

MAKSYMILIAN KRANZ

UAM Poznań

BOGUSŁAW MIECZYŚLAWSKI

WSP Bydgoszcz

KOMPOZYCYJNE PIGMENTY ADSORPCYJNE TLENKÓW METALI CIĘŻKICH NA KREDZIE KRAJOWEJ

I. Część teoretyczna

Wstęp

Przemysł pigmentów nieorganicznych rozwija się od początku XVIII wieku, kiedy to w roku 1704 Niemiec Diesbach opracował sposób wytwarzania trwałego błękitnego barwnika znanego pod nazwą błękitu pruskiego. Odkrycie żółcieni kadmowej przez Strohmeyera w 1817 r., a ultramaryny przez Guigneta w 1824 r. rozszerzyło ilość stosowanych dotychczas substancji barwiących. Poza badaniami nad otrzymaniem nowych związków barwnych, które mogą znaleźć zastosowanie jako pigmenty, w ostatnich czasach wkłada się wiele wysiłku w udoskonalenie metod otrzymywania związków dawno znanych oraz poprawienie ich właściwości barwnych i odporności na czynniki zewnętrzne.

1.0. Pigmenty

Pośród pigmentów nieorganicznych wiele jest jeszcze niedostatecznie rozpracowanych, między innymi kobaltowe i kadmowe. Pigmentów zawierających kobalt jest wiele, ale są one drogie i posiadają małą zdolność krycia oraz intensywność. Z kadmowych natomiast w użyciu są jedynie pigmenty oparte o siarczek i selenek kadmu. W niniejszej pracy postanowiono się zająć modyfikacją metod otrzymywania nieorganicznych pigmentów kobaltowych i kadmowych. Odznaczają się one piękną barwą, mają jednak pewne wady, jakimi są niedostateczne zdolności krycia i inten-

sywności barwy, nadto koszty ich produkcji są zbyt wysokie.

1.1. Pigmenty kobaltowe

Wszystkie znane połączenia kobaltu zabarwione są na różne kolory: zielone, niebieskie, fioletowe; związki kompleksowe są żółte, pomarańczowe, czerwone.

Najwcześniej odkryto smaltę. Jest to krzemian kobaltowo-potasowy o składzie $\text{CoO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$. Pigment ten jest nierozpuszczalny w zasadach i zimnych kwasach, nieco roztwarza się w gorących kwasach. Głównym zastosowaniem smalty było użycie jej do malowania porcelany. Została ona wyparta przez inny związek kobaltu o składzie $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ nazwany błękitem Thénarda /błękit kobaltowy/. Należy on do grupy ciał krystalicznych nazwanymi spinelami.

Oprócz błękitu Thénarda należą do tej grupy następujące pigmenty kobaltowe: ortocynian kobaltowy $2\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$ zabarwiony na niebiesko z błękitnym odcieniem, ortotytanian kobaltowy $2\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$ o barwie zielonej oraz zieleń o składzie $\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ [3, 12].

Do zieleni kobaltowych należy również zieleń Rienmanna o składzie $\text{CoO} \cdot \text{XZnO}$. W zależności od zawartości tlenku kobaltowego można otrzymać zielenie z odcieniem więcej lub mniej niebieskim, ciemniejsze lub jaśniejsze. Z tlenkiem cynku ZnO tlenek kobaltowy CoO tworzy kryształy mieszane dwóch typów: przy zawartości CoO do 30 % powstaje roztwór stały CoO z ZnO krystalizujący w układzie heksagonalnym barwy malachitowo-zielonej. Przy zawartości CoO powyżej 70 % otrzymuje się kryształy mieszane ZnO w CoO krystalizujące w układzie regularnym charakterystycznym dla CoO . W przedziale 30 - 70 % CoO uzyskuje się mieszaninę produktów wykryształizowanych w obu układach.

Jeszcze następujące tlenki mogą być wbudowane w ZnO : NiO , CoO , MnO , CdO , MgO , FeO . [1].

Jako pigmentów można używać prostych i złożonych soli kobaltu. Należą tu: fosforan kobaltowy $\text{Co}_3/\text{PO}_4/2$ o barwie ciemnofioletowej, arsenian kobaltowy o podobnym zabarwieniu, jasnofioletowy $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Możliwe są także układy:

ZnO - CoO - SiO ₂	niebieski, fioletowy, czarny
Al ₂ O ₃ - CoO ₂ - TiO ₂	jasnozielony
ZnO - CoO - TiO ₂	jasnozielony

Ze związków kompleksowych kobaltu znalazł zastosowanie azo-
tynokobaltan potasowy $K_3Co/NO_2/6$. Jest to pigment o barwie
żółtej noszący nazwę żółcieni kobaltowej /żółcień indyjska/.
Odmienną barwę produkt ten zawdzięcza temu, że kobalt znajduje
się tutaj w anionie [2].

Pigmenty kobaltowe charakteryzują się niską zdolnością
krycia i intensywnością. Do ich wyrobu potrzeba drogich i de-
ficytowych soli kobaltu, toteż stosuje się je w ograniczonym
zakresie do celów malarstwa artystycznego i barwienia porcela-
ny, a to ze względu na dużą odporność tych pigmentów na wysoką
temperaturę, światło i wpływy atmosferyczne. Trwają więc prace
nad potanieniem tych pigmentów - koncentrują się one głównie
nad opracowaniem nowych technologii wytwarzania, otrzymywania
produktów o lepszej zdolności krycia, wyższej intensywności
oraz wprowadzenia wypełniaczy [3,4].

1.2. Pigmenty kadmowe

Z pigmentów zawierających kadm największe znaczenie mają
żółcienie i czerwienie. Są to siarczek i selenek kadmu z róż-
nymi domieszkami. Żółcień kadmowa to siarczek kadmu CdS. Jego
kolor jest mocno nasycony, zależny od warunków otrzymywania
i zawartości domieszek /CaCO₃, ZnS, BaSO₄/ waha się w szerokim
przedziale od cytrynowo-żółtego do pomarańczowego.

Przemysł wytwarza kilka odmian żółcieni: cytrynową CdS.0,4
ZnS, jasną CdS.0,2 ZnS, średnią /złocistą-żółtą/ CdS, ciemną
CdS + niewiele CdSe. Pigmenty te odznaczają się wysoką inten-
sywnością i zdolnością krycia, dużą odpornością na działanie
światła, wysokich temperatur i wpływów atmosferycznych. Jako
siarczki metali są one jednak więcej lub mniej podatne na utle-
niające działanie czynników atmosferycznych. W wilgotnym po-
wietrzu tworzą się pod wpływem działania promieni słonecznych
ślady wody utlenionej, wystarczające do powolnego utleniania
siarczku kadmu na rozpuszczalny siarczan, co uwidacznia się

wybieleniem, a następnie zupełnym rozplynięciem się pigmentu w wilgoci atmosfery. Podobnie działa ozon a także tropikalne światło słoneczne. Zagadnienie to badał M. Kranz [4] i stwierdził, że jony Fe^{+3} a zwłaszcza PO_4^{-3} i AsO_4^{-3} dodane w ilościach śladowych działają stabilizująco i chronią CdS przed utlenieniem. Jednak niektóre rodzaje żółcieni zawierające podwójne sole kadmu i cynku są niedostatecznie odporne na wysokie temperatury i działanie światła. Siarczek kadmu nie rozpuszcza się w zasadach i rozcieńczonych kwasach solnym i siarkowym, a roztwarza się w kwasach stężonych i rozcieńczonym azotowym. Siarczek kadmu jest ciałem dwumorficznym: krystalizuje w układzie regularnym i heksagonalnym. Stałe sieciowe dla układu regularnego wynoszą $a = 5,82 \text{ \AA}$, a dla heksagonalnego $a = 4,14 \text{ \AA}$ $c = 6,72 \text{ \AA}$. Jako pigmentu używa się mieszaniny obu form.

Wytwarza się również tzw. kadmopony, które są mieszaniną siarczku kadmu CdS z siarczanem baru $BaSO_4$. Otrzymuje się je przez jednoczesne strącanie lub mechaniczne mieszanie komponentów.

Innym rodzajem pigmentów kadmowych są czerwienie. Jest to stały roztwór siarczku i selenu kadmu. Krystalizuje on w układzie heksagonalnym o stałych sieciowych $a = 4,10$ $c = 6,88$. Barwa i odcień czerwieni zależy od zawartości selenku CdSe i zmienia się od pomarańczowego do purpurowego. Wytwarzają się następujące rodzaje czerwieni:

<u>Rodzaj</u>	<u>ilość moli CdS</u>	<u>ilość moli CdSe</u>
pomarańczowy	0,8	0,2
pomarańczowo-czerwony	0,75	0,25
jasno-czerwony	0,65	0,35
ciemno-czerwony	0,60	0,40
purpurowy	0,50	0,50

W produkcji znajdują się kadmopony $CdS.nCdSe + BaSO_4$ otrzymywane przez jednoczesne strącanie lub mechaniczne mieszanie [5].

Niedostatecznie zbadane są pigmenty kadmowe typu $CdO.ZnO$. Są one tańsze od związków kadmu zawierających siarkę i selen.

