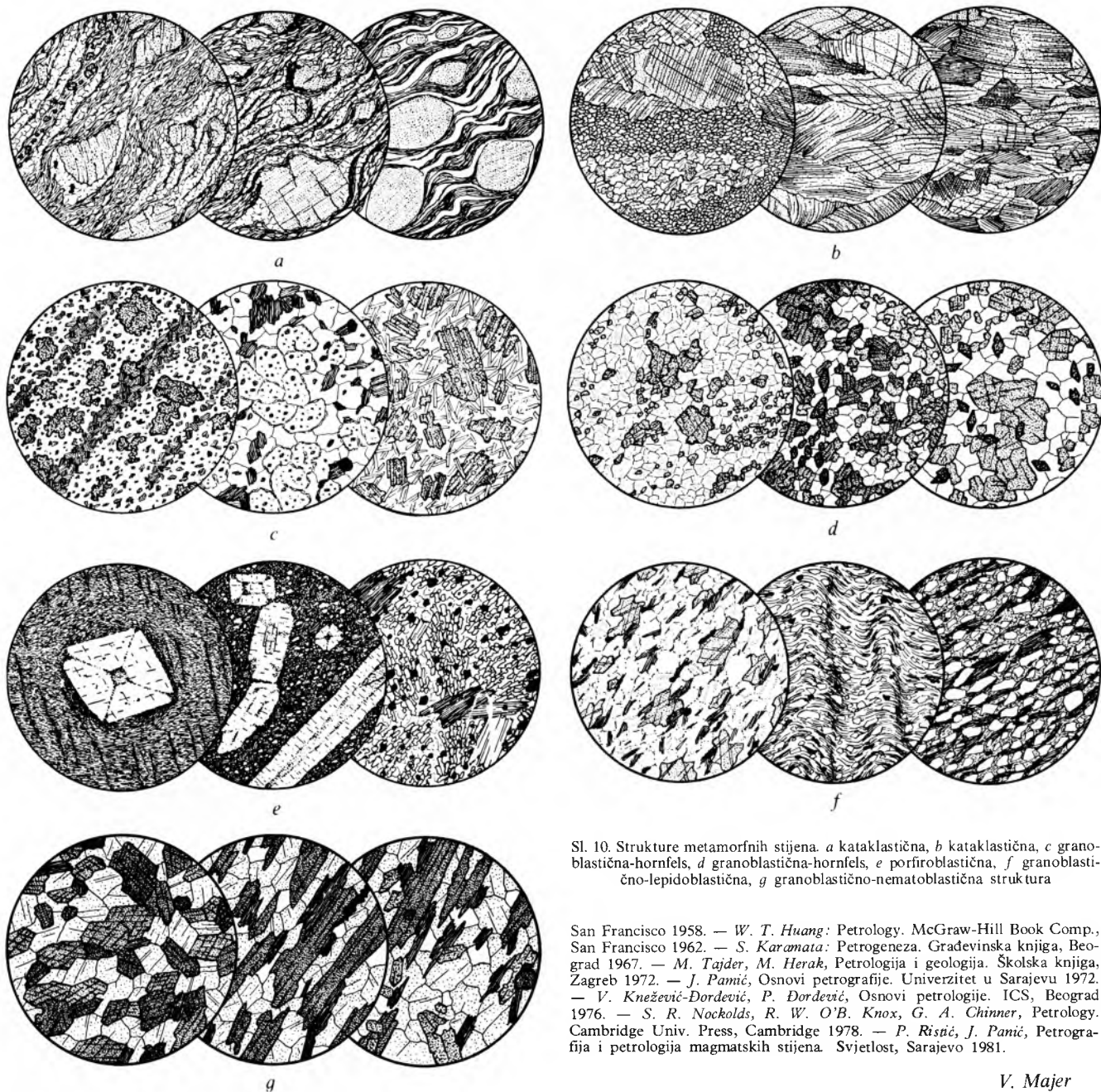




Sl. 10. Strukture metamornih stijena. *a* kataklastična, *b* kataklastična, *c* grano-blastična-hornfels, *d* grano-blastična-hornfels, *e* porfiroblastična, *f* grano-blastično-lepidoblastična, *g* grano-blastično-nematoblastična struktura

San Francisco 1958. — *W. T. Huang*: Petrology. McGraw-Hill Book Comp., San Francisco 1962. — *S. Karamata*: Petrogeneza. Građevinska knjiga, Beograd 1967. — *M. Tajder, M. Herak*: Petrologija i geologija. Školska knjiga, Zagreb 1972. — *J. Pamić*, Osnovi petrografije. Univerzitet u Sarajevu 1972. — *V. Knežević-Dordević, P. Dordević*, Osnovi petrologije. ICS, Beograd 1976. — *S. R. Nockolds, R. W. O'B. Knox, G. A. Chinner*, Petrology. Cambridge Univ. Press, Cambridge 1978. — *P. Ristić, J. Panić*, Petrografija i petrologija magmatskih stijena. Svjetlost, Sarajevo 1981.

