

OTRZYMYWANIE PIGMENTÓW MINERALNYCH I BADANIE ICH WŁAŚCIWOŚCI

Pigmenty mineralne to substancje pochodzenia naturalnego, które od wieków są używane do barwienia materiałów takich jak farby, tynki, ceramika i kosmetyki. Są to substancje o nieorganicznej naturze, najczęściej pozyskiwane z naturalnych skał, minerałów lub związków chemicznych.

Rodzaje pigmentów mineralnych:

1. Pigmenty naturalne:

- Ochra: Jeden z najstarszych pigmentów, barwi w różnych odcieniach żółci i czerwieni. Pozyskiwana z ziemi bogatej w tlenki żelaza.
- Cynober (vermilion): Intensywnie czerwony pigment, dawniej pozyskiwany z minerału cynobru (HgS , siarczek rtęci).
- Azuryt: Naturalny niebieski pigment, złożony z zasadowego węgla miedzi.
- Malachit: Zielony pigment, również oparty na miedzi, bardzo popularny w starożytnych czasach.
- Lazuryt: Niebieski pigment pochodzący z kamienia szlachetnego lapis lazuli, niezwykle ceniony w malarstwie renesansowym.

2. Pigmenty syntetyczne (mineralne):

- Biel cynkowa (ZnO): Jasny biały pigment, stosowany jako zamiennik dla toksycznej bieli ołowiowej.
- Czerń żelazowa (Fe_3O_4): Pigment o głębokim czarnym kolorze, używany w różnych formach od starożytności.
- Czerwienie żelazowe (hematyt, Fe_2O_3): Pigmenty w odcieniach czerwieni, które są stabilne i trwałe.
- Ultramaryna syntetyczna: Tworzona w laboratoriach jako tańszy odpowiednik naturalnej ultramaryny z lapis lazuli.

Właściwości pigmentów mineralnych:

- Trwałość: Są niezwykle trwałe, odporne na działanie światła, ciepła oraz chemikaliów, dlatego są idealne do długotrwałych projektów.

- Odporność na czynniki atmosferyczne: Pigmenty mineralne są często odporne na promieniowanie UV oraz zmiany temperatury, co sprawia, że są idealne do stosowania na zewnątrz.
- Nietoksyczność: Wiele naturalnych pigmentów mineralnych, takich jak ochra czy biel cynkowa, jest bezpiecznych w użyciu, choć niektóre, jak cynober, mogą być toksyczne.
- Zastosowanie w sztuce: Pigmenty mineralne były używane przez wielkich malarzy, takich jak Rembrandt, da Vinci i inni, ze względu na ich intensywne barwy i trwałość.

Zastosowanie pigmentów mineralnych:

- Malarstwo: Stosowane w różnych technikach malarskich, od fresków, poprzez malarstwo olejne, aż po akwarele.
- Ceramika: Nadają trwałe kolory glazurze i szkliwom ceramicznym.
- Kosmetyki: Naturalne pigmenty, takie jak ochra, są popularne w produkcji kosmetyków mineralnych, ponieważ są mniej podatne na reakcje alergiczne.
- Materiały budowlane: Używane w tynkach, zaprawach oraz farbach fasadowych.

Pigmenty mineralne opierają się głównie na związkach chemicznych metali, w szczególności tlenków, siarczków i węglanów. Oto kilka przykładów chemicznych struktur pigmentów mineralnych oraz ich wpływ na właściwości kolorystyczne:

Przykłady chemii pigmentów mineralnych:

Ochra (tlenki żelaza):

- Skład chemiczny: Fe_2O_3 (tlenek żelaza(III)) lub $\text{FeO}(\text{OH})$ (goethyt).
- Kolory: Od żółci po czerwień, zależnie od zawartości wody i formy tlenków żelaza.
- Mechanizm koloru: Kolor ochry pochodzi z różnych form tlenków żelaza. Żółta ochra ma większą zawartość goethytu ($\text{FeO}(\text{OH})$), podczas gdy czerwona ochra zawiera więcej hematytu (Fe_2O_3).
- Właściwości: Pigment odporny na działanie światła, stabilny w różnych warunkach chemicznych i termicznych.

