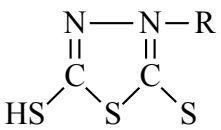
3–(2'–Naphthyl)–5mercapto–1,3,4–thiadiazole–2–thione(2)

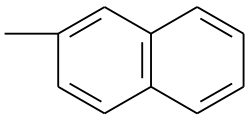
Thuốc thử sau cùng sử dụng cho việc xác định Bi (325nm, $\varepsilon = 2{,}97.10^4$ trong $CHCl_3$), Pd (345nm, $\varepsilon = 2{,}1.10^4$ trong cyclohexane), và Te (326nm, $\varepsilon = 3.10^4$ trong $CHCl_3$).

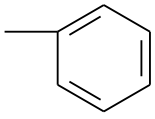
3–(2'–Pyridyl)–5mercapto–1,3,4–thiadiazol–2–thione (3) được sử dụng để xác định Bi (pH = 2 – 3, 340nm, $\varepsilon = 2{,}97.10^4$ trong $CHCl_3$), Pd, Se, Te.



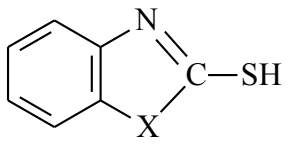
(1)



(2): R = 

(3): R = 

2–Mercaptobenzothiazole (4), 2–mercaptobenzimidazole (5), và 2–mercaptobenzoxazole (6).



(4): X = S

(5): X = NH

(6): X = O

2–Mercaptobenzothiazole (Mertax, Thiotax,Captax, MPT), $C_7H_5NS_2$, KLPT = 167,24; thường thì nó không màu hoặc dạng bột nho vàng nhạt, nhiệt độ nóng chảy 179 – 182°C. Nó không hoà tan trong nước nhưng nó tan trong dung dịch kiềm và phổ biến trong dung môi hữu cơ bao gồm C_2H_5OH (2g/100ml; λ_{max} = 327nm) C_6H_6 (1g/100ml, 25°C), và acetone(10g/100ml); pKa_1 = 7,22 và pKa_2 = 11,4 (μ = 0,1; 20°C).

Nó tác dụng hầu hết với ion kim loại nhẹ nó tạo thành phức không tan màu vàng đến màu vàng cam và nó được sử dụng thuốc thử để phân tích trọng lượng các kim loại Ag, Au, Bi, Cd ($K_{sp} = 8,9.10^{-9}$), Ir, Ni ($K_{sp} = 4,9.10^{-15}$), Pb ($K_{sp} = 6,1.10^{-14}$) , Pt, Rh và Ru và thuốc thử dùng cho trắc quang cho các nguyên tố Au, Bi, Ir, Os, Pd, Pt, Rh và Ru sau khi được chiết với chloroform.

Một vài mercaptobenzothiazole khác được nghiên cứu sử dụng như thuốc thử chiết trắc quang.

2–Mercaptobenzimidazole (5), $C_7H_6N_2S$, KLPT = 150,20; hạt không màu lấp lánh khi kết tinh lại từ ethanol 95%, nhiệt độ nóng chảy 303 – 304°C, pKa = 9,97 (μ = 0,1; 20°C), tan ít trong nước và tan trong cồn. Phức của thuốc thử này hầu như tương tự 2–mercaptobenzothiazole, và được sử dụng làm thuốc thử chiết trắc quang cho Bi (350nm, $\varepsilon = 1.10^4$ trong ethanol–$CHCl_3$), Hg(II) (pH = 4,5, chiết như HgL_2 (Bromocresol Purple)), 410nm, $\varepsilon = 3,8.10^4$ trong $CHCl_3$–iso–PrOH (20;1) và Se (325nm, $\varepsilon = 1.10^4$, trong BuOH–$CHCl_3$).

1–Benzyl–2–mercaptobenzimidazole được sử dụng cho xác định Te(IV) (440nm, $\varepsilon = 2,95.10^4$, 1 – 5ppm).

2–Mercaptobenzoxazole (6), C_7H_5ONS, KLPT = 151,18; tinh thể không màu, nhiệt độ nóng chảy 193 – 195°C, không tan trong nước , nhưng không tan trong dung dịch kiềm và dung môi hữu cơ; pKa_1 = 6,58 và pKa_2 = 11,46, thuốc thử này được đề nghị dùng như một thuốc thử chiết trắc quang cho Os(III), (pH = 5, 630nm, $\varepsilon = 4.10^3$) và Ru (III) (pH = 5, 460nm, $\varepsilon = 2.10^3$).

Bảng X.5.1: PHẢN ỨNG CỦA BISMUTHIOL II VỚI ION KIM LOẠI

Ion kim loại	Tỉ lệ	HCl 0,2N	pH 4,5, citrate	pH 9, citrate	pH 9, citrate + EDTA	pH 9, citrate + KCN
Ag	ML	Vàng ppt (X)[a]	Vàng ppt (X)	Vàng ppt (X)	Vàng ppt (X)	n.p
Al		n.p[b]	n.p	n.p	n.p	n.p
As(III)	ML_3	Vàng ppt (Y)[c]	n.p	n.p	n.p	n.p
As(V)		Trắng ppt(X)	n.p	n.p	n.p	n.p
Au(IV)		vàng ppt (X)	vàng ppt (X)	vàng ppt (X)	vàng ppt (X)	n.p
Bi	ML_3 hoặc	đỏ cam ppt	đỏ cam	n.p	n.p	n.p

	ML_2Cl	(X)	ppt (X)			
Cd	ML_2	trắng(X)	trắng(X)	trắng(X)	n.p	n.p
Co(II)	n.p	n.p	n.p	n.p	n.p	
Cu(II)	ML_2	vàng đậm (X)	vàng đậm (X)	vàng đậm (X)	n.p	n.p
Fe(III)		vàng ppt (X)	n.p	n.p	n.p	n.p
Hg(II)	ML_2	vàng ppt (X)	vàng ppt (X)	vàng ppt (X)	vàng ppt (X)	n.p
Mn(II)		n.p	n.p	n.p	n.p	n.p
Mo(VI)		n.p	n.p	n.p	n.p	n.p
Ni		n.p	n.p	n.p	n.p	n.p
Os	ML_3	-	-	-	-	-
Pb	ML_2	vàng ppt (X)	vàng ppt (X)	vàng ppt (X)	n.p	vàng ppt (X)
Pd(II)	ML_2	đỏ nâu ppt (X)	đỏ nâu ppt (X)	đỏ nâu ppt (X)	đỏ nâu ppt (X)	n.p
Pt(IV)	ML_4	vàng ppt (X)	vàng ppt (X)	vàng ppt (X)	trắng ppt (X)	vàng ppt (X)
Re(VII)	ML_2 hoặc ML_4	vàng ppt[d]	-	-	-	-
Ru(III)		đỏ nâu ppt (X)	đỏ nâu ppt (X)	n.p ppt(X)	n.p	n.p
Sb(III)	ML_3	vàng ppt (X)	n.p	n.p	n.p	n.p
Se(IV)	ML_4	vàng ppt (Y)	n.p	n.p	n.p	n.p
Se(VI)		n.p	n.p	n.p	n.p	n.p
Sn(II)		vàng ppt (X)	n.p	n.p	n.p	n.p
Te(IV)	ML_4	vàng ppt (Y)	vàng ppt (Y)	n.p	n.p	n.p
Te(VI)		n.p	n.p	n.p	n.p	n.p
TI(I)	ML	vàng ppt (X)	vàng ppt (X)	vàng ppt (X)	n.p	vàng ppt (X)
U(VI)		n.p	n.p	n.p	n.p	n.p
V(V)		vàng đậm ppt (X)	n.p	n.p	n.p	n.p
W(VI)		n.p	n.p	n.p	n.p	n.p
Zn		trắng ppt (X)	n.p	n.p	n.p	n.p

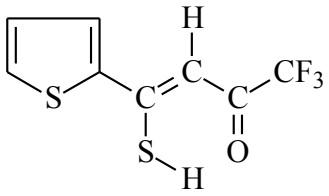
a (X): kết tủa có thể chiết vào trong chloroform

b n.p: không kết tủa xuất hiện

c (Y): chloroform chiết có màu vàng

d: khi khử với Sn(II) hoặc Ti(III)

IX.6.THIOTHENOYLTRIFLUOROACETONE



HL

CTPT: $C_8H_5OS_2F_3$

KLPT: 238,24

1. Danh pháp

1,1,1–Trifluoro–4–mercapta–4–(2–thienyl)–but–3–en–one, STTA, monothio–TTA.

2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp

Thuốc thử được dùng trong thương mại. Điều chế bằng cách cho đi qua khí H_2S trong dung dịch acid ethanolic hydrochloric của 2–thenoyltrifluoroacetone (TTA).

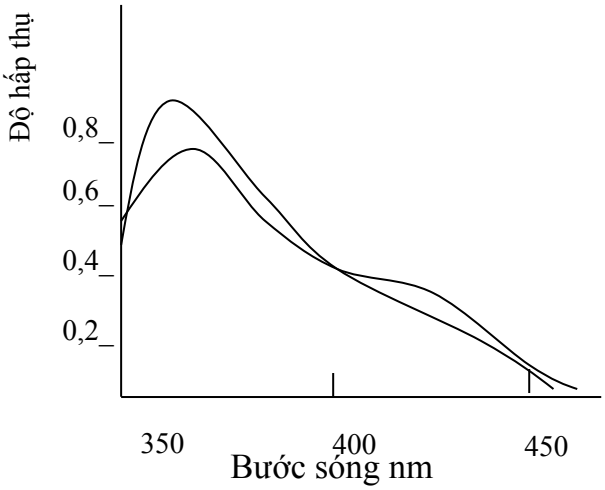
3. Sử dụng trong phân tích

Dùng như một thuốc thử chiết và thuốc thử sinh màu cho nhiều ion kim loại nhẹ

4. Tính chất của thuốc thử

Thuốc thử là tinh thể hình kim có màu đỏ, nhiệt độ nóng chảy 61 – 62°C (hoặc 72 – 74°C); dễ hòa tan trong benzene và carbontetrachloride, tan không đáng kể trong dioxane, DMF, và ethanol.Trong ba đồng phân có thể có, thì hầu như tồn tại hoàn toàn ở dạng thioenol; pKa(SH) = 3,96, log $K_D(CCl_4/H_2O)$ = 3,49, $(CHCl_3/H_2O)$ = 4,29, và (C6H6/H2O) = 4,30. Sự hấp thụ quang phổ của STTA được minh họa trong hình 1 (λ_{max} = 370nm; $\varepsilon = 1{,}60.10^4$ trong xylene).

Tương tự như các thuốc thử thiol khác, nó dễ oxy hóa trong không khí; vì thế STTA được chứa trong ống dạng xylanh dưới nitrogen và nơi lạnh trong bóng tối.



Hình 1: Phổ hấp thụ của STTA và phức Hg của nó trong xylene.(1) thuốc thử 5.10^{-5}M, $\varepsilon = 1{,}6.10^4$; (2) Hg–STTA (47µg Hg),$\varepsilon = 3{,}0.10^4$.

5. Phản ứng tạo phức và tính chất của phức

STTA phản ứng với kim loại nhẹ tạo phức chelate có màu đỏ, khá bền trong không khí và dễ hòa tan trong dung môi không phân cực giống như C_6H_6, CCl_4 hoặc các ether dầu mỏ khác, nhưng không tan trong dioxan, DMF, hoặc C_2H_5OH. Tích chất vật lý của một vài phức STTA được tóm tắt trong bảng X.6.1. Giá trị λ_{max} của STTA phụ thuộc vào kim loại và dung môi.

STTA sử dụng như là một thuốc thử chiết và thuốc thử trắc quang cho nhiều ion kim loại nhẹ. Độ hấp thu quang phổ của phức STTA và Hg(II)-STTA được biểu hiện trong hình 1

Cân bằng quá trình chiết của phức kim loại–STTA được khảo sát trên nhiều dung môi để so sánh với quá trình chiết của TTA, một số cân bằng được tóm tắt trong bảng X.6.2. Phức Hg(II), $\log\beta_2 = 33,0$ và $\log K_{ex}(CHCl_3/H_2O) = 19,6$.

Một số phức của kim loại với STTA không phân huỷ nhưng thăng hoa và nhiệt độ của quá trình thăng hoa ở 1,3 Torr là của Ni (185°C), Cu (II) (195°C), Pb (150°C), Zn (150°C), Co(II) (140°C), Cd (165°C), và Pd (109°C). Chúng được tách ra bằng phương pháp sắc ký khí.

6. Tinh chế và độ tinh khiết của thuốc thử

STTA dễ bị oxy hóa trong điều kiện tồn trữ thường vì vậy ta phải làm tinh chế trước khi dùng.

STTA có thể làm tinh chế bằng phương pháp kết tinh từ C_6H_6 hoặc hòa tan trong ether petroleum, chiết vào trong dung dịch NaOH 1M, acid hóa tướng nước với dung dịch HCl 1 đến 6M, chiết trở lại trong ether petroleum, và làm bay hơi dung môi đến khi thu nhận được tinh thể màu đỏ .

Độ tinh khiết được kiểm tra bằng cách chạy TLC trên cột Silicagel (0,5mm) với hỗn hợp của chloroform và n–hexan (3:7) làm dung môi rửa giải.

Xác định S là tiêu chuẩn khác để đánh giá độ tinh khiết.

7. Ứng dụng trong phân tích

Thuốc thử trắc quang:

Một vài ví dụ điển hình về dùng STTA là thuốc thử trong phép trắc quang cho một số kim loại tóm tắt trong bảng X.6.3. Tính ưu việt của STTA là thuốc thử trắc quang có tính chọn lọc với ion kim loại nhẹ. Tuy nhiên độ hấp thu phân tử không cao (103), peak hấp thu của phức bị xen phủ bởi peak của thuốc thử tự do (hình 1), lượng dư thuốc thử có thể chiết trở lại trước khi đem đo quang hoặc theo dõi và lựa chọn bước sóng cho tối ưu.

Thuốc thử chiết:

STTA có thể tách hỗn hợp của nhiều kim loại bằng cách chiết, kết hợp pH thích hợp trong pha nước. Ví dụ Co(II) và Ni có thể chiết định lượng ở pH = 5,5 – 6,0. Sau đó Ni được chiết trở lại trong tướng nước ở pH =1,5, Co vẫn nằm trong tướng hữu cơ.

Hỗn hợp Fe(II), Fe(III) và Cu(II) chỉ có Cu mới chiết được trong dung dịch Cyclohexane của STTA tại pH = 2 (acetate). Sau đó Fe (II),(III) được chiết tại pH = 5 – 6 , với sự có mặt của pyridine và hydroxylamin như FeL2.

Sử dụng phối tử trợ thì thường có hiệu quả cho việc tách nhiều ion kim loại mà giá trị $pH_{1/2}$ khá gần. Việc tách Zn và Cd bằng chiết STTA là rất khó khăn, giá trị $pH_{1/2}$ (5.10^{-3} M trong dichloroethanol) của Zn và Cd lần lượt là 4,5 và 4,9. Tuy nhiên, khi có 2,2–bipyridine chỉ có Cd được tạo thành dạng CdL_2. Sự chiết tốt nhất của Cd ở pH = 3,6 (với NaCl 0,1 M) hoặc pH = 3,0 (với $NaNO_3$)

Ứng dụng khác:

STTA tách ion kim loại bằng nhiều cách khác nhau như chiết phân đoạn, thăng hoa, TLC, phương pháp sắc ký khí, sắc ký lỏng trên cột polystyrence. Nó còn được đề nghị là thuốc thử chiết cho việc xác định ion kim loại nặng bằng phương pháp phổ hấp thu nguyên tử.

8.Một số chất có cấu trúc tương tự với thuốc thử

Dẫn xuất Monothio của β–diketone:

Monothio là dẫn xuất của β–diketone có thể được điều chế, đánh giá là thuốc thử chiết chọn lọc và là thuốc thử chiết trắc quang cho ion kim loại nhẹ.

Monothio–acetylacetate, monothio–bebzoylacetone, monothio–dibenzoylmethane monothio–benzoyltrifluoroacetone, và 3–thionaphthoyltrifluoroacetone là những ví dụ.

Monoseleno là dẫn xuất của TTA, selenoylacetone, selenoyltrifluoro acetone có thể được dùng làm nghiên cứu.

Bảng X.6.1: TÍNH CHẤT CỦA PHỨC KIM LOẠI VỚI STTA

Hợp chất	Màu của dung dịch	λmax (nm)	ε (x10^3)	λ_{max} (nm)
HL	Đỏ	355	8,45	–
NiL_2	Nâu – đỏ	358	7,75	373,450
CuL_2	Olive – xanh	338	5,60	400
ZnL_2	Vàng – xanh	374	4,22	395
CoL_2	Nâu – đen	362	7,52	375
PbL_2	Cam	345	3,70	373
CdL_2	Vàng	364	4,35	383
PdL_2	Nâu – đỏ	369	6,95	415
HgL_2	–	–	–	370

Dung môi C_2H_5OH, xylene.

IX.7.THIO–MICHLER'S KETONE

1. Danh pháp

4,4'–Bis(dimethylamino)thiobenzophenone,TMK.

2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp

Có trong công nghiệp. Nó được tạo thành bởi phản ứng của Auramin với H_2S.

3. Sử dụng trong phân tích

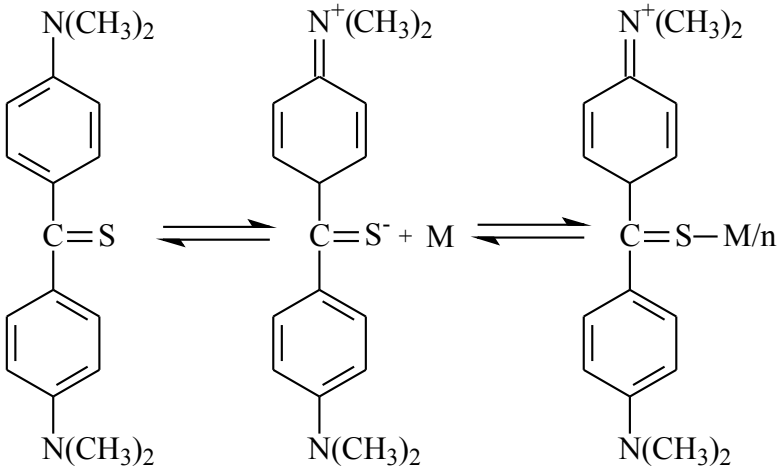
Sử dụng như là một thuốc thử trắc quang có độ nhạy cao với Hg, Pb và nhiều kim loại quý.