2.0. Wypełniacze materiałów malarskich)

Wśród materiałów potrzebnych do wyrobu pigmentów ważną rolę odgrywają wypełniacze /substraty, nośniki, obciążniki/. Pigmenty są często stosowane nie w postaci skoncentrowanej, lecz obciążonej, to znaczy, miesza się je lub osadza na odpowiednio dobranych materiałach mineralnych, które nie tylko zmniejszają ich stężenie oraz intensywność barwy i obniżają cenę, ale także wpływają na inne cechy pigmentu. Od rodzaju wypełniacza zależy w wielkiej mierze zdolność krycia, liczba olejowa, niekiedy także trwałość na światło otrzymanego pigmentu. Przez odpowiedni dobór wypełniaczy można zmniejszyć twardość ziarna i poprawić teksturę, dzięki czemu pigment łatwo daje się ucierać z pokostem.

Jako nośniki najczęściej są stosowane:

- 1 wodorotlenek glinowy /biel transparentowa/
- 2 siarczan barowy a/ strącany /blanc fixe/
 b/ naturalny /szpat ciężki mielony/
- 3 strącany siarczan i glinian wapniowy /biel satynowa/
- 4 węgiel wapniowy /biel paryska/mielony lub pławiony
- 5 węgiel barowy a/ strącany
 b/ naturalny /witeryt/
- 6 siarczan wapnia naturalny /gips/
- 7 kaolin /China clay/
- 8 tlenek cynku /biel cynkowa/
- 9 biała ziemia
- 10 ziemia zielona
- 11 minia
- 12 ochra i umbra

Innym dobrym wypełniaczem jest biel satynowa. Powstaje ona przez zadanie siarczanu glinowego mlekiem wapiennym. Oprócz glinianu wapniowego tworzy się wówczas siarczan wapniowy.

Nieco gorszym substratem jest strącany siarczan barowy /blanc fixe/, który otrzymuje się przez wlanie roztworu chlorku barowego do roztworu kwasu siarkowego lub jakiegokolwiek siarczanu rozpuszczalnego w wodzie. Najlepsze gatunki otrzymuje się przy strącaniu w niskiej temperaturze.

Opisane wyżej nośniki służą do obciążania laków i pigmentów, stosowanych do wyrobu farb graficznych, tapetowych, do barwienia papieru oraz do wyrobu farb olejnych i emalii, to znaczy do produktów droższych, wymagających surowca wysokogatunkowego.

Do produkcji artykułów tańszych używa się mniej szlachetnych wypełniaczy. Najczęściej są stosowane: szpat ciężki BaSO_4 / witeryt BaCO_3 /, kreda CaCO_3 / mielona lub pławiona, gips $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /, magnezyt MgCO_3 /, kaolin, ziemia biała, azbest, talk, krzemionka itp.

W związku z rozwojem badań prowadzonych w Instytucie Chemii UAM nad otrzymywaniem wysokorozdrobnionych gatunków kredy, pojawiła się możliwość zastosowania węglanu wapnia jako wypełniacza o lepszych właściwościach, który może służyć do wytwarzania pigmentów o wyższej jakości. Ze względu na bardzo duże złoża i niską cenę krajowych kred naturalnych otrzymane produkty mogą być tańsze.

2.1. Kreda

Węglan wapnia występuje jako minerał. Do niektórych celów jest otrzymywany syntetycznie. Naturalny CaCO_3 występuje w trzech odmianach krystalicznych: jako romboedryczny kalcyt o ciężarze wł. $d = 2,72$ i rombony aragonit o $d = 2,93$. Forma rombowa trwała jest wyżej 29°C , natomiast poniżej tej temperatury stabilny jest kalcyt. Trzecia odmiana krystalograficzna, witeryt, ze względu na swoją nietrwałość i mało poznane warunki powstawania, ma ograniczone zastosowanie praktyczne.

Naturalne złoża kredy przerabia się w ten sposób, że albo się miele na mokro, albo też wprost pławi. Takie gatunki kredy handlowej mają stosunkowo niewielki stopień dyspersji i rozdrobnienie. Toteż w celu otrzymania kredy o dużym rozdrobnieniu poddaje się gatunki o zbyt małym stopniu dyspersji procesom uszlachetniania na drodze mechanicznej lub topochemicznej [6]. Do sposobów mechanicznych należą: rozdrabnianie mechaniczne oraz pławienie /rozdziel na cząstki o jednakowej wielkości ziaren/ [7]. Reakcje topochemiczne są to takie, które przebiegają

w układach niejednorodnych /jedna faza stała/. Reakcje tego typu prowadzą do połączeń, które albo nie są zupełnie osiągalne na innej drodze, lub co najmniej nieosiągalne przez analogiczne reakcje w roztworach lub w fazie gazowej. Na tej drodze otrzymuje się wysokorozdrobniony węgiel wapnia przez działanie na zawieszinę kredy stężonym roztworem wodorotlenku sodowego, a następnie węglanem sodowym przy równoczesnym silnym mieszaniu. Jakość otrzymanej kredy strąconej zależy od wielu czynników: stężenia wodorotlenku wapnia, temperatury strącania /poniżej 29°C strąca się kalcyt, powyżej 90°C aragonit, a w przedziale tych temperatur mieszanina obu odmian/; od natury atmosfery, w której przeprowadza się strącanie, ciśnienia, działania różnorodnych dodatków i domieszek [8].

Kreda jest szeroko stosowana jako wypełniacz - ze względu na bogactwo zasobów w przyrodzie i tanie sposoby otrzymania gatunków o pożądanym własnościach.

2.1. Rola adsorpcji przy obciążaniu pigmentów

Istnieje kilka sposobów wprowadzenia nośników do pigmentów.

1. Sposób polegający na równoczesnym strąceniu pigmentu i wypełniacza. Następuje nadzwyczaj dokładne zespolenie składnika barwnego i obciążnika. Przypuszczalnie odgrywają tu dużą rolę zjawiska adsorpcji, a niekiedy nawet zjawiska chemicznego wiązania się cząstek związku barwnego z wypełniaczem. Otrzymane tą drogą produkty są najwyższej jakości.
2. Metoda oparta na czysto mechanicznym zmieszaniu w odpowiednich młynach wypełniacza z suchym sproszkowanym pigmentem. Główną wadą tej metody jest otrzymywanie farb, w których może nastąpić rozwarstwienie pigmentu i nośnika /na skutek różnic w rozdrobnieniu i w ciężarze właściwym/.
3. Sposób pośredni polegający na wytworzeniu pigmentu na gotowym nośniku. W tym przypadku niepoślednią rolę odgrywa zjawisko adsorpcji powierzchniowej [9].

Jak widać z powyższego, najlepsze materiały malarskie otrzymuje się w tych przypadkach, w których następuje wiązanie cząstek pigmentu z cząstkami wypełniacza siłami Van der Waalsa lub siłami chemicznymi.

W przypadku równoczesnego strącania pigmentu i nośnika może następować adsorpcja powierzchniowa cząstek pigmentu na tworzących się cząstkach substratu i odwrotnie. Łatwo może zachodzić okluzja, tworzenie kryształów mieszanych, wbudowanie się jonów w sieć nośnika, współstrącanie. Cząstki obciążnika mogą stanowić zarodek krystaliczny dla wytrącającego się pigmentu i odwrotnie.

Te wszystkie czynniki powodują, że otrzymany produkt jest drobnokrystaliczny, pulchny, zajmuje dużą objętość. Można także wpływać na własności barwne pigmentu poprzez zmianę warunków strącania i wprowadzenia różnych domieszek.

W przypadku wytwarzania pigmentu na gotowym nośniku mamy początkowo do czynienia z adsorpcją jonów na centrach aktywnych cząstek nośnika. To powierzchniowe zatrzymywanie jonów przebiega zgodnie z tzw. izotermą adsorpcji Freundlicha:

$$A = k \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

gdzie:

A - ilość zaadsorbowanej substancji,

k i n - współczynniki proporcjonalności, stałe w danych warunkach,

c - stężenie substancji adsorbowanej.

Może także zachodzić swoista chemisorpcja polegająca na wymianie jonów siatki krystalicznej nośnika z jonami obecnymi w roztworze. Jeżeli np. osad BaSO_4 styka się z roztworem zawierającym $\text{Pb/ClO}_4/4$ to jony ołowiane dążą do zastąpienia jonów Ba^{++} w siatce krystalicznej, bowiem PbSO_4 jest też trudno rozpuszczalny, zaś $\text{Ba/ClO}_4/2$ jest lepiej rozpuszczalny niż $\text{Pb/ClO}_4/2$. Dalej w trakcie strącania substancji barwnej cząstki nośnika mogą stanowić zarodki krystaliczne dla budującej się sieci pigmentu. W tej metodzie obciążania otrzymuje się pigment związany z cząstkami nośnika. Natomiast rozdrobnienie i związanie z tym własności pigmentu zależą w znacznej mierze od dyspersji nośnika.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie kompozycyjnych pigmentów tlenków kobaltu i kadmu osadzonych na kredzie oraz zbadanie wpływu tego nośnika na własności barwne i odporność spre-

parowanych produktów na różne wpływy. [10]. W podstawowych badaniach stosowano jako nośnik krajową kredę mieloną z Mielnika woj. białostockie. Jest to gatunek tzw. "kredy piszącej" miękkiej, młodszych formacji górnajurajskich. Została ona rozdrobniona mechanicznie i pławiona, a po wysuszeniu przesiana przez sito o oczkach o średnicy 63 mikrometrów. Jej skład chemiczny przedstawia się następująco:

94,0 % CaO w przeliczeniu na CaCO_3
94,4 % Ca i Mg w przeliczeniu na CaCO_3
4,80 % części nierozpuszczalnych w 15 % HCl
0,50 % H_2O
0,06 % Fe

II. Część doświadczalna

1.0. Preparatyka pigmentów wstępnych

W celu wyboru pigmentów do osadzania na kredzie otrzymano szereg związków barwnych.