Cynober (siarczek rtęci(II)):

- Skład chemiczny: HgS (siarczek rtęci(II)).
- Kolor: Intensywna, jasna czerwień.

- Mechanizm koloru: Cynober zawdzięcza swój kolor strukturze krystalicznej siarczku rtęci(II), który silnie absorbuje światło w określonych długościach fal, co daje jaskrawo czerwony kolor.
- Właściwości: Pigment bardzo stabilny w normalnych warunkach, ale toksyczny ze względu na obecność rtęci.

Azuryt (węglan miedzi(II)):

- Skład chemiczny: $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (zasadowy węglan miedzi).
- Kolor: Intensywny niebieski.
- Mechanizm koloru: Kolor azurytu pochodzi z absorpcji światła przez jony miedzi Cu^{2+} , które odpowiadają za niebieski odcień. Zmiany temperatury i wilgotności mogą powodować jego przemianę w malachit.
- Właściwości: Niebieski pigment jest podatny na rozkład w środowiskach wilgotnych, gdzie może przejść w zielony malachit.

Malachit (węglan miedzi(II))

- Skład chemiczny: $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (zasadowy węglan miedzi).
- Kolor: Zielony.
- Mechanizm koloru: Kolor zielony pochodzi również od jonów miedzi Cu^{2+} , ale w innej konfiguracji krystalicznej niż azuryt, co prowadzi do absorpcji światła w różnych długościach fal.
- Właściwości: Malachit jest stosunkowo stabilny w normalnych warunkach, ale może się zmieniać pod wpływem czynników atmosferycznych, co sprawia, że jest mniej trwały niż inne pigmenty miedziowe.

Ultramaryna (lazuryt)

- Skład chemiczny: $\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$ (silikat glinu z siarką).
- Kolor: Intensywny niebieski.
- Mechanizm koloru: Siarka w strukturze krystalicznej ultramaryny absorbuje światło w specyficznych zakresach długości fal, co prowadzi do intensywnego niebieskiego koloru.
- Właściwości: Ultramaryna jest bardzo trwała w suchych warunkach, ale może blaknąć pod wpływem kwasów lub dużej wilgotności.

Biel ołowiowa (węglan ołowiu)

- Skład chemiczny: $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (zasadowy węglan ołowiu).
- Kolor: Biały.
- Mechanizm koloru: Biały kolor pochodzi z wysokiej zdolności tego związku do rozpraszania światła.
- Właściwości: Jest to pigment o dużej sile krycia, ale toksyczny ze względu na obecność ołowiu. Dziś jest rzadko stosowany ze względu na toksyczność.

Biel cynkowa (tlenek cynku)

- Skład chemiczny: ZnO .
- Kolor: Biały.
- Mechanizm koloru: Tlenek cynku rozprasza światło w sposób efektywny, co daje intensywną biel.
- Właściwości: Pigment nietoksyczny, odporny na działanie światła i atmosferyczne czynniki zewnętrzne, stosowany jako zamiennik dla bieli ołowiowej.

Odczynniki i materiały:

ZnO , K_2CrO_7 , H_2SO_4 stęż., CH_3COOH (30%), NH_4OH (25%), czerń eriochromowa T, wersenian disodowy (0,05 M), KI , HCl stęż., $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1 M), skrobia.

Szkło i sprzęt laboratoryjny:

- 3 naczynka wagowe,
- zlewka porcelanowa o poj. 200 cm^3 ,
- bagietka szklana,
- cylindry miarowe o poj. 250 cm^3 , 100 cm^3 , 50 cm^3 , 25 cm^3 , 5 cm^3 ,
- szalka Petriego,
- zlewki o poj. 200 cm^3 , 100 cm^3 ,
- szkiełko zegarkowe,
- erlenmajerki o poj. 500 cm^3 , 250 cm^3 ,
- kolba miarowa o poj. 250 cm^3
- pipety miarowe o poj. 25 cm^3 , 20 cm^3 ,
- 2 biurety,

Wykonanie ćwiczenia:

1. Otrzymywanie żółcieni cynkowej

Odważyć na wadze technicznej 6,0 g bieli cynkowej, umieścić w zlewce porcelanowej o poj. 200 cm³ i zalać 25 cm³ wody destylowanej. Zawartość zlewki podgrzewać do temperatury 40°C, mieszając bagietką do uzyskania jednorodnej zawiesiny. Dodać do zlewki 2 cm³ stężonego H₂SO₄ i mieszać zawartość przez 20 min.