V. Majer

stijene grano-blastične strukture i sastavljene od kremena, glinenca, nešto granata, piroksena te ponekad i drugih minerala, pa im je sastav dosta različit. Eklogiti su bazične, feromagnezijskim mineralima bogate stijene, najčešće zelene boje, izgrađene od zelenog piroksena omfacita i crvenog granata, a nastali su pretvorbom bazičnih magmatskih stijena. U grupu metamornih stijena ubrajaju se i *migmatiti*. To su mješavine metamornih, najčešće gnajnskih stijena s ulošcima granitnih, odnosno aplitnih žila, gnijezda, proslojaka ili leća, najčešće izuvijenih, utisnutih u njih. Nastaju u najdubljim zonama metamorfizma, gdje se parcijalno tali stijenski materijal i tvori taljevinu granitnog sastava koja se najčešće nepravilno utiskuje u okolne metamorfne stijene.

Primjenom stijena u tehničke svrhe bavi se posebna grana petrologije, tehnička petrografija (v. *Građevni kamen*, TE 6, str. 223).

LIT.: *L. Marić*, Petrografija. Školska knjiga, Zagreb 1951. — *L. Marić*, Sistematska petrografija. Školska knjiga, Zagreb 1951. — *F. J. Pettijohn*: Sedimentary Rocks. Harper and Brothers, New York 1957. — *H. Williams, F. J. Turner, Ch. M. Gilbert*: Petrography. W. H. Freeman and Comp.,

**PIGMENTI**, tvari u obliku vrlo sitnih, čvrstih čestica, koje se upotrebljavaju uglavnom u optičke, dekorativne ili zaštitne svrhe. Pigmenti su većinom obojeni i služe u prvom redu kao tvari koje daju boju sredstvima za prekrivanje površine, tj. bojama i lakovima (v. *Lakovi i boje*, TE 7, str. 443), odnosno tiskarskim bojama, ali se upotrebljavaju i za bojenje mase materijala. Za razliku od bojila (v. *Bojila*, TE 2, str. 84), pigmenti su netopljivi u vezivu ili otapalu u kojem se primjenjuju i ne stvaraju kemijske veze s materijalom koji treba obojiti, već ostaju suspendirani u vezivu u finom razdjeljenju. Osim kao tvari koje mijenjaju optička svojstva materijala, pigmenti služe i u mnoge specijalne svrhe, npr. kao sredstva protiv korozije. Riječ pigment potječe od latinskog pigmentum boja.

Pigmentima su vrlo slična i punila, tj. inertne tvari koje se dodaju tehničkim proizvodima (papiru, gumi, plastičnim masama) s namjerom da im se promijene svojstva ili smanji cijena. Mnogi pigmenti služe ujedno i kao punila.

SVIJET u kojem živimo šaren je od boja i nezamisliv je bez pigmenta. Gotovo da i nema plohe ili predmeta oblikovanog ljudskom rukom a da ne sadrži ili da nije prekriven pigmentom. Knjige, novine, zidovi soba, pročelja zgrada, keramičke pločice, automobili, željeznički vagoni, brodovi, mostovi, sve je to prekriveno pigmentima. Guma i plastične mase od kojih se izrađuje mnoštvo predmeta za svakodnevnu upotrebu također su obojeni pigmentima.

Od navedene definicije pigmenta u tehničkom smislu valja razlikovati značenje koje riječ pigment ima u biološkoj terminologiji. Pod pigmentima se tada razumijevaju obojene tvari koje se kao sastojci biljnih ili životinjskih organizama nalaze u obliku vrlo sitnih zrnaca unutar stanica i staničnih membrana, ili su suspendirane u tjelesnim tekućinama.

Na tržištu se pigmenti uglavnom nalaze u prahu, ali proizvođači pigmenta sve češće nude pigmentne preparate priređene za pojedinu specifičnu primjenu, u kojima su pigmenti već dispergirani u određenom vezivu. Takvi su, npr., neki pigmenti za tiskarstvo, zatim tzv. pigmentna tijesta, koja se najviše upotrebljavaju prilikom proizvodnje tapeta i sl.