1.1. Pigmenty zawierające CoO i ZnO oraz B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , MgO, CuO

Do zlewki zawierającej odmierzoną ilość roztworów CoCl_2 i ZnSO_4 /lub w zależności od otrzymywanego pigmentu również MgSO_4 i CuSO_4 / z dodatkiem kilku kropli kwasu mrówkowego wlewano szybko roztwór $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ /lub Na_2SiO_4 , Na_3PO_4 / z odpowiednią ilością roztworu NaOH. Podczas wlewania stosowano energiczne mieszanie mechaniczne, które kontynuowano jeszcze przez 15 minut. Następnie zlewkę z zawartością przenoszono na siatkę azbestową i ogrzewano palnikiem gazowym aż do wrzenia, ponieważ osad stanowił trudną do sączenia galaretę, którą jedynie w ten sposób udawało się ściąć. Całość odstawiono na 1 godz. w celu opadnięcia osadu, który następnie odsączano na lejku Büchnera i przemywano dwukrotnie porcjami 200 ml gorącej wody destylowanej. Osad przenoszono na szkiełko zegarowe i suszono w suszarce w temp. 110°C , a następnie w temp. 300°C aż do ustania wydzielania się gazów /para wodna i CO powstały z rozkładu HCOOH

zaadsorbowanego na osadzie/. Tak wysuszony preparat rozcierano w moździerzu porcelanowym, umieszczono w tyglu porcelanowym i wkładano do pieca elektrycznego o temperaturze 600°C . Podnoszono temperaturę w piecu z prędkością 100°C na godzinę, aż osiągnięto pożądaną /odpowiednio do pigmentu 700°C , 800° lub 900°C / i utrzymywano przez 3 godz. Podczas suszenia i prażenia stosowano takie postępowanie, ponieważ zauważono, że pigmenty tego typu przechodzą w temp. $700 - 800^{\circ}\text{C}$ przez fazę ciekłą. Wskazuje na to fakt, że przy szybkim ogrzaniu wysuszonego osadu do temp. 800°C otrzymuje się twardy produkt, noszący ślady stopnienia. Przy powolnym ogrzewaniu przejście przez stan płynny następuje prawdopodobnie w obrębie pojedynczych cząstek, toteż produkt jest spieczony, ale łatwiejszy do roztarcia.

Po ostygnięciu zawartość tygla rozdrabniano w moździerzu agatowym i przesiano przez sito o oczkach 63μ .

1.2. Pigmenty zawierające CoO i TiO_2 oraz ZnO , CdO , SiO_2

Pigmenty tego typu preparowano podobnie jak poprzednie. Do zlewki zawierającej odmierzoną ilość roztworów CoCl_2 i ZnSO_4 /lub CdSO_4 / wsypywano odważoną ilość TiO_2 roztartego w moździerzu agatowym i przesianego przez sito o oczkach 63μ . Zawartość zlewki mieszano energicznie przez 0,5 godz. w celu dobrego skłócenia zawiesiny. Strącanie, suszenie, prażenie i rozdrobnienie przeprowadzono identycznie jak w pigmentach poprzedniego typu.

1.3. Pigmenty typu $\text{X}\cdot\text{CoO}\cdot\text{yZnO}$

Do zlewki zawierającej odmierzoną ilość roztworu wodorotlenku sodowego z dodatkiem kilku kropli kwasu mrówkowego wlewano szybko odpowiednią ilość roztworu CoCl_2 , a następnie roztworu ZnSO_4 /tę kolejność zachowano w tym celu, aby wytrącił się wodorotlenek kobaltawy $\text{Co}(\text{OH})_2$ a nie zasadowe sole kobaltu/. Podczas wlewania stosowano energiczne mieszanie mechaniczne. Zawartość zlewki mieszano jeszcze przez 15 minut. Stosowano s szybkie strącanie w celu uzyskania drobnokrystalicznego osadu wodorotlenków. Aby nie powodować wzrostu kryształów, nie stoso-

wano ogrzewania zawartości zlewki w celu ścięcia osadu; osiągnano to przez dodatek kwasu mrówkowego. Zlewkę z zawartością odstawiono na 2 godz. dla opadnięcia osadu, który następnie odsączano na lejku Büchnera i przemywano dwukrotnie wodą destylowaną porcjami po 200 ml. Z lejka wodorotlenki przenoszono na szkiełko zegarowe i umieszczono w suszarce w temp. 110°C w celu wysuszenia. Osad kalcynowano w piecu elektrycznym w temp. 600°C. W ciągu 2 godz. podnoszono temp. do 800°C i utrzymywano ją przez 2 godz. Po wstępnym wyprażeniu tygiel wyciągano i chłodzono.

Zawartość rozdrabniano w moździerzku agatowym, wsypywano ponownie do tygla i umieszczano w piecach elektrycznych o temperaturze 1000°C. W ciągu 1 godz. osiągnano temp. 1100°C i utrzymywano ją jeszcze przez 3 godz. Stosowano taką technikę prażenia wzorując się na otrzymywaniu zieleni Rienmanna w przemyśle. Prażenie w 800°C stosuje się w celu usunięcia zaadsorbowanych na osadzie siarczanów i chlorków. Kobalt w tej temperaturze znajduje się w postaci Co_3O_4 o barwie czarnej. W tej postaci produkt daje się łatwo rozdrobnić. W temp. 1100°C kobalt występuje w postaci CoO , który w tej temperaturze tworzy roztwór stały w tlenku cynku - właściwy pigment. Następnie występuje przejście produktu w barwę zieloną. Otrzymany preparat przesiano przez sito o oczkach 63 μ .

1.4. Pigmenty typu $\text{XCoO} \cdot \text{yCdO} \cdot \text{z ZnO}$

Do zlewki zawierającej odmierzoną ilość roztworu wodorotlenku sodowego z dodatkiem kilku kropli kwasu mrówkowego wlewano odpowiednią ilość roztworu CoCl_2 , a następnie mieszaniny roztworów CdSO_4 i ZnSO_4 . Podczas wlewania i jeszcze przez 15 minut stosowano mieszanie mechaniczne. Osad sedymentowano przez 2 godz., odsączono na lejku Büchnera i przemyto dwukrotnie porcjami 200 ml wody destylowej. Zawartość lejka przenoszono na szkiełko zegarkowe i umieszczono w suszarce w temp. 110°C w celu wysuszenia. Wysuszony preparat umieszczono w tyglu porcelanowym z przykrywką i wkładano do pieca elektrycznego o temp. 200°C. Podnoszono temperaturę do 350°C w ciągu 2 godz. i utrzymywano jeszcze przez 2 godz. Stosowano prażenie w temp. 350°C

/a nie w 1100°C jak przy zieleni Rienmanna z uwagi na lotność tlenku kadmu w tej temperaturze, a także możliwość przejścia CoO w Co_2O_3 o barwie czarnej w temperaturze 365°C .

Prawdopodobnie możliwe jest otrzymywanie zieleni w wyższych temperaturach, ale w atmosferze beztlenowej. [11]. Pigment po wyjęciu z pieca i ochłodzeniu rozdrabniano w móździerzu agatowym, a następnie przesiewano przez sito o oczkach 63μ .

1.5. Pigmenty typu $\text{xCdO} \cdot \text{yZnO}$

Do zlewki zawierającej odmierzoną ilość roztworu NaOH z dodatkiem kilku kropel kwasu mrówkowego wlewano odpowiednią ilość zmieszanych roztworów CdSO_4 i ZnSO_4 . Podczas wlewania i jeszcze przez 15 minut stosowano mieszanie mechaniczne. Osad pozostawiono do opędnięcia przez 2 godz., odsączono na lejku Büchnera i przemyto dwukrotnie 200 ml porcjami wody destylowanej. Z lejka osad przenoszono na szkiełko zegarkowe i suszono w temp. 110°C w suszarce. Wysuszony preparat umieszczono w parownicze porcelanowej w piecu elektrycznym o temperaturze 150°C . Temperaturę podnoszono do pożądanej w ciągu 1 godz. /odpowiednio do pigmentu 200°C , 350°C , 500°C / i utrzymywano jeszcze przez 2 godz. Tak przygotowany pigment rozcierano w móździerzu porcelanowym i przesiano przez sito o oczkach 63μ .

Otrzymane pigmenty wstępne

Tabela 1.

