

29. Iahiki M., Katoh H., Ogi K., Ohtake N. Barium ferrite particulate media application to audio and video recorders // Toshiba Rev. – 1985. – № 154. – P.27–31.
30. Состав для изготовления рабочего слоя магнитного диска: А.с. 1582880 СССР, МКИ5 G 11В 5/84 / В.В. Паньков, Л.Л. Терехова, Э.Е. Сакварс, А.А. Нигмадянов, Л.Ю. Иванова, Г.В. Фоменко; Научно-исслед. ин-т магнит. носителей информации. – № 4676864/24–10; Заявлено 11.04.89. ДСП.

УДК 546.723:546.76:546.623

Е.В.Радион, зав. кафедрой;
А.Е.Соколовский, ассистент;
В.А.Салоников, студент;
Г.В.Архутик, студентка;
Д.А.Рудаков, студент

ПОЛИЯДЕРНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) И ХРОМА(III) С ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОМ

Polynuclear complexation in the systems Fe^{3+} -EDTA, Cr^{3+} -EDTA and Fe^{3+} - Cr^{3+} -EDTA has been studied by spectrophotometry and pH-metric titration methods. Homo- and heteronuclear complexonates formation has been established under certain conditions (pH-range, concentration, Fe^{3+} : Cr^{3+} :EDTA mole correlation).

В литературе имеются отдельные сведения о гетероядерных комплексонатах лантана и лантаноидов, щелочноземельных металлов и металлов подгруппы титана [1-5]. Для остальных ионов металлов, в частности железа(III) и хрома(III), с которыми часто приходится иметь дело при выполнении различных аналитических операций с использованием ЭДТА, этот вопрос остается неизученным.

В группе гетероядерных $\text{Me}'\text{Me}''\text{Y}$ и бигомоядерных Me_2Y комплексонатов на основе ЭДТА выявлено три варианта строения [6, с.167]: двойная ионная соль $[\text{Me}'(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Me}''(\text{H}_2\text{O})\text{Y}]$ (I); присоединение «избыточных» атомов металла к внешним карбонильным атомам кислорода ЭДТА (II) и равноправная координация молекулой ЭДТА двух катионов (III). Кроме того, координационно насыщенные комплексонаты могут реагировать друг с другом, объединяясь в олигомерный (например, димерный) комплексонат путем образования цепочечных связей за счет избыточных донорных атомов обеих молекул

комплексона или за счет водородных связей с образованием комплексов $\text{Me}'\text{Me}''\text{Y}_2$ [1].

Цель настоящей работы – изучение полиядерного комплексообразования в системах, содержащих ионы железа(III), хрома(III) и этилендиаминтетраацетат, и выяснение условий образования полиядерных комплексонатов.

В работе использованы методы потенциометрического титрования (иономер И-160 с микропроцессором и термостатируемой рН-метрической ячейкой, подключенной к универсальному ультратермостату UTU-2.84) и спектрофотометрии (спектрофотометр СФ-46 с микропроцессором). Потенциометрически можно было получить информацию только о комплексах типа $\text{Me}'\text{Me}''\text{Y}$, а спектрофотометрически – о комплексах разных типов. В работе этим методом исследованы комплексы $\text{Me}'\text{Me}''\text{Y}_2$.

В качестве исходных веществ использованы $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), фиксаналы ЭДТА и КОН. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ был приготовлен растворением карбонильного железа в HNO_3 (х.ч.) с последующей перекристаллизацией.

Концентрацию Fe^{3+} определяли прямым комплексонометрическим титрованием в среде ацетатного буфера с сульфосалициловой кислотой [7], концентрацию Cr^{3+} – методом обратного комплексонометрического титрования солью Fe^{3+} , точку эквивалентности фиксировали потенциометрически с использованием платинового электрода [7].

Комплексообразование железа(III) с ЭДТА протекает с высокой скоростью при комнатной температуре. Хром(III) реагирует с ЭДТА при комнатной температуре весьма медленно, и равновесие в растворах практически не достигается [6], поэтому растворы, содержащие хром(III), прогревали на кипящей водяной бане. Кроме того, растворы для проведения спектрофотометрических исследований выдерживались 3 дня после приготовления [5, 8].

