

KHẢO SÁT CÁC PHẢN ỨNG ĐỒNG KẾT TỦA CACBONAT, OXALAT Sr - Mn

PHAN THỊ HOÀNG OANH*

TÓM TẮT

Các phản ứng đồng kết tủa cacbonat và oxalat của hệ hai kim loại Sr^{2+} - Mn^{2+} đã được nghiên cứu để khảo sát hiệu suất kết tủa. Đã điều chế được các sản phẩm đồng kết tủa cacbonat và oxalat stronti - mangan có tỉ lệ mol $Sr^{2+}:Mn^{2+} \approx 1$ dùng cho quá trình tổng hợp gốm từ $SrMnO_3$ có cấu trúc perovskite.

Từ khóa: đồng kết tủa, $SrMnO_3$, cacbonat, oxalat, perovskite.

ABSTRACT

Investigation on the carbonate or oxalate coprecipitation reactions of Sr-Mn system

The coprecipitation reactions of Sr^{2+} - Mn^{2+} system with carbonate or oxalate agent were studied in order to investigate the precipitation efficiency. The coprecipitation products of strontium – manganese carbonate and oxalate with the molar ratio of $Sr^{2+}:Mn^{2+} = 1$ were obtained and they are used for the synthesis of ceramic from $SrMnO_3$ which has perovskite structure.

Keywords: coprecipitation, $SrMnO_3$, carbonate, oxalate, perovskite.

1. Mở đầu

Trong những thập niên gần đây, cùng với sự phát triển không ngừng của các thiết bị kỹ thuật và các phương tiện viễn thông, nhu cầu về vật liệu gốm điện/từ chất lượng cao ngày càng lớn. Việc tìm kiếm các phương pháp mới khác với phương pháp gốm để sản xuất gốm chất lượng cao, giá thành hạ ngày càng thu hút sự chú ý của các nhà khoa học. [2]

Các phương pháp đồng kết tủa hay đồng tạo phức (gọi chung là phương pháp precursor), phương pháp thủy nhiệt, phương pháp tách dung môi... rất được quan tâm, đặc biệt là phương pháp đồng kết tủa. Đó là vì với phương pháp này, các cation kim loại sẽ được khuếch tán vào nhau đến mức độ nguyên tử, khoảng cách giữa các cation trong hệ phản ứng giảm xuống chỉ còn khoảng vài Å, điều này làm tăng khả năng phản ứng của các cấu tử, cho phép tạo được sản phẩm hạt mịn, đơn pha và có độ đồng nhất cao ở nhiệt độ tương đối thấp.

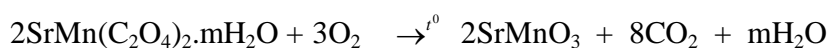
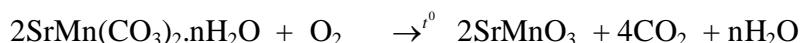
Tuy nhiên, do ảnh hưởng của nhiều yếu tố như tích số tan, lực ion, khả năng tạo phức của các cation kim loại với các tác nhân kết tủa... , các kết tủa thu được thường khó có thành phần xác định như ý muốn [1]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả khảo sát các phản ứng đồng kết tủa tạo cacbonat Sr^{2+} - Mn^{2+} và oxalat Sr^{2+} - Mn^{2+} .

* TS, Trường Đại học Sư phạm TPHCM

Khi nhiệt phân trong điều kiện thích hợp, các cacbonat và oxalat sẽ phân hủy tạo SrMnO_3 có cấu trúc perovskit [3, 4]. Để tạo được perovskite có công thức hợp thức SrMnO_3 , sản phẩm đồng kết tủa cacbonat hay oxalat stronti - mangan cần phải có tỉ lệ mol $\text{Sr}^{2+} : \text{Mn}^{2+} = 1 : 1$. Do đó, chúng tôi khảo sát hiệu suất kết tủa và tỉ lệ $\text{Sr}^{2+} : \text{Mn}^{2+}$ trong các kết tủa thu được.

2. Thực nghiệm

Các ion Sr^{2+} , Mn^{2+} được đồng kết tủa dưới dạng cacbonat $\text{SrMn}(\text{CO}_3)_2$ và oxalat $\text{SrMn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Các kết tủa này được gọi là các precursor và sẽ được dùng làm nguyên liệu cho quá trình nung kết tạo perovskite.



Các kết tủa cacbonat $\text{Sr}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$ và oxalat $\text{Sr}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$ được phân tích xác định thành phần để xác lập sự phụ thuộc giữa tỉ lệ mol $\text{Sr}^{2+} : \text{Mn}^{2+}$ trong pha rắn và tỉ lệ mol $\text{Sr}^{2+} : \text{Mn}^{2+}$ trong dung dịch ban đầu, để từ đó có thể điều chế các cacbonat $\text{Sr}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$ và oxalat $\text{Sr}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$ có thành phần như ý muốn.