Lp	Skład pigmentu	Temp. prażenia	Barwa	Uwagi
1	$\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	700°	c. fioletowa	800°-stopione
2	$\text{CoO} \cdot 3\text{ZnO} \cdot 4,5\text{B}_2\text{O}_3$	700°	j. fioletowa	800°-stopione
3	$\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	800°	błękitna	900°-stopione
4	$\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	700°	fiołkowa	800°-stopione
5	$\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$	800°	purpurowa	
6	$\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2$	900°	błękitna	
7	$\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot 4\text{SiO}_2$	900°	błękitna	
8	$\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$	900°	błękitna	
9	$2\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2$	900°	szaroniebieska	
10	$\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	800°	fiołkowa	
11	$\text{CoO} \cdot 0,5\text{ZnO} \cdot 0,5\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	700°	błękitna	
12	$\text{CoO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	700°	j. fioletowa	
13	$\text{CoO} \cdot \text{CuO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2$	600°	szaroniebieska	800°-c. szary
14	$\text{CoO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{ZnO} \cdot 4\text{SiO}_2$	600°	j. niebieska	800°-c. szary
15	$\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{TiO}$	900°	żółtozielona	
16	$\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot 4\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	1000°	zielona	
17	$\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	900°	niebieskoziel.	
18	$\text{CoO} \cdot \text{CdO} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	900°	niebieskoziel.	
19	$\text{CoO} \cdot 5\text{ZnO}$	1100°	ciemnozielona	
20	$\text{CoO} \cdot 10\text{ZnO}$	1100°	żywozielona	
21	$\text{CoO} \cdot 20\text{ZnO}$	1100°	jasnozielona	
22	$\text{CoO} \cdot \text{CdO} \cdot 5\text{ZnO}$	350°	c. zgnięziel.	400°-utl. czar.
23	$\text{CoO} \cdot \text{CdO} \cdot 10\text{ZnO}$	350°	zgnięzielona	400°-utl. czar.
24	$2\text{CoO} \cdot 0,5\text{CdO} \cdot 10\text{ZnO}$	350°	c. zgnięziel.	400°-utl. czar.
25	$\text{CdO} \cdot \text{ZnO}$	200°	żółta	
26	$\text{CdO} \cdot \text{ZnO}$	500°	brązowo-żółta	
27	$\text{CdO} \cdot 4\text{ZnO}$	400°	żółta	

Z otrzymanych 27 związków barwnych dokonano wyboru kilkunastu preparatów do osadzenia na kredzie. Stosowano następujące kryteria: temperatura powstawania pigmentu powinna być niższa od 700°C , ze względu na widoczny rozkład kredy powyżej tej temperatury, a intensywna barwa przyjemna dla oka. Tym kryteriom odpowiadały pigmenty nr. 1, 14, 22, 23, 24, 25, 26, 27. Ze względu na ładną i intensywną barwę zdecydowano osadzić na kredzie także pigmenty nr 19, 20, 21. Wysoka temperatura powstawania tych związków wyklucza jednak proste postępowanie. Wybrano następującą drogę: strącanie wodorotlenków na kredzie - prażenie - strącanie CaCO_3 z powstałego przy prażeniu tlenku wapnia przy pomocy dwutlenku węgla.

2.0. Preparatyka pigmentów osadzonych na kredzie

2.1. Pigmenty kobaltowe zawierające ZnO , B_2O_3 , CuO , SiO_2 i kredę

Do zlewki zawierającej roztwory CoCl_2 i ZnSO_4 /lub także CuSO_4 / z dodatkiem kilku kropli kwasu mrówkowego, zubożonego uprzednio NaOH wobec czerwieni metylowej, wsypywano odważoną ilość kredy i mieszano energicznie mieszadłem mechanicznym przez 0,5 godz. w celu dobrego skłócenia zawiesiny. Strącanie, sączenie, suszenie, prażenie i rozdrabnianie preparatu przeprowadzono identycznie jak czystych pigmentów.

2.2. Pigmenty zawierające CoO , CdO , ZnO i kredę

Do zlewki zawierającej odmierzoną ilość roztworu NaOH z kilkoma kroplami kwasu mrówkowego dodawano odważoną ilość kredy i mieszano energicznie mieszadłem mechanicznym przez 0,5 godz. w celu dobrego skłócenia zawiesiny. Strącanie, suszenie, prażenie i rozdrabnianie preparatu dokonywano identycznie jak pigmentów wyjściowych.

2.3. Pigmenty zawierające CoO , ZnO i kredę

Do zlewki zawierającej odmierzoną ilość roztworu NaOH z dodatkiem kilku kropli kwasu mrówkowego wsypano odważoną ilość

kredy i mieszano mieszadłem mechanicznym przez 0,5 godz. Strącanie, suszenie, prażenie i rozdrabnianie wykonywano identycznie jak pigmentów wyjściowych. Rozdrobniony preparat wsypywano do wysokiej zlewki zawierającej 1 l wody destylowanej i przepuszczano dwutlenek węgla z aparatu Kippa /CaCO₃ + HCl/. Proces strącania kończono przy braku odczynu zasadowego zawiesiny /wobec fenolftaleiny/. Osad pigmentu odsączono na lejku Büchnera, przemyto jednorazowo porcją 200 ml wody destylowanej i umieszczono na szkiełku zegarkowym w suszarce w temp. 110°C i po wysuszeniu przesiano go przez sito o oczkach 63 μ.

Pigmenty osadzone na kredzie

Tabela 2.

Lp.	Skład pigmentu	Temperatura prażenia	Barwa	Uwagi
1	CoO·ZnO·2B ₂ O ₃ ·4CaCO ₃	700°	szara	
2	CoO·CuO·4ZnO·4SiO ₂ · ·4CaCO ₃	600°	j.szara	
3	CoO·10ZnO·10CaCO ₃	1100°	zielona	+H ₂ O +CO ₂
4	CoO·5ZnO·5CaCO ₂	1100°	sz.zielona	+H ₂ O+CO ₂
5	CoO·20ZnO·20CaCO ₃	1100°	j.zielona	+H ₂ O+CO ₂
6	CoO·CdO·5ZnO·5CaCO ₃	350°	sz.zielona	
7	CoO·CdO·10ZnO·10CaCO ₃	350°	zgn.zielon	
8	2CoO·0,5CdO·10ZnO· 10CaCO ₃	350°	sz.zielona	
9	CdO·ZnO·4CaCO ₃	200°	j.żółta	
10	CdO·ZnO·4CaCO ₃	500°	brązowo- żółta	
11	CdO·4ZnO·5CaCO ₃	400°	żółta	

Z osadzonych na kredzie najbardziej intensywną i czystą barwę miały pigmenty nr 4, 9, 10./Tablica 2./ Ilość kredy zmieniono przy zieleniach co dwa mole, a przy pigmentach kadmowych co jeden mol. Badano również wpływ jonów śladowych Ag⁺, Cu²⁺, Fe/CN/6⁻⁴, UO₂⁺² na odcień preparowanych pigmentów. Na tych preparatach dokonano szeregu badań fizykochemicznych.

3.0. Badania fizykochemiczne

W celu dokonania oceny otrzymanych pigmentów wykonano szereg badań. Wyznaczono ciężar właściwy preparatów. W celu oznaczenia rozdrobnienia określono pozorną gęstość /względną/, objętość sedymentacyjną, szybkość sączenia. Badania barwy pigmentów wykonano przy pomocy tintometru Lovibonda - Schoffielda. Aby zorientować się jaka jest odporność preparatów na warunki zewnętrzne, badano ich rozpuszczalność w wodzie oraz w 1n NaOH, odporność na działanie światła, siarkowodoru, dwutlenku siarki, gazowego amoniaku. Badano wpływ jonów śladowych na odcień pigmentów.

3.1. Oznaczenie ciężaru właściwego

Wykonywano metodą piknometryczną przy użyciu wody jako cieczy wypełniającej.

3.2. Oznaczenie pozornej gęstości /względnej/

Pozorną gęstość definiuje się jako stosunek masy suchej do odpowiednio ustalonej objętości. Pomiaru dokonuje się w 1 ml pipecie kalibrowanej co 0,01 ml. Do pipety wsypuje się odważoną ilość 0,2 g powietrznie suchego pigmentu i następnie przez opadanie pod wpływem własnego ciężaru pipety na podłoże z twardej gumy z ustalonej wysokości z częstotliwością około 1 uderzenia na sekundę, zmniejsza się objętość proszku w rurce. Uderzenie stosuje się aż do ustalenia się objętości preparatu. Gęstość pozorną podaje się jako stosunek ilości substancji w gramach do odczytanej ustalonej objętości w mololitrach. Dla lepszego porównania przyjmuje się najmniejszą z otrzymanych wartości jako równą jedności i w stosunku do niej oblicza się wszystkie pozostałe, otrzymując w wyniku liczby względne [12].

