

фаянсовых изделий в глазурях для керамических облицовочных плиток НР-50 и ВН-9, а также в глазури 21-А по фаянсу. Пигменты добавлялись в количестве 10; 5; 2,5; 1,25 % от веса сухой глазури. В результате получена палитра цветных глазурей от светло-сиреневых до фиолетовых, от светло-зеленых до темно-зеленых, от песочных до светло-коричневых, салатových и серых тонов.

Таким образом, в результате проведенной работы синтезированы пигменты на основе кристаллических решеток диопсида и титанавгита, что позволило обогатить палитру цветов новыми тонами керамических пигментов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Туманов С.Г., Пырко в В.П., Быстриков А.С. Получение керамических пигментов шпинельного типа ряда  $MnO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ . — Стекло и керамика, 1969, № 9, с. 30—31.
2. Туманов С.Г. Новые пути синтеза и классификации керамических пигментов. — Стекло и керамика, 1967, № 6, с. 33—35.
3. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. — Киев, 1966, с. 115—126.
4. Марков Е.С. Изоморфизм атомов в кристаллах. — М., 1973, с. 39—107.
5. Карякин А.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. — М., 1977, с. 178.
6. Зевин Л.С., Завьялова Л.А. Количественный и рентгенографический фазовый анализ. — М., 1974.

УДК 666.293.522.53

И.В. ПИЩ, канд.техн.наук (БТИ)

### ОБ ОКРАШИВАНИИ СОЕДИНЕНИЯМИ ХРОМА КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

Соединения хрома широко используются в качестве хромофоров при синтезе керамических пигментов. Известно [1], что для хрома, как и для других d-элементов шестой группы, степень окисления может изменяться от 0 до +6. Для низших степеней окисления хрома характерны катионные комплексы, а для высших — анионные. Доказано [2], что в стеклах, глазурях хром может находиться в виде  $Cr_2O_3$  и  $CrO_3$ .

Для придания хрому устойчивой окраски и уменьшения улетучивания необходимо проводить предварительный синтез хромсодержащих пигментов. В качестве кристаллической решетки выбирается такой минерал, с которым хром может образовывать твердые растворы. Кристаллическая структура  $Cr_2O_3$  подобна структуре корунда  $\alpha-Al_2O_3$ . Как отмечает С.Г. Туманов [3], розовые хромовые пигменты ряда  $Al_2O_3-Cr_2O_3$  представляют окрашенные корунды, по характеру кривых поглощения света аналогичные естественным рубинам. Близость ионных радиусов  $Cr^{3+}$  и  $Al^{3+}$ , одинаковые координационные числа и структура позволяют производить изоморфное замещение в корунде ионов алюминия на ионы хрома. Установлено, что только ограниченное количество  $Cr_2O_3$  (до 30 %) может давать в смеси с  $\alpha-Al_2O_3$  рубиновые кристаллы.

К этому объяснению следует добавить, что в присутствии  $V_2O_5$  возрастает активность кристаллических решеток и соответственно увеличивается

адсорбция  $\text{Cr}^{+3}$  на поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . На положительную роль  $\text{V}_2\text{O}_5$  указывает С.Г. Туманов [3]. Он отмечает, что при добавке  $\text{V}_2\text{O}_5$  увеличивается показатель преломления и содержания красного цвета в пигменте. Несмотря на большую прочность связи  $\text{Al-O-Al}$  и высокую энергию кристаллической решетки, ионы  $\text{V}^{+3}$  способны расшатывать кристаллическую решетку корунда и делать ее более реакционноспособной, что и приводит к образованию твердых растворов внедрения  $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ . О прочности кристаллической решетки свидетельствует устойчивость цвета при использовании пигмента в качестве подглазурной краски.

Аналогично корундовым, цвет pinkовых пигментов тоже розовый. Для синтеза таких пигментов используется система  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-CaO}$  с добавкой  $\text{V}_2\text{O}_5$  [4]. Источником хрома являлись  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CrO}_3$ ;  $\text{PbCrO}_4$ . Э.А. Филиппова [4] отмечает, что выбор источника хрома определенным образом влияет на окраску pinkа. Наличие ионов  $\text{K}^+$  в калиевом хромпике понижает содержание красного цвета в пигменте за счет увеличения фиолетового и синего. Ионы  $\text{Pb}^{+2}$  придают pinkовой окраске вишневый оттенок. Положительное влияние  $\text{CaO}$  на окраску хромовых пигментов отмечают многие исследователи [5-9]. Сочетания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с  $\text{CaO}$  дают светло-зеленые краски. Такие же краски получают на основе гранатов, в частности уваровита  $3\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ . Однако если вместо  $\text{SiO}_2$  взят  $\text{P}_2\text{O}_5$ , то цвет пигмента темно-зеленый [5]. Следовательно,  $\text{SiO}_2$  также способствует образованию светло-зеленой окраски пигментов в гранатах. В присутствии ионов бария и магния зеленый цвет пигментов становится более темным. Небольшое количество  $\text{CaO}$  можно добавлять к зеленым краскам. Цвет изменяется от ярко- до темно-зеленого. Оксид никеля в небольшом количестве в сочетании с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  дает краски зелено-серых тонов. Хромсодержащие пигменты не рекомендуется использовать для окрашивания глазури, глушенных  $\text{SnO}_2$  или  $\text{ZnO}$ . Содержание последнего, даже в небольших количествах, приводит к разрушению зеленой окраски.