Спектры поглощения растворов, содержащих оба иона металла и ЭДТА, были получены при отношении $\text{Fe}^{3+}:\text{Cr}^{3+}:\text{ЭДТА}=1:1:2$, суммарной концентрации металлов 0,01 моль/л и концентрации ЭДТА 0,01 моль/л. Для сопоставления в тех же условиях были получены спектры поглощения индивидуальных комплексонатов (отношение $\text{Me}:\text{ЭДТА}=1:1$, $C_{\text{Me}}=C_{\text{ЭДТА}}=0,01$ моль/л).

Спектры поглощения растворов комплексонатов железа(III) с исходными значениями pH_0 2,19–6,03 практически совпадают со спектром поглощения раствора с $\text{pH}_0=6,53$. Они имеют вид широкой поло-

сы поглощения в видимой части спектра с интенсивным максимумом при 370 нм и небольшим максимумом при 490 нм. При изменении pH во всем изученном интервале pH 2,19-11,56 положение максимумов не меняется. Поглощение в интервале pH 2,19-7,00 не зависит от pH (рис.1), что указывает на отсутствие равновесий с участием протонов, а при дальнейшем увеличении pH растворов светопоглощение увеличивается. Следовательно, при pH > 7 протекают процессы с участием H^+ (протонирование или депротонирование).

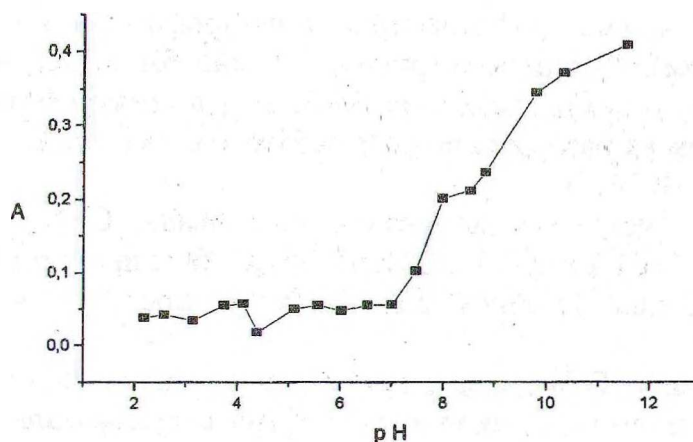
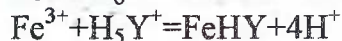
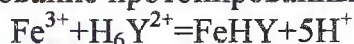
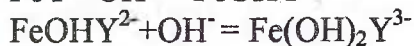


Рис.1. Зависимость поглощения растворов комплексонатов железа(III) от pH при $\lambda_{max} = 490$ нм

Согласно литературным данным, при pH=0,5-0,9 происходит образование протонированных комплексонатов:



При pH > 1,3 в системе преобладает нормальный комплексонат [6, с.143]. Он же доминирует при pH 5,4 [6, с.345]. При увеличении pH раствора происходит образование гидроксокомплексонатов железа(III):



При pH=9,3 основной формой является моногидроксокомплексонат $FeOHY^{2-}$. Он, в свою очередь, проявляет склонность к димеризации [6, с.144]:



С учетом литературных данных по полученным нами спектрам

можно сделать следующие заключения. В интервале рН 2,19-7,00 доминирует комплекс FeY^- (поглощение не зависит от рН), в интервале рН 7,47-11,56 он превращается в гидроксокомплексонаты (сильная зависимость A от рН). Судя по излому на восходящей части кривой (рис.1), в исследуемой системе не исключено образование двух форм гидроксокомплексонатов. Одна из них образуется в интервале рН 7,00-7,98 и доминирует при рН 7,98-8,52 (в последнем интервале поглощение почти не зависит от рН). Вторая образуется при рН > 8,52. С учетом приведенных выше литературных данных этими формами могут быть гидроксокомплексонат железа(III) и его димер.

Наличие на спектрах поглощения растворов комплексонатов хрома(III) (рис.2) изобестических точек в области длин волн 475, 580 и 400-410 нм доказывает существование нескольких форм в равновесии (как минимум двух) [9]. С ростом рН спектры претерпевают существенные изменения: возрастает светопоглощение, особенно в области максимума при 540 нм; происходит bathochromный сдвиг полос поглощения; появляется плечо при 430 нм. Все это свидетельствует о протекании реакции комплексообразования, а появление плеча – еще и о появлении новых форм поглощающих частиц.

