

ĐIỀU CHẾ PHỨC CHẤT CỦA CÁC AXIT HỮU CƠ VỚI Cr, Fe, Co LÀM CHẤT TẠO MÀU CHO GRANIT NHÂN TẠO

Lê Phi Thúy ĐHSPTp.HCM

Trần Thị Đà, Nguyễn Hữu Đình ĐHSPT HN

Some complexes of organic acids with chrom, iron, cobalt were prepared. Their structure were examined by elemental analysis, molar conductivity, thermal decomposition UV,VIS and IR spectroscopy. Some of them were used to make colorant for artificial granites. They exhibit yellowbrown, brown and green colour.

Granit nhân tạo (còn gọi là gốm granit) là một loại vật liệu xây dựng cao cấp có đặc tính kỹ thuật tốt, có tính 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, các chế phẩm màu cho granit nhân tạo đều nhập từ nước ngoài.

Trong công trình này chúng tôi thông báo kết quả điều chế phức của các axit hữu cơ với crom, sắt, coban. Thử nghiệm khả năng thẩm tan và phát màu của chúng trên granit nhân tạo.

THỰC NGHIỆM VÀ KẾT QUẢ

1. Điều chế các phức của một số axit hữu cơ với Cr, Fe, Co.

Chúng tôi nghiên cứu điều chế các phức trong những điều kiện khác nhau nhằm thu được các phức có hiệu suất cao, có độ tan lớn và hàm lượng ion trung tâm cao. Các điều kiện tiến hành phản ứng đã được khảo sát là môi trường, nhiệt độ, thời gian và tỷ lệ các chất tham gia phản ứng.

Fomiat crom(III), fomiat sắt(III) được điều chế bằng cách cho axit fomic tác dụng với hidroxit của kim loại tương ứng. Sau khi đun hồi lưu, lọc nóng rồi làm lạnh dung dịch thì thu được chất kết tinh. Lọc lấy tinh thể, rửa bằng nước lạnh, rượu và làm khô[1].

Fomiat coban(II) thu được khi cho axit fomic tác dụng với muối cobanecarbonat ở nhiệt độ phòng, sau khi khuấy 2 giờ, lọc, lấy dung dịch lọc, thêm vào đó một lượng axeton thích hợp và làm lạnh thì thu được chất kết tinh, lọc lấy tinh thể, rửa bằng axeton và làm khô[1].

Phức kali trioxalato cromat(III) được điều chế bằng cách dùng axit oxalic khử Cr^{6+} xuống Cr^{3+} trong dung dịch có sẵn kali oxalat[2].

Phức kali trioxalato ferrat(III) được điều chế trực tiếp từ $FeCl_3$ và kali oxalat [2].

Phức tactrat của crom thu được khi cho $Cr(OH)_3$ mới điều chế tác dụng với axit tactric hoặc kali hidrotactrat. Đun và khuấy liên tục ở $80^{\circ} - 100^{\circ}C$, lọc dung dịch, để kết tinh từ từ, lọc lấy tinh thể, rửa bằng nước và bằng rượu 90° , làm khô [3].

Phức kali tactrat của sắt, coban được điều chế bằng cách cho từ từ dung dịch muối Fe^{3+} , Co^{2+} vào hỗn hợp dung dịch gồm axit tactric và KOH trên máy khuấy từ trong thời

gian 2 giờ. Dùng rượu êtylic để kết tủa phức. Lọc, rửa kết tủa bằng rượu đến hết Cl^- , làm khô [4,5].

Phức xitrat của crôm, sắt, coban được điều chế bằng cách cho từ từ dung dịch muối Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} vào dung dịch chứa natri xitrat với NaOH hoặc axit citric với NaOH . Dùng rượu êtylic để kết tủa phức, lọc rửa bằng rượu, làm khô [3,6].

Sau khi điều chế, chúng tôi chọn các phức có hiệu suất cao, dạng bên ngoài đồng nhất để nghiên cứu cấu tạo của chúng bằng các phương pháp: Phổ hấp thụ hồng ngoại đo trên máy FTIR 8001. Phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến đo trên máy UV-VIS 160A của hãng Shimadzu. Phân hủy nhiệt thực hiện trên máy DSC-50 và TGA-50H Shimadzu. Phân tích C, H đo trên máy tự động, phân tích K, Na, Cr, Fe, Co bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử tại Trung tâm phân tích thí nghiệm tp HCM. Đo độ dẫn điện phân tử tại khoa Hóa trường ĐHSP Hà Nội. Các kết quả này được trình bày ở các tài liệu [1,2,3,4,5,6].

