

Такой подход к изучению биологической роли металлов позволяет затронуть проблемы загрязнения окружающей среды данного региона, активизировать познавательную деятельность, привлечь студентов к научно-исследовательской работе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Практикум по неорганической химии под ред. В.П. Зломанова. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1994. — 320 с.
2. Сборник санитарно-гигиенических нормативов и методов контроля вредных веществ в объектах окружающей среды. — М.: Международный фонд конверсии. Центр экологических проблем. 1991. — 370 с.
3. ИСО 8288 Качество воды. Определение кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца. Пламенные атомно-абсорбционные спектрометрические методы.
4. Мисюта, Ю.Г. Содержание тяжелых металлов в гидрокосистеме Реки Десная / Ю.Г. Мисюта [и др.] // Веснік Брэсцкага ўніверсітэта. — 2009. — № 2 (33). — С. 107–116.

УДК 667.622.11

К.В. Халецкая<sup>1</sup>, Е.И. Василевская<sup>1</sup>, В.А. Халецкий<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Минск, БГУ

<sup>2</sup>Брест, БрГТУ

### МИНЕРАЛЬНЫЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА

Согласно ГОСТ 19487 неорганическим пигментом называется неорганическое вещество, нерастворимое в дисперсионных средах и способное образовывать с плёнкообразующим веществом защитное, декоративное или декоративно-защитное покрытие [1]. Пигменты находят широкое применение благодаря своей способности придавать лакокрасочному покрытию цвет и красивый внешний вид, а иногда и особые свойства, например антикоррозионные или магнитные.

В данной статье особое внимание уделено важному классу неорганических пигментов – окрашенным неорганическим соединениям кобальта. С древних времен и по сей день кобальтовые пигменты используются в производстве стекла, керамики, архитектурных красок, окраске цемента.

Однако наибольшее применение они получили в живописи, где заслужили признание художников благодаря ярким живым оттенкам.

Кобальт, как индивидуальный химический элемент открыт лишь в середине XVIII в, но его минералы были известны с древнейших времен. Так, кобальтовые минералы применялись для окраски стекла в синий цвет за несколько тысячелетий до нашей эры. В раскопках древней Вавилонии, Персии и Египта найдены искусственные драгоценные камни интенсивно синей окраски, в состав которых входит от 0,05 до 0,15% кобальта. Синие бусы и ожерелья и сама кобальтовая краска вывозились из Египта и Персии в другие страны.

Из эпохи Средневековья в Европе сохранилось очень немного архитектурных памятников с синими кобальтовыми стеклами: они имеются в Реймском и Амьенском соборах во Франции, в Киевском Софийском соборе и в одном из мавзолеев Самарканда. Но способ приготовления кобальтовой краски, который в древности хранился в строжайшей тайне, после падения Римской империи был основательно забыт и его потребовалось открыть заново.

В живописи кобальтовые пигменты начали использоваться в конце XVIII – начале XIX в. В 1780 г. в Швеции был создан кобальтовый зеленый пигмент, в 1802 г. во Франции открыт кобальтовый синий и кобальтовый фиолетовый пигменты, в 1805 г. в Англии синтезирован церулеум. Наконец, в 1830 г. был синтезирован желтый кобальтовый пигмент – соль Фишера [2, 3].

Все известные соединения кобальта окрашены в различные цвета: простые соединения – в зеленый, синий, фиолетовый или красно-фиолетовый, комплексные соединения – в желтый, оранжевый или красный. Некоторые из простых соединений двухвалентного кобальта находят применение в качестве пигментов. Из комплексных соединений трехвалентного кобальта только одно используется в очень ограниченном количестве в качестве желтого пигмента (ауреолин) [4, с. 551–567; 5, с. 325].

Соединения двухвалентного кобальта, применяемые как пигменты, могут быть разбиты по своему составу на три группы:

- 1) шпинели,
- 2) смешанные кристаллы или твердые растворы,
- 3) простые соли: фосфаты, арсенаты и силикаты.

Рассмотрим данные группы пигментов подробнее. К кобальтовым шпинелям, применяемым в качестве пигментов, относятся следующие:

– алюминат кобальта состава  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , окрашенный в синий цвет. В качестве пигмента известен под названием *синий кобальт*;

– ортостаннат кобальта состава  $2\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$  или  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$ , окрашенный в голубой цвет с синеватым оттенком. В качестве пигмента известен под названием *церулеум* или *небесно-голубой*;

– ортитанат кобальта состава  $2\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$  или  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ , окрашенный в зеленый цвет;

– хромит кобальта состава  $\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  или  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , окрашенный в зеленый цвет.