Przygotować w szklanej zlewce 25 cm³ gorącego, nasyconego roztworu dichromianu(VI) potasowego. W tym celu do 25 cm³ wody destylowanej wsypać 13 g K₂Cr₂O₇ i ogrzewać do całkowitego rozpuszczenia. Roztwór dichromianu(VI) potasu wlać do zlewki porcelanowej i mieszać jej zawartość jeszcze przez 20 min utrzymując temperaturę 40°C. Po zakończeniu mieszania powstały osad przemyć kilkakrotnie przez dekantację, dolewając każdorazowo po 25 cm³ wody destylowanej. Otrzymany produkt odsączyć pod próżnią na lejku Büchnera i wysuszyć do stałej masy w suszarce, temp. 105°C.

2. Oznaczanie zawartości cynku i chromu w żółcieni cynkowej

Odważyć na wadze analitycznej ok. 1,0 g pigmentu wysuszonego do stałej masy. Naważkę przenieść do zlewki o pojemności 200 cm³, dodać 50 cm³ 30% roztworu kwasu octowego. Zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym i ogrzewać do rozpuszczenia pigmentu. Do otrzymanego roztworu dodać 100 cm³ wody destylowanej, po czym zawartość zlewki przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 250 cm³. Po ochłodzeniu dopełnić kolbę wodą destylowaną do kreski i starannie wymieszać.

Oznaczanie zawartości cynku

Z kolby miarowej pobrać pipetą 25 cm³ roztworu pigmentu, przenieść do erlenmajerki o pojemności 250 cm³ i dolać 100 cm³ wody destylowanej. Następnie zneutralizować roztwór, dodając kroplami 25% roztwór amoniaku, do zmiany barwy z cytrynowożółtej na żółtozieloną. Po neutralizacji dodać jeszcze 5 cm³ roztworu amoniaku, szczyptę czerni eriochromowej T i miareczkować 0,05 M roztworem wersenianu disodowego do zmiany barwy z wiśniowej na szmaragdowozieloną.

Oznaczanie zawartości chromu

Z kolby miarowej pobrać pipetą 20 cm³ roztworu pigmentu, przenieść do erlenmajerki o pojemności 500 cm³, dodać 80 cm³ wody destylowanej, 2,0 g KI i 10 cm³ stężonego HCl. Kolbę zakorkować i pozostawić

w ciemności na 10 min. Po tym dodać do kolby 100 cm³ wody destylowanej i zmiareczkować wydzielony jod 0,1 M Na₂S₂O₃ w obecności skrobi jako wskaźnika.

W sprawozdaniu należy podać:

- wydajność względną i bezwzględną procesu otrzymywania żółcieni cynkowej na podstawie teoretycznego wzoru pigmentu (4ZnO·4CrO₃·K₂O·H₂O) i masy użytej bieli cynkowej w %,
- zawartość cynku w pigmencie, w przeliczeniu na ZnO, w %

$$X = \frac{V \cdot 0,004069 \cdot V_0 \cdot 100}{V_1 \cdot m}$$

gdzie:

X - zawartość cynku (w przeliczeniu na ZnO), w %, V - ilość 0,05 M wersenianu disodowego zużytego na miareczkowanie, w cm³, V₀ - objętość kolby w cm³, V₁ – objętość pipety w cm³, m – naważka pigmentu, w g, 0,004069 – ilość ZnO odpowiadająca 1 cm³ 0,05 M wersenianu disodowego,

- zawartość chromu w pigmencie (w przeliczeniu na CrO₃), w %,

$$Y = \frac{V \cdot 0,003333 \cdot V_0 \cdot 100}{V_1 \cdot m}$$

gdzie:

Y - zawartość chromu (w przeliczeniu na CrO₃), w %, V - ilość 0,1 M Na₂S₂O₃ zużytego na zmiareczkowanie próbki, w cm³, V₀ - objętość kolby w cm³, V₁ - objętość pipety w cm³, m - naważka pigmentu, w g, 0,003333 – ilość CrO₃ odpowiadająca 1 cm³ 0,1 M Na₂S₂O₃.