2. Nghiên cứu khả năng thấm tan và phát mầu của các chế phẩm trên granit nhân tạo

* Chúng tôi **điều chế chế phẩm** bằng 3 cách như sau :

- Từ phức thu được, pha trong các dung môi khác nhau như nước, dung dịch muối của phối tử, axit phối tử, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NaCH_3COO , hỗn hợp các dung môi trên với các tỷ lệ khác nhau.

- Điều chế bằng cách cho $\text{M}(\text{OH})_n$ đun cách thủy với các phối tử và một số chất như $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NaCH_3COO , $\text{Na}_3\text{B}_4\text{O}_7$.

- Điều chế chế phẩm từ oxit kim loại và từ quặng : đun hoặc nung quặng với các chất cần thiết, sau đó pha chế phẩm với các dung môi khác nhau.

Sau khi điều chế chế phẩm, chúng tôi chọn một vài chế phẩm để nghiên cứu khả năng thấm. Các chế phẩm của crôm kí hiệu C1, C2, C4, C7. Các chế phẩm của sắt kí hiệu F3, F6, F10. Các chế phẩm của coban kí hiệu A10, A1

* **Thử khả năng thấm sâu** của các chế phẩm : Chúng tôi thử độ thấm sâu bằng 2 bước:

Bước 1 thử sơ bộ : nhỏ dung dịch chế phẩm trên gồm mộc, nung và xẻ ra để đo độ thấm sâu, đều màu của các chế phẩm. Bước này chúng tôi tìm điều kiện để chế phẩm thấm sâu nhất. Các điều kiện khảo sát là :

- Ảnh hưởng của môi trường chế phẩm. Chúng tôi đã khảo sát sự thấm của các chế phẩm trên gồm trong các môi trường khác nhau và nhận thấy môi trường axit, chế phẩm ăn hồng xương gốm, môi trường bazơ mạnh chế phẩm tạo thành hidroxit kim loại kết tủa. Điều kiện tối ưu là từ môi trường trung tính đến kiềm yếu (bảng1)

- Ảnh hưởng của nhiệt độ viên gốm mộc khi nhỏ chế phẩm. Chúng tôi đã khảo sát từ 25^0 đến 80^0 C và thấy rằng nhiệt độ tối ưu trong khoảng 40^0 đến 60^0 C (bảng2)

- Ảnh hưởng của độ ẩm viên gốm mộc. Chúng tôi khảo sát từ độ ẩm trong phòng thí nghiệm đến hàm lượng nước phun lên viên gốm mộc là $0,01\text{gH}_2\text{O}/\text{cm}^2$, sau đó nhỏ dung dịch chế phẩm và thấy độ ẩm tối ưu là $0,006\text{gH}_2\text{O}/\text{cm}^2$ (bảng2)

- Ảnh hưởng của tỷ lệ dung môi dùng để pha chế phẩm. Khảo sát các tỷ lệ dung môi và chế phẩm chúng tôi thấy tỷ lệ này là 1:3.

- Ảnh hưởng của dung môi pha chế phẩm. Chúng tôi khảo sát pha chế phẩm với

từng loại dung môi và với hỗn hợp nhiều dung môi. Trong các dung môi khác nhau, chế phẩm thấm trên gôm mộc và phát màu khác nhau (bảng 3).

Bảng 1. Ảnh hưởng của môi trường chế phẩm đến độ thấm sâu vào gôm (mm)

Chế phẩm	Môi trường axit mạnh							Môi trường pH 6 – 8						
Dung môi	C1	C2	C4	C7	F3	F6	F10	C1	C2	C4	C7	F3	F6	F10
H ₂ O	1	1,5	1	<1	2,5	2	2	1	1,5	1,5	0,5	2	<2	1,5
BaAc, H ₂ O	1	1	<1	1,5	1,5	>3	2,5	1,5	1,5	1,5	1,5	>1	3	2,5
(NH ₄) ₂ Cit, H ₂ O	2	2	1,5	2	2,5	<4	2,5	2,5	1,5	2,5	1,5	>2	<4	2
NaAc, H ₂ O	1,5	<1	<0,5	2	1,5	>3	2	1,5	1	1	1	1	3	2
(NH ₄)Ac, H ₂ O	2,5	2	1,5	2,5	2	>3	2	2,5	2	1,5	2,5	1,5	3	1,5
Ghi chú	Chế phẩm làm bề mặt xương gôm xù lên							Bề mặt xương gôm mịn						
	Môi trường pH > 8 M(OH) _n kết tủa													