3.3. Oznaczenie objętości sedymentacyjnej

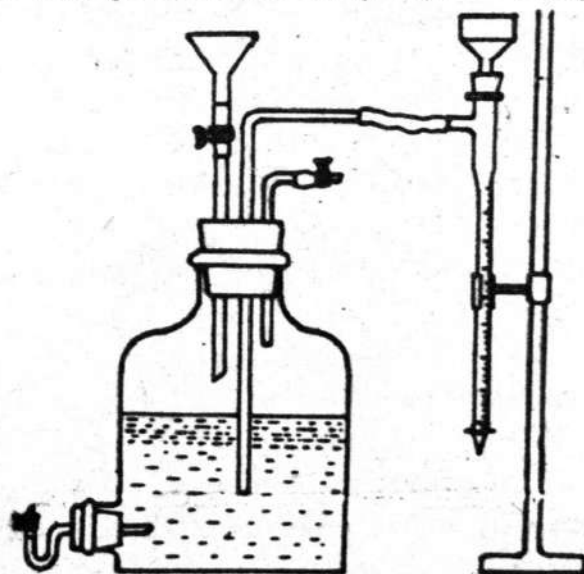
Określenie objętości osiadania preparatów w środowisku wodnym mówi nam o subtelności rozdrobnienia, tzw. pulchności. Im większa jest objętość preparatu osiadłego w danym ośrodku

dyspersyjnym, tym jest większe jego rozdrobnienie, a przez to większa wydajność i zdolność krycia danego pigmentu. Do pomiarów używano cylindra miarowego na 10 ml z doszlifowanym korkiem i podziałką co 0,1 ml. W cylindrze tym wytrząsano 1 g substancji w 10 ml wody destylowanej. Objętość osadu odczytywano po 6 godz. [13].

3.4. Oznaczenie szybkości sączenia

Rozdrobnienie pigmentu oznaczyć przy pomocy szybkości sączenia. Jako zasadę oznaczenia przyjęto stosunek szybkości sączenia badanego preparatu w wodzie do sączenia samej wody destylowanej w tych samych warunkach. Szybkość sączenia określono pomiarem wielkości odwrotnie proporcjonalnej do niej, to jest czasem wypływu. Stosunek czasu sączenia pigmentu do czasu sączenia samej wody równa się odwrotnemu stosunkowi szybkości sączenia. Dzięki temu sprowadza się wszystkie pomiary do jednakowych warunków wyjściowych. Przez zastosowanie tzw. "półokresu sączenia" tj. czasu, w którym połowa objętości użytej wody została przesączona, można wyeliminować wahania szybkości w początkowym, a zwłaszcza w końcowym stadium sączenia.

Aparatura składa się z butli /rys. 1/ Mariotta i biurety na 25 ml z nasadzonym lejkiem Bäcknera. Biureta ma na górze boczne odgałęzienie dla połączenia wężykiem z butlą.



Rys. 1. Aparatura do oznaczania szybkości sączenia

Pomiaru szybkości sączenia dokonuje się w następujący sposób: po ustaleniu dolnego poziomu biurety na 0, otwiera się wyłot dolnego tubusa butli i po 10 sek. wypływu wody nalewa się jednym ruchem 25 ml wody destylowanej o temperaturze 20°C na lejek Büchnera. Lejek ten jest opatrzony sączkiem **uprzednio** zwilżonym i dociśniętym do dna pompy próżniowej. Przy pomocy stoperu notuje się czas uzyskania poziomu 12,5 ml. Średnią z kilku pomiarów przyjmuje się za czas sączenia wody. Następnie wytrząsa się 1 g preparatu w cylindrze miarowym na 25 ml z podziałką co 0,2 ml z doszlifowanym korkiem w ciągu 5 min. w 25 ml wody destylowanej o temperaturze 20°C i analogicznie uruchamiając wypływ wody, wlewa się zawiesinę na ten sam sączek na lejku Büchnera.

Oblicza się stosunek szybkości sączenia pigmentu w wodzie do szybkości sączenia wody, dzieląc czas sączenia 12,5 ml samej wody przez czas sączenia tej samej ilości wody z zawiesiny z pigmentem [13].

3.5. Określenie barwy za pomocą tintometru Lovibonda - Schofielda w świetle odbitym

Barwę danego pigmentu można określić, podając ją w międzynarodowych stopniach Lovibonda. Skala Lovibonda składa się z trzech podstawowych barw: czerwonej, żółtej i niebieskiej oraz tzw. szarości.

W zależności od zawartości danego składnika barwnego otrzymuje się odpowiedni wymiar w stopniach Lovibonda. Każdą barwę można złożyć z tych trzech różnych składników wykonując tym samym jej analizę.

Barwę określono dla suchych pigmentów oraz dla pigmentów w wymalowaniu olejnym.

3.6. Określenie rozpuszczalności w wodzie

Odważono około 1 g pigmentu i wsypano do 100 ml wody. Całość ogrzano do wrzenia, ochłodzono do 20°C i odsączono na tyglu piankowym G4. Osad na tyglu suszono w 105°C do stałego ciężaru różnicy ciężaru pigmentu i osadu na tyglu wyznacza się wielkość rozpuszczalności.

3.7. Określenie rozpuszczalności w 1. n NaOH

Odważono około 1 g pigmentu, wsypano do zlewki i zalano 100 ml 1 n roztworu NaOH. Całość ogrzano kilkakrotnie do wrzenia, ochłodzono do 20°C i odsączono na tyglu piankowym G4. Osad na tyglu suszono w 105°C do stałego ciężaru. Różnica ciężarów pigmentu i osadu na tyglu świadczy o rozpuszczalności preparatów w wodorotlenku sodowym.

3.8. Określenie odporności na działanie światła

Płytki szklane, na których wykonano wymalowanie otrzymanych pigmentów z bielonym olejem lnianym, naświetlano lampą kwarcową przez 6 godzin. Zmianę barwy określono, badając reemisję światła przy pomocy leukometru. Jako wzorca białości używano standaryzowaną płytkę z siarczanem baru o reemisji 68,7 % Dla porównania określono reemisję dla wymalowanych płytek przed naświetleniem.

3.9. Określenie odporności na działanie siarkowodoru

Wymalowane płytki szklane umieszczono na 24 godziny w eksykatorze w atmosferze H₂S. Zmianę barwy określano badając reemisję światła.

3.10. Określenie odporności na działanie dwutlenku siarki

Pomiary wykonano w podobny sposób jak pomiar odporności na działanie H₂S.

3.11. Określenie odporności na działanie gazowego amoniaku

Pomiary wykonano analogicznie jak poprzednie. Amoniak otrzymano wleając na dno eksykatora stężony roztwór amoniaku w wodzie. Określono także odporność na działanie amoniaku w środowisku wodnym. Pigment w próbówce zalewano 8 % roztworem NH₃ na 24 godz. i porównywano wizualnie barwę z pigmentem zalanym wodą.

3.12. Badanie wpływu jonów śladowych na odcień pigmentów

Jony śladowe UO_2^{+2} , Fe/CN/6^{4-} , Ag^+ , Cu^{2+} dodawano do roz-
tworów soli cynku, kobaltu i kadmu przed strącaniem wodorotlen-
ków w proporcji 1 jon śladowy na 1000 jonów Zn^{++} , Co^{++} , Cd^{++} .
Porównywano wizualnie barwę tak otrzymanego pigmentu z barwą
pigmentu otrzymanego bez tych jonów.

4.0. Wyniki badań

Wyniki badań ciężaru właściwego, pozornej gęstości względnej, objętości sedymentacyjnej i szybkości sączenia

Tabela 3.

Nr	P i g m e n t	Ciężar właściwy g/cm ³	Pozorna gęstość względna	Objętość sedymentacyjna cm	Szybkość sączenia
1	CoO.10ZnO.2CaCO ₃	4,50	3,73	0,8	0,74
2	CoO.10ZnO.4CaCO ₃	3,73	1,51	2,2	0,47
3	CoO.10ZnO.6CaCO ₃	3,40	1,29	2,4	0,40
4	CoO.10ZnO.8CaCO ₃	3,33	1,23	2,6	0,44
5	CoO.10ZnO.10CaCO ₃	3,15	1,04	2,6	0,40
6	CoO.10ZnO.12CaCO ₃	3,01	1,06	3,0	0,39
7	CoO.10ZnO.14CaCO ₃	3,97	1,18	2,9	0,41
8	CoO.10ZnO.16CaCO ₃	2,94	1,08	2,8	0,39
9	CoO.10ZnO.18CaCO ₃	2,90	1,06	2,7	0,39
10	CoO.10ZnO.20CaCO ₃	2,88	1,00	2,8	0,37
11	CdO.ZnO.CaCO ₃	3,55	1,13	2,0	0,20
12	CdO.ZnO.2CaCO ₃	3,22	1,07	2,2	0,21
13	CdO.ZnO.3CaCO ₃	3,20	1,15	2,6	0,23
14	CdO.ZnO.4CaCO ₃	3,00	1,00	3,0	0,24
15	CdO.ZnO.5CaCO ₃	2,90	1,08	3,0	0,25
16	CdO.ZnO.6CaCO ₃	2,88	1,16	3,0	0,27
17	CdO.ZnO.CaCO ₃	4,07	1,15	2,2	0,36
18	CdO.ZnO.2CaCO ₃	3,55	1,05	2,2	0,34
19	CdO.ZnO.3CaCO ₃	3,27	1,00	2,4	0,32
20	CdO.ZnO.4CaCO ₃	3,07	1,00	2,6	0,31
21	CdO.ZnO.5CaCO ₃	2,98	1,09	2,8	0,30
22	CdO.ZnO.6CaCO ₃	2,92	1,09	2,8	0,30

U w a g a: pigmenty 11 - 16 to błękitnie otrzymywane w 200°C,
a 17 - 22 brązowożółte otrzymywane w 500°C

Wyniki badań rozpuszczalności w wodzie i w 1 n ługu sodowym

Tabela 4.