Trên thị trường, các hóa chất chứa ion cacbonat CO_3^{2-} và ion oxalat $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ phổ biến là $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, và $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Nếu sử dụng $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ và $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ làm tác nhân đồng kết tủa, ion amoni sẽ tạo phức chất tan với các M^{2+} nên sẽ làm giảm lượng kết tủa, vì vậy chúng tôi không sử dụng hai hóa chất này.

Trong các hợp chất còn lại, các chất có độ tan lớn hơn [5] sẽ được lựa chọn, đó là Na_2CO_3 làm tác nhân kết tủa cacbonat và $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ làm tác nhân kết tủa oxalat.

Lượng cacbonat và oxalat dùng kết tủa được thay đổi để khảo sát ảnh hưởng của lượng chất kết tủa đến hiệu suất phản ứng.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Khảo sát hiệu suất kết tủa

Để khảo sát hiệu suất kết tủa cacbonat, chúng tôi chuẩn bị các dung dịch chứa hỗn hợp các muối $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ có tỉ lệ mol $\text{Sr}^{2+} : \text{Mn}^{2+}$ luôn bằng 1 và dùng dung dịch Na_2CO_3 để thực hiện phản ứng kết tủa. Sản phẩm thu được là chất bột màu trắng xám, được lọc, rửa, sấy khô ở 100°C trong 3 giờ; để nguội, cân khối lượng và tính hiệu suất kết tủa. Kết quả thu được khi thay đổi lượng cacbonat trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Hiệu suất kết tủa khi thay đổi lượng CO_3^{2-}

Thí nghiệm	Kí hiệu mẫu	$Sr^{2+}: Mn^{2+}: CO_3^{2-}$	CO_3^{2-} dư (% mol)	Hiệu suất kết tủa (%)
1	A ₁	1 : 1 : 2,0	0	88,57
2	A ₂	1 : 1 : 2,2	10%	97,99
3	A ₃	1 : 1 : 2,4	20%	97,41
4	A ₄	1 : 1 : 2,6	30%	97,35
5	A ₅	1 : 1 : 2,8	40%	97,51

Tương tự, từ các dung dịch chứa hỗn hợp muối $Sr(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$ với tỉ lệ mol $Sr^{2+} : Mn^{2+}$ luôn bằng 1 và dung dịch $K_2C_2O_4$ chúng tôi thực hiện phản ứng kết tủa oxalat. Sản phẩm thu được là chất bột mịn màu hồng rất nhạt, được lọc, rửa, sấy khô, để nguội như trên và cân khối lượng để tính hiệu suất kết tủa. Kết quả thu được khi thay đổi lượng oxalat $C_2O_4^{2-}$ được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2. Hiệu suất kết tủa khi thay đổi lượng $C_2O_4^{2-}$

Thí nghiệm	Kí hiệu mẫu	$Sr^{2+}: Mn^{2+} : C_2O_4^{2-}$	$C_2O_4^{2-}$ dư (% mol)	Hiệu suất kết tủa (%)
1	B ₁	1 : 1 : 2,0	0	89,61
2	B ₂	1 : 1 : 2,2	10 %	99,63
3	B ₃	1 : 1 : 2,4	20 %	99,40
4	B ₄	1 : 1 : 2,6	30 %	99,36
5	B ₅	1 : 1 : 2,8	40 %	99,56

Bảng 1 và 2 cho thấy: Nếu dùng dư chất kết tủa 10% mol thì hiệu suất kết tủa tăng khoảng 10% so với trường hợp dùng lượng chất vừa đủ. Khi tăng lượng dư chất kết tủa, hiệu suất kết tủa thay đổi không đáng kể. Vì vậy, chúng tôi chọn dùng dư 10% mol tác nhân cacbonat hoặc oxalat (ứng với các mẫu kí hiệu A₂ và B₂).

3.2. Khảo sát tỉ lệ $Sr^{2+} : Mn^{2+}$ trong các kết tủa A₂ và B₂

Do ảnh hưởng của tích số tan, lực ion và sự tạo phức trong dung dịch, khi kết tủa đồng thời các ion kim loại từ dung dịch, tỉ lệ mol của các ion kim loại trong kết tủa có thể sẽ khác so với tỉ lệ mol của các ion trong dung dịch ban đầu làm ảnh hưởng đến công thức hợp thức của vật liệu cần điều chế ở giai đoạn sau. Trong phần này, chúng tôi tiến hành khảo sát tỉ lệ $Sr^{2+}:Mn^{2+}$ trong các kết tủa A₂ và B₂ qua các bước:

- **Bước 1.** Hòa tan 1g kết tủa bằng dung dịch HCl 1 M. Định mức thành 25ml. Chuẩn xác định tổng $Sr^{2+} + Mn^{2+}$ trong dung dịch bằng EDTA với chất chỉ thị ET00 trong dung dịch đệm pH = 10. Dung dịch sẽ chuyển từ màu đỏ nho sang xanh lam. Chuẩn 3 lần, sau đó lấy giá trị trung bình. Kết quả:

Dung dịch từ A₂ có $C_{(Sr^{2+}+Mn^{2+})} = 0,145$ M.