Некоторые твердые растворы соединений кобальта также являются пигментами. Оксид кобальта  $\text{CoO}$  образует непрерывный ряд смешанных кристаллов с  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$  и  $\text{NiO}$ , так как эти оксиды кристаллизуются в кубической системе, в которой кристаллизуется и оксид кобальта, и размеры элементарных ячеек этих оксидов весьма близки к размерам элементарных ячеек  $\text{CoO}$ .

Цвет смешанных кристаллов зависит от содержания в них оксида кобальта. Так, для  $\text{CoO}$  с  $\text{MgO}$  он колеблется от светло-розового до темного красно-фиолетового и принимает очень темный, почти черный оттенок при соотношении  $\text{MgO}:\text{CoO} = 1:5-7$ . Цвета смешанных кристаллов  $\text{CoO}$  с  $\text{MgO}$  и  $\text{NiO}$  образуют ряд от светло-зеленого через буровато-зеленый и желтовато-коричневый до красного.

С оксидом цинка, кристаллизующейся в гексагональной системе, оксид кобальта образует смешанные кристаллы двух типов. Соединение ярко-зеленого цвета, состоящее из смешанных кристаллов гексагональной системы, известно в качестве пигмента под названием *зеленый кобальт*.

Простые соли, фосфаты и арсенаты кобальта, окрашены в красновато-фиолетовый цвет; в качестве пигмента они известны под названиями *кобальт фиолетовый темный*  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  или  $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$  и *кобальт фиолетовый светлый*  $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [4, с.551–567; 6, с. 99].

Силикаты кобальта состава  $\text{CoO} \cdot x\text{SiO}_2$  или  $\text{CoOSiO}_3(x-1) \text{SiO}_2$  темно-синего цвета известны в качестве пигмента под названием *шмальта* или *кобальтового стекла*.

Из перечисленных пигментов наибольшее значение имеют синий кобальт  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  – алюминат кобальта, зеленый кобальт  $\text{CoO} \cdot x\text{ZnO}$  – смешанные кристаллы, церулеум  $2\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$  – станнат кобальта, фиолетовый кобальт  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – фосфаты кобальта, шмальта  $\text{CoO} \cdot x\text{SiO}_2$  – силикат кобальта.

Кобальтовые пигменты обладают низкой укрывистостью и интенсивностью. Их изготовляют из дорогих дефицитных солей кобальта, вследствие чего употребляют в ограниченном количестве только для производства художественных красок и для росписи фарфора; в этом случае особенно ценится значительная устойчивость кобальтовых

пигментов по отношению к высокой температуре, солнечному свету и атмосферным воздействиям [4, с. 551–567; 7, с. 90].

Представляет интерес детально рассмотреть основные практически важные разновидности кобальтовых пигментов.

*Синий кобальт* был открыт в конце XVIII в. Способ его получения был описан Тенаром; поэтому иногда этот пигмент называют *синью Тенара*. В системе классификации пигментов синий кобальт имеет индекс цвета C.I. Pigment Blue 28 [8, с. 141; 11].

По химическому составу синий кобальт представляет собой алюминат кобальта  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Обычно, помимо алюмината, синий кобальт содержит небольшие количества свободного оксида алюминия, а также зеленого кобальта  $\text{CoO} \cdot x\text{ZnO}$  и фиолетового кобальта  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ . Красный оттенок синего кобальта может быть изменён на зелёный путём частичной замены алюминия на хром [8, с. 179].

Добавки зеленого и фиолетового кобальта улучшают цвет синего кобальта, а добавка свободного оксида алюминия делает его более светлым. В продаже обычно поступает ограниченное число сортов синего кобальта – от голубого до светло-синего цвета.

Примерный состав синего кобальта светлого оттенка: 34%  $\text{CoO}$ , 62%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2%  $\text{ZnO}$  и 2%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Состав этот может быть выражен формулой  $\text{CoAl}_2\text{O}_4 + 0,25\text{Al}_2\text{O}_3$ . Иногда выпускаются сорта с большим содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Цветовые характеристики синего кобальта:  $\lambda = 480\text{--}481$ ;  $p = 28\text{--}30$ ;  $r = 7,3\text{--}8,3$ .

