

ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТА В СИСТЕМЕ Cr(III) – Co(II) – NO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O

И. В. Пищ, О. Н. Чудновская

Белорусский государственный технологический университет

Ранее нами было исследовано гидроксильное комплексообразование в растворах, содержащих два легкогидролизующихся металл-иона. Установлено образование в изученных системах труднорастворимых комплексов Cr(III) – Fe(III), Al(III) – Ni(II), Al(III) – Cu(II) и показана их практическая значимость, в частности для получения керамических пигментов [1 – 3]. Выделение из растворов гидроксокомплексов и последующая обработка включают операции, аналогичные проводимым при синтезе керамических пигментов методом соосаждения [3, 4]. Образующиеся в водных растворах труднорастворимые гидроксо соединения служат “предструктурой” пигментов, которая (по сравнению с порошковой технологией) может превратиться в конечный кристаллический продукт при более низкой температуре. Это позволит уменьшить тепло- и энергозатраты.

В данной работе для исследования была взята система Cr(III) – Co(II) – NO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O. Выбор указанной системы связан с образованием в ней цветной твердой фазы. Концентрация солей Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O составляла  $5 \cdot 10^{-2}$  –  $5 \cdot 10^{-1}$  моль/л. Осадителем служил раствор NaOH. Для контроля величины pH при осаждении предварительно проводили потенциметрическое титрование смеси нитратов хрома (III) и кобальта (II), взятых в соотношении 1 : 1,5 М (1 : 1 моль-эквивалентов) соответственно, на иономере ЭВ-74 со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Кривые титрования приведены на рис. 1.

При титровании смеси солей хрома (III) и кобальта (II), в растворы которых вводили HNO<sub>3</sub>, на кривых титрования (1 и 2) наблюдаются две точки эквивалентности – *a* и *б*, соответствующие нейтрализации азотной кислоты (точки *a*) и затем образованию индивидуального гидроксокомплекса Cr(III) – Co(II) – точка *б*. Титрование смеси нитратов хрома (III) и кобальта (II) в отсутствие HNO<sub>3</sub> (кривые 3, 4) протекает с одной точкой эквивалентности – *a*, отвечающей осаждению индивидуального гидроксокомплекса Cr(III) – Co(II) в интервале pH = 3,0 – 10,5.

На основании данных потенциметрического титрования нами были выделены твердые фазы путем медленного прибавления раствора гидроксида натрия к смеси растворов нитратов хрома и кобальта до pH = 10,5 при постоянном перемешивании. Системы выдерживали 3 – 5 ч для установления равновесия (контроль по pH). Твердую фазу отделяли фильтрованием, промывали до отрицательной реакции на NO<sub>3</sub> и высушивали при температуре

30 – 40°C до постоянной массы, затем анализировали химическим методом: ее состав Cr<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>O<sub>6</sub> · 10H<sub>2</sub>O, что вытекает из формулы Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3CoO · 10H<sub>2</sub>O.

Протекающие при нагреве твердой фазы процессы исследовали методом дифференциально-термического анализа на дериватографе системы Паулик – Паулик – Эрдей со скоростью нагрева 10°C/мин от 20 до 1000°C.

На кривой *a* (рис. 2) наблюдаются эндоэффекты, отражающие ступенчатый характер дегидратации. В области эндоэффектов в интервале температур 40 – 320, 320 – 440 и 440 – 860°C происходит потеря массы, эквивалентной 4 М H<sub>2</sub>O, затем 3 М H<sub>2</sub>O и, наконец, еще 3 М H<sub>2</sub>O. Общее значение потери массы составляет 34% (вычислено расчетное – 32,32%), в том числе 0,5% адсорбированной воды. Следует отметить, что термическое разложение смеси гидроксидов хрома (III) и кобальта (II), выделенных индивидуально при pH = 10,5 и взятых в соотношении 1 : 1,5 М, имеет другой характер (см. рис. 2, кривая *б*).

На кривой ДТА наблюдается один интенсивный эндоэффект в интервале температур 40 – 320°C, связанный с потерей молекулярной воды и разложением гидроксида хрома (III). В интервале температур 320 – 1000°C обезвоживается гидроксид кобальта, чему соответствуют малоинтенсивные эндоэффекты вблизи 880 и 960°C. Сравнение термограмм говорит в пользу индивидуальности соединения Cr<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>O<sub>6</sub> · 10H<sub>2</sub>O.

