

МИНЕРАЛОГИЯ

С. Г. ТУМАНОВ

ПОЛУЧЕНИЕ КОБАЛЬТОВЫХ ГОЛУБЫХ И ХРОМОВЫХ РОЗОВЫХ  
МИНЕРАЛЬНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ШПИНЕЛЬНОГО ТИПА*(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 9 I 1947)*

Как известно, шпинели отличаются от других минеральных тел весьма высокой механической прочностью и большой устойчивостью к действию высоких температур и химических реагентов. Естественные шпинели представляют собой обширный класс минеральных тел с разнообразными окрасками, среди которых, однако, минералы с чистыми тонами редки и являются уже драгоценными камнями. Путем синтеза этот класс соединений может быть значительно расширен, а также достигнут чистоты и большого разнообразия в окрасках.

Начиная с классических работ М. Эбельмена (1), синтез шпинелей был осуществлен рядом исследователей (2-5). С другой стороны, структура шпинелей, равно как и их свойства, особенно окраска, подвергались за последнее время глубокому изучению как в связи с работами по синтезу драгоценных камней, так и со стороны минералогов и петрографов (6-9). К настоящему времени накопился обширный материал по всестороннему изучению как естественных, так и синтетических шпинелей.

Многие керамические краски представляют собой соединения шпинельного типа (5), но как таковые они не изучались, между тем как они открывают широкие возможности для расширения существующей палитры как керамических, так и вообще прочных минеральных красителей. Исходя из этого, в лаборатории Дулевского красочного завода была проведена работа по получению, с одной стороны, серии кобальтовых голубых пигментов на основе закономерно построенных изоморфных рядов шпинелей  $MgO \cdot Al_3O_3$  и  $ZnO \cdot Al_2O_3$ , где  $MgO$  и  $ZnO$  последовательно и эквимолекулярно замещались  $CoO$ , и, с другой стороны, аналогичной серии розовых пигментов, где в тех же изоморфных рядах  $Al_2O_3$  последовательно и эквимолекулярно замещается  $Cr_2O_3$ .

Обычно синтез рубинов и шпинелей производится при весьма высоких температурах порядка  $1700-2000^\circ C$  или же при более низких температурах ( $1200-1300^\circ C$ ) путем растворения компонентов в больших количествах борной кислоты (1) или хлористого калия (4, 5) с последующей кристаллизацией шпинели из раствора. Последний способ требует применения платиновых сосудов. Высокая стоимость обоих способов не дает возможности их применения в промышленности.

В целях снижения температуры образования искусственных рубинов и шпинелей, а также ускорения и обеспечения большей полноты реакций их образования, в настоящей работе были использованы

как активные состояния исходных компонентов, так и ряд минерализаторов, среди которых лучшим оказался  $V_2O_5$ .

В работе подвергались сравнительному изучению следующие способы изготовления пигментов:

- а) прокаливание тесной смеси окислов;
- б) прокаливание тесной смеси окислов в присутствии флюсующих добавок;
- в) прокаливание тесной смеси окислов с  $\gamma-Al_2O_3$ ;
- г) сплавление солей соответствующих металлов в их кристаллизационной воде с последующим прокаливанием смеси;
- д) совместное осаждение металлов из растворов их солей в виде гидроокисей с последующим их прокаливанием после промывки.

Для выявления оптимальных условий образования шпинелей применялись различные температуры их обжига от 900 до 1350° С, а также изучалась длительность воздействия температур от 30 мин. до 3 час.

Цветность полученных пигментов была изучена штурфенфотометром Пульфриха и спектрофотометром. Пигменты были подвергнуты микроскопическому просмотру с определением для отдельных образцов показателей преломления, а для наиболее характерных образцов сделаны были и рентгенографические и термометрические анализы.

Ряд  $CoO - Al_2O_3$ . При прокаливании в течение 30 мин. при 1300°С тесной смеси окислов  $CoO$  и  $Al_2O_3$  в различных количественных соотношениях (от 1 до 200 мол.  $Al_2O_3$  на 1 мол.  $CoO$ ) получалась целая серия пигментов с светлоголубой и интенсивно синей окраской.