Dung dịch từ B₂ có $C_{(Sr^{2+}+Mn^{2+})} = 0,113$ M.

- **Bước 2.** Dùng dung dịch H_2SO_4 đậm đặc để kéo Sr^{2+} từ tổng ra dưới dạng kết tủa $SrSO_4$. Lọc tách kết tủa, sau đó định mức dung dịch lọc và chuẩn độ bằng EDTA với chất chỉ thị ET00 trong đệm pH = 10 (từ màu đỏ nho sang màu xanh lam). Chuẩn 3 lần để lấy giá trị trung bình. Kết quả:

Dung dịch từ A_2 có $C_{Mn^{2+}} = 0,0737$ M.

Dung dịch từ B_2 có $C_{Mn^{2+}} = 0,0581$ M.

Từ tổng $Sr^{2+} + Mn^{2+}$ và nồng độ Mn^{2+} đã biết, sẽ tính được nồng độ Sr^{2+} tương ứng trong dung dịch A_2 là $C_{Sr^{2+}} = 0,0689$ M và trong dung dịch B_2 là $C_{Sr^{2+}} = 0,0549$ M.

Vậy trong kết tủa A_2 , tỉ lệ mol $Sr^{2+} : Mn^{2+} = 1 : 1,07$; và trong kết tủa B_2 , tỉ lệ mol $Sr^{2+} : Mn^{2+} = 1 : 1,05$.

Kết quả tỉ lệ mol $Sr^{2+} : Mn^{2+}$ thu được trong các kết tủa cacbonat và oxalat có sai lệch đôi chút so với tỉ lệ mol của chúng trong dung dịch ban đầu. Sai số ở mức độ này có thể quy cho sai số thực nghiệm, do trong quá trình thí nghiệm có tiến hành các giai đoạn lọc, rửa...

Như vậy, để điều chế các precursor cacbonat và oxalat, có thể đi từ các dung dịch muối nitrat có tỉ lệ mol $Sr^{2+} : Mn^{2+} = 1$ và dùng tác nhân kết tủa dư 10% mol.

Ở đây, mức độ đi vào kết tủa của hai ion Sr^{2+} và Mn^{2+} như nhau, thể hiện ở tỉ lệ mol của chúng trong kết tủa xấp xỉ tỉ lệ mol của chúng trong dung dịch ban đầu, được giải thích là do các tích số tan của chúng chênh lệch nhau không nhiều: $MnCO_3$ $10^{-10,74}$, $SrCO_3$ $10^{-9,96}$ và MnC_2O_4 $10^{-6,3}$, SrC_2O_4 $10^{-6,8}$. [5]

4. Kết luận

- Đã nghiên cứu các phản ứng đồng kết tủa cacbonat và oxalat của hệ hai kim loại Sr^{2+} - Mn^{2+} .

- Đã điều chế được các sản phẩm đồng kết tủa cacbonat và oxalat stronti - mangan có tỉ lệ mol $Sr^{2+} : Mn^{2+} \approx 1$ dùng cho quá trình tổng hợp gốm từ perovskite $SrMnO_3$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phan Thị Hoàng Oanh (1996), *Nghiên cứu sự hình thành ferit Mn-Zn bằng phương pháp đồng kết tủa oxalat*, Luận án Tiến sĩ, Hà Nội.
2. Phan Văn Tường (2007), *Vật liệu Vô cơ*, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
3. Robert J. Bell, Graeme J. Miller, John Drennan (2000), "Influence of synthesis route on the catalytic properties of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ", *Solid State Ionics*, 131 (3-4), pp.211-220.
4. Marjan Marisek, Klementina Zupan, Tanja Razpotnik, Jadran Macek (2007), "A coprecipitation procedure for the synthesis of LSM material", *MTAEC9*, 41 (2) pp.85-87.
5. Лурье Ю.Ю (1979). *Справочник по аналитической химии*. 5-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, Москва.

*(Ngày Tòa soạn nhận được bài: 05-11-2012; ngày phản biện đánh giá: 28-11-2012;
ngày chấp nhận đăng: 18-02-2013)*