5. Tính chất của thuốc thử

Ở dạng tinh thể bột màu đỏ tối, điểm nóng chảy 202°C, không tan trong nước, nhưng hoà tan trong alcohol tạo thành dung dịch có màu vàng đậm (λ_{max} = 457nm; ε = $2{,}92.10^4$ trong n–propanol 30%). Dung dịch của thuốc thử cũng như phức của nó nhạy cảm với ánh sáng, nhưng dung dịch n-propanol có thể giữ được 40 ngày trong bóng tối tại nhiệt độ phòng.

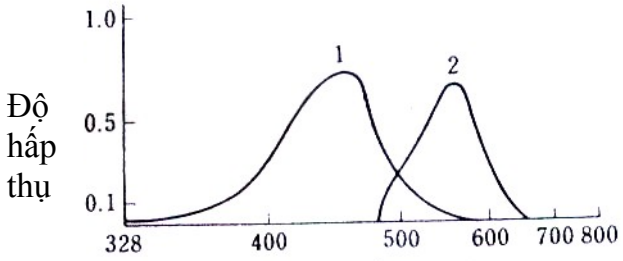
6. Phản ứng tạo phức và tính chất của phức

TMK đầu tiên được chấp nhận như một chất chỉ thị trong chuẩn độ Hg với dung dịch NaCl chuẩn, nhưng gần đây nó được xem như một thuốc thử trắc quang cho Hg và một số ion kim loại nhẹ, như là Au và Pb. Những ion kim loại đó phản ứng với TMK tại pH = 3 trong một mức độ trung bình của nước alcohol tạo thành phức màu đỏ–đỏ tía, phức này có thể được tách ra trong iso-amylalcohol. Những phản ứng với những ion kim loại này có thể được viết như sau, trong đó n là 2, 3, 4 ứng với Au, Hg(II) và Pb(II).



Tuy nhiên, những số đó thường không chỉ ra sự kết hợp của phức, bởi một phần thuốc thử mất đi do sự oxi hoá với ion kim loại cũng có thể xảy ra (Au(III) →Au(I)).

Sự hấp thu quang phổ của thuốc thử và phức Hg được mô tả trong hình 1 (λ_{max} = 457nm; ε = $2{,}92.10^4$).



Hình 1: Phổ hấp thụ của thuốc thử và phức Hg trong n-propanol hệ nước (30% thể tích n–propanol). (1) thuốc thử, 5.10^{-3}M; (2) Phức Hg(II),5.10^{-6}M, pH = 5,8.

wavelength

Những phức với Hg(II) và Pb(II) thì quá bền đến nỗi chúng không bị phá huỷ bởi EDTA. Do đó, EDTA có thể được dùng như một tác nhân che có hiệu quả trong việc xác định Hg và Pb với thuốc thử này.

7. Sự tinh chế và độ tinh khiết của thuốc thử

TMK có thể được tinh chế bằng cách kết tinh trở lại từ ethanol nóng hoặc tritrating với một lương nhỏ chloroform, sau đó lọc và rửa với ethanol lạnh.

Độ tinh khiết của thuốc thử có thể được kiểm tra bằng việc quan sát sắc ký lớp mỏng trong hỗn hợp của alumina và silicagel (1:1) với benzene là chất mang. Mỗi chất tinh khiết sẽ tạo thành một điểm.

8. Ứng dụng trong phân tích

Ứng dụng chính của TMK là trong phương pháp trắc quang xác định Hg và một số ion kim loại nhẹ. Việc đo quang có thể tiến hành ngay trên dung dịch nước alcohol hoặc sau khi chiết với alcohol tinh khiết. Những ví dụ này được tổng hợp trong bảng X.7.1. Độ nhạy đối với Hg là thể hiện cao nhất trong các thuốc thử thuỷ ngân, độ nhạy của Sandell là 0,0013 đến 0,0023μg/cm^2 (ε = 15,1 đến 8,8.10^4) với TMK, trong khi chúng là 0,003 đến 0,004μg/cm^2 (ε = 6,7 đến 5,0.10^4) với Dithizone.

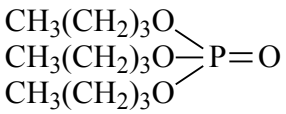
TMK cũng được sử dụng như là thuốc thử để nhận ra các ion kim loại, như là Pb (đỏ–đỏ tía; độ loãng giới hạn 1:107), Hg(II) (xanh–xanh lá; độ loãng giới hạn, 1:5.106), Ag (đỏ–đỏ tía; độ loãng giới hạn 1:5.106), Cu(I) (cam–hồng; độ loãng giới hạn 1:106), Au (xanh–đỏ tía; độ loãng giới hạn 1:106), và Pt (đỏ–đỏ tía).

Bảng X.7.1: ỨNG DỤNG CỦA THIO–MICHLERS KETONE NHƯ MỘT TÁC NHÂN TRẮC QUANG

		Phức				
Ion kim loại	Điều kiện	Tỉ lệ	λ_{max}(nm)	ε (x10^4)	Dung môi chiết	Chú ý
Ag	pH 3,0	–	520	8,85	Iso-amOH	chọn lọc thấp
Au(III)	pH 3.0, 50% alcohol, pH 3,0	1 : 2 1 : 2	545 545	– 15,0	nước	– không sai số với EDTA
Hg(II)	pH 3,2, 20-60% alcohol	1 : 3	560	11,7	nước	EDTA được sử dụng như là tác nhân bảo vệ
Hg(II)	pH 5,8, 30% n–propanol	1 : 1	560	15,1	nước	0,007–1,5ppm, độ chọn lọc cao với Hg, Ag, Au(III), Pb(II), và Sn(II) ảnh hưởng
Hg(II)	pH 3,2	1 : 3	550	8,8	Iso–AmOH	–
Pd(II)	pH 3,0	1 : 4	520	21,2	nước	–
Pd(II)	pH 3,0	1 : 4	520	16,0	Iso–AmOH	EDTA được sử dụng như là tác nhân bảo vệ
Pd(II)	pH 2,8		520	13,0	n–BuOH	Ag, Au, Hg, Pt, Rh, Ru, và TI ảnh hưởng

CHƯƠNG X:THUỐC THỬ KHÔNG VÒNG

X.1.TRI-N-BULTYL PHOSPHATE



CTPT: $C_{12}H_{27}O_4P$

KLPT: 266,32

1.Danh pháp

TBP.

2.Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp

Trong công nghiệp, TBP là chất dễ tìm.

TBP được tổng hợp từ các phản ứng giữa n–butanol với $POCl_3$.

3. Ứng dụng trong phân tích

TBP được sử dụng rộng rãi như là một thuốc thử dung môi để chiết tách các ion kim loại đa hoá trị.

4.Tính chất của thuốc thử

Thuốc thử organophosphorous có thể được xem như là các dẫn xuất của acid H_3PO_4.

TBP lần đầu tiên được biết đến vào năm 1949 như là thuốc thử dung môi để chiết các ion kim loại Ce, Th, và U từ dung dịch acid nitric, một số loại thuốc thử organophosphorous còn được dùng để sử dụng như là tác nhân chiết. Việc chiết các ion kim loại với thuốc thử phosphorous dựa trên việc tạo thành muối solvate như $UO_2(NO_3)_2(TBP)_2$ thông qua nhóm P=O.

Cấu trúc TBP thay đổi từ (1) đến (4) là kết quả gia tăng sự phân cực của nhóm P=O, làm gia tăng khả năng chiết. TOPO (4) là thuốc thử rất ảnh hưởng đến việc chiết trong nhóm này.

Sự thuỷ phân trialkylphosphate (1) cho ra monobasic diester (5) và dibasic monoester (6), những chất này có nhiều ứng dụng quan trọng trong hoá phân tích.Ví dụ: di(2–ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP) được dùng nhiều làm thuốc thử để chiết các cation.

Theo đó, TBP, HDEHP và TOPO sẽ được xử lý tách riêng.

Tính chất vật lý của TBP:

TBP là chất lỏng, sệt, không màu; nhiệt độ sôi: 152^{o}C – 154^{o}C; d4: 0,975;n_D = 1,4215; tan ít trong nước (4,2 g/100 ml, 16^{o}C) và trộn lẫn hầu hết với các dung môi hữu cơ.

Dung môi phân cực không thích hợp để pha loãng TBP khi chiết bởi vì nó gây ảnh hưởng mạnh giữa các phân tử trong dung môi và làm giảm khả năng chiết của TBP. Những dung môi không phân cực như CCl_4, kerosene, iso–octane và benzene thường được dung pha loãng TBP để điều khiển khả năng chiết và độ nhớt của tướng hữu cơ. Tỷ số D (CCl_4/H_2O)=2.10^{-3},102^{o}C (tại HNO_3 1M đến 12M và 0,00732 M TBP).

5. Quá trình chiết với TBP

Việc chiết các ion kim loại với TBP thường thực hiện trong môi trường acid mạnh với acid HCl hoặc HNO_3. Ví dụ, Fe(III) được chiết lần lượt dưới dạng $H[FeCl_4(TBP)_2$ và $FeCl_3(TBP)_3$ từ HCl 6 và 2 M tương ứng. Do đó, sự thay đổi môi trường acid ảnh hưởng rất lớn đến khả năng chiết. Việc gia tăng môi trường acid cũng có thể làm giảm sự thuỷ phân của các ion kim loại đa hoá trị, kết quả là khả năng chiết cao hơn.

Trong việc chiết UO^{2+} từ dung dịch acid nitric, phản ứng có thể viết như sau:

$$2UO^{2+} + 2NO_3^- + 2TBP_{org} \text{ à à à } UO_2(NO_3)_2(TBP)_{2org}$$

$$K_{ex} = \frac{\left[UO_2(NO_3)_2(TBP)_2\right]_{org}}{\left[UO^{2+}\right]^2\left[NO_3^-\right]^2\left[TBP\right]_{org}^2}$$

Hằng số phân ly của U(VI) có thể được viết như sau:

$$D = \frac{\left[UO_2\left(NO_3^-\right)_2(TBP)_2\right]_{org}}{\left[UO^{2+}\right]^2} = K_{ex}\left[NO_3^-\right]^2\left[TBP\right]_{org}^2$$

Khả năng chiết TBP có thể được cải thiện bằng cách dùng nồng độ TBP cao hơn và nồng độ ion nitrat cao hơn, quá trình chiết được thực hiện ở tướng lỏng. Các muối nitrate như $NaNO_3$ hoặc $Al(NO_3)_3$ thường được dùng để làm tăng khả năng chiết. Các muối này hoạt động như là các tác nhân gây kết tủa.

Hằng số phân ly của các nguyên tố trong quá trình chiết TBP không pha loãng từ dung dịch HCl hoặc HNO_3 trong môi trường acid khác nhau được tổng hợp trong bảng XI.1.1. Khi chiết từ dung dịch HNO_3, TBP cộng gộp với acid nitric tạo thành (TBP HNO_3), kết quả là làm giảm khả năng chiết vì nồng độ TBP giảm. Việc tiếp xúc lâu dài của TBP với các dung dịch acid làm cho một phần TBP bị thuỷ phân, đó là nguyên nhân làm thay đổi tính chất chiết của TBP. Trong dung dịch HNO_3 70%, khả năng cộng gộp của TBP bị chậm lại ở nhiệt độ phòng.

TBP cũng dùng làm tương trợ cho sự chiết phức kim loại vòng càng bão hoà phối trí không mang điện tích, ví dụ bằng phản ứng dưới đây:

$$Ln^{3+} + 3HL + 2TBP_{org} \text{ à à à } Ln(L)_3(TBP)_{2org} + 3H^+$$

Ln^{3+} và HL đại diện cho ion lantanic và β–diketone tương ứng. Giá trị của K_{ex} đối với một vài β–diketone được tổng hợp trong bảng XI.1.2.

TBP cũng được dùng làm pha tĩnh trong phương pháp sắc ký pha đảo xác định các ion kim loại.

6. Tinh chế thuốc thử

Các chất gây nhiễm chính trong sản phẩm là các chất hữu cơ pyrophosphates, mono– và dibutylphosphates và butanol, có thể xử lý bằng cách cho phản ứng với HCl 8N sau đó phản ứng với dung dịch NaOH 0,4% nóng hoặc Na_2CO_3 5%, cuối cùng lặp lại với nước nhiều lần. Mẫu ẩm được làm khô ở 30°C dưới chân không.

Bảng XI.1.2: SỰ TRỢ CHIẾT OF CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM VỚI β–DIKETONE VÀ TBP TRONG CYCLOHEXANE

	Thuốc thử chiết[a]					
	HFA–TBP		TAA–TBP		FHD–TBP	
Ion kim loại	log β_2	log K_{ex}	log β_2	log K_{ex}	log β_2	log K_{ex}
Eu	10,84	5,05	–	-2,22	10,00	10,06
Nd	10,50	4,35	–	-2,77	9,96	9,95
Tm	10,76	4,63	–	-2,62	10,20	10,47

a: chủ yếu cho β–diketone;

HFA: Hexafluoroacetylacetone;

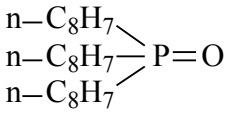
TAA: Trifluoroacetylacetone;

FHD: Decafluoroheptanedione

$$\beta_2 = \frac{\left[ML_3.(TBP)_2\right]_{org}}{\left[ML\right]_{org}^3\left[TBP\right]^2} \qquad K_{ex} = \frac{\left[ML_2.(TBP)_2\right]_{org}\left[H^+\right]^3}{\left[M^{3+}\right]\left[HL\right]^3\left[TBP\right]_{org}^2}$$

X.2.TRI–n–OCTYLPHOSPHINE OXIDE

CTCT



CTPT: $C_{14}H_{51}OP$

KLPT: 386,65

1. Danh pháp

TOPO

2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp

Thuốc thử này có giá trị về mặt kinh tế. Nó được điều chế từ sự oxy hóa trioctyl phosphine với acid nitric (HNO_3) hoặc từ phản ứng Grignard của octyl bromide với $POCL_3$

3. Ứng dụng trong phân tích

TOPO được dùng phổ biến như là một phối tử không mang điện cho quá trình chiết các dạng phức kim loại không bão hoà phối trí.

4. Tính chất của thuốc thử

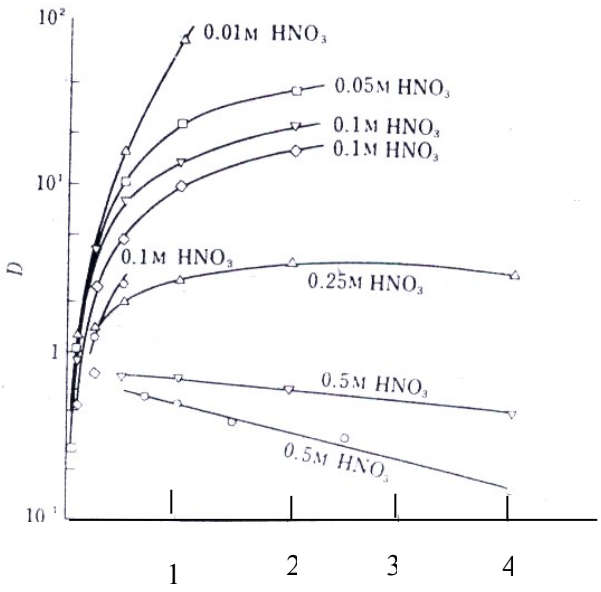
Thuốc thử này ở dạng tinh thể không màu, nhiệt độ nóng chảy 59,5 – 60°C. Nó bền trong không khí và có thể được cất giữ nhiều tháng ở nhiệt độ trong phòng mà không bị hư hỏng. TOPO dễ dàng hòa tan trong cyclohexane (35,6 g/100ml, 25°C) và những dung môi hữu cơ khác. Nó có thể được tinh chế dựa vào quá trình kết tinh lại từ cyclohexane.

5. Sự phản ứng với các ion kim loại

Các trạng thái oxy hóa của những ion kim loại hóa trị III, IV, V và VI có thể được chiết từ hydrochloric (HCl) hoặc acid nitric (HNO_3)với dung dịch TOPO trong dung

môi trơ như là Hexane (C_6H_{14}), Cyclohexane hoặc Toluene (C_6H_8). Phần dung dịch chiết ra được xem như là quá trình solvat hóa chloride (Cl^-) hoặc nitrate (NO_3^-), và phạm vi chiết thì phụ thuộc nhiều vào môi trường trung tính hay acid. Hệ số chiết của nhiều kim loại trong quá trình chiết bằng thuốc thử TOPO từ HCl và HNO_3 thì được tóm tắt trong bảng XI.2.1.

Khi nồng độ acid cao hơn, thì TOPO trong dung môi hữu cơ cũng chiết acid từ TOPO. HA hoặc TOPO.2HA, do đó hệ số chiết của kim loại giảm dựa vào nồng độ acid. Khi nồng độ các acid là 2M thì khả năng chiết của các acid sẽ giảm dần từ HNO_3 > $HClO_4$ > HCl. Tuy nhiên, việc thêm vào những muối kim loại (ví dụ, KNO_3 trong quá trình chiết từ HNO_3) để nâng cao hiệu quả chiết kim loại bằng những phản ứng muối–kim loại, như được ví dụ ở hình 1.



Hình1: Chiết kim loại với TOPO từ dung dịch HNO_3 ở nồng độ NO^{3-} khác nhau.

