

## ПИГМЕНТ НА ОСНОВЕ СОВМЕСТНО ОСАЖДЕННЫХ ГИДРОКСИДОВ ХРОМА(III) И МЕДИ(II)

И. В. Пищ, Е. В. Радион, Д. М. Соколовская, Н. Ф. Поповская

Белорусский государственный технологический университет

Ранее нами было установлено, что в растворах, содержащих соли хрома(III) и меди(II), в результате щелочного гидролиза образуются гетероядерные гидроксокомплексы [1]. Известно также, что при совместном осаждении гидроксида хрома(III) и гидроксидов двухзарядных металлов и последующем старении получают химические соединения — хромиты состава  $MeCrO_4$  ( $Me - Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}$  и т.д.) [2]. Нашими исследованиями показано, что такой способ получения керамических пигментов на основе гидроксидов имеет преимущества по сравнению с традиционной порошковой технологией [3]. В связи с этим цель настоящей работы — синтезировать осадок совместно осажденных гидроксидов хрома(III) и меди(II) и выяснить возможность его применения в качестве керамического пигмента.

Для получения гидроксидных осадков были использованы растворы солей  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  и  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  концентрацией 0,5 М. Осадителем являлся 1 М раствор КОН. Для определения необходимого количества осадителя было проведено рН-метрическое титрование на универсальном ионометре ЭВ-74 (рис. 1). Осадок гидроксида меди(II) выпадает в интервале рН 5,95 – 8,75, гидроксида хрома(III) — в интервале рН 5,70 – 8,00. В растворе, содержащем оба иона, осадок выпадает в интервале рН 5,40 – 8,90, причем процессу осаждения отвечает одна точка эквивалентности. Произведения растворимости (ПР) гидроксидов хрома(III) и меди(II) равны  $6,3 \cdot 10^{-31}$  и  $8,3 \cdot 10^{-20}$  соответственно. Значит, при добавлении щелочи к раствору, содержащему хром(III) и медь(II), сначала будет осаждаться  $Cr(OH)_3$ , затем —  $Cu(OH)_2$ . В момент, когда наряду с  $Cr(OH)_3$  начнет осаждаться  $Cu(OH)_2$ :

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{ПР_{Cr(OH)_3}}{[Cr^{3+}]}} = \sqrt{\frac{ПР_{Cu(OH)_2}}{[Cu^{2+}]}}$$

Тогда при исходной концентрации  $Cu^{2+}$  в растворе, равной 0,5 моль/л, в момент начала осаждения  $Cu(OH)_2$   $[Cr^{3+}] = 9,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л, что составляет 1,9% от исходного количества хрома(III). Следовательно, при отсутствии химического взаимодействия между ионами металлов в процессе щелочного осаждения хром(III) должен был бы практически полностью оттитроваться. После этого началось бы осаждение  $Cu(OH)_2$ . Тогда наблюдались бы две точки эквивалентности после начала осаждения. Поскольку на кривой 3 (см. рис. 1) процессу осаждения отвечает одна точка эквивалентности, это указывает на образование гидроксидного осадка, содержащего оба иона. Обращает на

себя внимание также “потеря индивидуальности” меди(II) в этом осадке. Полученный щелочным осаждением  $Cu(OH)_2$  при выдерживании под маточным раствором чернеет вследствие дегидратации до  $CuO$ , а осадок, полученный в системе  $Cr(III) - Cu(II)$ , остается зеленым при старении и высушивании.

Полученные осадки фильтровали, высушивали при комнатной температуре и исследовали методами ИК-спектроскопии (UR-20), дифференциально-термического (дериватограф системы Паулик – Паулик – Эрдей) и рентгенофазового анализа (ДРОН-2).

На рис. 2 показаны ИК-спектры гидроксидов меди(II), хрома(III), меди(II) – хрома(III) и механической смеси гидроксидов. Существенное различие спектров поглощения механической смеси и совместно осажденных гидроксидов убедительно свидетельствует о взаимодействии ионов металлов, приводящем к образованию нового гидроксидного соединения.

