

TỔNG HỢP MỘT SỐ PHỨC CHẤT MANGAN XITRAT DÙNG LÀM CHẾ PHẨM TẠO MÀU CHO GRANIT NHÂN TẠO

TRẦN THỊ ĐÀ, LÊ THỊ HỒNG HẢI, NGUYỄN THỊ NGỌC VINH, NGUYỄN HỮU ĐÌNH

I. MỞ ĐẦU

Gốm granit (còn gọi là granit nhân tạo) là một loại vật liệu xây dựng cao cấp có đặc tính kỹ thuật và thẩm mỹ cao. Nhu cầu về loại vật liệu này ở nước ta đang tăng mạnh. Một vài nhà máy đã đầu tư dây chuyền hiện đại sản xuất granit nhân tạo. Tuy nhiên các chế phẩm màu cho gốm granit đều phải nhập ngoại với giá thành cao.

Axit xitric ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-(\text{HO})\text{C}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$) là một axit hữu cơ đa chức và tạp chức, dung lượng phối trí lớn, rất dễ tham gia tạo phức vòng càng với các kim loại chuyển tiếp. Vì thế có thể thay đổi điều kiện tổng hợp để thu được các phức chất có thành phần, cấu tạo, tính chất đáp ứng yêu cầu làm chế phẩm màu.

Bài báo này trình bày kết quả tổng hợp, nghiên cứu tính chất một số phức chất Mn(II) xitrat và thử khả năng thẩm tan, phát màu của chúng trên gốm sứ.

II. THỰC NGHIỆM VÀ KẾT QUẢ

1. Tổng hợp phức chất

Chúng tôi tiến hành tổng hợp phức chất Mn(II) xitrat theo hai sơ đồ sau:



Để thu được phức chất tinh khiết, hiệu suất cao, độ tan lớn, có triển vọng nghiên cứu ứng dụng, chúng tôi đã tiến hành khảo sát các yếu tố có ảnh hưởng đến quá trình tạo phức như cách tiến hành phản ứng, nhiệt độ, thời gian, tỉ lệ các chất tham gia phản ứng. Qua một loạt thí nghiệm chúng tôi đã chọn được 6 phức chất sau để tiếp tục nghiên cứu

Các phức chất từ P1- P5 được tổng hợp theo sơ đồ thứ nhất nhưng trong các điều kiện rất khác nhau. Phức chất P1, P2 được tổng hợp bằng cách cho KMnO_4 , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ vào dung dịch axit xitric ở 50°C - 60°C , với tỉ lệ mol KMnO_4 : $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$: $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ tương ứng là 1 : 1 : 2 và 1 : 3 : 2.

Phức chất P3 được tổng hợp tương tự như hai phức trên nhưng với tỉ lệ mol KMnO_4 : $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$: $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ là 1 : 2 : 2, trong điều kiện nhiệt độ thấp $0 - 2^\circ\text{C}$ và trong bóng tối.

Phức chất P4 được tổng hợp bằng cách cho axit xitric, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ vào dung dịch KMnO_4 ở 50°C - 60°C . Còn nếu tổng hợp tương tự như phức chất P4 nhưng trong điều kiện nhiệt độ thấp 0°C - 2°C và trong bóng tối thì thu được phức chất P5. Phức chất P6 được tổng hợp theo sơ đồ thứ hai.

Các phức chất tổng hợp được đã kết tinh lại trong dung môi nước hoặc rượu nước. Quan sát dưới kính hiển vi, các phức chất thu được sau khi tinh chế đều ở dạng tinh thể, kích thước, hình dạng và màu sắc khác nhau. Phức chất P1 ÷ P5 là những tinh thể hình trụ có kích thước khác nhau, màu sắc từ nâu đỏ đến nâu nhạt còn phức chất P6 lại là những tinh thể màu xanh rêu.

2. Xác định thành phần, cấu tạo các phức chất

Axit xitric ($C_6H_8O_5$) là hợp chất tạp chức ($HOOC-CH_2-(OH)C(COOH)-CH_2-COOH$). Nó có thể tạo phức với dung lượng phối trí 2, 3 và 4. Ngoài ra nó có thể làm cầu nối giữa các ion kim loại để tạo thành các phức đa nhân. Vì vậy phụ thuộc vào điều kiện tổng hợp, phức chất thu được có thành phần, tính chất và cấu tạo rất khác nhau [2, 4]. Để xác định thành phần, tính chất và cấu tạo của 6 phức chất tổng hợp được, chúng tôi tiến hành đo độ tan, đo độ dẫn điện phân tử, đo phổ hấp thụ hồng ngoại, phổ hấp thụ electron, giản đồ phân hủy nhiệt, xác định hàm lượng ion trung tâm của chúng.