Пигменты более светло-зеленых тонов получают при добавке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Синтезируя пигменты муллитоподобной структуры с использованием в качестве хромофора  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Г.Н. Масленникова и другие авторы [10] получили пигменты сиреневого и зеленого цвета. В муллите  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  постепенно  $\text{Al}_2\text{O}_3$  замещался на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в количестве 0,05-2,7 моль. Отмечается, что основной кристаллической фазой являются муллит и твердый раствор  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при замещении до 0,3 моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При больших концентрациях  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (1,2-2,7 моль) наряду с муллитом образуется кристобаллит, а также твердый раствор  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Проведенные исследования [10] подтверждают вывод о том, что  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  образуют ограниченное количество смешанных кристаллов. Причем в муллите их значительно меньше, чем в корунде. Судя по цвету, окраска этих пигментов неяркая. Отмечается [11] положительное влияние на цветовую характеристику пигмента  $\text{ZrO}_2$ . Поэтому его рекомендуется вводить в качестве глушителя в состав глазури вместо  $\text{ZnO}$  и  $\text{SnO}_2$ .

В пигментах шпинельного типа ряда  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  [12] производилось эквимолекулярное замещение  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В количестве минера-

лизатора использовалась  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , количество которой составляло 2 % от теоретического во всех составах пигментов в расчете на  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Окраска пигментов изменялась от коричневой до оливковой и серовато-зеленой. Судя по терморентгенограммам, синтезируемые пигменты имеют шпинельную структуру. Хром входит в кристаллическую решетку шпинели в виде октаэдрической формы с валентностью +3.

В цельзиановых пигментах  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  ионы  $\text{Ba}^{+2}$  замещались на ионы  $\text{Cr}^{+3}$ . Спекание производилось в присутствии  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Цвет пигмента желто-зеленый. Судя по рентгенограммам, образуется бинарное соединение  $\text{BaO} \times \times \text{Cr}_2\text{O}_3$  [13]. Окраска становится более интенсивной в присутствии  $\text{P}_2\text{O}_5$ , который будет играть роль минерализатора и тем самым способствовать реакции образования  $\text{BaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Нами исследовались хромсодержащие пигменты диоксидового ряда ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ ). При частичном замещении  $\text{MgO}$  на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  цвет пигмента изменяется от серо-салатового до зеленого.

Интересно проследить влияние некоторых 2, 3 - и 4-валентных оксидов на хромофорные свойства хрома в диоксиде. Так, замена  $\text{MgO}$  на  $\text{BaO}$  не оказывает существенного влияния на окраску пигмента. С уменьшением количества  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и возрастанием  $\text{BaO}$  цвет изменяется от темно-зеленого к серо-зеленому; при введении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  взамен  $\text{MgO}$  цвет хромсодержащего диоксидового пигмента изменяется от желто-зеленого к ярко-зеленому. Что касается  $\text{TiO}_2$ , то в сочетании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  окраска пигментов шоколадная или черно-коричневая. Замена  $\text{SiO}_2$  на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в диоксиде вызывает грязно-зеленую окраску.

На основании изложенного материала можно считать, что для получения устойчивой окраски хромсодержащих пигментов для синтеза следует использовать кристаллические решетки, содержащие в своем составе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Оксиды  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  образуют твердые растворы розового цвета. Соотношение между  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  должно быть не более 3:1. Присутствие других оксидов приводит к изменению координационного числа хрома и появлению желто-зеленой или зеленой окраски.

Экспериментальные данные подтверждают, что  $\text{Cr}^{+3}$ , обладая высокими радиусом и зарядом, не входит в кристаллические решетки синтезируемых пигментов, не содержащих  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и образует бинарные соединения. Окраска таких пигментов в основном вызывается данными соединениями.