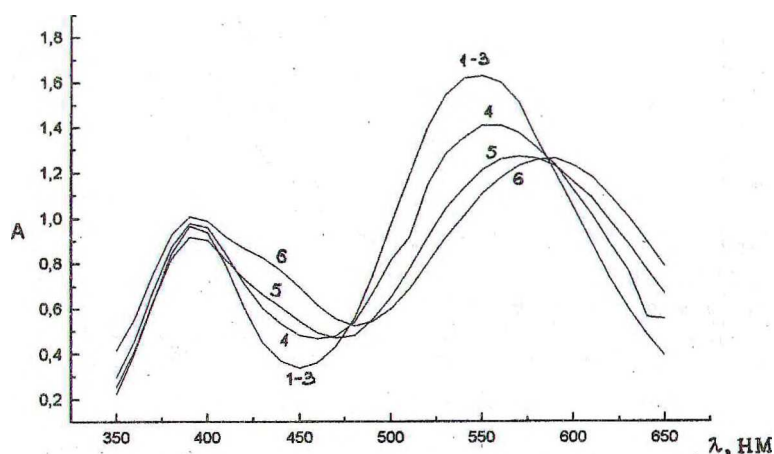
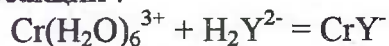
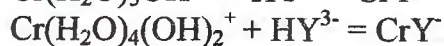
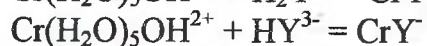
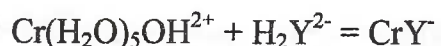


Рис.2. Спектры поглощения комплексонатов хрома(III) в зависимости от рН:

1-6.52; 2-7.02; 3-7.88; 4-8.37; 5-9.23; 6-10.17

В работе [10] высказано предположение, что при рН 4,4 и молярном соотношении $\text{Cr(III)}:\text{ЭДТА}=1:4$ в растворе возможны следующие реакции :





Из них наибольшее значение имеют 2 последние, т.е. при указанном значении pH нормальный комплексонат хрома(III) образуется из моно- и дигидроксикомплексов хрома(III). Этилендиаминтетраацетат хрома(III) может образовывать протонированный комплекс CrHY и гидроксокомплекс CrOHY^{2-} [6, с. 146]. В [8] показано, что равновесие после смешения растворов хрома(III) и ЭДТА устанавливается за 3 суток.

Начиная со значения pH 6,52, на спектрах появляется плечо при 430 нм, причем с ростом pH светопоглощение при этой длине волны существенно увеличивается (рис.2). Это однозначно указывает на образование гидроксокомплексоната хрома(III) при $\text{pH} > 6,19$. Тогда с учетом приведенных выше литературных данных можно считать, что при меньших значениях pH доминирует нормальный комплексонат.

Очень интересной представляется зависимость положения максимума поглощения от pH раствора (рис.3, кр.1).

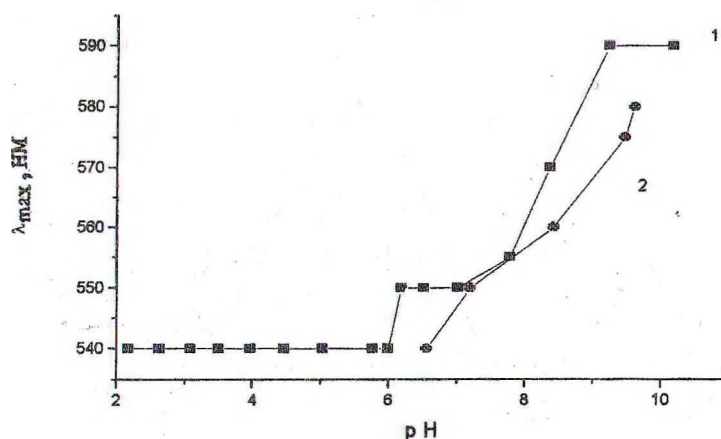


Рис.3. Зависимость λ_{max} от pH для растворов Cr(III) – ЭДТА (1) и Fe(III) - Cr(III) – ЭДТА (2)

Приведенные данные свидетельствуют о существовании в интервале pH 2,17-5,99 одной формы комплексоната хрома(III), в интервале pH 6,19-7,02 – второй, а при pH 9,23-10,17 – третьей. Последняя форма образуется постепенно при увеличении pH от 7,78 до 9,23. Первая из названных форм, несомненно, - нормальный комплексонат хро-

ма(III), тогда второй формой является гидроксокомплексонат. Третья форма, по-видимому, является полиядерным гидроксокомплексонатом хрома(III). Подобный димер гидроксокомплексоната хрома(III) с ЭДТА (этилендиаминдиуксусной кислотой) исследован авторами [11].