Priradni anorganski pigmenti bili su poznati još u prethistoriji. Naši preci iz kamenog doba upotrebljavali su mineralne pigmente kao što su oker, mangan-smeđe i različite gline za crteže u spiljama za koje se procjenjuje da su nastali prije 100 000 godina. Paljenjem okera priređivale su se oko 4200. godine nove vrste crvenih i ljubičastih pigmenta koji su se upotrebljavali za bojenje glinenog posuda. Arsen-sulfid se smatra prvim čistim žutim pigmentom, ultramarin je vjerojatno bio prvi plavi, malahit zeleni, cinober crveni, a antimonsulfid prvi čisti crni pigment.

Proizvodnja pigmenta u industrijskom smislu započela je u XVIII stoljeću otkrićem pariškog i berlinskog modrila, kromovog žutila i kobaltovog modrila. U XIX stoljeću proizvodio se ultramarin te neki kobaltni, željezni i kadmijevi pigmenti. Opći znanstveni i tehnički napredak u XX stoljeću omogućio je sintezu i primjenu mnogih novih i kvalitetnih pigmenta, među kojima su i cink-oksidi, titan-oksidi, olovo-titanat, molibdatni narančasti pigment, kadmijevo crvenilo itd. Proizvodnja anorganskih pigmenta započela je u XIX stoljeću, ali su se već i ranije upotrebljavali pigmenti biljnog i životinjskog porijekla. Prirodni pigmenti kao klorofil, indigo i sepija nisu danas za praksu više važni, već se primjenjuju sintetski proizvodi. Začetak proizvodnje organskih pigmenta poklapa se s početkom dobivanja kemijskih spojeva iz ugljena. Prvi organski pigmenti bili su metalne soli organskih bojila, pa se industrija organskih pigmenta prvo razvijala paralelno s razvojem tekstilnih topljivih bojila. Najpoznatiji organski pigmenti otkriveni su ovim redom: 1899. godine litolni crveni pigmenti, 1905. toluidinski red pigmenta, 1907. dinitralin narančasti, 1909. Hansa-žuti pigmenti, 1911. naftoli, 1935. diarilidi i ftalocijanini. Kinakridoni su otkriveni 1958. godine, a šezdesetih godina sintetizirani su kondenzacijski azo-pigmenti, pigmenti benzimidazolonskog, izoidolinonskog i azometinskog reda te pigmenti iz grupe metalnih kompleksnih spojeva.

pigmenti mnogo duže u upotrebi. Njihov je udio u ukupnoj godišnjoj proizvodnji pigmenta mnogo veći od organskog i iznosi >96%. Odlika je anorganskih pigmenta što im je boja postojana, velike su pokrivne moći, otporni su prema djelovanju atmosferilija, otapala i topline i njihova je proizvodnja jeftinija. Organski pigmenti veoma su se razvili u posljednjih dvadesetak godina i danas se primjenjuju sve više, posebno za raznobojni tisak u grafičkoj industriji. Ističu se većom paletom boja i nijansi, sjajnošću i transparentnošću.

Prema svom području primjene razlikuju se pigmenti za naliječ boja i lakova na uobičajenim podlogama (drvo, metal, građevne podloge), pigmenti za tiskarske boje za papir, tekstil i kožu, pigmenti za bojenje mase materijala (guma, plastične mase, staklo, papir), pigmenti za keramiku i emajl, za proizvode prehrambene i kozmetičke industrije, za slikarske boje itd.

Pigmenti se najčešće razvrstavaju prema svojoj funkciji u dvije glavne skupine: u veliku skupinu pigmenta s izrazitim optičkim svojstvima i u pigmente sa specijalnim svojstvima (antikoroziivnim, magnetskim i sl.), dok se punila opisuju zasebno. Prema toj podjeli, koja je provedena i u ovom članku, razlikuju se bijeli pokrivni pigmenti, obojeni anorganski pigmenti, obojeni organski pigmenti, crni pigmenti, pigmenti sa specijalnim svojstvima i punila.

Radi jednoznačne klasifikacije i identifikacije pigmenti i druge tvari za bojenje i ličenje označuju se, osim imenom, i šifrom prema indeksu (Colour Index) koji propisuju kompetentna stručna udruženja u Engleskoj (Society of Dyers and Colourists) i SAD (American Association of Textile Chemists and Colorists). Takvo označivanje osobito je prikladno i potrebno za razlikovanje velikog mnoštva sintetskih organskih pigmenta.