Результаты дифференциально-термического анализа приведены в таблице и на рис. 3. Для гидроксида меди(II) наблюдаются три эндозффекта. Первый из них при 160°C связан с потерей неструктурной воды, второй при 855°C — с потерей структурной воды, а эффект при 930°C обусловлен полиморфными превращениями. Потеря массы образца составляет 1,2 моль  $H_2O$  (22%).

На кривой ДТА гидроксида хрома(III) имеются два эндозффекта потери кристаллизационной воды при 165 и 260°C и экзозффект кристаллизации при 380°C.

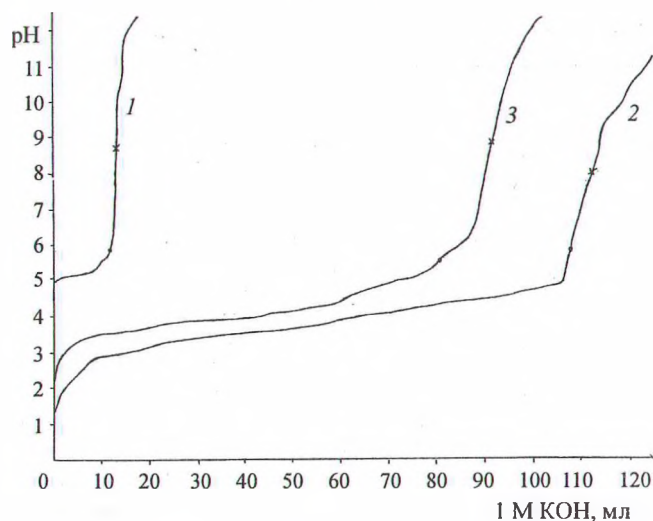


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования растворов 1 — меди(II); 2 — хрома(III); 3 — хрома(III) – меди(II); • — значение рН начала образования гидроксидных осадков; x — положение точек эквивалентности

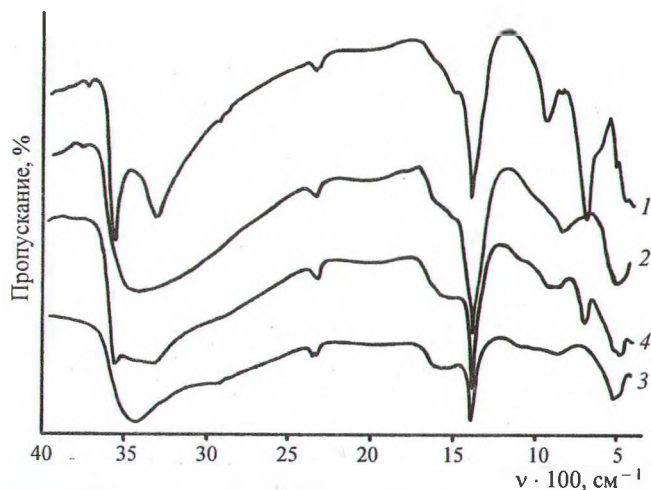


Рис. 2. ИК-спектры поглощения гидроксидов  
1 — меди(II); 2 — хрома(III) — меди(II); 3 — хрома(III); 4 — механической смеси гидроксидов хрома(III) и меди(II)

Два небольших эффекта, протекающих без потери массы образца при 730 и 780°C, связаны с полиморфными переходами. Общая потеря массы образца составляет 46,6%, что соответствует 7,4 моль  $H_2O$ .

Кривая 3 для гидроксида меди(II) — хрома(III) не является аддитивной. Она характеризуется двумя эндозффектами при 180 и 265°C, что связано со ступенчатым удалением кристаллизационной воды. Это происходит при более высокой температуре, чем у гидроксида хрома(III). Экзоэффект, обусловленный кристаллизацией, отмечается при меньшей температуре (370°C). Удаление структурной воды происходит позже, чем у гидроксида меди(II) — 442°C, и протекает в две стадии (860 — 890°C). Эндозффект (760°C) наблюдается при более низкой температуре, чем у гидроксида хрома(III). Кроме того, общая потеря массы образца составляет 11,76 моль  $H_2O$  и не является аддитивной.