Thuốc thử TOPO cũng được dùng như một loại phối tử phụ không tích điện để cải thiện quá trình chiết thì được gọi là "phức kim loại không mang điện chưa bão hoà phối trí". Như vậy hiệu quả (synergistic) của TOPO có thể được tìm thấy thường xuyên trong việc chiết các ion kim loại đa hóa trị, các nguyên tố đất hiếm, các ion quang hóa. Có một vài ví dụ được trình bày trong bảng XI.2.2

5. Những thuốc thử khác có quan hệ về cấu trúc với TOPO

Tri–n–butylphosphine oxide , TBPO:

Công thức phân tử: $(n–C_4H_9)_3Po$ hay $C_{12}H_{27}OP$

Khối lượng phân tử: 218,33

Nó là chất rắn ngậm nước không màu, nóng chảy 62 tới 64°C; điểm sôi từ 127 tới 133°C tương ứng với (1 torr), và độ hòa tan trong nước khoảng (5,6g/100ml, 25°C, nhưng độ hoà tan này tăng hay giảm tùy thuộc vào nhiệt độ) và trong cùng dung môi hữu cơ. Độ hoà tan của nước trong TBPO là 37,5g/100 ml ở 25°C. Còn độ hoà tan của toluene trong nước là 3,8 khi HCl 0,5N và bằng 3,0 khi HCl 1,04N, bằng 1,92 khi HCl 2,07N. Nói chung, TBPO cũng có những tính chất giống như TOPO và dùng trong việc chiết kim loại. Việc chiết nhiều ion kim loại từ HCl với dung dịch TBPO 1% trong toluene thì đã được nghiên cứu.

Bảng XI.2.2: MỘT VÀI VÍ DỤ CHIẾT TRỢ PHỨC VỚI TOPO

Ion kim loại	Điều kiện	Dung môi chiết	Chú ý
Actinides	HNO_3 0,1-0,5M, BMPB 0,05M	Benzene hoặc cyclohexan	chiết Am, Bk,Cf, Cm[$Ac(PMBP)_3.(TOPO)$]
Co(II)	pH 5-9, BPA hoặc β-diketone	Hexane hoặc cyclohexane	Chiết như là Co(β-diketone)$_2$.TOPO;Cu, Fe, Mn, Ni, citrate, EDTA ảnh hưởng
Cu(II)	LIX 54®(RH), NO_3^-	Toluene	chiết như là $CuR_2(TOPO)$
Li	4-Perfluoroacyl-5-pyrazolone	Cyclohexane	Tách từ Na
Lu	1-Phenyl-3-methyl-4-aroly-5-pyrazolone	Benzene	Chiết như là $LuR_3(TOPO)$ và $LuR_3(TOPO)_2$
Mn(II)	pH 4,75, HFA 0,07M	Cyclohexane	Chiết như là $Mn(HFA)_2.(TOPO)_2$
Mo(VI)	HCl, HNO_3, H_2SO_4	TBP(X)	Chiết như là $MoO_2X_2(TOPO)_2$
Ra(II)	pH 4,6-8,5, TTA hoặc PMBP 0,1M	Hexane hoặc cyclohexane	Chiết như là $Ra(TTA)_2.(TOPO)_2$
Re(VII)	Cl^-	–	chiết như là ReO3Cln(TOPO)
Pt(IV)	HCl	Toluene	$K_{ex} = 3,6.10^3$
Ti(IV)	HCl 7–10N, TTA	1,2–dichloroethane	Chiết như là Ti(TTA)(TBPO)
Zn	$HClO_4$ 1M, AA, TTA hoặc HFA 0,1M	CCl_4	TOPO hình thành sản phẩm cộng ổn định hơn TBP

TBPO thì được ứng dụng

Chủ yếu cho các tác nhân phức

— BPA : n–benzoyl–n–phenylhydroxylamine

— HFA : Hexafluoroacetylacetone

— PMBP : 1–phenyl–3–methyl–4–benzoyl–5–pyrazolone

— TAA : Trifluoproacetylacetone

— TTA : Thenoyltrifluoroacetone

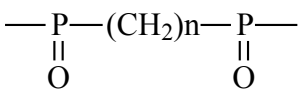
Tris(2–ethylhexy)phosphine oxide, TEHPO, $(CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)–CH_2)_3PO$ $C_{24}H_{51}OP$:

Khối lượng phân tử : 386,65

TEHPO là một dung dịch nhớt không màu, có điểm sôi từ 205 tới 213^oC (2 tới 3 Torr); d = 0,88 và là một chất dễ hòa tan trong tất cả các dung môi hữu cơ. TEHPO có những đặc tính tương tự như TOPO và nó cũng được dùng vào việc chiết kim loại.

6. Những đặc tính khác của thuốc thử

Những cấu trúc chung thường thấy của diphosphine oxides thì đã được nghiên cứu như là một chất chiết kim loại.



n = 2–6

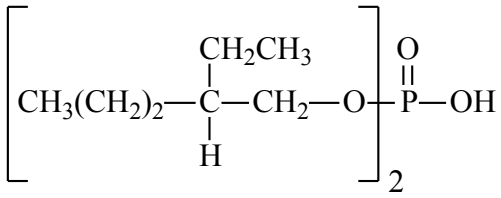
Những phối tử có liên kết đôi thì có ảnh hưởng nhiều trong quá trình chiết kim loại hơn là việc dùng phosphine oxide đơn chất.

Tri–n–butylphosphine sulfide và triphenylarsine oxide đã được nghiên cứu như là một thuốc thử phân tích.

X.3.DI (2–ETHYLHEXYL)PHOSPHORIC ACID

CTPT: $C_{16}H_{33}O_4P$

KLPT: 322,42



1. Danh pháp

DEHP, D_2EHPA, HDEHP.

2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp

Được sử dụng trong thương mại

3. Sử dụng phân tích

Thuốc thử được dùng như là một chất trao đổi cation lỏng để chiết tách cation. Nó được dùng như là pha tĩnh trong sắc ký phân bố pha đảo.

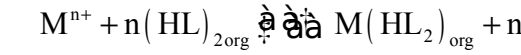
4. Thuộc tính của thuốc thử

Nó là một chất lỏng nhớt, d = 0,975, điểm sôi = 155°C, nó tan ít trong nước nhưng tan nhiều trong dung môi hữu cơ. Thuốc thử này được coi như là một acid đơn chức yếu pKa = 1,4. Nó tồn tại như là chất nhị hợp trong dung môi hữu cơ không phân cực, logK = 4,7 trong n–octane, nhưng là một chất đơn hợp trong rượu, log K_D(n–octane/nước) = 3,3.

5. Chiết với HDEHP

Dung dịch HDEHP trong dung môi không phân cực như là heptan, octan, toluene và CCl_4 được dùng để chiết Ce(IV), Hf, Mo(IV), Nb, Sc, Th, Ti, U(IV), Zr và các nguyên tố thuộc họ Lantan và Actini trong dung dịch HCl, HNO_3 và $HClO_4$.

Tóm lại HEDHP tồn tại như là một chất nhị hợp trong dung môi không phân cực và được sử dụng rộng rãi để chiết tách các ion kim loại ở nồng độ thấp theo phản ứng:



Do đó khả năng chiết phụ thuộc khá cao vào tính acid của pha nước. Tuy nhiên tính chất chỉ tồn tại ngay lúc đó. Ví dụ như kim loại kiềm thổ được chiết dưới dạng

$M(HL_2)_2(HL)_2$ trong dung dịch benzene bởi thuốc thử HDEHP, các kim loại thuộc họ Lantan được chiết dưới dạng $ML_3(HL)_3$ bởi dung dịch acid trong dung dịch acid đơn giản trong dung dịch benzene hay heptan và Th được chiết dưới dạng $ThL_2(HL_2)$ bởi dung dịch $HClO_4$ hay HCl của acid trung bình trong dung dịch toluene.

Khi ion kim loại được chiết với HDEHP trong dung dịch rượu được cho bởi phản ứng sau:

$$M^{n+} + nHL_{org} \rightleftharpoons ML_{n\,org} + nH^+$$

HDEHP tồn tại như là chất đơn hợp.

Trong một vài trường hợp, HDEHP không kết hợp với tác nhân solvat TBP để chiết tách các ion kim loại dưới dạng $MX_n(HL)_2$. Sự chiết của Sc, Ti và Zr trong dung dịch acid mạnh như (Cl^-, NO_3^- hay ClO_4^-) ví dụ như Ga cũng được chiết dưới dạng $HGaCl_4(HL)_2$ trong dung dịch HCl xấp xỉ 1M chứa 50% $CaCl_2$.

Hằng số phân ly của ion kim loại trong quá trình chiết với dung dịch HDEHP 50% trong toluene từ dung dịch HCl với những nồng độ khác nhau được cho trong bảng XI.3.1. Tỷ số phân bố cũng phụ thuộc vào ion kim loại trong tự nhiên như (kích thước và tác động ion), HDEHP và các đồng dạng khác của diakyl phosphat cũng được ứng dụng rộng rãi làm pha tĩnh trong sắc ký phân bố pha đảo trong việc tách các nguyên tố La và Ac.

Bảng XI.3.1: HỆ SỐ PHÂN BỐ CHIẾT ION KIM LOẠI VỚI 50% HDEHP TRONG TOLUENE

Log D				Log D			
HCl (M)				HCl (M)			
Ion Kim loại	0,01	0,1	1	Ion Kim loại	0,01	0,1	1
Ac	2,3	-0,8	-3,7	Pb	1,3	-0,7	-2,9
Ag	0	-1,0	-2,5	Pm	4	1,5	-1,5
Am	4	1,0	-2,0	Sb	–	1,2	0,3
Bi	–	2,2	-2,7	Sc	4	>4	>4
Cu	0	-1,8	-3,9	Sn	–	0.5	-0,1
Fe	4	3,2	0,2	Th	4	>4	>4
La	4	1,0	-2,8	Tm	4	>4	1,2
Mo	–	1,2	1,4	U	–	>4	3,1
Ni	–	-1,8	-3,0	Y	–	>4	1,3
Np	–	>4	3,3	Zn	2	0,3	-1,7
Os	1	0,9	0,6	Zr	>2	>2	>2
Pa	4	>4	>4				

6. Sự tinh chế và độ tinh khiết của thuốc thử

Nhiều mẫu thương mại thường nhiễm bẩn với ester đơn, polyphotphat, pyrophosphate, 2–ethyhexanol và một số chất bẩn mang tính kim loại và nó được làm sạch lại trước khi dùng làm thuốc thử phân tích. Thuốc thử HDEHP thô có thể được làm sạch bằng việc khuấy với dung dịch HCl 16M ở 60°C. Khi một chất không màu được dùng để chiết, nó có thể được làm sạch qua muối đồng bằng cách sau .

Lắc dung dịch HDEHP 0,5M trong toluene với một lượng dư dung dịch NaOH 10% hòa tan trong dung dịch Na_2SO_4 bão hòa trong 5 phút. Sau khi tách pha, lắc phần

hữu cơ với lượng dư dung dịch $CuSO_4$ 0,5M trong 5 phút để chuyển NaL thành CuL_2. Làm cô đặc phần hữu cơ bằng thiết bị cô chân không kiểu quay đến khi còn 0,6 của thể tích ban đầu, sau đó xử lý phần còn lại với lượng dư aceton để được kết tủa CuL_2. Sau đó rửa kết tủa với acetone và sấy tủa. Xử lý nó với toluene và dung dịch H_2SO_4 4M để được dung dịch toluene của HL. Rửa lớp hữu cơ này bằng dung dịch H_2SO_4 4M trong vài lần để loại đồng, sau đó rửa sạch bằng nước. Cuối cùng làm bay hơi toluene và phần nước dư thừa trong chân không.

Độ tinh khiết của HDEHP được xác định bằng cách chuẩn độ điện thế với dung dịch kiềm chuẩn.

7. Quan hệ cấu trúc với thuốc thử khác

Dialkylphotphate $(C_nH_{2n})_2PO_4$:

Phần lớn các $(C_nH_{2n})_2PO_4$ được ứng dụng để làm thuốc thử để chiết những ion kim loại và bằng những máy cảm biến trong thế điện cực ion chọn lọc. Một số thuốc thử được diễn tả sau đây:

— Di(n–alkylphenyl)phosphate.

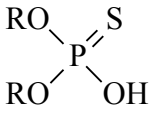
— Aminoalkylphosphate acid.

— α–Hydroxy–α–dibutylphosphonylpropionic acid.

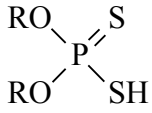
Sulfur trong thuốc thử của Organophosphorous:

Monothio– và dithio–alkylphosphate được ứng dụng nhiều trong thuốc thử để chiết chọn lọc. Một vài ví dụ sau :

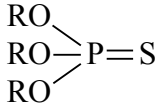
R = n–butyl ether.
Dialkylphosphoro–thioic acid



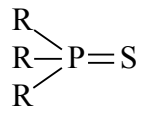
R = n-butyl ether.
Dialkylphosphoro-dithioic acid



R = iso–octyl ether.
Trialkyl thio–phosphate



R = n–octyl, ether.
Trialkylphosphine sulfide
(sulfur analogue of TOPO)



CHƯƠNG XI:THUỐC THỬ KHÔNG TẠO LIÊN KẾT PHỐI TRÍ

XI.1.THUỐC THỬ OXY HÓA NEUTRAL RED

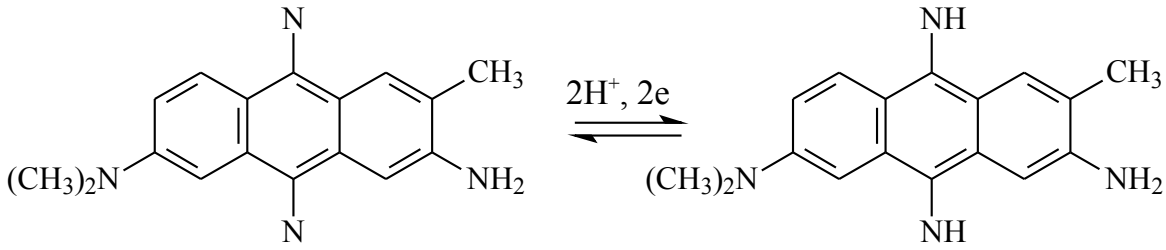
CTPT: $C_{15}H_{16}N_4.HCl$

KLPT = 288,78.

Tên quốc tế: 3–amino–7–dimethylamino–2–methylphenazine hydrochloride.

Neutral Red ở dạng bột có màu xanh đậm nhưng khi hoà tan trong nước (4%) và trong cồn (1,8%) sẽ cho dung dịch màu đỏ (λ_{max} = 533nm, trong 50% ethanol). Ngoài ra Neutral Red còn tan được trong xenlosolve (3,75%) và ethyleneglycol (3,0%), nhưng không tan được trong dung môi thơm, pKa (NH^+) = 6,7.

Phản ứng oxy hóa khử của Neutral Red có tính thuận nghịch và được khử về dạng không màu bởi quá trình oxy hóa khử của không khí:



Màu đỏ Không màu

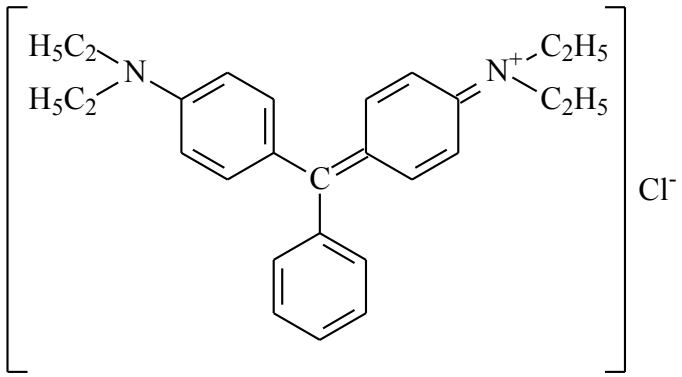
Trong điều kiện không khí tự do ở pH = 5,3 dung dịch Neutral Red không có màu, sau đó phát huỳnh quang màu vàng. Sự hình thành của vật liệu huỳnh quang này tuỳ thuộc vào pH của dung dịch (xảy ra chậm ở pH = 2,7 và gần như không xảy ra ở pH = 8,2). Chính hiện tượng này đã gây ra sự thay đổi thất thường một cách nhanh chóng của điện thế nên Neutral Red chỉ là chỉ thị không bền trong dãy pH mà vật liệu phát quang không phù hợp (E_o = 0,240V, ở 30^{o}C).

Đối với những dẫn xuất của azine có thế oxy hoá khử quá nhỏ nên nó chỉ được dùng như chất chỉ thị trong quá trình chuẩn độ với tác nhân khử mạnh như Cr(II), Ti(III) và V(II).

XI.2.BRILLLIANT GREEN

CTPT: $C_{27}H_{29}N_2Cl$.

KLPT = 392,97.



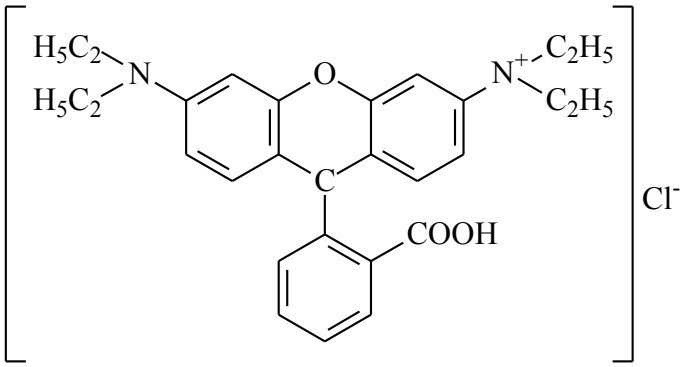
Đặc điểm: Là một chất bột màu xanh sáng.

Tính chất: tan trong nước (9,7g/100ml) để cho ra một dung dịch màu xanh (λ_{max} = 625nm, $\varepsilon = 10^5$). Các loại monocation (R^+) mà ảnh hưởng trong chiết suất ion đôi sẽ trội hơn trong lớp trung tính vì nó sẽ biến đổi thành RH^{2+} trong acid để cho ra dung dịch màu vàng đỏ và thành ROH trong kiềm. Tuy nhiên sự biến đổi của R^+ thành RH^{2+} và ROH sẽ bị chậm để khi quá trình chiết hầu như kết thúc thì ta có thể biết được khoảng pH rộng hơn (2 – 8) khi quá trình chiết được thực hiện ngay lập tức sau khi thêm vào phẩm màu alcoholic.

XI.3.THUỐC NHUỘM CATION RHODAMINE B

CTPT: $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$.

KLPT = 479,02.