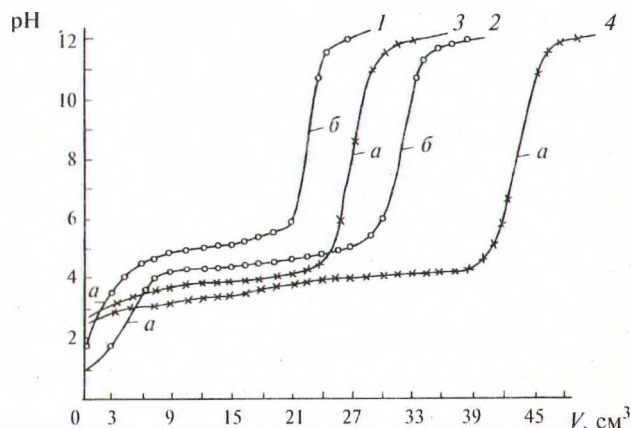


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования смеси нитратов хрома (III) и кобальта (II) гидроксидом натрия 1 и 2 – титрование смеси нитратов Cr(III) и Co(II) в присутствии HNO<sub>3</sub> (1 – 0,05 М растворы; 2 – 0,5 М растворы) 0,05 М раствором NaOH; 3 и 4 – титрование смеси нитратов Cr(III) и Co(II) в отсутствие HNO<sub>3</sub> (3 – 0,05 М растворы; 4 – 0,5 М растворы) 0,05 М (3) и 0,5 М (4) раствором NaOH

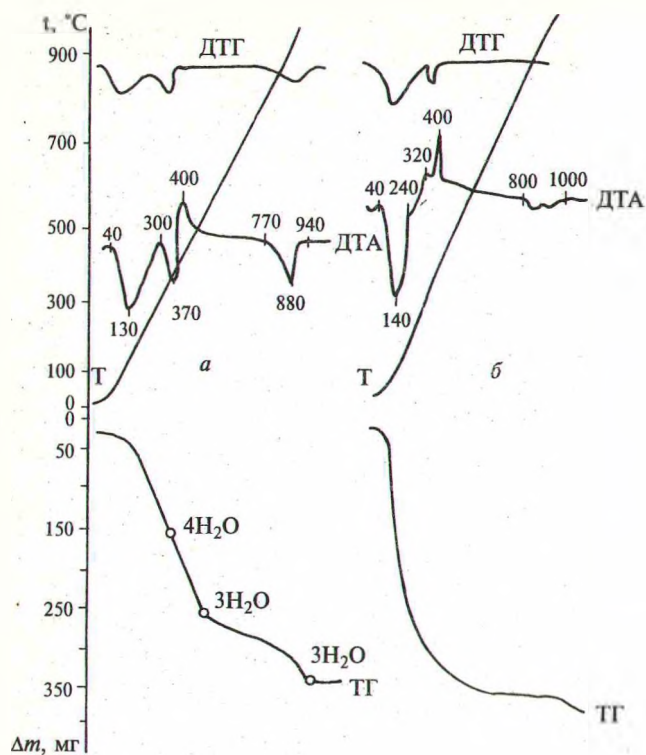
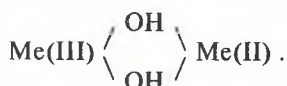


Рис. 2. Термограммы твердых фаз  
 а — гидроксокомплекс Cr(III) — Co(II); б — смесь гидроксидов Cr(III) и Co(II)

ИК-спектр поглощения исследуемого гидроксокомплекса указывает на присутствие в нем различных категорий воды (рис. 3).

Наличие валентных ( $3375 \text{ см}^{-1}$ ), деформационных ( $1620 \text{ см}^{-1}$ ) и маятниковых ( $834 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний воды свидетельствуют о том, что в состав соединения входит координационно связанная вода [5]. На основании ИК-спектров гидроксидов кобальта (II), гидроксида хрома (III) и их смеси, а также литературных данных [5, 6] полосы с максимумами  $1340$  и  $1110 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к деформационным колебаниям OH-групп, связанных с Co(II) и Cr(III) соответственно.

Полосы поглощения, наблюдаемые в интервале  $800 - 560 \text{ см}^{-1}$ , очевидно, принадлежат колебаниям мостиковых связей [6], в данном случае связям



На основании проведенных исследований можно дать химическую формулу гидроксокомплекса:  $\text{Cr}_2\text{Co}_3(\text{OH})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . При этом связь между металлами осуществляется посредством диоловых мостиков.