Петрографический анализ обнаружил в них лишь частичное образование шпинели, причем тем больше, чем соотношение окислов было ближе к составу шпинели. Показатель преломления пигментов возрастал по мере увеличения в них содержания  $CoO$ . В присутствии  $V_2O_5$  при 1300°С  $CoO$  с  $Al_2O_3$  в соотношении 1:1 дает совершенное образование шпинели с показателем преломления 1,81. Заснятая дебаграмма дает только линии шпинели. Излишний ввод  $\gamma-Al_2O_3$  не образует изоморфной смеси с шпинелью, он остается свободным, переходя при прокаливании в  $\alpha$ -форму.

Ряд  $CoO - MgO - Al_2O_3$ . При совместном прокаливании окислов при 1300° С образуется незначительное количество шпинели. В пигменте присутствуют в больших количествах свободные  $MgO$  и  $Al_2O_3$ . При добавлении 2%  $H_3VO_5$  картина резко меняется, пигменты становятся однородными, более интенсивно окрашенными. Заменой части  $CoO$  на  $MgO$  легко достигается получение более светлых пигментов при сохранении однородности их структуры. Тона подглазурных окрасок являются более чистыми, чем у обычной кобальтовой шпинели.

Отмечается исключительное влияние температуры на полноту образования шпинели в пигментах с  $V_2O_5$  с параллельным при этом увеличением интенсивности окрасок. Так, для пигмента № 69 состава 0,05  $CoO$  0,95  $MgO \cdot Al_2O_3$  увеличение синего цвета с изменением температуры от 1100 до 1350° С составляет 40%, а для этого же пигмента без  $V_2O_5$  увеличение синего составляет всего 2%. Сравнительный термический анализ шихты пигмента состава 0,5  $CoO$  0,5  $MgO \cdot Al_2O_3$  показывает, что при изготовлении этого пигмента методом сплавления солей или прокаливанием гидроокисей образование пигмента передвигается в область более низких температур, но полноты образования пигмента при этом не происходит.

Ряд  $CoO - ZnO - Al_2O_3$ . Пигменты на окислах этого ряда представляют собой более однородную картину и показывают большую

интенсивность окраски по сравнению с магниевым рядом. Пигменты, изготовленные с  $V_2O_5$ , показывают более совершенное образование шпинели и обладают более интенсивной окраской. Это подтверждают микроскопические исследования и рентген. До  $1000^\circ$  в шихте с  $V_2O_5$  видимого образования шпинели не происходит. Методом сплавления или осаждения гидроокисей, как показывают термограммы, образование шпинели передвигается в области более низких температур ( $550^\circ C$ ).

В качестве подглазурных красок пигменты цинкового ряда дают наивысшие по чистоте окраски.

Из розовых пигментов в первую очередь было изучено получение рубинового пигмента с вводом  $Cr_2O_3$  от 0,5 до 50% по отношению к  $Al_2O_3$ . Как и в кобальтовом ряду, пигменты получались как прокаливанием тесной смеси просто окислов, так и с добавлением плавней в количестве 5%  $H_3BO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ .