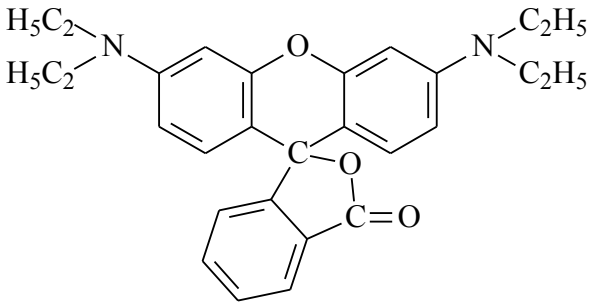


Đặc điểm: Rhodamine B là chất bột tinh thể màu xanh tới màu đỏ tím.

Tính chất: Nó dễ tan trong nước (1,2g/100ml), ethanol và cellosolve cho dung dịch màu đỏ xanh và phát huỳnh quang màu vàng đậm.

Nó tan ít trong chloroform, acetone và HCl 1M (0,11g/100ml).

Trong dung dịch benzene và ether, Rhodamine B tồn tại ở dạng lacton không màu và phát huỳnh quang màu xanh nhạt.



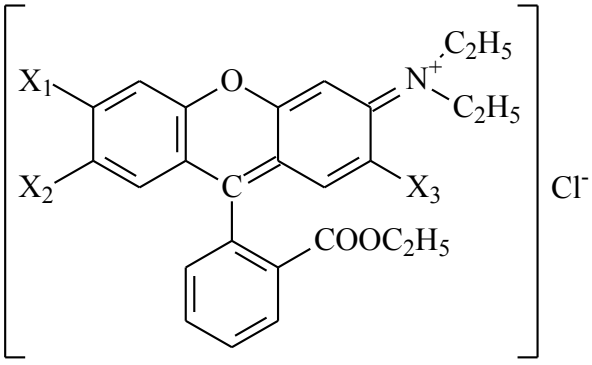
Trong dung môi phân cực như alcohol, acetone hoặc nước, vòng lacton mở để hình thành cấu trúc (R±) có màu tím đậm (λ_{max} = 553nm; $\varepsilon = 1{,}1.10^5$). Đặc tính quang phổ của dung dịch Choride ($RH^{\pm}Cl^-$), ở λ_{max} = 556nm; $\varepsilon = 1{,}1.10^5$ cho RH^+ (ở pH = 1 – 3, có màu tím phát huỳnh quang màu vàng) và tại λ_{max} = 494nm; $\varepsilon = 1{,}5.10^4$ cho RH_2^{2+} (ở pH = -1 – 0, có màu cam).

Rhodamine B tạo phức với những nguyên tố: Au, Ca, Cd, Sb, Si, Mo, …

Ví dụ: Ta xác định Au bằng phương pháp chiết quang phổ, dung môi chiết là benzene, thuốc nhuộm cation là Rhodamine B ở điều kiện HCl 0,8N, NaCl đã bão hòa, hình thành ion đôi $(AuCl_4)^-R^+$, λ_{max} = 565nm; ε = $9,7.10^4$.

Các thuốc nhuộm Rhodamine khác:

Công thức cấu tạo chung:



— Rhodamine 6G: $X_1 = NH(C_2H_5)$, $X_2 = X_3 = CH_3$.

Là chất bột màu hồng hơi xanh sáng, tan trong nước (5,4g/100ml) cho dung dịch màu đỏ tươi và phát huỳnh quang màu xanh.

— Rhodamine 3GO: $X_1 = NH_2$, $X_2 = CH_3$, X_3 = H, dạng bột màu hồng sáng.

— Rhodamine 4G: $X_1 = NH(C_2H_5)$, $X_2 = X_3$ = H.

— Rhodamine 3C: $X_1 = N(C_2H_5)_2$, $X_1 = X_2$ = H, ethylester của Rhodamine B là chất bột màu đỏ tím, tan trong nước cho dung dịch màu đỏ tím và phát huỳnh quang màu đỏ nâu.

Thuốc nhuộm này là dẫn xuất ethylester của Rhodamine. Và trong dung dịch nước nó thường tồn tại cấu trúc R^+, trong khi đó Rhodamine B tồn tại dạng RH^+ trong môi trường acid (pH < 3). Trong môi trường acid loãng tương đối, một proton thêm vào ion R^+ sẽ tạo thành ion RH^{2+}. Giá trị pKa của RH^{2+} được xác định trong dung dịch acid sulfuric: pKa(Rhodamine 6G) = -1,1; pKa(3GO) = -0,4; pKa(4G) = -0,21; pKa(3C) = -0,02.

XI.4.CÁC MUỐI AMONI BẬC 4

1. Các lưu ý chung

Các muối amoni bậc 4 có một hay nhiều nhóm alkyl mạch dài đóng vai trò quan trọng như là một thuốc thử phân tích.

Các ứng dụng phân tích dựa trên 2 chức năng của các ion amoni bậc 4. Một là dùng như một thuốc thử dạng cation trong sự chiết cặp ion của các kim loại như các phức anion. Thứ hai là dùng như thuốc thử dạng micelle cation trong phép xác định bằng đo quang hàm lượng các kim loại.

Như trong trường hợp các alkylamin mạch dài, nhiều loại muối amoni bậc 4 khác nhau đang còn được sử dụng như là các thuốc thử dạng cation trong việc tách các kim loại. Các ion kim loại được chiết như các phức anion của các phối tử vô cơ (Cl^-, NO_3^-, SCN^-, CN^-, ...) hay các phối tử anion vô cơ. Ngược lại đối với các alkylamin mạch dài, việc chiết kim loại có thể được thực hiện ở ngay cả môi trường trung tính hoặc kiềm,

tới một chừng mức mà phức anion tránh được sự thuỷ phân, vì ion amoni bậc 4 không cần proton để tách anion. Cân bằng chiết với ion amoni bậc 4 có thể được viết như sau:

$$(m-n)\,R_4N + Cl^- + ML_n^{m-n} \rightleftharpoons (R_4N)_{m-n}(ML_n)^{m-n} + (m-n)\,Cl^-$$

Trong đó ML_n^{m-n} là phức anion của ion kim loại (M^{m+}) với phối tử (L^-).

Khả năng chiết ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố như trong trường hợp chiết alkylamin mạch dài. Bảng XII.4.1 thể hiện ảnh hưởng của các dung môi và các ion amoni bậc 4 lên khả năng chiết phức sắt(III)–pyrocatechol–4–sulfonate. Acid pyrocatechol–4–sulfonic (H_3L) có dạng một chất chelate anion tan màu đỏ với Fe(III) ($Fe(HL)_3^{3-}$; λ_{max} = 480nm) có thể được chiết với ion amoni bậc 4. Quá trình chiết dễ dàng hơn nếu tăng các nhóm alkyl mạch dài của các ion amoni và tăng hằng số điện môi của các dung môi chiết. Quá trình chiết sẽ hiệu quả hơn với các ion amoni bậc 4 có mạch alkyl dài hơn. Các dung môi sau được xếp theo chiều giảm dần trong quá trình chiết phức Sn–Pyrocatechol Violet:

$$(C_{16}H_{33})(CH_3)_3NBr > (C_4H_9)_4NBr > (C_2H_5)_4NBr$$

Các ion amoni bậc 4 có 1 hay 2 nhóm alkyl mạch dài hoà tan tốt trong nước và được xem như là chất hoạt động bề mặt, trong khi các ion amoni có 3 nhóm alkyl mạch dài hầu như không tan trong nước nhưng tan trong các dung môi hữu cơ phân cực hay không phân cực và chúng được xem như là chất lỏng trao đổi anion.

Về việc lựa chọn quá trình chiết các anion hay các phức anion, quá trình chiết nói chung sẽ dễ dàng khi gia tăng kích thước và giảm điện tích. Tuy nhiên vẫn xảy ra nhiều trường hợp ngoại lệ. Ví dụ trong phép chiết dung dịch dichloroethane của trioctylmethylamoni chloride, khi lựa chọn phức EDTA thì $FeY(OH)_2^{3-} > FeY(OH)^{2-} > FeY^-$ và $VO_2Y^{3-} > VO_2HY^{2-}$. Irving cũng đã tìm ra các cách lựa chọn để chiết phức anion cyano như sau với tetrahexylamoni erdmanate trong MIBK:

$$M(CN)_2 > ClO_4^- >> M(CN)_4^{2-} >> Fe(CN)_6^{3-}$$

trong khi việc chọn $Fe(CN)_6^{3-}$ là cao hơn ClO_4^- trong quá trình chiết trioctylmethylamoni chloride–chlorobenzene.

Bảng XII.4.1: ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC DUNG MÔI VÀ CÁC ION AMONI BẬC 4 LÊN KHẢ NĂNG CHIẾT CỦA PHỨC Fe-PYROCATECHOL-4-SULFONATE

(Hấp thu ở 480nm)

Dung môi	Hằng số điện môi	Trimetylbenzyl amoni chloride	Tetradecyldimethyl benzylamoni chloride	Dialkylmonomethyl benzylamoni
CCl_4	2,23	–	–	0,623
$CHCl_3$	4,80	–	0,475	0,628
$C_2H_4Cl_2$	10,36	–	0,655	0,625
C_6H_6	2,28	–	0,242	6,250
$C_6H_4Cl_2$	9,93	–	0,632	0,630
$C_6H_5NO_2$	34,82	–	0,585	–

* Ghi chú: pH: 9,9 – 10,1; Fe(III): $1{,}00.10^{-4}$M; Pyrocatechol–4–sulfonate: $1{,}50.10^{-3}$M; muối amoni bậc 4: 0,010M; KCl: 0,10M.

Do đó, nhiều kết quả thực nghiệm cần có được kết luận trên sự lựa chọn quá trình chiết trao đổi ion với muối amoni bậc 4. Tuy nhiên gần như là khả năng chiết phụ thuộc phần lớn vào loại muối amoni bậc 4 và loại dung môi được sử dụng.

Như nhận xét đã được nêu trên, các muối amoni bậc 4 có một hay hai nhóm alkyl mạch dài được xem như là chất hoạt động bề mặt, có dạng là một micell dương ở nồng độ vừa trên CMC (nồng độ micel tới hạn). Các phản ứng tạo phức trên bề mặt của các micel dương thì hoàn toàn khác với khi chúng xảy trong dung dịch nước đơn giản, tạo thành một chất chelate với tỉ lệ phối tử so với kim loại cao hơn là trong hệ nước. Ảnh hưởng này thường cho kết quả là chuyển đổi hướng hồng và sự gia tăng khả năng thu hút phân tử gam của các phức chelate kim loại có màu. Các ví dụ sẽ được trình bày trong những mục sau.

2. Tầm quan trọng của các muối amoni bậc 4 trong phân tích

Các muối amoni bậc 4 thường được sử dụng như là thuốc thử phân tích như:

— Tetradecyldimethylbenzylammonium chloride (Zephiramine).

— Cetyltrimethylammonium chloride (CTMAC) và bromine (CTMAB).

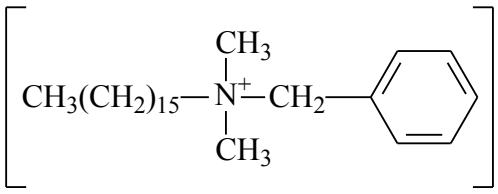
— Hydroxydodecyltrimethylammonium bromide (HDTMB).

— Dialkylmonomethylbenzylammonium bromide (AMBB) và chloride (AMBC)

— Dodecyloctylmethylbenzylammonium chloride (DOMBC).

— Trioctylmethylammonium chloride (Aliquat 336S).

+ Tetradecyldimethylbenzylammonium chloride (Myristyldimethylbenzylammonium chloride, benzalkonium chloride)



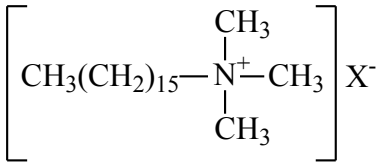
$C_{23}H_{42}NCl$

KLPT =368,04

Có giá trị thương mại, Zephiramine là một cấp độ phân tích của loại vật liệu này. Nó là một chất bột thơm màu vàng nhạt hay không màu, có vị rất đắng và chứa một lượng nhỏ nước. Nó hút ẩm và tan nhiều trong nước, cồn và aceton, tan ít trong benzene và cũng hầu như là không tan trong ether. Dung dịch nước là chất kiềm yếu và sủi nhiều bọt khi lắc. CMC $3,7.10^{-4}$M hay $1,5.10^{-3}$M. D (dung môi hữu cơ/nước): 0,09 (benzene, toluene), 2,4 (1,2–dichloroethane), 11(chloroform), 0,10 (carbon tetrachloride), và 0,53 (MIBK).

Muối amoni bậc 4 có thể được phân tích bằng phương pháp chiết trắc quang cặp ion bằng cách sử dụng tetrabromophenolphthalein ethylester trong 1,2–dichloroethane (pH 7,5; λ_{max} = 610nm; $\varepsilon = 7,3.10^4$).

+ CTMAC (Cetyltrimethylammonium chloride) và CTMAB (Bromide)



CTMAC (X = Cl).

CTPT: $C_{19}H_{42}NCl$.

KLPT = 320,00.

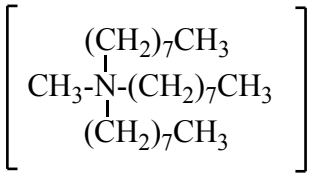
CTMAB (X = Br).

CTPT: $C_{19}H_{42}NBr$

KLPT = 364,45.

Là một chất bột hút ẩm không màu có giá trị thương mại, dễ tan trong nước, cồn và aceton. Dung dịch nước sủi bọt mạnh khi lắc. Nó cũng là chất hoạt động bề mặt tương tự như tetradecyldimethylbenzylammonium chloride và thuốc thử chiết cặp ion, CMC 1.10^{-4}M.

+ Trioctylmethylammonium chloride (Tricaprylmethylammonium chloride)



$C_{25}H_{54}NCl$

KLPT = 404,16

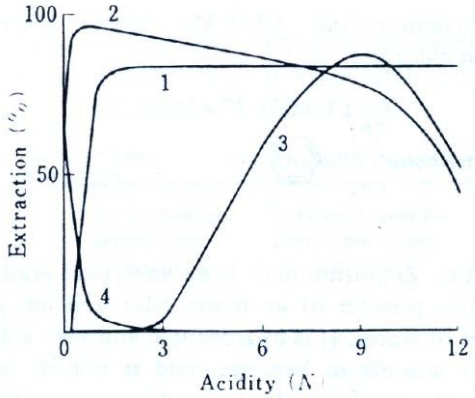
Có giá trị thương mại như Aliquat 336S hay Capriquat chứa nhiều phần nhỏ đồng phân C10 và có khối lượng mol trung bình 442. Nó là một chất dầu nhớt màu nâu vàng, chứa lượng nhỏ nước và hầu như không tan trong nước nhưng dễ tan trong các dung môi hữu cơ thông thường như kerosene (100g/100ml, 0 – 60°C); $D(C_6H_5Cl/H_2O) \approx 10$ ($[Cl^-] = 10^{-3}$M).

Hằng số chiết trao đổi anion $K_{ex}^{QCl} = ([QCl]_{org}.[X^-]/[QX]_{org}.[Cl^-])$ được cho trên hệ nước–chlorobenzene; log KexQCl = 1,34 đối với Br^-, 1,81 đối với NO_3^-, 3,32 đối với I^-, 3,80 đối với PAR^-, 4,47 đối với ClO_4^- và 10,41 đối với $Fe(CN)_6^{3-}$.

Khi các ion kim loại được chiết như các phức anion, khả năng chiết phụ thuộc nhiều vào nồng độ của acid. Hình 1 minh họa phần phụ thuộc acid của phương pháp chiết kim loại với Aliquat 336S.

Thuốc thử có giá trị thương mại có thể được làm cho tinh khiết bằng các bước sau:

Hoà tan 50g thuốc thử vào 100ml chloroform. Lắc đều dung dịch với 200ml dung dịch xút 20% trong 10 phút và sau đó là với 200ml dung dịch natri clorua 20% trong 10 phút. Rửa dung dịch cân bằng với lượng nhỏ nước và lọc qua giấy lọc khô.



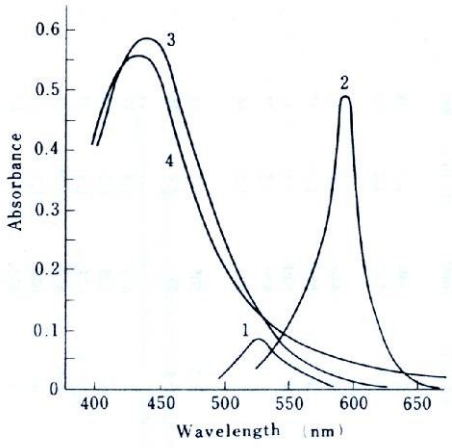
Hình 1

3. Các ứng dụng phân tích

Sử dụng như thuốc thử chiết cặp ion.

— Các phức anion có màu cao có thể được chiết như một cặp ion với ion amoni bậc 4 để chuyển về dung môi hữu cơ trong phương pháp trắc quang sau đó. Các phương pháp chiết các phức anion hữu cơ và vô cơ khác nhau đang được thực hiện và một số ví dụ thành công được tóm tắt trong bảng XII.4.2

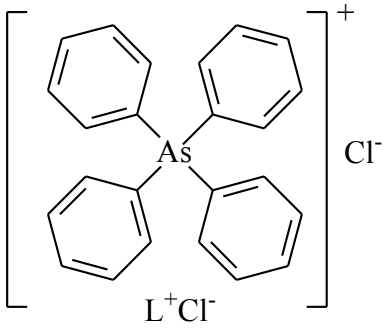
Sử dụng như một chất cation hoạt động bề mặt.