Спектры поглощения растворов Fe(III)-Cr(III)-ЭДТА представлены на рис.4, туда же для сравнения нанесен аддитивный спектр поглощения комплексонатов железа(III) и хрома(III).

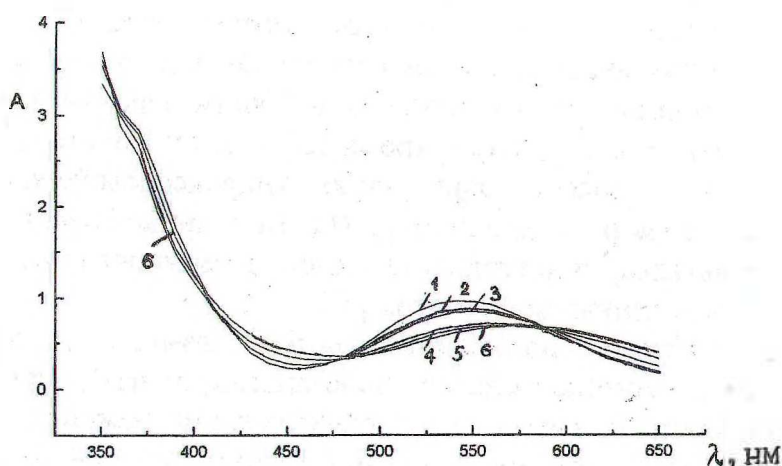


Рис.4. Спектры поглощения растворов Fe(III) – Cr(III) – ЭДТА в зависимости от pH: 1-6.56; 2-7.2; 3-8.43; 4-9.47; 5-9.6; 6- аддитивный спектр при pH 6.525 ± 0.005

Изобестические точки при длинах волн 360, 410, 480 и 590 нм свидетельствуют о равновесном существовании нескольких видов поглощающих частиц. В интервале длин волн 350-380 нм спектры сильно отличаются от аддитивного, на котором должно быть два максимума. Наоборот, в этой области светопоглощение значительно более интенсивное, чем следует из закона аддитивности. Кроме того, при концентрации железа(III) в системе Fe(III)-Cr(III)-ЭДТА вдвое меньшей, чем в системе Fe(III)-ЭДТА, поглощение при длине волны 370 нм, соответствующей максимуму поглощения FeY^- , оказывается гораздо выше. Сам этот максимум остается на спектре лишь в виде плеча. Плечо при 430 нм, обусловленное образованием гидроксокомплексонатов хрома(III), вообще отсутствует. Все это свидетельствует о протекании в исследуемой системе процессов комплексообразования, в результате которых образуются новые поглощающие частицы, отличные от индивидуальных комплексонатов и гидроксокомплексонатов

железа(III) и хрома(III). Очевидно, что этими частицами могут быть только гетероядерные комплексоны железа(III) и хрома(III), причем они доминируют во всем изученном интервале pH 6,56-9,60. Поскольку в системах Fe(III)-ЭДТА и Cr(III)-ЭДТА в этом интервале существуют гидроксокомплексонаты железа(III) и хрома(III), то можно предположить, что гетероядерное соединение образуется из них. Сравнивая зависимости сдвига максимума поглощения при 540 нм от pH раствора для систем Fe(III)-Cr(III)-ЭДТА (рис.3, кр.2) и Cr(III)-ЭДТА (рис.3, кр.1), можно отметить, что в отсутствие железа(III) наблюдался большой батохромный сдвиг максимума поглощения комплексоната хрома(III), связанный с его гидролизом. Таким образом, при совместном присутствии железа(III) и хрома(III) в этилендиаминтетраацетатном растворе процессы образования гидроксокомплексоната хрома(III) и его димера подавляются. На этой кривой отсутствуют отдельные площадки, свидетельствующие о доминировании какой-либо формы в определенных интервалах pH.

Таким образом, полученные данные указывают на образование гетероядерных комплексонатов железа(III)-хрома(III) при pH 6,56-9,60. Этот процесс вызывает соответствующие изменения спектров поглощения: резко увеличивается поглощение при 350-380 нм, исчезают максимумы поглощения индивидуальных комплексонатов.