Nr	Rozpuszczalność w wodzie mg/100 ml	Rozpuszczalność w 1 n ługu g/l		
		oznaczona	teoret. I	teoret. II
1	8,4	0,6896	0,74	
2	7,6	0,5079	0,63	
3	9,1	0,2234	0,54	
4	7,9	0,1328	0,48	
5	7,3	0,0641	0,43	
6	6,7	0,0513	0,39	
7	8,9	0,0303	0,35	
8	7,4	0,0155	0,33	
9	6,9	0,0124	0,30	
10	6,2	0,0103	0,28	
11	10,2	0,2925	0,26	0,30
12	11,2	0,2198	0,20	0,23
13	9,4	0,1829	0,16	0,19
14	11,3	0,1530	0,13	0,16
15	10,4	0,1387	0,11	0,14
16	9,7	0,1207	0,10	0,12
17	9,4	0,2633	0,26	0,30
18	10,1	0,2102	0,20	0,23
19	8,7	0,1685	0,16	0,19
20	9,6	0,1343	0,13	0,16
21	10,1	0,1093	0,11	0,14
22	9,4	0,1026	0,10	0,12

U w a g a: rozpuszczalność w 1 n ługu teoret. I obliczona dla składu pigmentów w postaci tlenków, a teoret. II dla składu $CdO \cdot Zn(OH)_2 \cdot xCaCO_3$.

Wyniki analizy barwy pigmentu przy pomocy tintometru Lovibonda - Schofflelda
w jednostkach skali Lovibonda

Tabela 5.

Nr	Barwy zasadnicze z odczytu		Barwy zasadnicze po przeliczeniu na czystą barwę		szarość	Nazwa wizualna barwy pigmentu	
	czorwna	żółta	niebieska	czorwna			żółta
1	2,4	23,6	13,3	-	21,2	10,9	szaro 2,4-żółto 10,3-zielona 10,9
2	2,2	19,4	11,2	-	17,2	9,0	szaro 2,2-żółto 8,2-zielona 9,0
3	2,1	18,3	10,3	-	16,2	8,2	szaro 2,1-żółto 8,0-zielona 8,2
4	2,0	17,0	9,4	-	15,0	7,4	szaro 2,0-zielono 7,4-żółta 7,6
5	1,9	15,0	8,0	-	13,1	6,1	szaro 1,9-zielono 6,1-żółta 7,0
6	1,8	14,4	7,6	-	12,6	5,8	szaro 1,8-zielono 5,8-żółta 6,8
7	1,8	14,1	7,4	-	12,3	5,6	szaro 1,8-zielono 5,6-żółta 6,7
8	1,7	14,0	6,9	-	12,3	5,2	szaro 1,7-zielono 5,2-żółta 7,1
9	1,6	13,6	6,8	-	12,0	5,2	szaro 1,6-zielono 5,2-żółta 6,8
10	1,6	13,1	6,7	-	11,5	5,1	szaro 1,6-zielono 5,1-żółta 6,4
11	2,9	26,3	2,9	-	23,4	-	szaro 2,9 - żółta 23,4
12	2,9	26,4	2,8	0,1	23,6	-	pomarańczowo 0,1 - szaro 2,8 - żółta 23,5
13	2,8	27,0	2,6	0,2	24,4	-	pomarańczowo 0,2 - szaro 2,6 - żółta 24,2
14	2,7	27,8	2,1	0,6	25,7	-	pomarańczowo 0,6 - szaro 2,1 - żółta 25,1
15	2,4	27,9	1,7	0,7	26,2	-	pomarańczowo 0,7 - szaro 1,7 - żółta 25,5
16	2,0	27,9	1,1	0,9	26,8	-	pomarańczowo 0,9 - szaro 1,1 - żółta 25,9
17	6,9	27,9	3,9	3,0	24,0	-	pomarańczowo 3,0 - szaro 3,9 - żółta 21,0
18	6,0	27,1	3,8	2,2	23,3	-	pomarańczowo 2,2 - szaro 3,8 - żółta 21,1
19	5,9	27,0	3,6	2,3	23,4	-	pomarańczowo 2,3 - szaro 3,6 - żółta 21,1
20	4,8	27,1	2,9	1,9	24,2	-	pomarańczowo 1,9 - szaro 2,9 - żółta 22,3
21	4,0	27,1	2,7	1,3	24,4	-	pomarańczowo 1,3 - szaro 2,7 - żółta 23,1
22	3,8	27,1	2,3	1,5	24,8	-	pomarańczowo 1,5 - szaro 2,3 - żółta 23,3

Wyniki analizy barwy pigmentu w wymalowaniu olejnym przy pomocy tintometru Lovibinda-Schoffieldsa w jednostkach alkali Lovibonda

Tabela 6.

Nr	Barwy zasadnicze z odczytu		Barwy zasadnicze na czystą barwę		Barwy wzrastające po przeliczeniu		Nazwa wizualna barwy pigmentu
	czarna	zółta	niebieska	czarna	zółta	niebieska	
1	3,7	20,0	15,9	-	16,3	12,2	szaro 3,7 - żółto 4,1 - zielona 12,2
2	3,4	17,9	13,9	-	14,5	10,5	szaro 3,4 - żółto 4,0 - zielona 10,5
3	3,2	17,5	13,2	-	14,3	10,0	szaro 3,2 - żółto 4,3 - zielona 10,0
4	3,0	16,9	12,8	-	13,0	9,8	szaro 3,0 - żółto 4,1 - zielona 9,8
5	3,0	16,5	12,4	-	13,5	9,4	szaro 3,0 - żółto 4,1 - zielona 9,4
6	2,8	16,0	12,0	-	13,2	9,2	szaro 2,8 - żółto 4,0 - zielona 9,2
7	2,8	15,8	11,6	-	13,0	9,0	szaro 2,8 - żółto 4,0 - zielona 9,0
8	2,7	15,6	11,2	-	12,9	8,5	szaro 2,7 - żółto 4,4 - zielona 8,5
9	2,6	15,4	10,8	-	12,8	8,2	szaro 2,6 - żółto 4,6 - zielona 8,2
10	2,6	15,1	10,1	-	12,5	7,5	szaro 2,6 - żółto 5,0 - zielona 7,5
11	2,5	27,6	2,9	-	25,1	0,4	zielono 0,4 - szaro 2,5 - żółta 24,7
12	2,7	27,6	3,0	-	24,9	0,3	zielono 0,3 - szaro 2,7 - żółta 24,6
13	3,0	27,6	3,0	-	24,6	-	szaro 3,0 - żółta 24,6
14	3,2	27,6	3,2	-	24,4	-	szaro 3,2 - żółta 24,4
15	3,2	27,7	3,4	-	24,5	0,2	zielono 0,2 - szaro 3,2 - żółta 24,3
16	3,2	27,9	3,5	-	24,7	0,3	zielono 0,3 - szaro 3,2 - żółta 24,4
17	5,9	27,6	4,7	1,2	22,9	-	pomarańczowo 1,2 - szaro 4,7-żółta 21,7
18	5,7	27,6	4,1	1,6	23,5	-	pomarańczowo 1,6 - szaro 4,1-żółta 21,9
19	5,6	27,6	4,1	1,5	23,5	-	pomarańczowo 1,5 - szaro 4,1-żółta 22,0
20	5,0	27,4	3,7	1,3	23,7	-	pomarańczowo 1,3 - szaro 3,7-żółta 22,4
21	4,6	27,0	3,2	1,4	23,8	-	pomarańczowo 1,4 - szaro 3,2-żółta 22,4
22	3,9	27,0	2,8	1,1	24,2	-	pomarańczowo 1,1 - szaro 2,8-żółta 23,1

Wyniki badań odpornościowych
% reemisji światła

Tabela 7.