**Svojstva pigmenta.** Prema svom kemijskom sastavu anorganski pigmenti najčešće su oksidi, sulfidi i kromati, a rjeđe to mogu biti karbonati, sulfati, silikati ili neke druge vrste anorganskih spojeva (tabl. 1).

Većina anorganskih pigmenta jedinstvenog je kemijskog sastava. Međutim, neki se pigmenti mogu sastojati od više tvari, pa su složene građe ili su to smjese pigmenta. U takve se pigmente ubrajaju mješoviti pigmenti, pigmenti s nosiocem i pigmenti s ovojnicom. **Mješoviti pigmenti** sastoje se od više vrsta pigmenta, koji su u suhom stanju izmiješani ili smiješeni u finu smjesu. U *pigmentima s nosiocem* obično je tvar pigmentnih

Tablica 1  
KEMIJSKE VRSTE I BOJA GLAVNIH ANORGANSKIH PIGMENATA

| Anorganski pigment | Oksidi                                                        | Sulfidi                | Kromati                                          | Ostali             |
|--------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------|--------------------------------------------------|--------------------|
| Bijeli             | Titan(IV)-oksid<br>Cink-oksidi<br>Antimon(III)-oksid          | Cink-sulfid<br>Litopon |                                                  | Olovno bjelilo     |
| Žuti               | Oker<br>Sintetski željezo-oksidi<br>Rutilni pigmenti<br>Umbra | Kadmijevo žutilo       | Kromovo žutilo                                   |                    |
| Smeđi              | Sijena<br>Sintetski željezo-oksidi                            |                        |                                                  |                    |
| Crveni             | Željezno crvenilo<br>Sintetski željezo-oksidi                 | Kadmijevo crvenilo     | Kromov narančasti pigment<br>Molibdatno crvenilo |                    |
| Plavi              | Kobaltovo modrililo                                           | Ultramarin             |                                                  | Željezno modrililo |
| Zeleni             | Krom(III)-oksidi                                              |                        | Kromovo zelenilo<br>Cinkovo zelenilo             |                    |
| Crni               | Željezno crnilo                                               |                        |                                                  |                    |

**Vrste pigmenta.** Pigmenti se mogu razvrstati na više načina, npr. prema porijeklu, kemijskom sastavu, boji ili prema svojoj namjeni.

S obzirom na svoje porijeklo razlikuju se prirodni i sintetski pigmenti. Iako nekoć vrlo važni, prirodni pigmenti danas više nisu bitni, pa su i po svojstvima, a posebno po proizvedenim količinama uvelike nadmašeni sintetskim pigmentima.

Različit kemijski sastav pigmenta uzrokuje i bitne razlike u svojstvima i primjeni između njihovih dviju osnovnih kemijskih klasa, anorganskih i organskih pigmenta. Anorganski su

svojstva nanosena u tankom sloju na neko punilo koje služi kao nosilac. Nasuprot tome, u *pigmentima s ovojnicom* pigmenti su obavijeni tankim slojem neke druge tvari s namjerom da se neka svojstva pigmenta modificiraju.

**Oblik i veličina čestica.** Osim optičkih svojstava, među bitne karakteristike koje određuju upotrebljivost i vrijednost neke tvari kao pigmenta ubrajaju se oblik i veličina čestica.

Oblik pigmentnih čestica vrlo je različit. Najčešće su to kuglice, prizme, listići, štapići i iglice, ali se susreću i čestice posve nepravilnih oblika. U masi pigmenta čestice mogu po-

stojati samostalno kao pojedinačne, odijeljene jedinice. Međutim, čestice se često udružuju u manje ili veće nakupine. Tako je agregatom nazvana gusta nakupina nastala pravilnim slaganjem orijentiranih čestica. Za razliku od toga, aglomerat je nepravilna, rjeđa nakupina čestica, a flokulat je naziv za aglomerat pigmentnih čestica stvoren u suspenziji.