Как указано выше, потенциометрические исследования проводились с целью установления возможности образования полиядерных комплексонатов типа (II) и (III). Их существование возможно только при избыточной концентрации ионов металлов по отношению к ЭДТА и может выражаться в появлении скачков на кривых титрования. С целью отнесения скачков на кривых нейтрализации к определенным компонентам раствора были получены кривые титрования не только растворов Fe^{3+} : Cr^{3+} :ЭДТА = 1:1:1, содержащих избыток ионов металлов, но и растворов солей металлов, ЭДТА, систем Me^{3+} -ЭДТА в мольных отношениях 1:1 и 2:1, системы Fe^{3+} - Cr^{3+} -ЭДТА в мольном отношении 1:1:2.

Кривые титрования представлены в координатах pH- OH/Me, так как величина отношения OH/Me позволяет на основании стехиометрии предполагаемых реакций отнести скачок на кривой к определенному компоненту раствора. Второй величиной, использованной при интерпретации полученных данных, является значение pH раствора в точке начала скачка. Указанные параметры кривых титрования растворов 0,01M Fe^{3+} , 0,01M Fe^{3+} + 0,01M ЭДТА, 0,01M ЭДТА, 0,02M

$\text{Fe}^{3+} + 0,01\text{M ЭДТА}$, $0,01\text{M Cr}^{3+}$, $0,01\text{M Cr}^{3+} + 0,01\text{M ЭДТА}$, $0,02\text{M Cr}^{3+} + 0,01\text{M ЭДТА}$ приведены в таблице.

Таблица

Параметры скачков кривых титрования (ОН/Ме / рН начала скачка)

Раствор	I скачок	II скачок	III скачок	IV скачок
Fe^{3+}	2.88 / 2.9			
ЭДТА	1.0 / 6.66			
$\text{Fe}^{3+} : \text{ЭДТА} = 1:1$	1.84 / 2.4	2.96 / 7.6		
$\text{Fe}^{3+} : \text{ЭДТА} = 2:1^*$	2.08 / 2.94	2.72 / 7.6		
Cr^{3+}	2.88 / 6.0			
$\text{Cr}^{3+} : \text{ЭДТА} = 1:1$	1.84 / 2.57	2.88 / 7.86		
$\text{Cr}^{3+} : \text{ЭДТА} = 2:1^*$	1.32 / 2.16	2.28 / 5.84	2.68 / 7.38	
$\text{Fe}^{3+} : \text{Cr}^{3+} : \text{ЭДТА} =$ 1:1:2	1.84 / 2.4	2.8 / 7.7		
$\text{Fe}^{3+} : \text{Cr}^{3+} : \text{ЭДТА} =$ 1:1:1	1.0 / 2.24	1.52 / 4.12	2.16 / 6.12	2.88 / 7.78
$\text{Fe}^{3+} : \text{Cr}^{3+} : \text{ЭДТА} =$ 1:1:1*	2.24 / 3.2	2.8 / 7.44		
$\text{Cr}^{3+} : \text{ЭДТА} : \text{Fe}^{3+} =$ 1:1:1*	1.04 / 2.2	1.44 / 4.0	2.16 / 6.11	2.88 / 7.86
$\text{Fe}^{3+} : \text{ЭДТА} : \text{Cr}^{3+} =$ 1:1:1*				

* при титровании происходило образование осадка

Кривые нейтрализации комплексонатов были получены для различных случаев. Во-первых, варьировали отношение $\text{Fe}^{3+}:\text{Cr}^{3+}:\text{ЭДТА}$, во-вторых, для систем с избытком ионов металлов (1:1:1) варьировали порядок смешения компонентов. Кривые титрования полученных растворов 0,2 М КОН приведены на рис.5-8.

В процессе титрования раствора $\text{Fe}^{3+}:\text{Cr}^{3+}:\text{ЭДТА}=1:1:2$ (0,01М $\text{Fe}^{3+} + 0,01\text{M Cr}^{3+} + 0,02\text{M ЭДТА}$, комплексон введен в раствор смеси солей) не происходило образование осадка, что указывает на полное связывание железа(III) и хрома(III) комплексоном (рис.5).

Первый скачок наблюдается при отношении ОН/ΣМе 1.84 и рН 2.4. Точно такое же отношение соответствует системам Fe(III)-ЭДТА и Cr(III)-ЭДТА (таблица). Значение рН начала скачка полностью совпадает с аналогичной величиной для первой системы и близко к ней для второй. Таким образом, первый скачок соответствует нейтрализации кислоты, выделившейся при образовании комплексонатов. Второй скачок наблюдается при отношении ОН/ΣМе 2.8 и рН 7.7. Судя по приведенным в таблице аналогичным данным для систем Fe(III)-

ЭДТА и Cr(III)-ЭДТА, он соответствует образованию гидроксокомплексонатов железа(III) и хрома(III). По спектрофотометрическим данным, в системе $\text{Fe}^{3+}:\text{Cr}^{3+}:\text{ЭДТА}=1:1:2$ образуется гетероядерный комплексонат типа $\text{Me}'\text{Me}''\text{Y}_2$. Следовательно, он титруется как любой из индивидуальных комплексонатов, поскольку значения констант устойчивости их мало различаются: $\lg K$ для FeY^- составляет 24,23, для CrY^- - 23,40 [12].