Hình 2

Như phần trình bày ở trên, quá trình tạo phức trên mặt phân cách của micel dương cho kết quả là làm tăng độ nhạy phương pháp trắc quang, do sự hình thành của các phức chelate kim loại với tỉ lệ phối tử đối với kim loại cao hơn. Hình 2 minh hoạ phổ hấp thu của Eriochrome Cyanine R và các phức chelate Be của nó với sự có mặt hay không có mặt chất cation hoạt động bề mặt (Zephiramine). Trong khi phổ hấp thu của thuốc thử tự do không bị ảnh hưởng nhiều bởi sự có mặt của chất hoạt động bề mặt, phức chelate Be đó cho thấy một sự chuyển đổi hướng hồng nổi bật kèm theo sự gia tăng cường độ hấp thu. Kết quả là độ nhạy cao hơn với ít thuốc thử mẫu trắng có thể thực hiện được bằng cách sử dụng chất hoạt động bề mặt cation. Một thể tích lớn có thể được thực hiện trong lĩnh vực này, và một vài ví dụ được tóm tắt trong bảng XII.4.3.

XI.5.TETRAPHENYLASEN CHLORIDE (TPAC) VÀ CÁC MUỐI ONIUM KHÁC



$C_{24}H_{20}ClAs$

KLPT: 418,80

1. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp

Có giá trị thương mại; được tổng hợp bằng sự phản ứng của phenyl magan bromua với triphenyl asen oxit.

2. Ứng dụng

Là một sự kết tủa các anion bằng thuốc thử, đặc biệt là các anion oxo và các phức anion. Khi các chất kết tủa này được chiết được vào chloroform, nó cũng đang được sử dụng như một thuốc thử chiết cho các anion như thế.

3. Tính chất thuốc thử

TPAC thu được khi hydrate 2 lần hoặc làm khan đến khi xuất hiện tinh thể hình kim không màu, điểm nóng chảy từ 256 đến 257°C (hay 259,5 đến 261°C). Thuốc thử ở thể rắn thì ổn định. Thuốc thử dễ tan trong nước (0,99M, khử nước ở 25°C), tan tốt trong chloroform (0,70M muối khan). Nó polime hoá trong chloroform tạo dime ($\beta_2 = [(LCl)_2]/[LCl]_2 = 163$) và tetrame ($\beta_4 = 4{,}5.10^5$). Trong một phép đo thường, chỉ 16% thuốc thử là monomeric trong chloroform 0,06M của dung dịch TPAC.

Trong dung dịch nước, TPAC tồn tại dạng monome, hằng số phân ly và hằng số phân ly của monome thu được là $K = [L^+].\{Cl^-]/[LCl\} = 0{,}082$ ($\mu = 0{,}1$, 25°C) và $K_D = (CHCl_3/H_2O) = 3{,}7$ ($\mu = 0{,}1$, 25°C).

4. Phản ứng với các anion

Các anion oxo và các phức anion tương đối nhiều dạng tạo bởi các muối không hoà tan với TPAC (ví dụ cho, $K_{sp}(L.ClO_4) = 2{,}6.10^{-9}$ và K_{sp} $(L.ReO_4) = 3{,}7.10^{-9}$, 20°C), và các muối này có thể chiết như cặp ion vào chloroform hay giống các dung môi phân cực nhỏ. Tính tan của một vài muối TPAC trong dung môi hữu cơ được tóm tắt trong bảng XII.5.1.

Trong môi trường tính acid vừa phải, nồng độ cation As không làm ảnh hưởng nhiều bằng ion hydro, để cho tỷ số chiết thường không phụ thuộc pH. Tuy nhiên, trong trường hợp của các ion oxo, có thể làm cho proton sinh ra lúc tính acid cao, kết quả là tỷ số chiết giảm đi. Cũng như trường hợp của các phức anion, nồng độ các phối tử anion rất ảnh hưởng đến tỷ số chiết. Hệ số chiết của các anion chung và anion oxo khác về độ rộng khoảng pH được tóm tắt trong bảng XII.5.2. Sự chiết các phức chloro đang được nghiên cứu chi tiết như một hàm số của nồng độ HCl. Một phần kết quả được trình bày trong bảng XII.5.3. Sự chiết của các phức anion khác như là phức flo và thiocyanat cũng đã được nghiên cứu.

5. Sự tinh chế và độ tinh khiết của thuốc thử

TPAC có thể được tinh chế bằng cách thêm acid HCl đậm đặc đến khi bão hoà dung dịch TPAC để kết tủa L.C.HCl.$2H_2O$, sau đó hoà tan kết tủa vào trong nước, trung hoà bằng Na_2CO_3, làm bay hơi cho đến khô hoàn toàn, chiết bằng chloroform, sau cùng thì trong suốt, nếu từ ethanol bằng cách thêm ether.

Dung dịch TPAC tinh khiết cần phải sạch và không màu. Các chất không tinh khiết có thể cho dung dịch đục một chút mà có thể lọc qua giấy lọc sau đó xử lý bằng Celit. Độ tinh khiết của TPAC có thể được phân tích bằng phương pháp chiết chắc quang với các anion mang màu cao như chelate V–PAR (λ = 560nm; $\varepsilon = 9{,}3.10^4$, 0,1 đến 5.10^{-5}M TPAC).

6. Các ứng dụng trong phân tích

— Sử dụng như thuốc thử chiết.

TPAC đã được thừa nhận rộng rãi như một thuốc thử cặp ion để chiết kim loại. Điều kiện phân ly của nhiều nguyên tố khác nhau có thể tìm được trong bảng XII.5.2 và XII.5.3. Nếu anion có độ màu cao, như vậy các nguyên tố có thể xác định được bằng cách đo độ hấp thụ quang học sau khi chiết. Vài ví dụ được tóm tắt trong bảng XII.5.4.

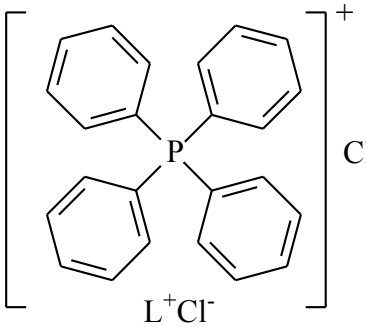
— Sử dụng hỗn hợp.

TPAC đang được dùng như một thuốc thử để kết tủa các anion trong phép phân tích trọng lượng, nhóm phân ly hay xác định. Phép kết tủa có hiệu quả với các anion lớn hơn một điện tử. Thông thường, hệ số chiết các anion có tính tan trong nước thấp dùng cho phương pháp kết tủa định lượng.

TPAC cũng dùng để chuẩn độ cho phép chuẩn độ kết tủa các anion với điểm kết thúc bằng máy đo ampe hay với sự lựa chọn điện cực anion.

7. Tầm quan trọng của các muối Onium khác trong phân tích

— Tetra phenyl phospho chlorua (TPPC).



$C_{24}H_{20}ClP$

KLPT: 374,85

TPPC là bột tinh thể không màu, nhiệt độ nóng chảy 274 – 278°C và rất dễ tan trong nước. E1/2= –1,790V (KCl 0,1M). TPPC có tính chất tương tự TPAC trong phép kết tủa và chiết các anion và đang được dùng cho các mục đích giống nhau. Ksp(L.ClO_4) = $4{,}6.10^{-9{,}6}$, K_{sp}(L.ReO_4) = $2{,}1.10^{-9}$ (20°C), và K_{sp}(L.$(C_6H_5)_4B$) = 1,1 đến $1{,}4.10^{-8}$.

Hệ số chiết của cặp ion TPPC trong hệ chloroform–nước thì gần giống giá trị của cặp ion TPAC. Các giá trị E cho một vài anion như là Cl^- 0,18; Br^- 3,4; I^- 60; SCN^-

>380; ClO_3^- > 100; BrO_3^- 0,5; ClO_4^- > 200; MnO_4^- > 300; ReO_4^- > 600; NO_3^- 5,0; NO_2^- 0,1; và CrO4-: 25 (pH = 2,4), 0,05 (pH = 11,5).

Cặp ion TPPC gián tiếp tan trong chloroform nhiều hơn là cặp ion TPAC tương ứng.

— Tetraphenyl stibi sunfat ($(C_6H_5)_4Sb.½SO_4$) được biết đến để chiết F^- vào chloroform hay tetra carbon chlorua.

— Triphenyl Selen Chlorua và trietyl telu chlorua.

Cả hai thuốc thử đều là dạng bột tinh thể không màu mà dễ dàng tan trong nước. Cả hai chất cũng tương tự đối với TPAC dùng để kết tủa và chiết các anion.

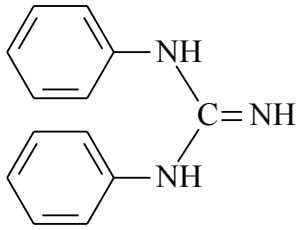
So với cách dùng như một thuốc thử để chiết và kết tủa, các thuốc thử còn được sử dụng như một thuốc thử xác định Bi mà cho kết tủa màu đỏ cam trong dung dịch KI. (giới hạn xác định 0,11µg, giới hạn pha loãng 1: $9,5.10^5$.)

Vài muối onium khác như là 2,4,6–triphenyl pyri chlorua và 1,2,4,6–tetra phenyl pyri acetat được đề nghị làm thuốc thử giống như mục đích trên.

XI.6.1,3–DIPHENYLGUANIDINE

CTPT: $C_{13}H_{13}N_3$.

KLPT = 211,27.



1. Tên gọi khác

Molaniline.

2. Nguồn gốc và phương pháp của sự tổng hợp

Thương mại sẵn có. Nó được tổng hợp bởi phản ứng của Diphenylthiourea với ammoniac.

3. Ứng dụng trong phân tích

Dạng có thêm một proton của thuốc thử (ion diphenylguanidium) được dùng cho việc chiết cặp ion của các ion kim loại như các anion phức tạp. Nó cũng được giới thiệu như là một vật chất đầu tiên cho một acid tiêu chuẩn.

Đặc tính của thuốc thử:

Là một tinh thể không màu, nhiệt độ nóng chảy 148°C (phân hủy ở 170°C) và chỉ tan ít trong nước nhưng tan được nhiều trong rượu, chloroform, benzene nóng, toluene nóng. Nó cũng dễ dàng tan trong acid vô cơ loãng. Dung dịch của nó (trong nước) tan mạnh trong dung dịch kiềm. Thuốc thử ở dạng rắn có thể được bảo quản trong một chai thủy tinh có nút đậy để không bị hư, nhưng thuốc thử ở dạng dung dịch với nước thì không giữ được lâu bởi vì thuốc thử sẽ bị thuỷ phân tạo thành urea.

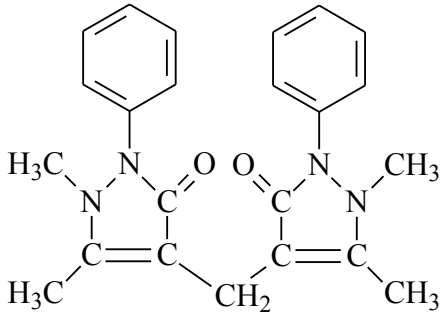
Cách thức chiết với Diphenylguanidine:

Diphenylguanidine được xem như là một nền tảng khá vững chắc, nó tồn tại dưới dạng Ion Guanidinium trong acid xem như là trung tính. Phù hợp với tính chất của nó, thuốc thử này có thể được dùng như một thuốc thử cation để tách, chiết các ion kim loại ở dạng phức anion một cách đa dạng và rộng rãi. Sự chiết cặp ion kim loại không chỉ dùng để tách kim loại mà còn được dùng để đo quang sau đó. Ở công đoạn cuối cùng, màu rõ rệt của ion được chiết với ion diphenylguanidinium, từ thuốc thử không màu. Một vài ví dụ điển hình của việc chiết kim loại với thuốc thử dipheylguanidine được tóm tắt trong bảng XII.6.1

XI.7.DIANTIPYRYLMETHANE

CTPT: $C_{23}H_{26}O_3N_4.H_2O$.

KLPT = 424,50.



1. Tên gọi khác

1,1'–Diantipyrilmethane; 4,4–methylenediantipyrine, DAM, DAPM, MDAP.

2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp

Trong công nghiệp nó được tạo bởi sự ngưng tụ của antipyrine với formaladehyde trong HCl.

3. Ứng dụng trong phân tích

Khi thêm proton vào cấu trúc của thuốc thử thì được sử dụng giống như những cation không ngậm nước trong chiết cặp ion với những anion phức tạp và đa dạng trong quá trình chiết. Nó thì hầu như được sử dụng giống như một dạng thuốc thử tạo màu cho phản ứng giữa Ti và một số kim loại dễ bị oxy hoá..

4. Tính chất thuốc thử

Nó có dạng đơn tinh thể không màu, nhiệt độ sôi 155 đến 157^oC (với sự phân huỷ) và nó không tan trong nước (0,04%) nhưng dễ hoà tan trong dung dịch chloroform (17,6%, 20^oC), tan ít trong dung dịch benzene (1,7%) và carbon tetrachlorua (0,28%) cho dung dịch không màu. Thuốc thử này bền ở trạng thái rắn cũng giống như ở trạng thái dung dịch, nó là một bazơ yếu và bị proton trong acid trung bình bởi nhóm carbonyl với 1 hoặc 2 H^+, pKa(HL^+) = 9,96 (trong methylethylketone).

5. Các dạng của thuốc thử phân tích

Thuốc thử Diantipyrylmethane trong phân tích có 2 dạng, một dạng là thuốc thử cation dạng bị proton (HL^+ hoặc H_2L^{2+}) và dạng thứ 2 là thuốc thử màu phối trí với ion kim loại dễ bị oxy hoá.

— Thuốc thử dạng cation:

Khi thuốc thử bị proton thành cặp ion với những ainon phức tạp như Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, NO_3^- và CN^- cùng kim loại khác. Những cặp ion này tan ít trong nước, nhưng có thể chiết vào dung dịch chloroform hoặc didhloroethane. Các dạng này được dùng trong phép phân tích trọng lượng của kim loại và sự phân ly của kim loại bởi dung môi chiết.

Những cặp ion ở trạng thái phức tạp đã được dùng trong phương pháp phân tích trọng lượng là $(HL)_2CdX_4$, $(HL)_2CoX_4$, $(HL)_2IrX_6$, $(HL)_2ReX_6$ $(H_2L)HgX_4$, $(HL)_2OsX_6$, $(HL)BiX_4$ và $(HL)TlX_4$, với X không có sự hiện diện của Cl^- ,Br^- ,I^- hoặc SCN^-.

Những ion kim loại mà hình thành dạng mạch vòng hoặc dạng phức thiocyanat, có thể phân huỷ bởi cặp ion chiết với diantipyrylmethane từ ion kim loại không tạo phức anion. Ví dụ Bi, Cd, Cu(II), Ga, In, Sb(III), Sn(IV), Te(IV) và Tl(III) có thể chiết từ HCl 2,5 – 3N; Bi, Cd, Pd, Sb(III) và Sn(IV) có thể chiết từ dung dịch KI 3% đã acid hoá với H_2SO_4; Hf, Mo, Nb, Ta, W và Zn có thể chiết từ HF 0,5 – 4N có chứa H_2SO_4, và Fe(III), Hf(IV), Hg(II), Pd(II), Sc, The, Th, Tl(III) và Zr có thể chiết từ acid trung bình trichloroacetic có chứa H_2SO_4.

Một vài ví dụ về sự tách chiết với diantipyrylmethane được trình bày ở bảng XII.7.1.

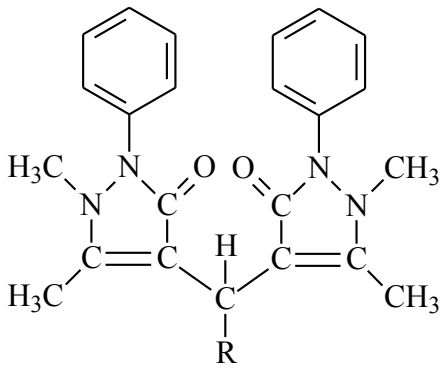
— Thuốc thử tạo màu:

Mặc dù có cấu trúc phối trí chính xác của phức chưa được biết trước, diantipyrylmethane có dạng phức màu với một vài ion kim loại dễ bị oxy hoá, như là: Fe(III) (màu đỏ cam; λ_{max} = 450nm, $\varepsilon = 5{,}4.10^3$), Mo(VI) (màu vàng nhạt), Ti (màu vàng) và U(VI) (màu vàng).

Phản ứng xảy ra với Ti(IV) thì có chọn lọc cao và độ nhạy lớn (HCl 0,5 – 4N, $[TiL_3]^{4+}$, λ_{max} = 385 – 390nm; $\varepsilon = 1{,}5.10^4$, TiO_2 = 0,2 – 3ppm) hơn với H_2O_2. Phức này cũng có thể chiết trong chloroform với sự có mặt của thuốc thử hữu cơ phù hợp hoặc anion vô cơ rồi đem đo quang.

6. Mối quan hệ cấu trúc với các thuốc thử khác

Phần lớn các dẫn xuất của diantipyrylalkane thì được xem như là một thuốc thử phân tích. Một vài ví dụ được trình bày như sau:



— Diantipyrylmethylmethane(1,1–diantipyrylethane, R = CH_3): thuốc thử cho Sb(III).

— Diantipyrylpropylmethane (1,1–diantipyrylbutane, R = C_3H_7): thuốc thử cho Ir, Rh, và Ru.

— Diantipyrylbenzomethane (α,α'–diantipyryltoluene, R = C_6H_5): thuốc thử cho Ti(IV) và V(V).

— Diantipyryl–2–hydroxylphenylmethane (R = o–C_6H_4OH): thuốc thử cho Ti(IV).

— Hexyldiantipyrylmethane (R = n–C_6H_{13}): Hầu hết tan trong dung môi hữu cơ, 54% trong benzene và 66% trong chloroform.

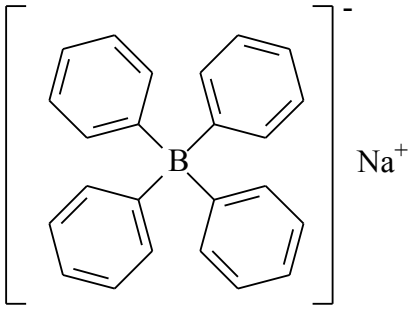
— Disulfodiantipyrylmethane(bis(1–p–sufophenyl–2,3–dimethylpyzazol–5–onyl) methane): Thuốc thử cho Fe và Ti.

— Dithioantipyrylmethane (4,4'–methylene–bis(1,5–dimethyl–2–phenylpyrazolin–3–thione): Thuốc thử cho Au, Bi, Mo, Te, Tl(III).