Nr	Odporność na światło	Odporność na H ₂ S	Odporność SO ₂	Odporność na NH ₃	Wymalo- wana płytko /wzo- rzec/
1	8,4	8,2	8,2	7,9	8,2
2	11,2	10,2	10,1	8,0	10,2
3	12,2	10,3	10,5	7,9	11,5
4	12,4	10,5	11,2	6,7	12,2
5	12,5	10,9	12,2	6,2	12,2
6	12,5	10,9	12,2	6,2	12,4
7	12,5	11,0	12,3	6,0	12,6
8	12,7	11,3	12,3	6,3	12,6
9	13,0	12,0	12,6	6,3	12,6
10	13,2	12,7	13,1	6,8	13,1
11	26,4	22,8	26,6	11,8	27,0
12	24,2	22,4	24,4	12,0	26,4
13	23,2	20,8	23,6	10,9	25,3
14	22,7	20,8	23,3	12,2	23,1
15	22,5	20,6	22,3	14,4	22,8
16	22,2	20,0	21,3	14,8	22,2
17	16,5	15,7	15,6	12,3	16,4
18	19,5	17,4	16,2	12,2	18,7
19	19,5	17,6	17,4	12,2	18,8
20	21,0	19,3	19,2	12,3	19,3
21	23,3	21,3	22,7	12,6	23,0
22	24,6	21,2	24,6	14,1	24,4

5.0. Omówienie wyników badań

5.1. Ciężar właściwy

a/ Ciężar właściwy pigmentów nr 1 - 10 maleje wraz ze wzrostem zawartości kredy od 4,50 /nr 1/ do 2,88 /nr 10/. Wartości te zawarte są pomiędzy ciężarem właściwym czystej zieleni Rienmanna równym około 5,40 a kredy równym 2,72 /kalcyt/. Są jednak niższe od teoretycznych, wynikających z obliczenia ciężaru właściwego mieszaniny zieleni Rienmanna i kredy. Świadczyć to może o zmianie struktury krystalicznej zieleni Rienmanna - wpływie CaO podczas prażenia w 1100°C oraz o okluzji cząstek pigmentu w kredzie podczas jej strącania na pigmentcie.

b/ Ciężar właściwy zółcieni kadmowo-cynkowych /nr 11-16/ zawiera się w granicach 3,55 - 2,88, malejąc wraz ze wzrostem zawartości kredy. Wartości te są o wiele niższe od zsumowanych wartości ciężarów właściwych ZnO $d = 5,47$, CdO $d = 8,15$ i kredy /5/. Świadczy to o częściowym rozłożeniu wodorotlenków cynku i kadmu na tlenki.

c/ Ciężar właściwy pigmentów nr 17 - 22 mieści się w przedziale 4,07 - 2,92 i maleje wraz ze wzrostem zawartości kredy. Wyższe wartości ciężarów właściwych tych preparatów od ciężarów właściwych odpowiednich pigmentów nr 11-16 świadczą o większym stopniu rozkładu wodorotlenków. Rozkład ten nie jest jednak całkowity, o czym można wnosić z różnicy między ciężarem właściwym preparatów, a ciężarem teoretycznym, wyliczonym z zawartości tlenków i kredy.

5.2. Pozorna gęstość względna

a/ W pigmentach nr 1 - 5 pozorna gęstość maleje ze wzrostem ilości kredy, a następnie utrzymuje się w przybliżeniu na równym poziomie /nr 5 - 10/. Można więc wnosić o poprawienie się rozdrobnienia wraz ze wzrostem ilości kredy, ale tylko do pewnej granicy - zawartości kredy około 10 moli na mol zieleni. Najwyższy i odstający od innych wynik dla pigmentu nr 1 świadczy o gruboziarnistości tego preparatu.

b/ Dla pigmentów nr 11 - 16 oraz nr 17 - 22 wyniki kształ-

tują się na prawie równym poziomie. A więc preparaty te mają podobne rozdrobnienie, niezależnie od zawartości kredy. Dokładniejsze dane o rozdrobnieniu tych preparatów można uzyskać z pomiaru szybkości sączenia.

5.3. Objętość sedymentacyjna

a/ W pigmentach zielonych objętość sedymentacyjna rośnie od pigmentu nr 1 - 6, a dla następnych utrzymuje się na zbliżonym poziomie. Tzw. pulchność rośnie wraz z zawartością kredy do pewnej granicy - 12 moli kredy na mol pigmentu. Dodatek dalszych ilości CaCO_3 nie wpływa już na pulchność. Mała wartość dla pigmentu nr 1 świadczy o złym rozdrobnieniu. Ponieważ pulchność zależy od rozdrobnienia, wyniki te potwierdzają wnioski wyciągnięte z pozornej gęstości.

b/ W pigmentach nr 11 - 16 i nr 17 - 22 objętość sedymentacyjna rośnie wraz ze wzrostem zawartości kredy aż do pewnej granicy - do zawartości kredy 4 mole na 1 mol pigmentu przy żółczeniach i 5 moli kredy na 1 mol pigmentu przy brązowo-żółtych.

5.4. Szybkość sączenia

a/ Wyniki uzyskane w tych badaniach w pełni potwierdzają wnioski co do rozdrobnienia zieleni wyciągnięte z pozornej gęstości względnej i objętości sedymentacyjnej. Potwierdza się więc gruboziarnistość pigmentu nr 1, wzrost rozdrobnienia przy wzroście ilości kredy do 10 - 12 moli na mol pigmentu i podobnym rozdrobnieniu następnych preparatów /nr 6 - 10/.

b/ W żółczeniach rozdrobnienie jest stosunkowo największe w porównaniu z pozostałymi preparatami. To duże rozdrobnienie jest spowodowane prawdopodobnie niecałkowitym rozkładem wodorotlenków. Rozdrobnienie pogarsza się wraz ze wzrostem ilości kredy a zarazem zmniejszeniem ilości wodorotlenków cynku i kadmu.

c/ Rozdrobnienie pigmentów nr 17 - 22 rośnie wraz ze wzrostem zawartości kredy, a więc dodatek kredy wpływa dodatnio na rozdrobnienie tego typu pigmentów.

5.5. Rozpuszczalność w wodzie

Dla wszystkich pigmentów wyniki kształtują się powyżej teoretycznej rozpuszczalności wynikającej z rozpuszczalności ZnO , CoO , CdO i $CaCO_3$ w wodzie. Świadczy to o zawartości rozpuszczalnych zanieczyszczeń pochodzących od jonów obecnych podczas strącania wodorotlenków przy wytwarzaniu pigmentów. Są to jony Cl^- , SO_4^{--} , Na^+ . Taka ilość zanieczyszczeń spowodowana jest silną adsorpcją jonów przez wodorotlenki $Zn/OH/2$, $Co/OH/2$ oraz niedokładnym przemyciem tych osadów.

5.6. Rozpuszczalność w 1 n NaOH

a/ Z porównania oznaczonej rozpuszczalności z rozpuszczalnością teoretyczną wynikającą z zawartości tlenku cynku można wyciągnąć wniosek o coraz większej okluzji cząstek pigmentu przez kredę wraz ze wzrostem ilości kredy. Widać też ochronny wpływ kredy na działania alkaliu.

b/ Wyniki rozpuszczalności w wodorotlenku pigmentów nr 11-16 porównywano z rozpuszczalnością teoretyczną wyliczoną dla składu $CdO.ZnO.xCaCO_3$ i dla $CdO.Zn/OH/2.xCaCO_3$ wskazują, iż bliższy prawdy jest wzór $CdO.Zn/OH/2.xCaCO_3$. Potwierdza to wniosek wyciągnięty z niskich ciężarów właściwych tych pigmentów.

c/ Wyniki rozpuszczalności w wodorotlenku sodowym pigmentów nr 17-22 porównane z rozpuszczalnością teoretyczną wyliczoną dla składu tlenkowego i składu z wodorotlenkiem cynku wskazują na bardzo niską zawartość wodorotlenku cynku w pigmentach, co zgadza się z wynikami ciężarów właściwych.

5.7. Analiza barwy pigmentów w suchym proszku i w wymalowaniu olejnym

a/ Zielenie kobaltowo-cynkowe. W suchym proszku wraz ze wzrostem zawartości kredy maleje ilość składnika żółtego, niebieskiego i szarości. Świadczy to o jaśnieniu pigmentu wraz ze wzrostem ilości kredy. Podobną zależność obserwujemy w wymalowaniu olejnym. Natomiast w porównaniu z barwą proszku wymalowanie olejne zawiera więcej szarości średnio o 1,0 więcej bar-

wy niebieskiej oraz od pigmentu nr 5 więcej barwy żółtej.

b/ Pigmenty nr 11-16. Barwa proszków składa się z żółcieni z bardzo niewielkim dodatkiem czerwieni oraz szarości. Wraz ze wzrostem zawartości kredy rośnie ilość barwy żółtej i czerwonej, natomiast zmniejsza się szarość. Natomiast w wymalowaniu olejnym barwa składa się z żółcieni, szarości oraz niewielkiej ilości składnika niebieskiego. Wraz ze wzrostem ilości kredy rośnie szarość, natomiast ilość barwy żółtej i niebieskiej utrzymuje się na mniej więcej równym poziomie. W porównaniu wymalowania olejnego z suchym proszkiem obserwujemy inny wpływ ilości kredy na barwę: w suchym proszku rośnie ilość żółcieni, a w wymalowaniu utrzymuje się na jednakowym poziomie, szarość w pigmentach suchych maleje, a w wymalowaniu rośnie, barwa proszków posiada niewielką ilość czerwieni, natomiast w wymalowaniu niewielką ilość składnika niebieskiego.

c/ Pigmenty nr 17-22. Barwa proszków składa się z żółcieni, czerwieni i szarości. Przy wzroście ilości kredy w pigmentcie ilość barwy żółtej utrzymuje się na tym samym poziomie, obniża się natomiast ilość czerwieni i szarości. Pigment staje się jaśniejszy i bardziej żółty. Na uwagę zasługuje stosunkowo duża szarość powodująca, że kolor pigmentu jest brązowo-żółty. W wymalowaniu olejnym obserwujemy utrzymywanie się ilości barwy żółtej i czerwonej na tym samym poziomie, a spadek szarości ze wzrostem ilości kredy. Szarość jest jeszcze większa niż suchego pigmentu.