Bảng 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ, độ ẩm của gôm mộc đến độ thấm của chế phẩm (mm)

Số TT	Ký hiệu	Nhiệt độ				Độ ẩm		
		30 ⁰	40-50 ⁰ C	50 - 60 ⁰ C	60 - 80 ⁰ C	Không phun nước	0,006gH ₂ O/cm ²	0,01gH ₂ O/cm ²
1	C1	2,5	2,5	2,5	2	2,5	3	1,5
2	C2	2	2,5	2,5	2	2,5	2,5	1,5
3	C4	2,5	2,5	2,5	2	2,5	2,5	1,5
4	C7	1,5	3	2	2	2	3	2,5
5	F3	2	2,5	<2	1,5	2	2	<0,5
6	F6	>3	3	3	<3	<3	3	1,5
7	F10	2,5	3	2,5	2	3	3	<3
8	A10	3	3,5	3,5	3	3	4	3,5
9	A1	3	>3,5	4	3,5	3	4	4

Bảng 3. Ảnh hưởng của dung môi đến độ thấm của chế phẩm (mm)

STT	Dung môi	Chế phẩm								
		C1	C2	C4	C6	F3	F6	F10	A10	A1
1	H ₂ O	1	1,5	1,5	1,5	2	<2	1,5	2,5	3
2	BaAc, H ₂ O	1	1,5	>1	1	2,5	3,5	3	2	2,5
3	(NH ₄) ₂ Cit, H ₂ O	1,5	2,5	2,5	2,5	>2	3	2	2,5	2,5
4	Na ₂ Cit, H ₂ O	1,5	2	2	2	2	>3	3	3	3
5	BaAc + Hổ tinh bột	2	1	2	2,5	2,5	3,3	3	3,5	3,5
6	NaAc + Hổ tinh bột	2,5	2,5	3	2,5	2,5	3,5	>3	3,5	3,5
7	BaAc + NH ₄ Ac + H ₂ O	1,5	1	2	2	2,5	3,5	2	3,5	3,5

Bước 2 thử in lưới : Chúng tôi chọn các chế phẩm đạt được yêu cầu thẩm sâu, phát màu đẹp để in lưới trên granit mộc, nung ở 1210°C trong lò thanh lân tại Công ty Thạch Bàn khi nung các viên granit được đưa đi mài phẳng và đánh bóng.

KẾT LUẬN

Đã điều chế được một số phức của axit fomic, oxalic, tetric, xitric với Cr, Fe, Co. Xác định công thức của chúng dựa trên kết quả phân tích nguyên tố, phân hủy nhiệt, đo độ dẫn điện phân tử, đo phổ hấp thụ tử ngoại, khả kiến và phổ hồng ngoại.

Đã pha một số chế phẩm.

Đã khảo sát khả năng thẩm của các chế phẩm trên granit nhân tạo và chọn được một vài chế phẩm có khả năng thẩm và phát màu tốt.

Đã in một số chế phẩm trên granit nhân tạo. Kết quả được Công ty Thạch Bàn chứng nhận chất lượng tương đương với sản phẩm nhập ngoại.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Phi Thúy, Lương Ngọc Thế, Trần Thị Trâm, Trần Thị Đà. Hoá học và công nghiệp hoá chất. Số 4 (69) 2001.

2. Trần Thị Đà, Đặng Thị Thanh Lê, Lê Phi Thúy. Thông báo khoa học số 1 năm 2000. Trường Đại học sư phạm Hà nội.

3. Nguyễn Hữu Đình, Trần Thị Đà, Lê Phi Thúy. Tạp chí Hoá học T39 (1) 2001.

4. Lê Phi Thúy, Lê Thị Hồng Hải, Nguyễn Hữu Đình. Hoá học và công nghiệp hoá chất. Số 7 (56) 1999.

5. Trần Thị Đà, Lê Phi Thúy, Phạm Đức Phú, Nguyễn Hữu Đình. Hoá học và công nghiệp hoá chất. Số 4 (53) 1999.

6. Lê Phi Thúy, Hồ Thị Minh Thủy, Trần Thị Đà. Tạp chí khoa học. Số 23. Trường Đại học sư phạm tp. HCM.