Алюминат кобальта является кристаллическим веществом, которое кристаллизуется в кубической системе с решеткой шпинели. Длина ребер элементарного куба составляет 8,06Å. В воде, кислотах (за исключением горячей соляной) и щелочах алюминат кобальта не растворяется. При сплавлении с персульфатом калия или нагревании в крепкой серной кислоте (около 70%) разлагается при 210°C. Стоек к действию высоких температур, солнечного света, атмосферных влияний и агрессивных газов.

Синий кобальт применяют почти исключительно для производства художественных красок [4, с. 551–567; 7, с. 90].

Чистый алюминат кобальта получают совместным прокаливанием эквимолекулярных количеств солей кобальта и алюминия. Для этого применяют углекислые, сернокислые, азотнокислые соли или соли других летучих кислот упомянутых металлов. При увеличении количества алюминиевой соли сверх эквимольного получается смесь алюмината кобальта с оксидом алюминия, т. е. избыток алюминия в реакцию не вступает.

Температура получения алюмината кобальта колеблется в пределах 925–1100°C и может быть снижена добавкой флюса. Так, например, при прокаливании смеси кобальтовых и алюминиевых солей в присутствии хлорида калия пигмент образуется уже при 780°C, т. е. при температуре плавления KCl.

Химический состав *зеленого кобальта*, открытого в 1780 г. и представляющего собой твердый раствор оксида кобальта в оксиде цинка, может быть изображен общей формулой  $\text{CoO} \cdot x\text{ZnO}$ . Цвет этого пигмента колеблется от светло- до темно-зеленого и зависит от соотношения в нем количеств оксида кобальта и оксида цинка, причем чем больше в пигменте содержится CoO, тем цвет его темнее. Обычно выпускают лишь несколько сортов зеленого кобальта, например, темный приблизительного состава  $\text{CoO} \cdot 15\text{ZnO}$  и светлый состава  $\text{CoO} \cdot 50\text{ZnO}$ . Цветовые характеристики:  $\lambda = 509\text{--}510$ ;  $p = 17\text{--}20$ ;  $r = 30\text{--}33$  (для светлого кобальта);  $\lambda = 508$ ;  $p = 26\text{--}27$ ;  $r = 9,2\text{--}9,3$  (для темного кобальта).

Зеленый кобальт кристаллизуется в гексагональной системе. Уд. вес его составляет 5,41–5,76, насынной вес 2100–2500. В кипящей серной и соляной кислотах зеленый кобальт легко растворяется, щелочи разлагают его, извлекая оксид цинка. Зеленый кобальт обладает укрывистостью, достигающей до 50–60 г/м<sup>2</sup>, и значительной стойкостью действию света, атмосферных влияний и высоких температур.

Вследствие низкого содержания кобальта (около 6% CoO в темном и около 2% CoO в светлом) зеленый кобальт является наиболее дешевым из кобальтовых пигментов; но стоимость его все же слишком высока, чтобы его можно было использовать для молярных работ, – поэтому зеленый кобальт применяют почти исключительно для производства художественных красок [4, с. 551–567; 9, с. 16–27].

При совместном прокаливании оксидов кобальта и цинка (или солей этих металлов и летучих кислот) протекают сложные процессы. Оксиды кобальта и цинка кристаллизуются в различных кристаллических системах: CoO – в кубической, а ZnO – в гексагональной; поэтому они могут образовывать твердые растворы лишь в особых условиях.

*Церулеум* представляет собой ортостаннат кобальта  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  или  $2\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$ , однако обычно в его состав входят также оксид олова (IV), алюминат кобальта (синий кобальт), а иногда оксиды алюминия и магния. В общем виде состав церулеума может быть представлен следующей формулой:  $2\text{CoO} \cdot x\text{SnO}_2 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{MgO}$ .

Церулеум окрашен в зеленовато-голубой цвет и отличается от других кобальтовых пигментов способностью сохранять свой цвет при искусственном освещении, не приобретая фиолетовых оттенков.

Ортоостаннат кобальта кристаллизуется в кубической системе с решеткой шпинели. Длина ребра его элементарного куба  $a = 8,06 \text{ \AA}$ , уд. вес 6,1–6,3.