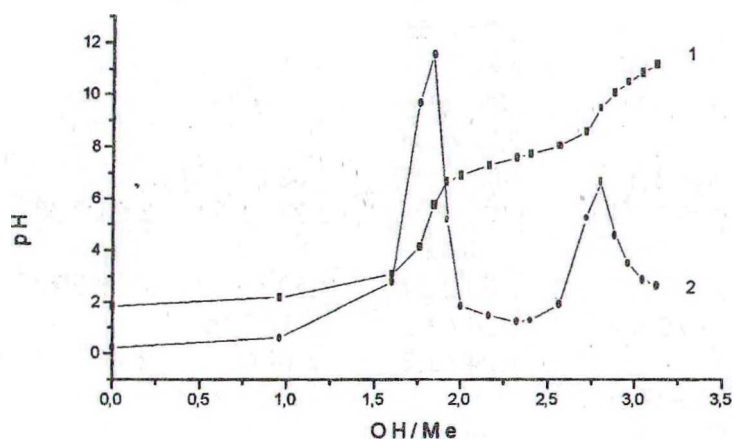


Рис.5. Кривая титрования раствора $\text{Fe}^{3+}:\text{Cr}^{3+}:\text{ЭДТА}=1:1:2$: 1 – интегральная, 2 – дифференциальная

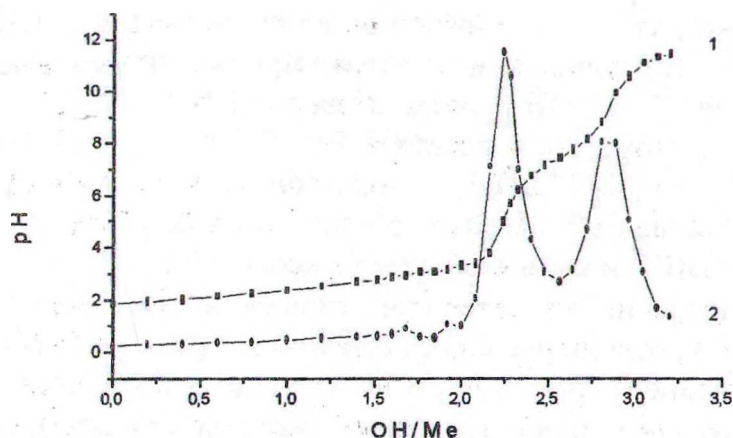


Рис.6. Кривая титрования раствора $\text{Cr}^{3+}\text{-ЭДТА-Fe}^{3+}$: 1 – интегральная, 2 – дифференциальная

Первый скачок на кривой титрования раствора Cr^{3+} -ЭДТА- Fe^{3+} ($0.01\text{M Fe}^{3+} + 0.01\text{M Cr}^{3+} + 0.01\text{M ЭДТА}$; железо(III) ввели в раствор комплексоната хрома) происходит при отношении $\text{ОН}/\Sigma\text{Me}$ 2.24 и pH 3.2, в этой же области значений pH начинается образование осадка (рис.6).

Этот скачок отвечает нейтрализации выделившейся кислоты и титрованию ионов металлов. Его положение по оси абсцисс мало отличается от величины, рассчитанной из условия аддитивности объемов. По значению pH начала скачка его следует отнести к осаждению гидроксида железа(III). Вслед за ним при отношении $\text{ОН}/\Sigma\text{Me}$ 2.8 и pH 7.44 происходит второй скачок, который, вероятно, отвечает титрованию комплексоната хрома(III). Это дает основание полагать, что комплексонат хрома(III) не образует гетероядерного комплекса с ионами железа(III) и ионы железа(III) практически не вытесняют хром(III) из соединения с ЭДТА.

Кривая титрования раствора Fe^{3+} -ЭДТА- Cr^{3+} (хром(III) введен в раствор комплексоната железа) явных скачков практически не содержит (рис.7), но на дифференциальной кривой наблюдается четыре пика.