Độ dẫn điện phân tử của dung dịch các phức chất được đo tại khoa Hoá học trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Kết quả được chỉ ra ở bảng 1.

Bảng 1. Thành phần và tính chất các phức chất

K H	Công thức	Hàm lượng Mn (%) Tìm tính	Độ tan (g/l)	Độ dẫn điện phân tử ($\Omega^{-1} \cdot$ $cm^2 \cdot mol^{-1}$)	Phân hủy nhiệt ($t^\circ C / \Delta m, \%$ tìm/ tính)		
					Mất nước kết tinh	Mất nước phối trí	Phân hủy
P1	$H[Mn(C_6H_5O_7)(H_2O)_2] \cdot 12H_2O$	$\frac{10,55}{11,07}$	906	171	$\frac{110-135}{43,82/43,46}$	$\frac{170-200}{7,00/7,24}$	$\frac{310-700}{16,20}$
P2	$Na_4[Mn(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_3] \cdot 6H_2O$	$\frac{7,97}{8,00}$	525	465	$\frac{88-130}{17,42/15,72}$	$\frac{160-200}{9,89/7,86}$	$\frac{300-700}{26,90}$
P3	$K[Mn(C_6H_5O_7)(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$	$\frac{14,95}{14,75}$	336	143	$\frac{86-105}{10,51/9,65}$	$\frac{128-195}{15,45/14,45}$	$\frac{318-700}{31,311}$
P4	$K_4[Mn(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_3] \cdot 9H_2O$	$\frac{7,03}{6,83}$	360	481	$\frac{86-120}{20,51/20,12}$	$\frac{170-240}{6,09/6,71}$	$\frac{291-700}{28,75}$
P5	$K[Mn(C_6H_5O_7)(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$	$\frac{14,13}{14,07}$	515	132	$\frac{90-130}{17,36/18,41}$	$\frac{160-220}{9,94/9,20}$	$\frac{314-700}{26,76}$
P6	$[Mn(C_6H_5O_7) \cdot MnOH(H_2O)_3] \cdot 3H_2O$	$\frac{25,88}{25,94}$	429	41	$\frac{85-120}{13,35/12,73}$	$\frac{125-200}{13,65/12,73}$	$\frac{320-700}{22,88}$

Độ tan của các phức chất được xác định bằng phương pháp trắc quang tại khoa Hoá học trường ĐHSP Hà Nội. Kết quả cho thấy hầu hết các phức chất đều tan tốt trong nước phù hợp với mục đích của đề tài.

Giản đồ phân tích nhiệt trong khí quyển N_2 được đo tại Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Trên giản đồ phân hủy nhiệt của tất cả các phức đều xuất hiện hai hiệu ứng đầu tiên là hiệu ứng thu nhiệt trong khoảng nhiệt độ từ $100^\circ C - 240^\circ C$, cùng với sự giảm khối lượng trên đường TGA và cực tiểu trên đường DTG ứng với sự mất nước kết tinh và nước phối trí. Hàm lượng nước kết tinh và nước phối trí của mỗi phức chất theo kết quả thực nghiệm và tính theo công thức đề nghị được chỉ ra ở bảng 1.

Hiệu ứng tiếp theo là hiệu ứng toả nhiệt trong khoảng 300°C - 700°C ứng với quá trình phân huỷ phức chất thành các sản phẩm khí như CO₂, H₂O ... kèm theo các phản ứng tự oxi hoá khử và sự hình thành các sản phẩm rắn bền như oxit, cacbonat [3]

Hàm lượng ion trung tâm Mn được xác định bằng phương pháp trắc quang vi sai tại khoa Hoá học, trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Kết quả thu được từ thực nghiệm và tính theo công thức đề nghị được chỉ ra ở bảng 1.

Phổ hấp thụ hồng ngoại, phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến được đo tại Viện Hoá- trung tâm KHTN và CNQG và khoa Hoá Học trường ĐHSPT Hà Nội.

Các vân hấp thụ chính trên phổ hồng ngoại, phổ hấp thụ tử ngoại, khả kiến của các phức chất nghiên cứu được ghi ở bảng 2.

Trên phổ hồng ngoại của các phức chất nghiên cứu có các vân hấp thụ đặc trưng cho các nhóm nguyên tử trong phân tử. Sự giảm mạnh tần số của $\nu_{\text{COO}^-}^{\text{kdx}}$, $\nu_{\text{COO}^-}^{\text{dx}}$ so với nhóm cacbonyl tự do chứng tỏ nhóm COO⁻ đã tham gia vào liên kết với ion trung tâm Mn(II) [1].