Церулеум является кроющим пигментом, что объясняется присутствием в нем оксида олова (IV)  $\text{SnO}_2$ ; его укрывистость составляет 60–70  $\cdot \text{м}^2$ . Он очень устойчив по отношению к свету, атмосферным воздействиям и щелочам. По отношению к кислотам устойчив на холоду, но частично или полностью (в зависимости от состава) разлагается при нагревании.

Церулеум применяют в ограниченном количестве для производства художественных красок.

Ортоостаннат кобальта может быть получен прокаливанием водного метаостанната кобальта  $\text{CoSnO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Последний образуется в виде прозрачных розовых кристаллов при взаимодействии раствора соли кобальта в крепком аммиаке со станнатом калия. При прокаливании кристаллы теряют кристаллизационную воду, становятся нерастворимыми в холодных кислотах и приобретают зеленый цвет вследствие разложения метаостанната на ортоостаннат и оксид олова (IV) [4, с. 551–567].

В заключение, хотелось бы отметить эстетическую сторону опытов на основе соединений кобальта. Получение пигментов всегда сопровождается изменением окраски, что обращает на себя внимание и, конечно, вызывает определенный интерес как у новичков, так и у химиков со стажем.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пигменты и наполнители неорганические. Термины и определения: ГОСТ 19487–74; введ. 01.01.75. – М. : Гос. комитет СССР по стандартам, 1986. – 11 с.
2. Friedstein, H.G. A short history of the Chemistry of Painting / H.G. Friedstein // J. Chem. Educ. – 1981. – Vol. 58, № 4. – P. 290–294.
3. History of Cobalt blue // Pigments through ages [Electronic resource]. – Mode of access: <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/history/cobblue.html>. – Date of access: 01.02.2010.
4. Беленький, Е.Ф. Химия и технология пигментов / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин. – 3-е изд. испр. и доп. – Л. : Госхимиздат, 1960. – 757 с.
5. Реми, Г. Курс неорганической химии: в 2 т. / Г. Реми; пер. с нем. под ред. А.В. Новосёловой. – М. : Мир, 1966. – Т. 2. – 836 с.
6. Неорганическая химия: учебник для студ. вузов: в 3 т. / А.А. Дроздов [и др.]; под. ред. Ю.Д. Третьякова. – М. : Академия, 2007. – Г.3: Химия переходных элементов, кн. 2. – 400 с.

7. Ермилов, П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы: учеб. пособие для вузов / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачёв. – Л. : Химия, 1987. – 200 с.

8. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Гротеклаус, П. Мишке; пер. с англ. под ред. Л.Н. Машляковского. – М. : Пэйнт-Медиа, 2004. – 548 с.

9. Лентовский, А.М. Технология живописных материалов / А.М. Лентовский. – Л. : Искусство, 1949. – 219 с.

УДК 667.636.25

В.А. Халецкий, Э.А. Тур  
Брест, БрГТУ

### **ЭКОЛОГИЧЕСКИ ПОЛНОЦЕННЫЕ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ**

Последнее десятилетие ознаменовалось широкой экспансией водно-дисперсионных лакокрасочных материалов (ВД ЛКМ) на рынке строительных материалов Беларуси. Первоначально они воспринимались потребителем как краски низкого качества, имеющие малый срок эксплуатации. Это было обусловлено, вероятно, тем, что такие материалы в сознании рядового покупателя ассоциировались с так называемыми «водно-мультифункциональными» красками, которые выпускались отечественной промышленностью начиная с 1970-х гг. Такие краски изготавливались на основе поливинилацетатной дисперсии и бутадиен-стирольных латексов, вследствие чего имели малую устойчивость к щелочным основаниям, а также ограниченную светостойкость и не могли использоваться для наружных работ. Даже при внутреннем применении покрытия на основе данных ЛКМ приобретали со временем нежелательный жёлтый оттенок. Однако в последние годы ситуация начала изменяться, высокие потребительские свойства последних поколений водных красок увеличили лояльность потребителей к таким материалам.

Рецептуры современных ВД ЛКМ значительно отличаются от своих предшественников. Прежде всего, связующим в них выступают полиакрилаты, сополимеры полиакрилатов и стирола, сополимеры винилверсататов и этилена, полиуретаны и другие малореакционноспособные полимеры. Это позволяет многократно увеличить срок службы лакокрасочных покрытий. Кроме того, применение широкого комплекса функциональных добавок (пеносгасители, реологические добавки, смачиватели, диспергаторы,