XI.8.NATRI TETRAPHENYLBORATE

CTPT: $C_{24}H_{20}BNa$.

KLPT = 342,22.



1. Tên gọi khác

Tetraphenylboron, muối natri, Na-TPB, Kalignost, Kalibor.

2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp

Thuốc thử này phổ biến trên thị trường. Nó được tổng hợp từ phản ứng giữa phenylmagnesium bromide với BF_3, sinh ra bởi sự thuỷ phân khi có NaCl.

3. Ứng dụng

Như là một thuốc thử kết tủa cho ion kim loại kiềm nặng (K, Rb, Cs) và ion NH_4^+, bao gồm các chất hữu cơ cơ bản.

4. Tính chất của thuốc thử

Ở dạng tinh khiết là những tinh thể không màu, dễ tan trong nước (30g/100ml) tạo ra dung dịch trong suốt. Nó cũng tan trong methanol, ethanol, acetone và ether. Tuy nhiên, trong thương nghiệp mẫu bị hư hỏng thì có màu nâu nhạt và cho dung dịch đục khi tan trong nước.

Thuốc thử rắn tinh khiết tương đối bền và có thể giữ được vài tháng mà không bị phân huỷ khi được lưu trong kho tối và mát.

Thuốc thử kém tinh khiết thì bị phân huỷ nhanh, cho mùi đặt trưng của phenol và biphenyl và.

Ở dạng dung dịch thì bền ở pH = 7, nếu bảo quản tránh ánh sáng trực tiếp (phân huỷ 0,1% sau 9 tuần tại pH = 9,9), nhưng rất dễ bị phân huỷ trong môi trường acid vì anion TPB thì bị proton hoá tạo thành phenol, biphenyl và acid boric.

5. Phản ứng với các cation

Ion TPB phản ứng tạo kết tủa trắng với các ion kim loại hoá trị một có bán kính ion lớn (K, Rb, Cs, Tl(I) và Ag) và ion NH_4^+, bao gồm những amin và ion amoni bậc bốn, nhưng muối của Li và Na thì dễ dàng tan trong nước.

Những ion kim loại đa hoá trị không cho kết tủa với anion TPB, nhưng Cu(II) thì bị khử thành Cu(I) và kết tủa với anion TPB dưới dạng Cu(I)–TPB.

Những hợp chất Onium khác không phải ion NH_4^+ như PH_4^+, AsH_4^+, SbR_4^+, BiH_4^+, $=N\equiv N$, SR_4^+, cũng bị kết tủa bởi anion TPB.

Li-TPB tan ít trong ether và chloroform nhưng Na-TPB khôn tan. Độ tan tăng khi nhiệt độ giảm. Các kết tủa kiềm như K-TPB thì bị hòa tan trong dung môi hữu cơ phân cực như acetone (60mg/ml trong acetone 95%; 42mg/ml trong acetone 100%; ở 28°C), dioxane, DMF, acetonitrile và pyridine.

6. Tinh chế thuốc thử

Thuốc thử phân tích thì có độ tinh khiết từ 99,5% trở lên.

Thuốc thử rắn không tinh khiết có thể được tinh chế bằng việc cho tái kết tinh từ chloroform hoặc acetone, nhưng hiệu suất thấp.

Đối với dung dịch đã pha thì đem lọc với keo nhôm hydroxide.

7. Ứng dụng trong phân tích

— Sử dụng như một thuốc thử kết tủa cho kali.

Kết tủa của muối TPB cũng có thể được chiết vào dung môi hữu cơ như là nitrometan, nitrobenzene và MIBK. Tính chiết và giá trị $\log_D$ (pha nước là NaClO 0,1M, và Na–TPB 0,01M) trong hệ nitrobenzene/nước tăng, như K (0,89), Rb (1,60), và Cs (2,48).

Ion TPB trong dung dịch, càng ngày càng thấp dần 10^{-5} đến 10^{-6}M, có thể xác định bằng cách quan sát sự thay đổi phổ của phẩm nhuộm cationic như là Rhodamin 6G ở bước sóng 525nm (chất dùng để nhuộm len, lụa) hoặc Crystal Violet ở bước sóng 590nm, nó được tạo thành bởi cặp ion giữa anion TPB và thuốc nhuộm cation.

— Cách sử dụng khác

Na–TPB được sử dụng như là một thuốc thử Nepherometric cho K và những cation có hóa trị 1 khác trong nhiều mẫu khác nhau, bao gồm nguyên vật liệu sinh học và đất. Điều kiện cho kết quả xảy ra (thuốc thử phải tinh khiết, nồng độ K lớn, nhiệt độ, thêm những thuốc thử khác, tiêu chuẩn về thời gian, và những nguyên giao thoa): tất cả đã được nhiều nhà khoa học tìm ra.

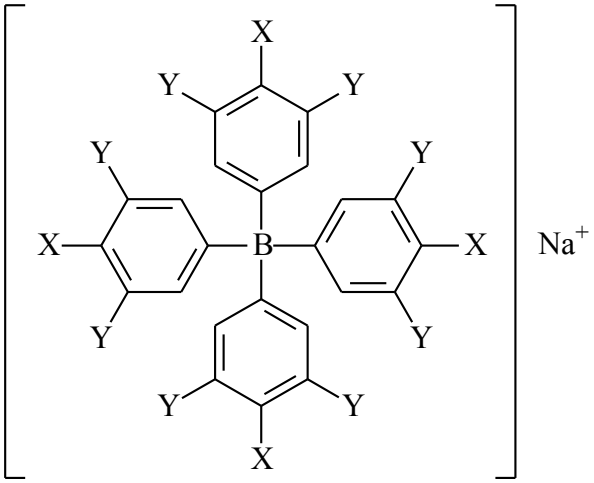
Phản ứng kết tủa với ion TPB thì quá nhạymà Na–TPB có thể được sử dụng để phát hiện các cation khác nhau. Một vài ví dụ được cho trong bảng XII.8.1. K–TPB cũng được đề xuất như là hợp chất hoạt động tạo thành trong điện cực chọn lọc ion.

Bảng XII.8.1 : SỰ PHÁT HIỆN CỦA CATION CỦA TPB

Cation	GH phát hiện (mg)	Giới hạn pha loãng	Cation	GH phát hiện (mg)	Giới hạn pha loãng
Ag^+	0,20	1:210,000	Aniline	2,9	1:14,000
Cs^+	0,3	1:100,000	n-Butylamine	2,6	1:16,000
Hg^+	1,1	1:40,000	di-n-Butylamine	0,54	1:78,000
Hg^{2+}	1,4	1:30,000	metylpyridylnium iod	0,15	1:28,000
K^+	0,13	1:320,000	pyridyl	1,3	1:32,000
NH_4^+	0,11	1:400,000	quinoline	0,97	1:43,000
Rb^+	0,38	1:110,000	tetrametylamonium iod	0,32	1:130,000
Tl^+	1,5	1:28,000	tetraphenylasonium chloride	0,32	1:130,000

8. Thuốc thử khác với mối quan hệ cấu trúc

— Tetrakis(4–fluorophenyl)borate, muối natri(2), X = F, Y = H, $C_{24}H_{16}BF_4Na$, KLPT = 414,19.



Nó thường được cung cấp một dihydrate ($NaL.2H_2O$, KLPT = 450,22). Hydrate là một tinh thể bột trắng dễ tan trong nước, acetone và methanol. Nó được sử dụng như một tác nhân kết tủa cho những cation hóa trị 1 như là: K^+, Cs^+, Pb^+, Ag^+ và Tl^+. Nó đặc biệt hữu dụng cho việc xác định sự có mặt của Cs trong khối lượng lớn Li^+, Na^+, NH_4^+.

Tính tan của muối Cs^+ (g/100ml nước x 10^3) tùy vào sự khác nhau của nhiệt độ được hiển thị như sau: 1,5g (5°C), 1,8g (20°C), 5g (40°C) và 43g (50°C). Thuốc thử này được sử dụng như một tác chất phóng xạ Cs^+ trong những mẫu thuộc về môi trường và như là một phép chuẩn độ 2 pha – sự chuẩn độ của những chất hoạt động bề mặt không thuộc ion.

— Tetrakis(4–chlorophenyl)borate, muối natri (3), K–TCPB, X = Cl, Y = H, $C_{24}H_{16}BCl_4K$, KLPT = 496,11.

Dạng bột màu xám nhạt, không hòa tan trong nước nhưng tan trong methanol. Đây là một trong những anion hóa trị một điển hình và đã được xem như là một anion trong môi trường trung tính mang loại màng điện cực ion. Nó cũng được sử dụng trong chuẩn độ 2 pha, phép chuẩn độ của những chất hoạt đông bề mặt không thuộc ion.

— Tetrakis [3,5–bis(trifluoromethyl)phenyl] borate, muối natri, dihydrate (4), thuốc thử Kobayashi, TFPB; X = H, Y = CF_3, $C_{32}H_{12}BF_{24}Na.2H_2O$, KLPT = 922,24.

Loại bột tinh thể màu trắng dễ tan trong nước, acetone, dietylether và methanol. Ngược lại với ion tetraphenylborate, anion TFPB thì rất ổn định trong dung dịch acid, nó có thể giữ được 20 ngày trong H_2SO_4 0,05M. Cùng với thời gian này, TFPB có sức hút lớn hơn các chất khác trong nhóm của chúng. Chiết không đổi của alkali tetraryl borate đã được tổng hợp ở bảng XII.8.2. TFPB thì được xem như là ion trung tính. Loại điện cực ion chọn lựa, nó rất tốt trong việc chuyển đổi pha xúc tác trong phản ứng hữu cơ.

Ion tetraphenylborate trong dung dịch ngày càng thấp dần, từ 10^{-5} đến 10^{-6}M, có thể xác định được bằng cách quan sát sự thay đổi quang phổ của cationic phẩm nhuộm như là Rhodamin 6G ở bước sóng 527nm hoặc tinh thể tím ở bước sóng 590nm nó được tạo thành bởi cặp ion giữa anion ATTB và thuốc nhuộm cationic.

Bảng XII.8.2: HẰNG SỐ CHIẾT CỦA ALKALI TETRARYLBORATE GIỮA NƯỚC VÀ TOLUENE

Thuốc thử	Li	Na	K	Rb
(1)	0,31	0,20	> 50b	550b
(2)	0,35	23	1,0b	1,3b
(4)	2,5.10 3	1,3.103 b	- b	- 10b

XI.9.CÁC CHUỖI ALKYLAMINE MẠCH DI

1. Nhận xét chung

Các cation ammonium có được từ những amin bậc 2 và bậc 3, được thay thế với nhóm chất béo thì quan trọng cho việc tách, chiết các kim loại. Thông thường các kim loại thường được tách từ dung dịch acid như các phức anion hòa tan vào trong dung dịch của alkylamine lẫn trong dung dịch dung môi của oxy hóa như MIBK.

Ion kim loại, như Ag, Au, Bi, Cd, Co(II), Fe(III), Ga, In, Ir(IV), Pt và Zn, thì tách từ việc hòa tan dạng MCl_n^{n-m} dạng phức anion. Lấy ví dụ, ở trạng thái cân bằng liên quan trong việc tạo phức của Fe(III) từ việc hoà tan trong dung dịch HCl trong môi trường dung môi của các amin bậc 3 có thể được viết dưới dạng sau:

$$R_3N.HCl + FeCl_4^- \rightleftarrows \{R_3NH\}+ \{FeCl_4\}^- + Cl^-$$

$$R_3N.HCl + FeCl_4^- \rightleftarrows \{R_3NH\}+ \{FeCl_4\}^-. R_3N.HCl + Cl^-$$

HCl nồng độ cao, hệ số tách chiết có thể giảm hình thành dạng $R_3NHCl.HCl$ hoặc $R_3NHCl_2^-$. Như trường hợp trên các dạng muối kiềm chlorua được cộng vào gốc Cl^-.

Việc hòa tan HNO_3, ion kim loại như Np(IV), Pu(IV,VI), TH, U(VI) và kim loại đất hiếm, có thể tách ở dạng phức $M(NO_3)_n^{n-m}$.

Việc tách, chiết bằng các dung dịch khác như H_2SO_4 hay hỗn hợp HCl–HF cũng tương tự như trên.

Hệ số tách, chiết bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố. Sự ổn định của phức anion kim loại và điện tích trên phức anion là những tác động chính cho sự khác biệt trong khả năng tạo phức của kim loại. Có những giả thuyết cho rằng việc tách của anion là sự tăng kích thước ban đầu và giảm điện tích. Khả năng tách các kim loại khác nhau cũng

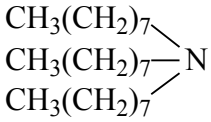
phụ thuộc vào bậc amin và dung môi. Nói chung, các amine bậc 1 và bậc 2 thì khả năng tách kém hơn so với amine bậc 3, cũng như vậy khả năng tạo phức sẽ tăng theo độ dài chuỗi mạch của nhóm alkyl và giảm với các nhánh của các chuỗi alkyl.

Khả năng tạo phức cũng phụ thuộc vào bản chất của dung môi. Mặc dù không có nhiều hệ thống thực nghiệm để khái quát đầy đủ mối quan hệ giữa tính chất tự nhiên của dung môi và khả năng tạo phức của chúng, những kết quả sau báo cáo về tách của Th từ dung dịch HNO_3 6M hòa tan 0,1M Tri–n–octylamin trong các dung môi khác nhau: $CHCl_3$, D = 0,03; benzene: 0,04; toluene: 0,47; nitrobenzene: 0,60; CCl_4, 1,0; n–hexane: 3,7; kerosene: 4,6; cyclohexane: 4,8.

* Tri–n–otylamine: TOA, TNOA, KEX–L–83.

CTPT: $C_{24}H_{51}N$.

KLPT = 353,67.



Đây là chất dầu nhớt không màu và không tan trong nước, nhưng dễ tan trong các dung môi thông thường. Hàm lượng vết (ppm–ppb) của TOA tan trong nước có thể được xác định bằng chiết cặp ion với ion dichloromate từ H_2SO_4 hòa tan trong chloroform, xác định bằng phương pháp trắc quang của Cr(VI) trong hợp chất hữu cơ với diphenylcarbazide.

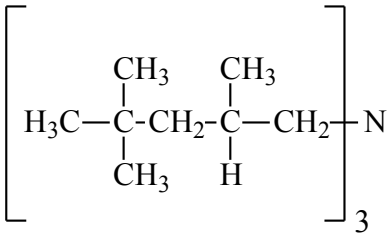
Chất cung cấp như Alamine 336 là hợp chất của amine bậc 3 với chuỗi alkyl mạch thẳng (thành phần chính là octyl và decyl) và chứa 90 – 95% amine bậc 3, khối lượng phân tử trung bình l392.

Việc chiết ion kim loại với TOA từ những acid khác nhau cho các kết quả khác nhau và được trình bày ở Bảng XII.9.1.

* Tri–iso–octylamine, TIOA

CTPT: $C_{24}H_{51}N$.

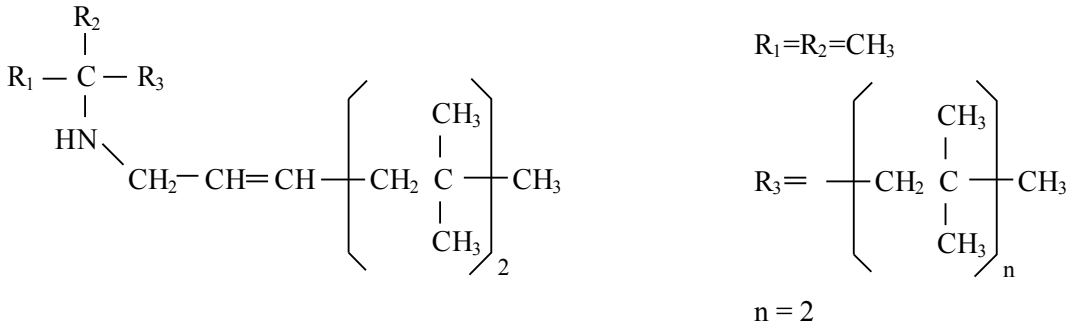
KLPT = 353,67.



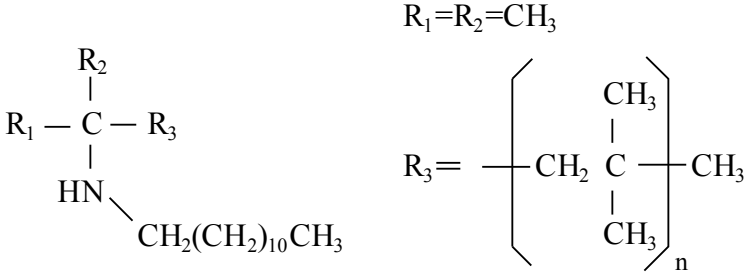
Đây là chất dầu không màu. Chất mang tính thương mại là hợp chất amine bậc 3 của dimethylhexyl (3,5–; 4,5– và 3,4–), methylheptyl và một số chuỗi alkane khác.

Giống với TOA, TIOA được sử dụng để chiết ion kim loại từ dung dịch acid khác nhau. Cơ chế hoạt động của ion kim loại với 5% TIOA trong xylene từ 0 đến 12N HCl (28 – 29) 0 đến 15N HNO_3 (4.22) và 0,1N H_2SO_4 (4.23) được nghiên cứu tỉ mỉ từng chi tiết nhỏ. Một vài kết quả 5% TIOA trong hệ thống xylene–HCl được tổng kết ở bảng XII.9.2. Những ví dụ điển hình của việc tách của kim loại bởi việc chiết TIOA được liệt kê trong bảng XII.9.3.

