

ПИГМЕНТ НА ОСНОВЕ СОВМЕСТНО ОСАЖДЕННЫХ ГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА(III) И НИКЕЛЯ(II)

И. В. Пищ, Е. В. Радион

Белорусский государственный технологический университет

Известно, что при совместном осаждении гидроксидов железа(III) и никеля(II) образуется феррит никеля NiFe_2O_4 . Как правило, его синтезируют в условиях, отвечающих завершению процесса ферритообразования: прокаливание в течение 6 ч при температуре 900°C или кипячение в течение 40 ч гидроксидов ферритного соотношения [1]. В то же время в литературе имеются сведения о том, что в процессе быстрого и медленного гидролиза в растворе образуются гетерополиядерные гидроксокомплексы железа(III) – никеля(II) [2] и начинается ферритообразование уже в момент совместного осаждения гидроксидов, а не только при их старении или термообработке [3]. В связи с этим цель настоящей работы — выяснить возможность применения в качестве пигмента совместно осажденного гидроксида железа(III) – никеля(II).

Для получения гидроксидных осадков к 0,1 М растворам солей $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ добавляли 1 М раствор KOH . Количество щелочи определяли заранее по кривым потенциометрического титрования, которое проводили на универсальном иономере ЭВ-74 со стеклянным (ЭСЛ-43-07) и хлорсеребряным (ЭВЛ-1МЗ) электродами. По кривым титрования определяли количество KOH , необходимое для достижения точки эквивалентности, которая соответствует завершению процесса осаждения (рис. 1).

В растворе никеля(II) осаждение гидроксида начинается сразу после добавления осадителя и завершается при pH 10,0. Гидроксид железа(III) осаждается в интервале pH 3,1 – 6,8. В растворе, содержащем сульфаты железа(III) и никеля(II) в эквимольном соотношении, процесс осаждения начинается при pH 4,4 и характеризуется двумя точками эквивалентности при pH 6,0 и 11,0. По данным химического анализа (комплексометрическое титрование), осадок, полученный в интервале pH 4,4 – 6,0, содержит все количество железа(III) и 54% исходного количества никеля(II). Оставшийся в растворе никель(II) осаждается при дальнейшем добавлении щелочи в интервале pH 6,0 – 11,0. Таким образом, регулируя значение pH раствора в процессе осаждения, можно получить либо гидроксидный осадок, содержащий железо(III) и никель(II) в ферритном соотношении 2 : 1, либо смесь этого осадка с гидроксидом никеля(II).

Синтезированные осадки отфильтровывали, высушивали и исследовали методами инфракрасной спектроскопии, дифференциально-термического и рентгенофазового анализа.

На ИК-спектрах совместно осажденных гидроксидов, полученных при pH 6,3 и 9,7, наблюдаются широкие и интенсивные полосы поглощения при 3450 и 3440 см^{-1} соответственно, которые относятся к валентным колебаниям молекулы воды, и полосы при 1647 и 1646 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям молекулы воды. Большая интенсивность этих двух полос указывает на значительное содержание неструктурной воды в полученных осадках [1]. На обоих спектрах отсутствует полоса деформационных колебаний OH -групп при 1030 см^{-1} , не свойственная ни свежесаженым гидроксидам, ни ферритам, и есть широкая сложная полоса поглощения в интервале $400 - 700\text{ см}^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям связи $\text{Me} - \text{O}$ [4].

ИК-спектр осадка, полученного при pH 9,7, содержит, кроме того, набор полос поглощения в области $1300 - 1600\text{ см}^{-1}$, присущих свежесаженому $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Судя по отсутствию полос при 410, 605 и 1030 см^{-1} , в осадках не заметно образования ни кристаллического, ни рентгеноаморфного феррита никеля [1]. Тем не менее полученные спектры указывают на взаимодействие железа(III) и никеля(II) при образовании осадка, поскольку отличаются от ИК-спектров $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и не аддитивны им.

С целью выяснения характера процессов, протекающих при термообработке полученных осадков, были проведены исследования их методом ДТА (рис. 2). Термограмма гидроксида железа(III) – никеля(II), осажденного при pH 6,3, характеризуется одним эндоэф-

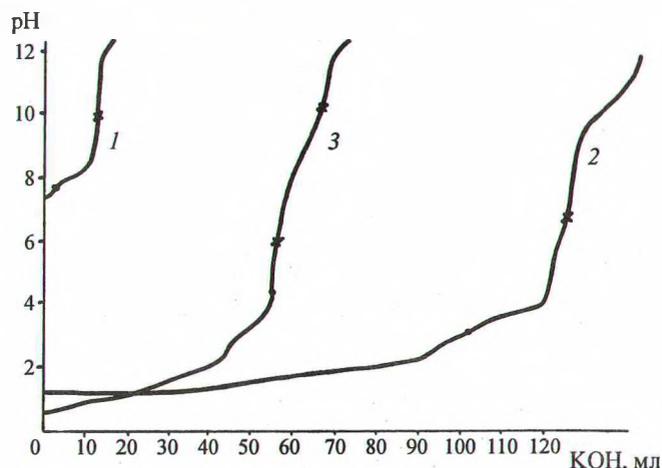


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования растворов 1 — никеля(II); 2 — железа(III); 3 — железа(III) – никеля(II); ● — значение pH начала образования гидроксидных осадков; x — положение точек эквивалентности