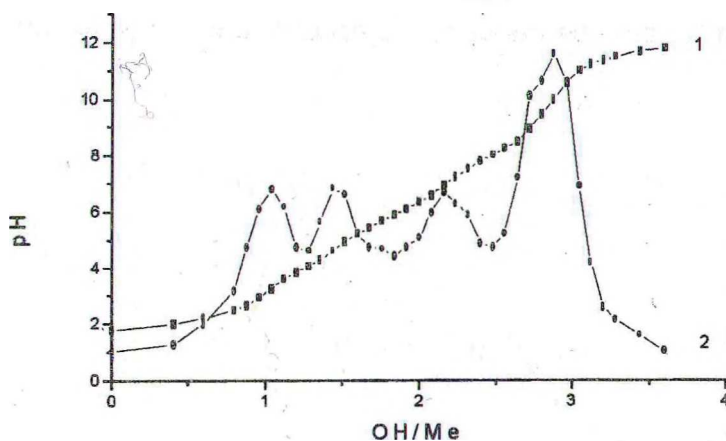


Рис.7. Кривая титрования раствора Fe^{3+} -ЭДТА- Cr^{3+} : 1 – интегральная, 2 – дифференциальная

Первый при pH 2.2 может отвечать титрованию как кислоты, образовавшейся при синтезе комплексонатов, так и железа(III), поскольку оно в смеси с сильной кислотой не может быть дифференцированно оттитровано. Однако отношение $\text{ОН}/\Sigma\text{Me}$, равное 1.04, указывает на то, что титруется только кислота. Третий пик на дифференци-

альной кривой при отношении $\text{ОН}/\Sigma\text{Me}$ 2.16 и pH 6.11 по величине pH начала скачка соответствует титрованию хрома(III). Последний пик ($\text{ОН}/\Sigma\text{Me} = 2.88$, $\text{pH} = 7.86$) отвечает титрованию комплексоната железа(III). Так как константа устойчивости комплексоната железа(III) больше, чем константа устойчивости комплексоната хрома(III), ионы хрома(III) не должны вытеснять железо(III) из комплекса с ЭДТА. Второй пик ($\text{ОН}/\Sigma\text{Me} = 1.44$, $\text{pH} = 4.06$) невозможно идентифицировать на основании кривых титрования ни одной из вышеописанных систем (табл.). Эти результаты дают основание полагать, что в растворе наряду с хромом(III) и комплексонатом железа(III) присутствует внешнесферный гетероядерный комплексонат типа (II). Эти результаты также показывают, что синтез гетероядерных комплексонатов возможен только при определенном порядке сливания растворов. В этом плане интересно рассмотреть кривую титрования при третьем варианте порядка смешения растворов.

Кривая титрования раствора $\text{Fe}^{3+}:\text{Cr}^{3+}:\text{ЭДТА}=1:1:1$ (к раствору смеси солей добавлен комплексон) (рис.8) практически полностью совпадает с предыдущей кривой титрования. Дифференциальная кривая также практически не отличается от кривой на рис.7. Близки между собой и параметры пиков (таблица). Следовательно, состав растворов при втором и третьем способе их приготовления практически не различается.

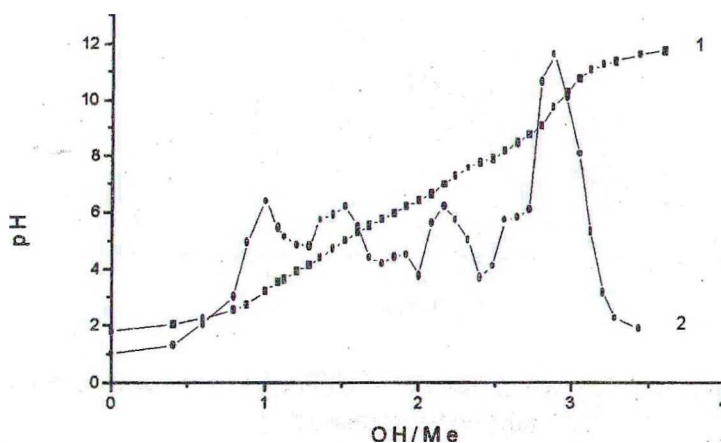


Рис.8. Кривая титрования раствора $\text{Fe}^{3+}:\text{Cr}^{3+}:\text{ЭДТА}=1:1:1$: 1 – интегральная, 2 – дифференциальная