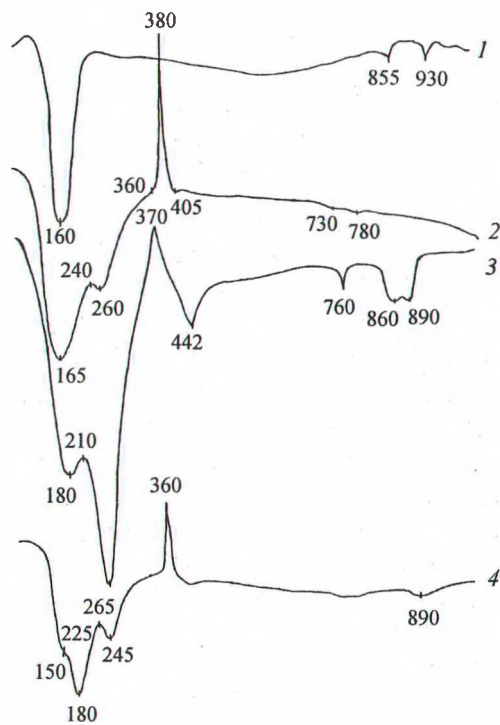


Рис. 3. Термограммы (°C) гидроксидных осадков  
1 — меди(II); 2 — хрома(III); 3 — хрома(III) — меди(II); 4 — механической смеси гидроксидов хрома(III) и меди(II)

Был также исследован образец, состоящий из смеси гидроксидов меди(II) и хрома(III), взятых в эквимольных количествах. На кривой ДТА можно фиксировать экзоэффект при 360°C, кривая является аддитивной. Потеря массы образца в данном случае составляет 8,6 моль  $H_2O$ . Величина равна полученной при суммировании потерь массы гидроксидов меди(II) — 1,2 моль  $H_2O$  и хрома(III) — 7,4 моль. Все это указывает на то,

Соединение	Температура пиков по кривой ДТА, °C	Интервал температур эффекта по кривой ДТА, °C	Потери массы		Энергетические эффекты
			% от исходного количества	количество $H_2O$ , моль	
$CuO \cdot nH_2O$	160*	80 — 230	16,1	0,8	Удаление кристаллизационной воды
	855*	815 — 870	1,3	0,06	Удаление структурной воды
	930*	915 — 950	—	—	Полиморфные превращения
$Cr_2O_3 \cdot nH_2O$	165*	50 — 240	29,4	3,5	Удаление кристаллизационной воды
	260*	240 — 360	13,1	1,3	То же
	380**	360 — 380	0,6	0,05	Кристаллизация
	730*	—	—	—	Полиморфные переходы
	780*	—	—	—	То же
$Cr_2O_3 \cdot CuO \cdot nH_2O$	180*	65 — 210	17,7	3,7	Удаление кристаллизационной воды
	265*	210 — 345	17,7	3,7	То же
	370**	345 — 420	—	—	Кристаллизация
	442*	420 — 495	2,5	0,44	Удаление структурной воды
	760*	740 — 775	—	—	То же
Механическая смесь $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$ и $CuO \cdot nH_2O$	860*; 890*	—	2,0	0,35	“
	180*	150 — 225	12,9	2,6	Удаление кристаллизационной воды
	245*	225 — 290	5,7	1,04	То же
	360**	290 — 450	2,6	0,46	Кристаллизация
	890*	870 — 945	1,0	0,17	Удаление структурной воды

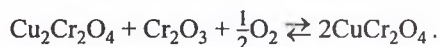
\* Эндотермический эффект.

\*\* Экзотермический эффект.