* Các chuỗi mạch di amine bậc 2:



Amberlite LA-1

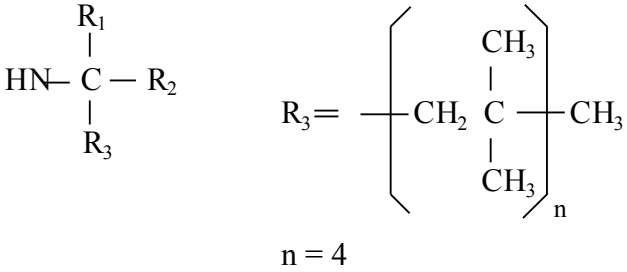


Amberlite LA-2

Amberlite LA–1 (D^{25} = 0,840) và LA–2 (D^{25} = 0,830) là những chất có màu hổ phách và độ nhớt giống dầu. Những chất này đều có thể mua được như những gốc amine tự do và được báo cáo là những hỗn hợp của các amine trung bình chuỗi di, nó có tổng số các phân tử Carbon của R_1, R_2 và R_3 là từ 11 – 14. Khối lượng phân tử trung bình 372 (LA–1) và 374 (LA–2). Hai chất này dễ tan trong các dung môi hữu cơ khác, nhưng không tan trong nước, khả năng tan trong dung dịch acid H_2SO_4 1N là 15 đến 20 mg/L cho LA–1 và gần bằng 0 với LA–2.

Khả năng tách ion kim loại với 10% Amberlite LA–1 trong dung môi xylene từ HCl, HNO_3, H_2SO_4 được kiểm tra đầy đủ ở các mức độ (28, 29, 30, 39, 42) một số kết quả trình bày tại Bảng XII.9.4.

Những amine còn có thể được dùng để cố định bề mặt cho sắc ký phân bố và sắc ký giấy.



Primene JM-T

Là chất dầu nhớt có màu hổ phách (D^{25} = 0,845). Là hỗn hợp của alkylamine mạch dài, có tổng số carbon của 3 gốc: $R_1 + R_2 + R_3$ từ 17 đến 23 và phân tử lượng trung bình từ 311 đến 315. Dễ tan trong các dung môi hữu có nhưng không tan trong nước. Khả năng hòa tan trong H_2SO_4 1N là l50mg/L.

Hoạt động tách ion kim loại với 10% Primene JM–T trong xylene từ dung dịch acid HCl hay H_2SO_4 được báo cáo đầy đủ chi tiết. những ion kim loại có thể được chiết từ dung dịch HCl là : Au(III) (1 – 8M), Fe (8 – 12M), Sb(IV) (4 – 12M), và Pa, Se(IV) (12M), Cd, Hg(II), Tl và Zn (2 – 4M); từ dung dịch H_2SO_4 là: In, Y (0,05M), Am, Bi, Ce, Eu, Hf, In, La, Lu, Mo, Nb, Np, Pa, Pm, Ru, Sc, Tb, Tc, Th, U, W và Zr (0,05 – 0,5M) và từ dung dịch HNO_3 là Sn và U(IV).

Bảng XII.9.3: MỘT SỐ VÍ DỤ VỀ CHIẾT KIM LOẠI VỚI TIOA.

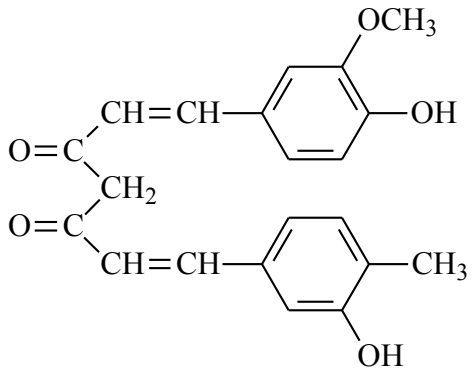
Ion kim loại	Hướng dẫn	Dung môi	Dạng tách	Khả năng tách và chú giải
Am(III)	10^{-3}N HCl, 11,8M LiCl	Xylene hay methylene chloride	lantanides	Tách 96–97% nhưng khả năng tách của Ce, Eu, Pr, Th, Y thấp (nhiệt độ 20°C – 35%)
Au	4–10N HCl hay HBr (X = Br hay Cl)	CCl_4	Ir, Rh	Chiết 100, dạng $Au(X)_4(TIOA)_3$, λ_{max} (với Cl^-) 325nm; $\varepsilon = 5{,}8.10^3$, λ_{max} (với Br^-) 300nm; $\varepsilon = 4.10^4$.
Mo(VI)	0,01–0,1N HCl, 6M NaCl	Dichloroethane 6M hay CCl_4	-	Dạng tách: $MoO_2Cl_4(TIOA)_2$ hay $Mo_4O_{13}(TIOA)_2$, tách 100%.
Np(IV)	4N HNO_3	Xylene	Ir, Rh	Tách 90% (25°C)
Pd	HCl 4–6 N hay HBr 4N HCl 6–8M LiCl hay 4N HBr, 10HBr	CCl_4 CCl_4	Ir, Rh Pt	Tách 100%, Au, Pt gây trở ngại, λ_{max} (với Cl^-) 467nm; $\varepsilon = 1{,}4.10^3$, λ_{max} (với Br^-) 345nm; $\varepsilon = 9.10^4$. Pt không tách được khi có sự hiện diện của LiCl 10M, với 30% tách được trong sự hiện diện của KBr 10M.
Pt	4N HCl 6–8M LiCl hay 4N HBr	CCl_4	Ir, Rh	Tách 100%, không tách được khi có sự hiện diện cỉa LiCl hay KBr.
Pu(VI)	6,4N HCl, 0,01 M, $K2Cr_2O_7$.	Xylene	Th hay sản phẩm phân chia	Tách 99,8%.
Ti(IV)	1,87N H_2SO_4, $2{,}7.10^{-2}$ M $H_2C_2O_4$(x) + 0,27–0,54M gallic 35 acid (Y)	Toluene	-	Dạng tách : $Ti(Y)_3(X)(TIOA)_{36}$
U(VI)	4-3710N HCl	Xylene hay MIBK	Th hay sản phẩm phân chia	λ_{max} = 400nm
Zn	1 – 383N HCl	MIBK	Ba, Co, Ir, Mn, Nb, Sb	Chiết 96–99%, cản trở bởi Ag, Cd, Fe, In, Sn.

CHƯƠNG XII:THUỐC THỬ HỮU CƠ CHO ANION

XII.1.CURCUMIN

CTPT: $C_{21}H_{20}O_6$.

KLPT = 368,39.



1. Tên gọi khác

Màu vàng nghệ, curcumagelb, diferulonymethane, 1,7–bis–(4–hydroxy–3–methoxy–phenyl)–1,6–heptadien–3,5–dione.

2. Nguồn gốc

Trên thương mại, nó có trong curcuma, the rhizome của curcuma longa L.Zingiberaceae.

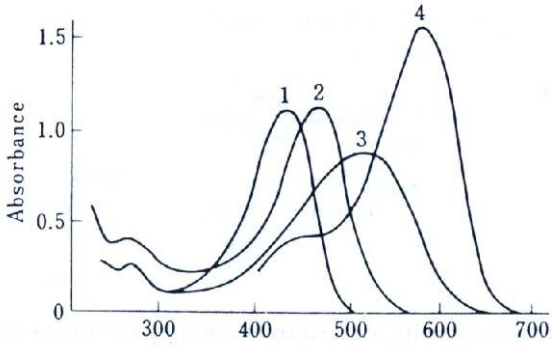
3. Ứng dụng

Phát hiện ra: B, Ba, Ca, Hf, Mg, Mo, Ti, V, W, Zr. Phản ứng đo độ sáng của B, cách sử dụng như xịt lên tờ giấy sắc ký.

4. Tính chất của thuốc thử

Là bột màu vàng cam, nhiệt độ sôi 183^{o}C, không tan trong nước, tan ít trong ether, dễ tan trong methanol, ethanol, acetone, và acid acetic băng. Nó phản ứng với dung dịch kiềm cho màu vàng.

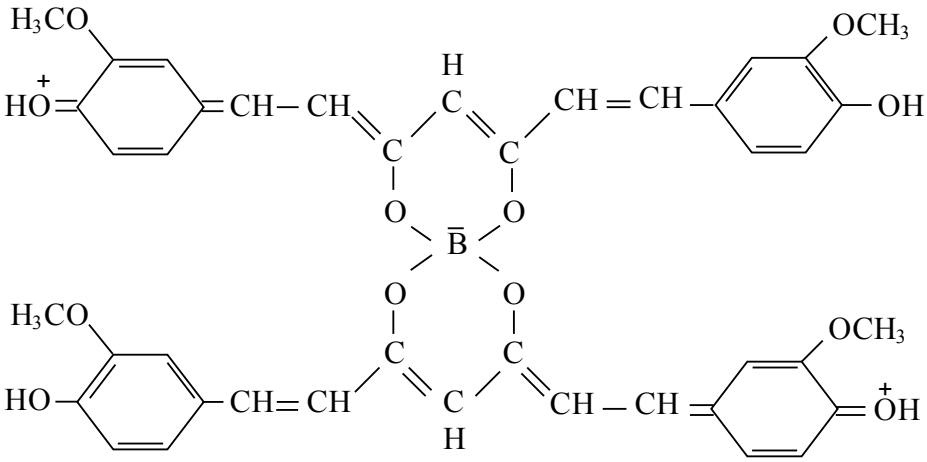
Mặc dù thuốc thử có β–diketonemoiety trong cấu trúc của nó,nhưng không dữ liệu nào phù hợp cho hằng số phân ly của enolic proton. Hình 1 minh hoạ phổ hấp thụ của curcumin ở điều kiện một vài dung dịch khác nhau.



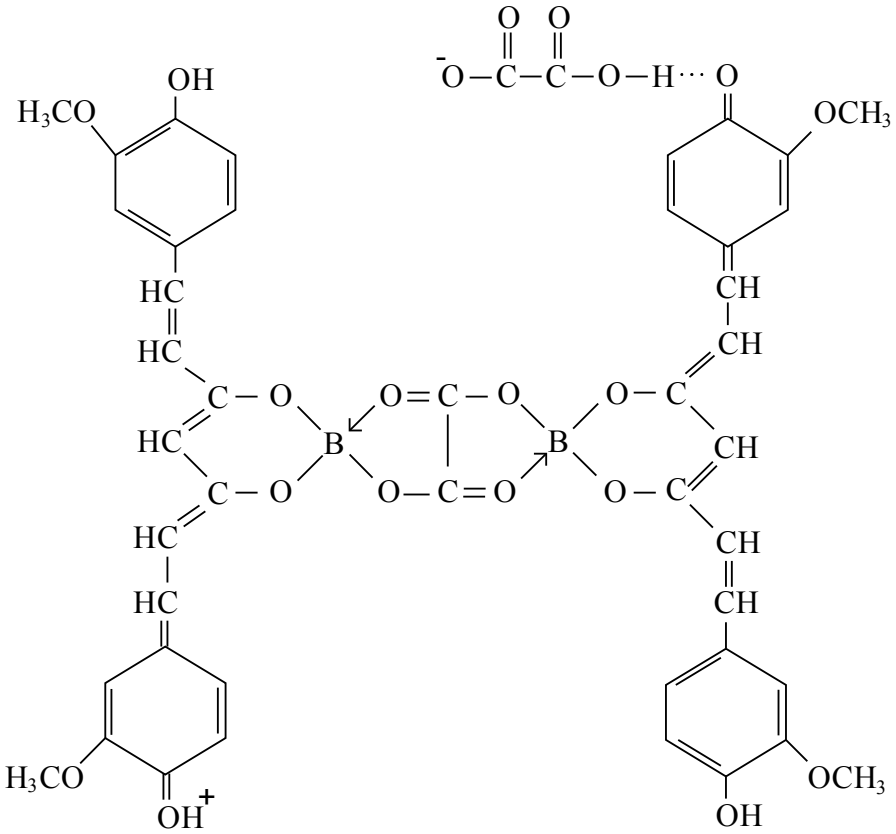
Hình 1

5. Phản ứng tạo phức chất và cấu trúc phức chất

Curcumin có 2 dạng phức tạp về màu sắc: Rosocyamin (1) và Rubrocurcumin (2), với acid boric, phụ thuộc chủ yếu vào sự có mặt acid oxalic.



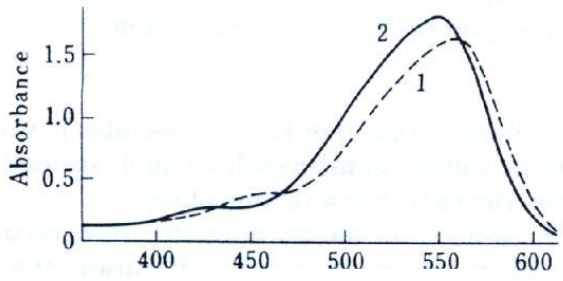
(1)



Khi không có mặt acid oxalic, acid boric phản ứng với curcumin, khi bị proton bởi acid vô cơ tạo thành dạng phức màu đỏ (1). Phản ứng khá chậm và mặc dù tất nhiên một lượng nước cần thiết cho giai đoạn tắt của phản ứng, nhưng phản ứng pha trộn phải được bay hơi cho khô để phản ứng hoàn toàn. Hay là phản ứng tạo màu được thực hiện trong t những acid khan, như acid sulfuric–acid acetic băng, nơi mà nước tồn tại có thể phá hủy bởi phần thêm vào của propionyl anhydrice–oxalyl chloride. Dung dịch (1) sẽ trở về màu xanh đen, khi nó tạo bởi chất kiềm. Mặc dù curcumin cũng phản ứng với Fe(II), Mo, Ti, Ta, và Zn, những phức chất đó sẽ không chuyển sang màu đen trong điều kiện dung dịch kiềm. Dung dịch ethanol của (1) thì có thể ổn định hoàn toàn và có thể giữ trong 5 ngày mà không có sự thay đổi quang phổ khi giữ ở nhiệt độ 0^{o}C.

Khi có mặt acid oxalic, màu đỏ 2:2:2 phức (2) được hình thành, sự bay hơi của phản ứng trộn lẫn đến khô thì vẫn còn cho sự phát triển màu sắc là lớn nhất. Sự có mặt của nước làm trì hoãn phản ứng, nếu acid vô cơ có mặt thì sự hình thành đồng thời của (1) cũng được mong đợi.

Quang phổ hấp thu của (1) và (2) được minh họa trong hình 2, độ hấp thụ phân tử của (2) được ghi nhận là $9,3.10^4$ ở 550nm.



Hình 2

6. Sự tinh chế và phản ứng tinh khiết

Sản phẩm thương mại thì hầu hết tinh khiết, bằng sự kết tinh lại từ ethanol cho tới khi điểm tan tới 183°C. Thú vị thay nguồn gốc tổng hợp curcumin được ghi nhận sai với màu phản ứng với acid boric.

7. Ứng dụng trong phân tích

Curcumin được sử dụng rộng rãi như một thuốc thử màu trong phương pháp so màu xác định hàm lượng vết Bo trong những vật liệu káhc nhau. Sự hình thành phức màu (1) hoặc (2) được sử dụng trong phương pháp so màu. Phương pháp rosocyanin (1) có độ nhạy cao nhưng màu sắc phản ứng phụ thuộc rất nhiều vào điều kiện phản ứng. Phương pháp rubrocurcumin có độ nhạy thấp nhất so với các dạng khác, nhưng sản phẩm của nó không bao quát.

— Phương pháp rosocyanin:

Độ nhạy của phương pháp này caonhưng phụ thuộc vào sự có mặt của nước và lượng dư của curcumin vẫn lại trong trạng thái proton. Theo đó nó rất quan trọng để loại bỏ nước và sự hấp thụ tối thiểu để không vượt quá giới hạn của phản ứng. Việc sản xuất mà cần thiết được phát triển bởi Uppstrom, nước thì loại bỏ bởi việc sử dụng các anhydratpropionic và proton curcumin dư thì được loại trừ bằng ion acetat.

+ Dung dịch thuốc thử:

Dung dịch curcumin: dung dịch phải được tổng hợp tinh khiết trước 1 tuần bằng cách hoà tan 0,125g curcumin trong 100ml acid acetic băng và phải đựng trong bình nhựa.

Dung dịch sunfuric–acid acetic–trộn bằng nhau nồng độ (H_2SO_4 98% và acid acetic băng).

Dung dịch đệm–trộn 90ml C_2H_5OH 95%,180g CH_3COONH_4 và 135ml acid acetic băng, định mức thành 1l với nước.

Anhydric propionie.

Oxaly chloride.

+ Sản xuất:

Chuyển 1ml dung dịch mẫu nước chứa 0,2 → 1µg Bo vào cốc nhựa, thêm 2ml acid acetic băng, 5ml anhydric propionic và trộn đều. Thêm 0,5ml oxalyl chloride và cho phép phản ứng trong 30 phút, nhiệt độ phòng và thêm khoảng 4ml sunfuric–dung dịch acid acetic và 40ml dung dịch curcumin, trộn đều, và để yên trong 45 phút. Thêm 20ml dung dịch đệm, trộn đều và làm lạnh tới nhiệt độ phòng. Đo độ hấp thụ ở bước sóng 545nm.

- Phương pháp Rubrocurcumin:

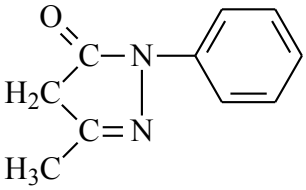
Phương pháp này có nhạy kém hơn so với phương pháp khác, nhưng phản ứng màu nhanh và nó không cần H_2SO_4. Phương pháp này thích hợp cho mẫu sau khi pha loãng.

+ Dung dịch thuốc thử: dung dịch acid curcumin–oxalic: hoà tan 0,4g curcumin và 50g acid oxalate trong ethanol (> 99%) và định mức thành 1l trữ trong chai nhựa, dung dịch phải được giữ ở nhiệt độ phòng khoảng một tuần trước khi sử dụng.

+ Sản xuất:

Đặt 2ml mẫu dung dịch chứa 0,1 tới 2,0µg Bo vàochén platin. Sau đó thêm 4ml dung dịch acid curcumin–oxalic và trộn đều. Sự bay hơi của nước khoảng 52 → 58°C, thêm 25ml C_2H_5OH, để làm khô hoàn toàn và trộn kỹ.Sau đó bỏ phần chất không tan sau khi lọc hoặc ly tâm, chuyển phần dung dịch vào cuvet 1cm và đo độ hấp thu tại bước sóng 550nm.