5.8. Odporność na działanie światła

a/ Zielenie - obserwujemy bardzo niewielki wzrost reemisji światła świadczący o niewielkim pojaśnieniu pigmentu.

b/ Żółcienie - niewielkie zmniejszenie reemisji - pociemnienie pigmentu.

c/ Brązowożółte - niewielkie zwiększenie reemisji - pojaśnienie pigmentu.

Otrzymane preparaty są dostatecznie odporne na światło. Brak wpływu ilości kredy na odporność na światło.

5.9. Odporność na działanie siarkowodoru

a/ Pigmenty nr 1-10 - niewielkie zmniejszenie reemisji - pociemnienie pigmentów.

b/ Pigmenty nr 11-16 - zmniejszenie reemisji - pociemnienie pigmentów.

c/ Pigmenty nr 17-22 - obserwujemy pociemnienie pigmentów.

Brak wpływu ochronnego kredy przy pigmentach nr 1-10 i nr 17-22. W przypadku żółcieni pewien wzrost odporności ze wzrostem ilości kredy. Odporność na działanie tego czynnika jest zadawalająca.

5.10. Odporność na działanie dwutlenku siarki

a/ Zielenie są całkowicie odporne na działanie gazowego SO_2 .

b/ Przy żółcieniach obserwujemy nieznaczne pociemnienie.

c/ Pigmenty brązowożółte nieco pociemniały pod wpływem SO_2 .

Brak wpływu ilości kredy na odporność na działanie dwutlenku siarki. Odporność na działanie tego gazu jest wystarczająca.

5.11. Odporność na działanie gazowego amoniaku

Dosyć duże zmniejszenie reemisji świadczy o destrukcyjnym wpływie NH_3 na preparaty w wymalowaniu olejnym. W przypadku pigmentów zielonych i brązowożółtych odporność pigmentu maleje ze wzrostem ilości kredy, a nieco wzrasta przy żółcieniach.

W wymalowaniu olejnym preparaty są nieodporne na działanie NH_3 . Zbadano także odporność pigmentu na 8 % wodny roztwór amoniaku. Do próbki wlewo 20 ml 8 % roztworu NH_3 , wsypano pigmentu, skłócono i zostawiono na 24 godz. Po upływie tego czasu określono wizualnie zmianę barwy pigmentu. Pigmenty zielone okazały się odporne na działanie NH_3 w roztworze wodnym, natomiast żółte i brązowożółte zmieniły barwę na białą.

5.12. Badanie wpływu jonów śladowych na odcień pigmentów

Nie stwierdzono wpływu tych jonów na odcień pigmentów zie-

lonych /nr 1-10/ oraz brązowożółtych /nr 17-22/, a jonów UO_2^{++} i $Fe/CN/6^{-4}$ na odcień pigmentów żółtych /nr 11-16/. Zaobserwowano natomiast wpływ jonów Ag^+ i Cu^{++} na żółcienie. Jony srebrne wpływały na obniżenie temperatury powstawania pigmentu do około $130^{\circ}C$ oraz nieco zwiększały intensywność. Jony miedziowe obniżyły temperaturę powstawania pigmentu do około $160^{\circ}C$ oraz powodowały zmianę barwy na ciemnożółtą.

6.0. Streszczenie wyników

1. Wstępnie otrzymano 27 kompozycyjnych pigmentów, w skład których weszły następujące tlenki: ZnO , CoO , CdO , CuO , MgO , TiO_2 , SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 .

2. Wykonano wstępne osadzenie na kredzie 11 wybranych pigmentów. Najlepsze wyniki otrzymano dla preparatów $CoO \cdot 10ZnO \cdot 10CaCO_3$, $CdO \cdot ZnO \cdot 4CaCO_3$ /żółcien/ i $CdO \cdot ZnO \cdot 4CaCO_3$ /brązowożółty/.

3. Powyższe trzy pigmenty otrzymano z różną zawartością kredy.

W celu określenia przydatności tych pigmentów wykonano na nich szereg badań fizykochemicznych - zbadano ciężar właściwy, dyspersję, barwę, wpływ jonów śladowych na odcień pigmentów oraz badania odpornościowe.

4. Stwierdzono, że powyższe trzy pigmenty można osadzać na kredzie i obniżyć w ten sposób koszt ich otrzymywania. Kreda poprawia dyspersję przy preparatach $CoO \cdot 10ZnO \cdot xCaCO_3$ i $CdO \cdot ZnO \cdot xCaCO_3$ /brązowożółte/, a pogarsza przy żółcieniach $CdO \cdot ZnO \cdot xCuCO_3$ /. We wszystkich przypadkach zwiększona ilość kredy powodowała rozjaśnienie pigmentów. Dodatek $CaCO_3$ nie oddziaływał na pogorszenie się odporności pigmentów na wpływy zewnętrzne.

Otrzymane pigmenty mogą znaleźć zastosowanie zarówno w zarobieniu olejowym jak i sodowym.

Literatura:

- [1] Kittel H.: Pigmenta, Stuttgart /1960/
- [2] Kittel H.: L.c.

- [3] Bielański E.F., Ryskin J.W.: *Chimia i technologia pigmentów Leningrad-Moskwa /1949/*; Pajewski K.: *Technologia i technika malarsko-lakiernicza, t. I. Barwidła, PWP W-wa /1953/*
- [4] Kranz M.: *O stabilizacji pigmentów żółcieni kadmowej, Przem. Chem. X, 3, 132 /1954/*
- [5] Bielański E.F., Ryskin J.W.: *l.c.*
- [6] Kranz M.: *Wysokorozdrobniony węgiel wapnia otrzymywany na drodze mechanicznej i topochemicznej, Zeszyty Naukowe UAM Mat, Fiz, Chem, 4, 11 /1960/*
- [7] Kranz M., Woźniczka H., Danielewicz J., Djaczenko W.: *Badania krajowych kred mielonych, cz. I Polimery 10, 12, 531 /1965/, cz. II. 11, 1, 23 /1966/, 11, 2, 74 /1966/*; Kranz M. *Własności fizyko-chemiczne kred, wapieni i węgli wapnia strąconych. Materiały Konferencji Naukowo-Technicznej "Przemysł kredowy w Polsce", Kraków /1971/*; Kranz M., Perkowski J., *Wpływ temperatury szlamowania kredy mielniczej na jej rozdrobnienie, Cement, wapno, gips 7, 214 /1976/*; Kranz M., Perkowski J.: *Próby szlamowania kredy technicznej z Mielnika i Kornicy w alkalicznych roztworach wodnych, Cement, wapno, gips, 12, 369 /1976/*; Kranz M., Bergandy W.: *Własności kredy naturalnej i możliwości jej uszlachetnienia, Cement, Wapno, gips, 2, 54 /1978/*
- [8] Kranz M., Domka L.: *Wpływ warunków strącania na wielkość i kształt cząsteczek węgla wapniowego: Cement, wapno, gips, 3, 89 /1978/, 12, 328 /1978/*
- [9] Dobrowolski A.: *Chemia i technologia laków i pigmentów, PWT Warszawa /1953/*
- [10] Kranz M., Bergandy W.: *Kompozycyjne żółte pigmenty nieorganiczne typu $Pb\ Cr\ O_4$; $Ba\ SO_4$, Zeszyty Naukowe UAM, Mat, Fiz, Chemia 10, 15 /1967/*
- [11] Bielański E.F., Ryskin J.W., Dobrowolski A.: *l.c.*
- [12] Kranz M.: *Rozprawa doktorska, Poznań /1938/*
- [13] Kranz M.: *O żółcieniach i oranżach chromowych, Przem. Chem. XI, 174 /1955/*

COMPOSITE ADSORPTION PIGMENTS CONSISTING OF OXIDES
OF HEAVY METALS SUPPORTED ON POLISH CHALK

Summary

A new method of preparation of composite adsorption pigments consisting of cobalt and cadmium oxides supported on polish chalk as a filler has been elaborated. The investigation was undertaken for economic and technological reasons. The obtained final products were tested for their resistance to light and chemically aggressive agents. The pigments obtained in such a way appeared to be considerably cheaper and fully useful for different coloured techniques.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПИГМЕНТЫ АДсорбЦИОННЫЕ ОКСИДЫ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С УПОТРЕБЛЕНИЕМ ОТЕЧЕСТВЕННОГО МЕЛА

Резюме

Разработан новый метод получения композиционных адсорбционных пигментов оксидов кадмия и кобальта путём применения в качестве заполнителя дешёвых сортов отечественного мела. Целью исследований были экономические соображения /дешевее продукция/ и технологические /улучшение некоторых параметров пигментов/. Полученные конечные продукты были подвержены физико-химическим и тестовым исследованиям /светостойкость и устойчивость к воздействию агрессивных факторов/. Доказано полную пригодность, таким образом полученных и намного дешевле, композиционных пигментов в разных техниках крашений.