что продукт совместного осаждения гидроксидов меди(II) и хрома(III) не является их механической смесью.

Цвет пигмента с повышением температуры до 1200°C меняется от зеленоватого до темно-зеленого по мере увеличения в составе содержания Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Исследованы при помощи РФА (рис. 4) процессы, протекающие при обжиге осадка. При 800°C обнаружены линии шпинели CuO · Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O · Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и исходных оксидов. При повышении температуры обжига до 900°C интенсивность линий шпинели CuO · Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> возрастает, а Cu<sub>2</sub>O · Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — уменьшается, линии, принадлежащие Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, исчезают. По-видимому, в этом температурном интервале возможно протекание реакции



При 1000°C на рентгенограмме остаются те же пики, что и при 900°C.

Можно сделать вывод, что образование шпинели Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> заканчивается при 900°C. Однако эта шпинель неустойчива и при более высокой температуре (1200°C) происходит ее разложение. На рентгенограмме наряду с CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> отмечены слабые пики Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Полученные пигменты снижают температуру плавления флюса, используемого для надглазурного покрытия, при соотношении пигмент : флюс, равном 1 : 5, и не изменяют своего цвета. Они достаточно устойчи-

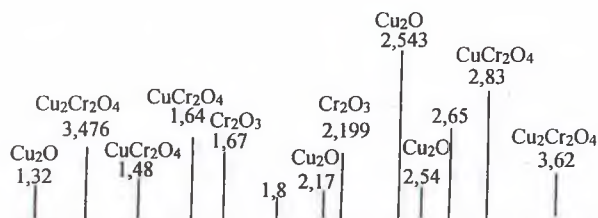


Рис. 4. Штрихрентгенограмма пигмента CuO · Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (800°C)

вы к растворяющему действию флюса. Пигмент, синтезированный при 800°C, менее стойкий и в расплаве флюсов может изменять свою окраску.

Таким образом, для получения пигментов, устойчивых к растворяющему действию глазури и флюсов, осадки следует обжигать при температуре 1200°C. Пигменты можно использовать для декорирования фарфора и керамических плиток.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколовская Д. М., Радион Е. В., Баев А. К. Гидроксильное комплексообразование в системе Cr(III) – Cu(II) – NO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O // Весті АН Беларусі. — Сер. Хім. навук. — 1995. — № 3. — С. 8 – 12.
2. Чалый В. П. Гидроксиды металлов (Закономерности образования, структура и свойства). — Киев: Наукова думка, 1970. — 160 с.
3. Синтез пигментов методом соосаждения / И. В. Пиц, Т. Л. Залевская, Е. Н. Путилина и др. // Стекло и керамика. — 1992. — № 3. — С. 22 – 23.

## 14-я международная выставка стекла и стекольного оборудования “ГЛАСТЕК-96”

23 – 26 октября 1996 года г. Дюссельдорф

# GLAS TEC

Фирма “Стеклопромсервис” приглашает предприятия и организации стекольной промышленности стран СНГ и Балтии принять участие в выставке “ГЛАСТЕК-96”.

**Выставка “ГЛАСТЕК-96” — одна из самых крупных и престижных мировых выставок стекла и стекольного оборудования.**

**Выставка “ГЛАСТЕК-96” — это замечательная возможность представить свою продукцию на мировом рынке, ознакомиться с новейшими достижениями в области стекла более чем 700 фирм из 43 стран мира.**

**Выставка “ГЛАСТЕК-96” — это дорога к Вашему успеху!**

Подробную информацию экспоненты и гости выставки могут получить по адресу: 111024 Москва, ул. Душинская, 7, АО “ГИС”, фирма “Стеклопромсервис”

Факс (095) 361-16-70  
Телефон (095) 361-33-62  
Салагин Игорь Николаевич  
Голованева Лариса Валентиновна

Факс (095) 230-25-05  
Телефон (095) 259-77-29  
Гасина Мария  
(Московское бюро  
“Мессе Дюссельдорф”)