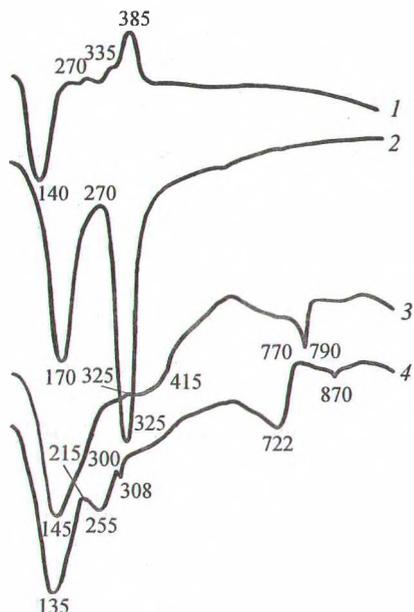


Рис. 2. Термограммы (°C) гидроксидных осадков
1 — железа(III); 2 — никеля(II); 3 — железа(III) – никеля(II), полученного при pH 6,3; 4 — железа(III) – никеля(II), полученного при pH 9,7

фектом, связанным с потерей кристаллизационной воды при 145°C. Это происходит при более низкой температуре, чем у гидроксида никеля(II). На кривой 3 отсутствует также эндоэффект при 325°C, характерный для Ni(OH)₂. Напротив, при этой температуре наблюдается экзоэффект кристаллизации, после чего при 790°C удаляется структурная вода. На этой кривой отсутствуют, кроме того, экзоэффекты полиморфных превращений $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температурах 335 и 385°C. Таким образом, осадок, полученный при совместном осаждении гидроксидов железа(III) и никеля(II) при pH 6,3, отличается от обоих индивидуальных гидроксидов.

Термограмма осадка, полученного при pH 9,7, имеет более сложный вид. На ней наблюдаются три эндоэффекта, связанных со ступенчатым удалением кристаллизационной воды, а при 722 и 870°C — два эндоэффекта, обусловленных потерей структурной воды. Надо отметить, что температуры эндоэффектов удаления структурной воды для обоих гидроксидных осадков железа(III) – никеля(II) намного выше, чем для Fe(OH)₃ и Ni(OH)₂.

Потеря массы Ni(OH)₂ при прокаливании составляет 19,3%, Fe(OH)₃ — 25,4%, гидроксидных осадков железа(III) – никеля(II) — 36,9% (pH 6,3) и 39,4% (pH 9,7), что составляет соответственно 1,7, 3,0, 7,7 и 11,2 молей. Поскольку содержание воды в гидроксидных осадках железа(III) – никеля(II) не аддитивно, это указывает на взаимодействие гидроксидов при осаждении. В работе [3] показано, что в феррите никеля вода находится в виде твердого раствора внедрения в решетке феррита, причем эта категория воды более проч-

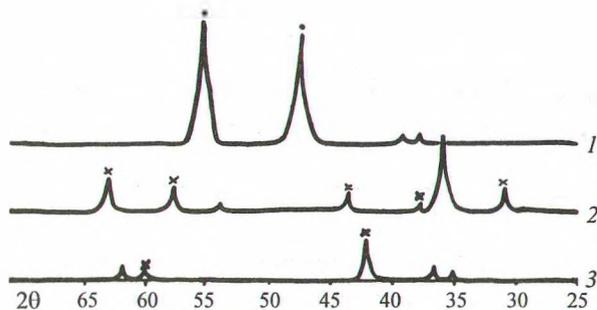


Рис. 3. Диффрактограммы гидроксидных осадков
1 — никеля(II); 2 — железа(III) – никеля(II), pH 6,3; 3 — железа(III) – никеля(II), pH 9,7; ● — NiO (ISTM 4-0835); × — NiFe₂O₄ (ISTM 10-325)

но связана и удаляется при более высокой температуре. Очевидно, именно это обусловило наличие эндоэффектов на кривых 3 и 4 (см. рис. 2) при температуре выше 700°C.

Рентгенофазовый анализ проводили на установке ДРОН-2 при Fe_α-излучении. На диффрактограммах (рис. 3) прокаленных до 1000°C гидроксидных осадков железа(III) – никеля(II) обнаружены рефлексы NiFe₂O₄, хотя и наблюдается некоторое искажение решетки феррита никеля вследствие внедрения в нее воды [1]. Таким образом, данные рентгенофазового анализа свидетельствуют об образовании NiFe₂O₄ в исследуемых системах.

Пигмент вводили в состав флюса и легкоплавкой глазури ЛГ-19 в количестве 0,5 – 10%. Полученный краситель наносили на поверхность образцов из фарфора и фаянса. На спектрофотометре СФ-18 были определены цветовые характеристики полученных покрытий: чистота цвета и доминирующая длина волны. Установлено, что оптимальное количество красителя не должно превышать 5%. При такой концентрации чистота цвета для покрытий по фаянсу составляет 29%, а доминирующая длина волны — 581 нм, по фарфору — 32% и 589 нм соответственно.

Таким образом, при меньших энергозатратах получены пигменты, обладающие высокими хромофорными характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чалый В. П., Лукачина Е. Н. Изучение кинетики и механизма ферритообразования в системе Ni(OH)₂ – α-FeOOH при старении // Неорганические материалы. — 1967. — № 9. — С. 1632 — 1637.
2. Пыхтеев О. Ю., Ефимов А. А., Москвин Л. Н. Состав гетерополиядерных гидроксокомплексов [Fe(III), Cr(III)] и [Fe(III), Ni(II)] // Тез. докл. Межгосударственной конф. "Химия радионуклидов и металл-ионов в природных объектах". — Минск, 1992. — С. 35.
3. Чалый В. П., Лукачина Е. Н. Исследование образования ферритов никеля, меди и цинка из гидроокисей // Неорганические материалы. — 1968. — № 2. — С. 237 – 243.
4. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1966.