Положительное влияние на хромофорные свойства хромсодержащих пигментов оказывают оксиды кальция и циркония, отрицательное — оксид цинка.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А х м е т о в Н.С. Неорганическая химия.—М., 1975, с.371—378.
2. В а р г и н В.В. Производство цветных стекол. — М., 1940, с. 27—31.
3. Т у м а н о в С.Г. Синтез керамических красок. — В сб.: Физико-химические основы керамики. М., 1956, с. 264.
4. Ф и л и п п о в а Э.А., Т у м а н о в С.Г. Влияние катионов щелочных металлов на процесс образования керамических пигментов системы  $\text{CaO}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2$ . — Изв. АН СССР. Сер. Неорган. мат-лы, 1970, 6, № 4, с. 814—817.
5. Т у м а н о в С.Г., П е т р о в Ю.Ф., Б ы с т р и к о в А.С. Синтез керамических пигментов в системе  $\text{R}_3^{+2}\text{R}_2^{+3}(\text{PO}_4)_4$ . — Стекло и керамика, 1968, № 7, с. 34—35.
6. S t e f a n o w S. Sprechsaal für ceram. — Glas emale silicate 100, 1967, N 119, s. 769—771.
7. Т у м а н о в С.Г. Новые керамические пигменты для окраски стекловидных покрытий по керамике и металлам. — В сб.: Не-

органические стекловидные покрытия и материалы. Riga, 1966, с. 7. 8. Z e r r F. Ver. Dtsch. keram. gls, 1970, 47, N 2, s. 98—100. 9. Пат. ФРГ № 1296073, 1970. 10. Пигменты муллитоподобной структуры/Г.Н. Масленникова, В.П. Пырков, Н.П. Фомина, Л.И. Черепанина. — Стекло и керамика, 1981, № 1, с. 23. 11. Z u g a d l o M., S w i e s k i Z. — Szklo i ceram, 1979, 30, N 1, s. 1—6. 12. Туманов С.Г., Пырков В.П., Быстриков А.С. Получение керамических пигментов шпинельного типа ряда  $MnO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ . — Стекло и керамика, 1969, № 9, с. 30—31. 13. Пищ И.В., Гладкая Э.П. Синтез цельзиановых пигментов. — Стекло и керамика, 1974, № 4, с. 22.

УДК 666.293.522.53

И.В. ПИЩ, канд.техн.наук (БТИ),  
Г.Н. МАСЛЕННИКОВА, докт.техн.наук  
(Московск. ин-т управл. им. С. Орджоникидзе)

### ХРОМОФОРНЫЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЯ В КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТАХ

Известно [1], что для никеля наиболее устойчива тетраэдрическая и октаэдрическая координация. Для него характерно координационное число 4 или 6. Валентные электроны никеля расположены в подуровне  $3d^8 4s^2$  и степень окисления равна +2.

Спектры поглощения  $Ni^{2+}$  состоят из нескольких полос. Происхождение полос поглощения объясняется поглощением фотонов, волновые числа которых равны разности энергии основного и возбужденного состояния иона или атома [2].

По сравнению с водными растворами цвет керамических пигментов зависит прежде всего от хромофора и структуры кристаллической решетки, которая положена в основу их синтеза. Так, пигменты гранатового типа, в частности гроссуляр ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ ) при полной замене CaO на NiO окрашены в зеленый цвет. При замене  $SiO_2$  на  $P_2O_5$  цвет пигмента переходит в желто-зеленый [3,4].

При исключении минерализатора ( $H_3BO_3$ ) образуются зеленые пигменты. В случае частичного замещения CaO на NiO в присутствии минерализатора цвет пигмента становится светло-зеленым. Таким образом, в одной системе  $R_3^2 R_2^3 (PO_4)_3$  происходит изменение цвета пигментов. С целью объяснения подобного изменения хромофорных свойств никеля рассмотрим пространственную структуру акцептора-граната, которая установлена Линдемом [5].

Структуру гранатов можно рассматривать как каркас из связанных между собой Si-тетраэдров, в пустотах которых располагаются атомы  $R^{+2}$  [6]. Координационное число  $Ca^{+2}$  равно 8.

При введении  $Ni^{+2}$  вместо  $Ca^{+2}$  в состав гранатов наблюдается деформация ионов кислорода, так как кристаллохимический радиус  $Ni^{+2}$  меньше  $Ca^{+2}$ . Происходит сдвиг одной полосы поглощения в красную область спектра, другой — в фиолетовую. Цвет пигмента становится зеленым, что характерно для  $Ni^{+2}$  с координационным числом 6. Для ионов никеля с координационным числом 4 характерна голубая окраска. Подтверждением этому мо-