Таким образом, в результате проведенных исследований впервые получены данные о состоянии ионов железа(III) и хрома(III) в

водных растворах ЭДТА при совместном присутствии, установлено образование гетероядерных комплексонатов железа(III)-хрома(III) и определены условия их доминирования в растворе (интервал значений pH, концентрация, отношение $\text{Fe}^{3+}:\text{Cr}^{3+}:\text{ЭДТА}$). Неустойчивые внешнесферные комплексы типа $\text{Me}'\text{Me}''\text{Y}$, обнаруженные методом pH-метрического титрования, не могут оказывать влияния на комплекснометрическое определение указанных катионов, так как легко разрушаются при добавлении ЭДТА. С образованием комплексов типа $\text{Me}'\text{Me}''\text{Y}_2$, обнаруженных по данным спектрофотометрии, очевидно, необходимо считаться при комплекснометрическом определении, разделении, маскировании железа(III) и хрома(III) в многокомпонентных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мартыненко Л.И., Шляхтин О.А., Чаркин Д.О. Синтез титаната бария с использованием комплексонатов // Неорг. материалы.- 1997.- Т.33.- № 5.- С.581-587.
2. Мартыненко Л.И., Шляхтин О.А., Милованов С.В., Горельский С.И., Чаркин Д.О. Использование комплексоната циркония при синтезе высокодисперсного цирконата бария // Неорг. материалы.- 1998.- Т.34.- № 5.- С.598-602.
3. Костромина Н.А., Терновая Т.В. Изучение комплексообразования в системах La-Ln-EDTA методом протонного резонанса // ЖНХ.- 1976.- Т.21.- № 2.- С.366-371.
4. Терновая Т.В., Шелест В.П., Костромина Н.А. Образование биядерных комплексов в системах Nd-La-Y, Eu-Hf-Y, Eu-Nd-DTPA // ЖНХ.- 1978.- Т.23.- Вып.11.- С.2974-2979.
5. Терновая Т.В., Шелест В.П., Костромина Н.А., Конунова Ц.Б. Исследование комплексообразования в системах Ln-Zr-EDTA и Ln-Hf-EDTA методом ПМР // ЖНХ.- 1979.- Т.24.- Вып.3.- С.666-670.
6. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов.- М.: Химия, 1988.- 544с.
7. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование.- М.: Химия, 1970.- 360с.
8. Рудь В.Т., Жирнова Н.М., Астахов К.В. Исследование равновесия в системе хром(III)-ЭДТА // ЖФХ.- 1969.- Т.43.- С.607-612.
9. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах.- М.: Мир, 1983.- 360с.

10. Григорьев Б.С., Макаров-Землянский Я.Я., Павлов Н.Н. Спектрофотометрическое исследование равновесий в системе хром (III) -ЭДТА // ЖФХ.- 1974.- Т.48.- С.1173-1179.
11. Порай-Кошиц М.А., Польнова Т.Н. Изучение состояния комплексонов хрома(III) и ЭДТА в растворах // Коорд. хим.- 1984.- Т.10.- С.725-731.
12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии.- М.: Химия, 1989.- 448с.

УДК 667.622:546.831

И.В.Пищ, профессор;
Е.В.Радион, зав. кафедрой

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ

The aim of the present paper is investigation of the possibility of pigments obtaining by coprecipitation method. So far as the present technology of pigments obtaining is power consuming and is connected with high temperature synthesis mass preparation by coprecipitation method is very perspective due to possibility of decreasing of heat and energy expenditures and obtaining pigments with high chromophorous properties. Pigments obtained from precipitates are synthesized at temperature 100-150°C lower than pigments obtained from powders. They are stable for dissolving action of glazes and fluxes and may be used for decorating of china, faience and glass. Pigments synthesis by coprecipitation method has some advantages, as the comparative analysis of two methods has shown. This allows to recommend this method for coloured and white glazes and mastics production.

В настоящее время синтез керамических пигментов производится на основе кристаллических соединений, обладающих стойкостью к воздействию агрессивных сред и высоких температур, растворяющему действию глазурей и флюсов. Для синтеза пигментов в качестве кристаллических решеток-акцепторов могут быть использованы шпинели первого и второго типа, циркон, гранаты, корунд, виллемит, сфен и др. [1]. Если в решетки перечисленных минералов включаются ионы переходных металлов, то кристаллы приобретают характерные окраски. Например, частично или полностью заменяя оксиды, входящие в шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$, на красящие оксиды и используя способность шпинели