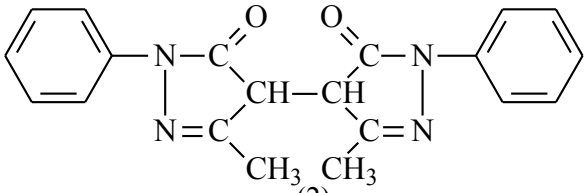
XII.2.MONOPYRAZOLONE VÀ BISPYRAZOLONE



(1)

$C_{10}H_{10}N_2O$

KLPT: 174,20



(2)

$C_{20}H_{18}N_4O_2$

KLPT: 346,39

1. Tên gọi khác

(1) 3–Metyl–1–phenyl–5–pyrazoline–5–one.

(2) 3,3–dimethyl–1,1–diphenyl–4,4–bispyrazolin–5,5–dione.

2. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp

Trong thương mại, pyrazoline được tổng hợp từ phenylthydrazine và acetoacetic ester như là 1 sản phẩm trung gian của thuốc nhuộm. Bispyrazolone thu được bằng cách cho chảy ngược dung dịch ethanol của Monopyrazolone với Phenylhydrazine.

3. Ứng dụng

Hỗn hợp của Monopyrazolone và Bispyrazolone được dùng như 1 thuốc thử trắc quang có độ nhạy cao với CN^- và thường không nhạy với SCN^- và OCN^-.

4. Tính chất của thuốc thử

— Monopyrazolone:

Là một chất bột tinh thể không màu, nhiệt độ sôi 128 – 130^{o}C. Những mẫu thương mại có màu vàng nhạt nhưng có thể dùng như thuốc thử cho CN^-, hầu như nó không tan trong nước, nhưng tan khá tốt trong Alcohol nóng, chloroform, pyridine và các acid. Nó hình thành dạng phức màu với Ag, Co, Cu và Fe.

— Bispyrazolone:

Là một chất bột tinh thể không màu hoặc có màu vàng xám, nhiệt độ sội > 300^{o}C và hầu như không tan trong nước và trong dung môi hữu cơ nói chung ngoại trừ pyridine, còn trong thuốc thử thì tan khá tốt.

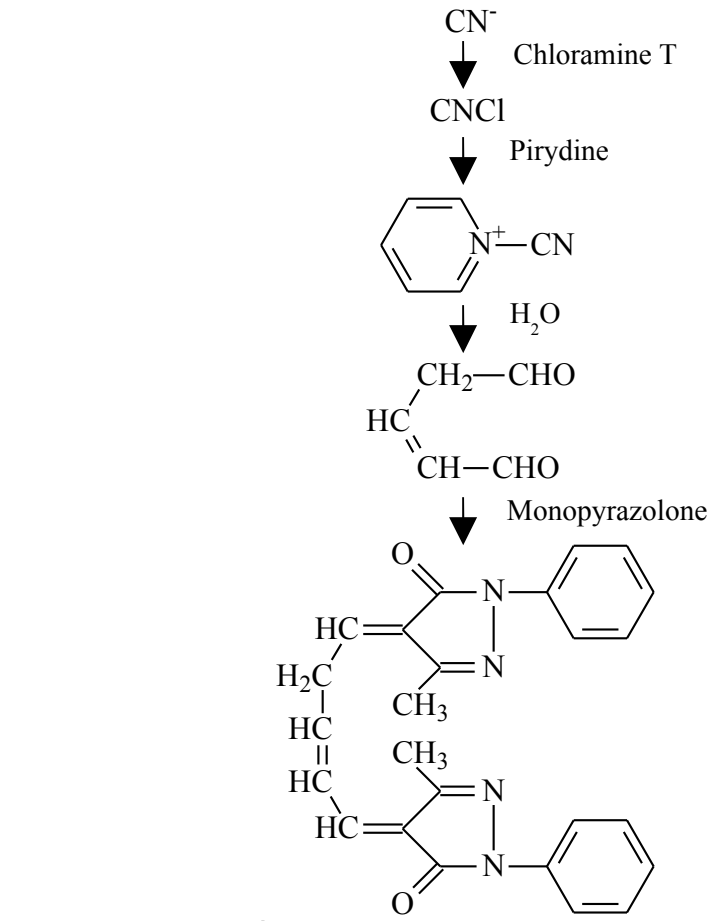
5. Phản ứng với ion CN^-

Trong việc xác định ion CN^- bằng phương pháp Pyrazolone, dung dịch mẫu được xử lý bằng chloramine T, sau đó bằng phản ứng với monopyrazolone và bispyrazolone trong pyridine cho ra dung dịch màu xanh để đo quang. Phản ứng liên tục cho đến khi lên màu được trình bày hình 1. Kết quả thuốc nhuộm màu xanh có thể chiết trong n–butanol có độ nhạy cao.

Vai trò của bispyrazolone không chắc chắn, nhưng nó không thể thiếu trong quá trình lên màu tối đa. Tỷ số của hỗn hợp khoảng 12,5:1 thì được khuyên dùng.

Mùi của Pyridine khó ngửi nên có thể bị loại trừ và thay thế bằng DMF có chứa acid isonicotinic.

Thiocyanur và ammonia gây cản trở nghiêm trọng, chúng bị oxy hóa bởi chloramine T cho ra CNCl và $NHCl_2$ tương ứng. Sản phẩm sau cùng cũng được cho phản ứng với monopyrazolone để cho thuốc thử tím đỏ (λ_{max} = 545nm), chất này có thể chiết với trichloethane sau khi acid hóa dung dịch nước (màu vàng, λ_{max} = 450nm).



Thuốc nhuộm màu xanh (λ_{max} = 620 - 630nm)

Hình: Sự chuyển màu của Pyrazolone với ion cyanide

6. Ứng dụng trong phân tích

Được khuyên dùng cho việc xác định CN^- như sau:

— Thuốc thử:

Dung dịch Pyridine pyrazolone: thêm Monopyrazolone từ 125ml dung dịch nước nóng tạo thành dung dịch bão hòa. Làm lạnh và lọc. Để lọc được, thêm 25ml Pyridine chưng cất lại có chứa 25mg bispyrazolone. Dung dịch pyridine và pyrazolone tinh khiết, được trộn lẫn và chuẩn bị trước khi sử dụng.

Dung dịch chloramine T 1%: chuẩn bị mới mỗi ngày. Đệm phosphate (pH = 6,8; 14,3g Na_2HPO_4 và 13,6g KH_2PO_4 trong 1l nước).

Dung dịch Cyanide chuẩn:

Cách làm – đo quang trực tiếp: Chuyển từ 1 – 10ml dung dịch CN^- tiêu chuẩn đã được chia thành các phần bằng nhau vào ống đo thể tích đến vạch 50ml. Thêm 5ml dung dịch đệm và 0,3ml dung dịch chloramine T, trộn và để yên 1 phút. Thêm 15ml dung dịch pyridine pyrazolone, pha loãng đến thể tích, trộn và để yên 30 phút. Quan sát độ hấp thụ ở bước sóng 620nm. Đối với mẫu có chứa 1 đến 10µg CN^-, trung hòa nó về pH = 6 – 7 bằng CH_3COOH hay NaOH và xử lý như cách ở trên.

Chiết trắc quang – theo dõi cách làm ở trên cho tới khi lên màu đầy đủ. Chuyển lượng mẫu cùng dung dịch súc rửa cho tới 125ml vào phễu chiết có chứa chính xác

10ml n–butanol và lắc vài phút. Sau khi có sự phân chia pha, quan sát độ hấp thụ của lớp hữu cơ ở bước sóng 630nm. Thiocyanate cản trở nghiêm trọng.

Phương pháp này có thể ứng dụng trong việc xác định thiocyante (620nm, ở 0 – 4ppm trong dung dịch), cyanate (450nm, ở 0 – 5ppm trong CCl_4), và ammoniac (450nm, ở 0 – 0,5ppm trong trichloroethylene), như những anion này được tiến hành như cyanate. Nitrat có thể được xác định sau khi khử từ ammoniac bằng alkaline $FeSO_4$. Việc xác định Vitamin B12 (Cyanocobalamine) bằng phương pháp này đã được tiến hành.

Monopyrazolone cũng có thể được sử dụng như một chất thử cho Ag và Cu.

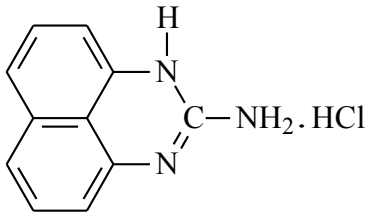
7. Mối quan hệ cấu trúc với thuốc thử khác

Phenazone (2,3–dimethyl–1–phenylpyrazolin–5–one) vừa được nghiên cứu như một chất thử đối với NO_3^-.

XII.3.2–AMINOPERIMIDINE

CTPT: $C_{11}H_9N_3.HCl$.

KLPT = 219,67.



1. Nguồn gốc và phương pháp tổng hợp

Sẵn có trên thị trường là hydrochloride và hydrobromide. Cho 1,8–diaminonaphthalene phản ứng với NH_4SCN.

2. Ứng dụng

Thuốc thử kết tủa và đo độ đục ion sulfate.

3. Tính chất thuốc thử

Là chất bột tinh thể màu trắng hơi xám. Tan ít trong nước khoảng 0,5% ở nhiệt độ phòng nhưng dễ dàng tan trong nước nóng. Thuốc thử dễ bị oxy hoá, thuốc thử dạng rắn ít bền nên phải được giữ ở nơi mát và tối. Thuốc thử ở dạng dung dịch thì ổn định trong một vài ngày nếu được giữ trong chai kín và tối. Thuốc thử có thể tinh chế bằng cách đun sôi dung dịch bão hoà với than, lọc và loại bỏ hydrochloride để kết tinh.

4. Phản ứng với ion sulfate

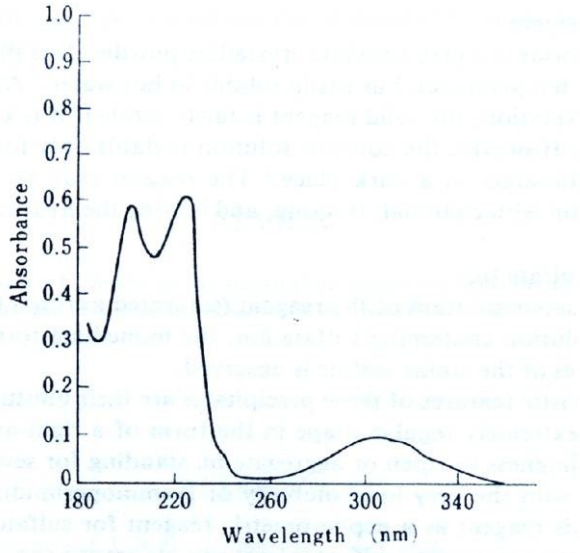
Cho dung dịch có chứa ion sulfate vào dung dịch thuốc thử (bão hoà tại nhiệt độ phòng, 0,5%) thì ngay lập tức hình thành kết tủa sánh vân lụa màu trắng của amine sulfate.

Tính đặc trưng của kết tủa này là thường không có những hạt cỡ nhỏ (< 2μm). 2–aminoperimidinium sulfate có độ tan thấp, điều đó lý tưởng để sử dụng thuốc thử trong phương pháp đo độ đục cho ion sulfate. Trong bảng XIII.3.1, 2–aminoperimidine sulfate có khả năng hoà tan tối thiểu giữa các amine sulfate khác nhau. Ở 1ppm sulfare

kết tủa có thể quan sát được và có thể thực hiện được ở 0,05ppm sulfate với thể tích đo là 10ml.

Dung dịch 2–aminoperimidine hydrochloride được minh hoạ ở hình 1 dùng phương pháp phổ hấp thụ UV. Nếu ở vùng rộng hơn tại 305nm ($\varepsilon = 7{,}23.10^3$) có thể sử dụng phương pháp trắc quang xác định cation 2–aminoperimidine trong phần dung dịch sau khi kết tủa ion sulfate với lượng dư thuốc thử đã biết. Điều này làm cơ sở cho phương pháp so màu gián tiếp xác định ion sulfate (4–120ppm SO_4^{2-}).

Toei đề nghị sử dụng thuốc thử màu, 6–(p–acetylphenylazo)–2–aminoperimidine (pH = 3,4 – 4,1; $\lambda_{max} = 480nm$; $\varepsilon = 6{,}1.10^3$) cũng tương tự, nhưng vùng nhìn thấy được của phương pháp trắc quang nồng độ sulfate từ 0 ~ 10ppm.



Hình XIII.3.1

5. Ứng dụng trong phân tích

Phương pháp này xác định nồng độ sulfate từ 0 ~ 5ppm.

Chuyển 1,0 đến 5,0ml dung dịch chuẩn sulfate 10ppm vào 5 bình định mức. Pha loãng với khoảng 5ml nước thêm 4ml dung dịch thuốc thử 2–aminoperimidine hydrochloride 0,5%. Trộn đều và loại bỏ huyền phù trong khoảng từ 5~10 phút chuyển vào trong ống đo độ đục và đo độ tán xạ ánh sáng của mỗi dung dịch. Dung dịch mẫu cũng làm tương tự.

Từ 0 đến 1ppm hay 0 đến 0,5ppm của sulfate, quá trình thực hiện chính xác với cùng một cách thức nhưng phải sử dụng dụng cụ đo có độ nhạy cao.

Cường độ ánh sáng truyền qua tại bước sóng 600nm cũng quan sát được thay vì đo bằng tán xạ ánh sáng có cường độ mạnh. Những anion gây ảnh hưởng được giới thiệu ở bảng XIII.3.2.

Bảng XIII.3.1: ĐỘ TAN KHÁC NHAU CỦA AMINE SULFATE

Benzidine	0,098
1,8-Diaminonaphthalene	0,222
4-Amino-4’-chlorobiphenyl	0,155

4,4'-Diaminotoluene	0,059
2-Aminoperimidine	0,020

Bảng XIII.3.2: ẢNH HƯỞNG CỦA NHỮNG ANION NHIỄU

NO_3^-	10 - 100ppm không bị ảnh hưởng
Br^-	từ 10ppm trở lên không bị ảnh hưởng, nhưng 100ppm bị sai là 20%
I^-	10–100ppm bị sai là 10%
F^-, SiF_4^-	1ppm F^- bị sai là 10%, nhưng 10ppm bị sai là 15%
PO_4^{3-}	1ppm bị sai là 25%
Cl^-	10ppm không bị ảnh hưởng, nhưng 100ppm bị sai từ 5–15%

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Trọng Hiếu, Từ Văn Mạc - Thuốc thử hữu cơ - NXB KHKT, 1978 Handbook of organic reagents in inorganic analysis.
2. Cơ sở lý thuyết hóa phân tích (Creskov) NXB KHKT.
3. Thuốc thử hữu cơ - Từ Văn Mạc, Hoàng Trọng Biểu NXB KHKT.
4. Lâm Ngọc Thụ - Thuốc thử hữu cơ -, Hà Nội 2000.
5. Hand book of Organic Analytical Reagents-K. Ueno; Toshiaki Imamura; K.L Cheng. CRC Press. 2000.
6. Springer,C.S., Kr., Meek, D. W., and Sievers,R.E., Inorg.Chem.,6,1105,1967.
7. H Flaschka, G. Schwarzenbach (Lâm Ngọc Thụ và Đào Hữu Vinh dịch) - Chuẩn độ phức chất - NXB KHKT, 1980.
8. Sekine, T. and Ihara,N., Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 2942, 1971.
9. C. Saclo (Từ Vọng Nghi, Đào Hữu Vinh dịch) - Các phương pháp hóa phân tích - NXB ĐH&THCN, 1987.
10. Yu.X. Lialikov (Cù Thành Long, Ngô Quốc Quýnh dịch) - Những phương pháp hoá lý trong phân tích - NXB KHKT, 1970.
11. Hồ Viết Quý Các phương pháp phân tích quang học trong hóa học – NXB ĐHQG Hà Nội, 1999.
12. Phạm Gia Huệ - Hóa phân tích – ĐH Dược Hà Nội, 1998.
13. A.P.Kreskov (Từ Vọng Nghi và Trần Tứ Hiếu dịch) - Cơ sở hoá học phân tích, tập 1,2 – NXB ĐH&THCN, 1990.
14. Nguyễn Tinh Dung – Hoá học Phân tích, tập 1, 2, 3 – NXBGiáo dục, 1981.
15. Lê Xuân Mai, Nguyễn Thị Bạch Tuyết - Hóa phân tích- NXB ĐHQG TpHCM, 1990.
16. Lê Xuân Mai, Nguyễn Thị Bạch Tuyết - Giáo trình phân tích định lượng – NXB ĐHQG Tp. HCM, 2000.
17. Hoàng Minh Châu - Cơ sở hóa học phân tích – NXB KHKT, Hà Nội, 2002.
18. Từ Vọng Nghi - Hóa học phân tích - NXB ĐHQG Hà Nội, 2000.
19. Melia, T. P. and Merrifield, R., J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1489, 2573, 1970.
20. Schwarberg, J. E., Sievers, R. E., and Moshier, W., Anal. Chem., 42, 1828, 1970.
21. Chattoraj, S. C. Lynch, C. T., and Mazdiyasni, K. S., Inorg. Cem., 7, 2501, 1968.
22. Richardson, M. F. and Sievers,R.E., Inorg.Chem., 10, 498, 1971.
23. Dilli, S. and Patsalides, E., Aust. J. Chem., 29, 2369, 1976.
24. Shigematsu, T., Matsui, M., and Utsunomiya, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 41, 763, 1968.
25. Shigematsu, T., Matsui, M., and Utsunomiya, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 42, 1278, 1969.
26. Honjo, T., Imura, H., Shima, S., and Kiba, T., Anal. Chem., 50, 1547, 1978.
27. Heunisch, G. W., Mikrochim. Acta, 258, 1970.

28. Holzbecher, Z., Divis, L., Karal, M., Sucka, L., and Ulacil, F., Handbook of Oganic Reagents in Inorganic Analysis, Ellis Horwood, Chichester, England, 1976.

29. Dhond, P. V. and Khopkar, S. M., Talanta, 23, 51, 1976.

30. Solanke, K. R. and Khopkar, S. M., Fresenius Z. Anal. Chem., 275, 286, 1975.

31. Savrova, O. D., Gibalo, I. M., and Lobanov, F. I., Anal. Lett., 5, 669, 1972; Chem. Abstr., 78, 1138n, 1972.