Рентгенофазовый анализ (рис. 4) показал, что основной фазой после термообработки соединения  $\text{Cr}_2\text{Co}_3(\text{OH})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  при  $1000^\circ\text{C}$  является шпинель  $\text{Cr}_2\text{CoO}_4$ , которая придает цвет полученному пигменту.

Пигмент в сочетании с флюсом (6,5 — 10% пигмента по массе) дает на керамической плитке (после обжига при температуре  $1000^\circ\text{C}$ ) равномерное яркое

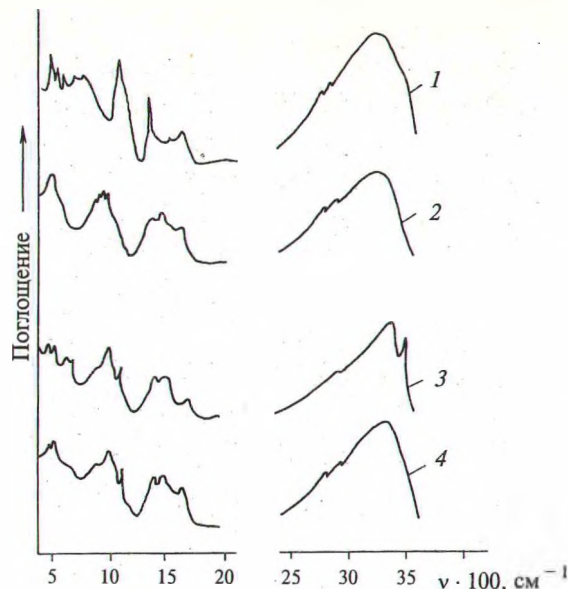


Рис. 3. ИК-спектры твердых фаз  
 1 — гидроксокомплекс Cr(III) — Co(II); 2 — гидроксид Co(II);  
 3 — гидроксид Cr(III); 4 — смесь гидроксидов Co(II) и Cr(III)

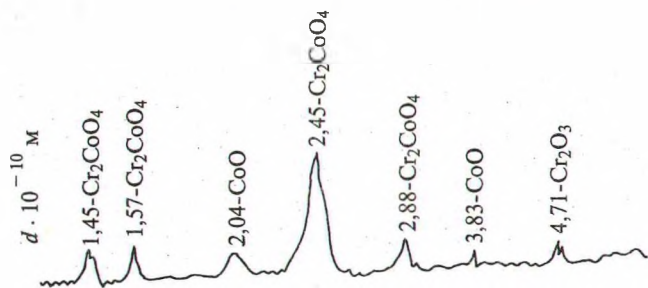


Рис. 4. Рентгенограмма гидроксокомплекса Cr(III) — Co(II); температура  $1000^\circ\text{C}$

покрытие черного цвета в прозрачных глазурях и серого цвета — в глушенных.

Синтезированный пигмент может быть использован для приготовления цветных легкоплавких глазурей, декорирования фаянса и майолики, а также надглазурных красок по фарфору.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гидроксильное комплексообразование хрома (III) и железа (III) при совместном присутствии в нейтральных и слабощелочных растворах / О. Н. Чудновская, А. К. Баев, Т. Л. Залевская, Е. В. Радион // Вестн АН БССР. Сер. хим. наук. — 1988. — № 3. — С. 7 — 10.
2. Чудновская О. Н., Баев А. К. Гидроксильное комплексообразование в системах Al(III) — Cu(II), Al(III) — Ni(II) // Тез. межгосударственной конференции "Химия радионуклидов и металл-ионов в природных объектах". — Минск, 1992. — С. 27.
3. Получение пигмента методом соосаждения / И. В. Пищ, О. Н. Чудновская, Е. Н. Путилина, Н. Н. Шабанова // Стекло и керамика. — 1993. — № 3 — С. 21 — 23.
4. Пищ И. В., Масленникова Г. Н. Керамические пигменты. — Минск: Вышэйшая школа, 1987. — 130 с.
5. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М., 1966.
6. Бурков К. А., Коноплева Л. В., Лилич Л. С. // Изв. вузов: Химия и химическая технология. — 1970. — Т. 13. — № 2. — С. 183 — 188.