Trong khi phối tử Na₃C₆H₅O₇ không có vân hấp thụ ở vùng trên 200nm thì các phức chất nghiên cứu đều hấp thụ mạnh ở vùng tử ngoại gần với lgε > 3,5. Sự xuất hiện các vân phổ đó là do chuyển mức kèm chuyển điện tích ở cầu phối trí [1].

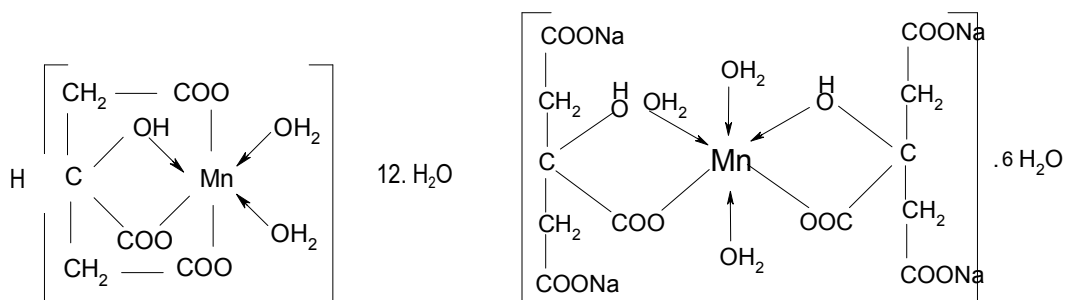
Các vân phổ chuyển d-d của các phức chất nghiên cứu chủ yếu nằm trong vùng khả kiến với hệ số hấp thụ mol rất nhỏ, đa số ε < 1. Nguyên nhân sinh ra các vân hấp thụ này là do sự chuyển dịch electron trong lớp vỏ d chưa được điền đầy đủ của ion trung tâm Mn²⁺ (cấu hình d⁵) trong trường bát diện. Bước chuyển này bị cấm không những bởi qui tắc chọn lọc Laport mà còn bởi qui tắc chọn lọc spin. Do xác suất bước chuyển thấp nên cường độ hấp thụ rất nhỏ [5].

Bảng 2. Phổ hấp thụ hồng ngoại, tử ngoại- khả kiến của các phức nghiên cứu

Kí hiệu	Phổ hấp thụ hồng ngoại, cm ⁻¹					Phổ chuyển điện tích λ _{max} /lgε	Phổ chuyển d-d λ _{max} (nm)/ε
	ν _{OH}	ν _{CH}	ν _{COO⁻} ^{kdx}	ν _{COO⁻} ^{dx}	ν _{M-O}		
P1	3430	2972	1610	1401	416	232,1 / 3,65	404/ 0,24; 528/ 0,13
P2	3415		1583	1402	410	224,8 / 3,98	362/0,75; 402/ 0,46; 530/ 0,23
P3	3420	2968	1603	1400	415	226,5 / 3,15	365/ 0,38; 410/0,21; 520/0,10
P4	3453	2965	1592	1396	416	224,4 / 4,01	362/0,37; 411/0,27; 437/0,12; 528/0,15
P5	3417	2971	1609	1401	415	224,8 / 3,09	375/0,25; 408/0,14; 440/0,13; 518/0,10
P6	3450	2967	1589	1394	417	225,2 / 3,85	410/0,15; 432/0,14; 512/ 0,11

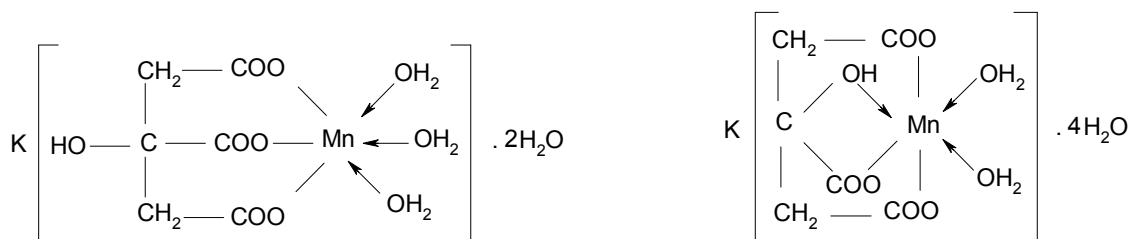
Từ các kết quả đo độ dẫn điện phân tử, xác định hàm lượng ion trung tâm, phân tích nhiệt, phổ hấp thụ hồng ngoại, phổ hấp thụ electron chúng tôi sơ bộ đề nghị công thức cấu tạo của các phức chất nghiên cứu như sau:

Phức P1: $\text{H}[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ **Phức P2:** $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

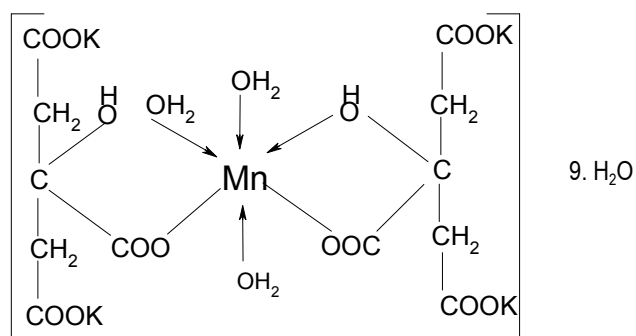


Phức P3: $\text{K}[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

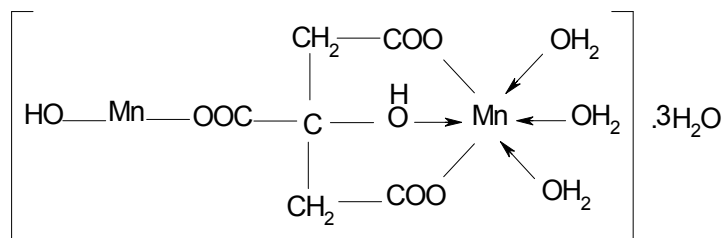
Phức P5: $\text{K}[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Phức P4: $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$



Phức P6: $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{MnOH}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Chúng tôi đã tiến hành pha các phức chất tổng hợp được thành các chế phẩm khác nhau rồi nhỏ định lượng trên gốm mộc và nung ở 1200°C tại công ty gạch Thạch Bàn, Gia Lâm, Hà Nội. Sau khi nung gốm granit thu được phát màu nâu hoặc nâu đỏ. Lớp màu đạt độ thấm sâu cần thiết. Kết quả đó cho thấy các chế phẩm màu này thích hợp với việc tạo màu cho granit nhân tạo.

IV. KẾT LUẬN

Đã tìm được điều kiện thích hợp để tổng hợp 6 phức chất mangan xitrat. Dựa vào các kết quả đo độ dẫn điện phân tử, xác định hàm lượng ion trung tâm, phân tích nhiệt, phổ hấp thụ hồng ngoại, phổ hấp thụ electron đã đề nghị công thức cấu tạo của các phức chất tổng hợp được. Việc thử sơ bộ cho thấy, các chế phẩm pha từ các phức chất mangan xitrat đã có độ thấm sâu cần thiết và phát màu nâu hoặc nâu đỏ trên xương gốm, thích hợp với việc tạo màu cho granit nhân tạo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Thị Đà, Nguyễn Hữu Đĩnh - Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội, 1999.
2. Trần Thị Đà, Lê Phi Thuý, Nguyễn Hữu Đĩnh - Tạp chí hoá học **39** (1) (2001) 58-62.
3. I.Dranca, Tlupascu, and V.Sofranksy - Jour. of Thermal. Analysis **46** (1996) 1403-1412.
4. Sanchez Cabello, H. Sanz Garcia - Chemical abstracts **46** (1952) 8482b.
5. Берсукер. И. Б. - Электронное строение и свойства координационных соединений. Изд. "Химия" Ленинградское отделение, 1976, с. 254-256.

SUMMARY

SYNTHESIZE SOME COMPLEXES OF Mn(II) CITRATE TO DYE ARTIFICIAL GRANITES

Nowadays, artificial granites are used widely. But in Viet Nam, water soluble complexes suitable for coloring artifical granites are rarely studied. So we synthesize some complexes of Mn(II) citrate to dye artificial granites.

Six citrate complexes of Mn(II) were synthesized starting from KMnO_4 or MnCl_2 and citric acid or sodium citrate in various mol ratio and at 0°C – 2°C or 50°C – 60°C. By using elemental analysis, thermal decomposition, IR-spectroscopy, UV-Vis and molar conductivity, structure of the complexes was suggested. Most of them are good dissolve in water. Their aqueous solutions can be used to dye artificial granites. After firing at 1200°C, they exhibit brown color and reach necessary penetration.

Địa chỉ:

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Nhận bài ngày 12 tháng 9 năm 2004