Veličina čestica može se jednoznačno definirati samo za čestice pravilnog oblika (promjer kugle, duljina brida kocke). Za realne čestice, koje od toga više ili manje odstupaju, veličina se izražava dogovornim definicijama ovisnim o mjernim metodama. Obično se upotrebljava ekvivalentni promjer, što je promjer zamišljene kugle kojoj je volumen (ili površina) jednak volumenu (ili površini) nepravilne čestice (v. *Klasiranje*, TE 7, str. 130). Za svojstva pigmenta vrlo je važan udjel pojedinih klasa čestica u nekom kolektivu čestica, što se određuje granulometrijskom analizom. Tako se dobiva uvid u raspodjelu čestica različitih veličina i može se odrediti srednja veličina čestica nekog uzorka. Ocjenjuje se da srednja veličina čestica anorganskih pigmenta iznosi 0,01–10  $\mu\text{m}$ , ali je pretežno u rasponu 0,1–1  $\mu\text{m}$ .

**Optička svojstva.** Od mnogih dobrih svojstava, koja se od pigmentata zahtijevaju, optička su svojstva svakako najvažnija. Optička svojstva neke tvari određena su ponašanjem svjetlosti u dodiru s tom tvari. Svjetlost može kroz tvar prolaziti, od nje se reflektirati ili biti apsorbirana. Ako vidljiva svjetlost prolazi kroz tvar nepromijenjena, tvar će biti bezbojna, ako se svjetlost potpuno apsorbira tvar je crna, a ako se potpuno reflektira tvar je bijela. Djelomična apsorpcija vidljive svjetlosti uzrok je obojenosti neke tvari. Tvar je, dakle, obojena ako selektivno apsorbira elektromagnetsko zračenje određenih valnih duljina u području 380–760 nm (vidljiva svjetlost), a propušta ili reflektira elektromagnetsko zračenje ostalih valnih duljina tog područja.

Apsorpcija elektromagnetskog zračenja nastaje prijelazom elektrona u atomu, odnosno molekuli, iz stanja niže energije u stanje više energije. Tvar će, prema tome, apsorbirati svjetlost i biti obojena ako njena elektronska konfiguracija nije vrlo stabilna, već lako prelazi u pobuđeno stanje. To se može dogoditi ako elektroni raspolažu energijski bliskim orbitalama, ako su moguće rezonantne elektronske konfiguracije i ako se elektronski sustav lako polarizira. Tako će uglavnom biti obojene anorganske tvari sastavljene od iona prijelaznih i unutrašnjih prijelaznih elemenata. To je posebno izraženo za anorganske spojeve s ionima prijelaznih metala s nesparenim *d*-elektronima, koji lako tvore kompleksne ione (spojevi bakra, nikla, kroma, kobalta, mangana, željeza). Među organskim spojevima obojeni će biti oni u kojima su elektroni slabije vezani i u kojima su razlike među njihovim raspoloživim energijskim razinama male. To će općenito biti spojevi s  $\pi$ -elektronima, tj. s višestrukim vezama. Boja će biti izraženija ako molekule takvih spojeva sadrže nekoliko višestrukih veza, ako su te veze konjugirane i ako su u molekuli prisutni heteroatom (v. *Bojila*, TE 2, str. 84).

Tvari sastavljene od atoma, odnosno od molekula stabilne elektronske konfiguracije, bit će većinom bezbojne, odnosno bijele. U tu se grupu tvari ubrajaju anorganski spojevi elemenata glavnih skupina periodskog sustava. Od organskih spojeva neobojeni će biti oni u kojima su elektroni čvrsto vezani u  $\sigma$ -vezama, dakle uglavnom zasićeni i nekonjugirani spojevi.

O optičkim svojstvima uvelike ovisi upotrebljivost pigmenta u praksi, pa prema tome i njihova vrijednost i cijena. Osim karakteristične boje, za primjenu nekog pigmenta važna su i druga optička svojstva kao što su pokrivna moć, jakost boje, moć posvjetljivanja, moć raspršivanja, neprozirnost itd. Često su mnoga od tih svojstava vrlo slična i u međusobnoj su vezi, pa nisu pojmovno uvijek jednoznačno definirana ili se s više naziva opisuje u stvari isto svojstvo. Tako se pod *pokrivnom moći*, što je jedno od najvažnijih od svih svojstava nekog pigmenta, razumije sposobnost pigmenta da, nanesen na podlogu u obliku naliča, prekrije tu podlogu tako da se ona više ne vidi. Pokrivna se moć izražava kao površina podloge koja je potpuno prekrivena jediničnim volumenom nekog određenog pigmentiranog laka ili boje. U uskoj je vezi i *jakost boje*,

što je definirana kao mjera za sposobnost nekog pigmentiranog laka ili boje da mijenja boju neke već ranije obojene podloge. Tako se i *moć posvjetljivanja* može shvatiti kao sposobnost pigmenta da općenito poveća refleksiju svjetlosti s veziva nekog naliča.