Окраска пигментов от еле розовой при 0,5—1%  $Cr_2O_3$  усиливается с повышением содержания  $Cr_2O_3$  и достигает максимума при 10%  $Cr_2O_3$ . С дальнейшим увеличением содержания  $Cr_2O_3$  окраска пигмента переходит сначала в светлозеленую, а затем темнозеленую. Пигменты, прокаленные с  $V_2O_5$ , удерживают розовую окраску до содержания  $Cr_2O_3$  в 25%. С дальнейшим же повышением содержания  $Cr_2O_3$  окраска через шоколадно-коричневую переходит в зеленую. Петрографический анализ пигментов показывает, что они являются корундом. Пигмент с 50%  $Cr_2O_3$  состоит из бесформенных агрегатов, которые, повидимому, представляют собой спекшиеся частицы  $Cr_2O_3$ . В пигментах, обожженных без  $V_2O_5$ , светопреломление не изменяется и остается близким к корунду ( $N_o=1,76$ ), и лишь при повышении температуры до  $1700^\circ N_o$  сильно возрастает (до 2,05), что говорит о вхождении  $Cr_2O_3$  в кристаллическую решетку корунда. Соответственные же пигменты с  $V_2O_5$ , обожженные при  $1300^\circ C$ , дают закономерное повышение светопреломления, сравниваясь с светопреломлением у пигментов, обожженных на  $1700^\circ C$ , т. е. наличие плавня  $V_2O_5$  позволяет снизить температуру образования рубина на  $400^\circ C$ . Возрастание светопреломления рубиновых пигментов в зависимости от увеличения содержания в них  $Cr_2O_3$  выражается простой линейной функцией. Кривые поглощения света естественного рубина и хромового пигмента сходны между собою и имеют максимум поглощения в зеленой части спектра.

Как магнезиальные, так и цинковые хромовые шпинели в отношении их образования ведут себя аналогично соответствующим кобальтовым рядам. И в этом случае цинковые шпинели образуются значительно легче, и особенно благотворно на их образовании сказывается добавление борной кислоты. Дебаграммы пигментов показывают полное отсутствие линий не прореагировавших исходных материалов.

В качестве подглазурных красок цинковые хромовые шпинели по сравнению с хромово-магнезиальными дают более интенсивные и чистые окраски.

Выводы. 1. Получена целая серия голубых кобальтовых и розовых хромовых пигментов изоморфных рядов:  $CoO - Al_2O_3$ ;  $CoO - MgO - Al_2O_3$ ;  $CoO - ZnO - Al_2O_3$ ;  $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ ;  $MgO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ ;  $ZnO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ . Измерение светопреломления полученных пигментов, их петрографическое и рентгенографическое изучение, а также заснятые термограммы убеждают, что новые пигменты представляют собою в преобладающем большинстве случаев соединения шпинельного типа.

2. Наибольшей однородностью из полученных рядов пигментов обладают пигменты цинкового ряда.

3. Наибольшая стойкость пигментов по отношению к растворяющему действию кислот определена также у пигментов цинкового ряда.

4. По интенсивности окраски и чистоте тона первое место занимают цинковые пигменты, затем пигменты магнезиального ряда и, наконец, кобальтовые шпинели и хромовые корунды.

5. Наиболее совершенное образование шпинелей обеспечивает способ прокаливания компонентов шпинели в виде совместно осажденных гидроокисей.

Способ прокаливания тесной смеси окислов с борной кислотой также дает полноту образования шпинелей и практически является наиболее простым и удобным для применения в производственных условиях.

7. Оптимальная температура образования пигментов с применением в качестве плавня борной кислоты определялась в 1300° С.

Химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева,  
Москва

Поступило  
9 I 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> M. Ebelmen, Ann. de chim. et phys., **22**, 21 (1848). <sup>2</sup> J. A. Hedwall, Z. ang. u. allg. Chem., **92**, 302 (1915). <sup>3</sup> S. Holgerson, Z. ang. u. allg. Chem., **192**, 129 (1930). <sup>4</sup> G. Natta et L. Passerini, Gaz. Chim. Ital., **59**, 280 (1929). <sup>5</sup> O. Krause u. W. Zhiel, Z. ang. u. allg. Chem., **203**, 120 (1931). <sup>6</sup> E. Kolbe, N. J. Miner., **69**, 183 (1935). <sup>7</sup> F. Rinne, N. J. Miner., **58**, A, 43 (1928). <sup>8</sup> N. Trompau, N. J. Miner., **68A**, 349 (1934). <sup>9</sup> O. Weigel u G. Habich, N. J. Miner., **7**, 397 (1928).