Mnoga od optičkih svojstava mogu biti podložna subjektivnoj ocjeni promatrača. Da bi se različiti pigmenti mogli prema tim optičkim svojstvima međusobno uspoređivati, potrebno je da se ona točno definiraju i da se utvrde točne metode, postupci i aparature za njihovo određivanje i mjerenje (v. *Boja*, TE 2, str. 59; v. *Kolorimetrija*, TE 7, str. 190).

**Otpornost prema svjetlu i atmosferilijama.** Pigmenti su u svom području i mjestu primjene često izloženi dugotrajnom utjecaju svjetla i djelovanju atmosferilija, tj. tvari iz atmosfere (oborine, vodena para, kisik, ugljik-dioksid) koje uzrokuju koroziju, otapanje i raspadanje materijala. Takvu su djelovanju posebno izloženi pigmenti u lakovima i bojama za vanjsku upotrebu i pri tom se u njima zbivaju mnoge promjene strukture ili boje, a najčešće vidljive i nepoželjne posljedice jesu požucenje, prашenje i gubitak sjaja.

S obzirom na postojanost svoje boje prema djelovanju svjetla i atmosferilija anorganski su pigmenti vrlo stabilni. To posebno vrijedi za oksidne pigmente. Sulfidni su pigmenti nešto skloniji oksidaciji i prijelazu u sulfate, koji se djelovanjem atmosferilija mogu isprati i uništiti.

**Kredanje**, tj. raspadanje gornjeg sloja nekog pigmentiranog naliča u sitne djeliće, obično je inicirano fotokemijskom reakcijom, u kojoj djelovanjem svjetla, vode i kisika nastaju vrlo reaktivni radikali (npr. hidroksid-radikal,  $\cdot\text{OH}$ ) koji oksidativno razgrađuju površinu naliča. Popratna je pojava takva procesa i gubitak sjaja naliča. Otpornost prema kredanju ovisi o vezivu, ali i o vrsti pigmenta, pa se nastoji poboljšati različitim dodacima i posebnim postupcima obradbe.

**Otpornost prema toplini** vrlo je važno svojstvo pigmenta, posebno s obzirom na neke od suvremenih metoda nanošenja naliča pri kojima se radi na višim temperaturama (tzv. pečeni lakovi). Štetno djelovanje topline posebno se opaža na bijelim pigmentima koji lako požute. Najotporniji su prema toplini oksidni pigmenti, ali su otporni i mnogi sulfidni pigmenti, od kojih se neki čak upotrebljavaju kao naliči za emajl. Osim o kemijskom sastavu, toplinska otpornost pigmenta ovisi mnogo i o vezivu s kojim se pigment u naliču nalazi.

**Otpornost prema kemikalijama** također je jedno od svojstava po kojem se anorganski pigmenti ističu pred organskima. I u tome su oksidni pigmenti bolji od drugih vrsta anorganskih pigmenta.

**Ponašanje pigmenta u vezivima** veoma je važno za primjenu pigmenta u sredstvima za ličenje (bojama i lakovima). Prije upotrebe takva su sredstva većinom suspenzije pigmenta u vezivu, tj. fine disperzije pigmentnih čestica u tekućem vezivu, u kojem se one ne otapaju. Nakon nanošenja na neku površinu te suspenzije prelaze sušenjem u čvrstu koloidnu otopinu (v. *Lakovi i boje*, TE 7, str. 443). O mogućnosti kombiniranja nekog pigmenta s određenim vezivom (njihovoj međusobnoj podnošljivosti) i o sposobnosti i podatljivosti pigmenta da se u tom vezivu što bolje dispergira ovisi mnoga važna svojstva boja i lakova, među ostalima i njihova viskoznost i optička svojstva, u prvom redu ton boje, jakost boje i sjaj. Dobro je poznato da se boja pigmentata mijenja sa stupnjem njihove usitnjenosti, pa se to primjenjuje i strogo kontrolira još i tokom njihove proizvodnje.

Stvaranje fine i stabilne suspenzije pigmenta u vezivu vrlo je važno u onim lakovima i bojama u kojima je upotrijebljena smjesa različitih pigmenta (npr. smjesa bijelog i nekog obojenog pigmenta). Ako takva suspenzija nije posve stabilna, odnosno ako sposobnost dispergiranja različitih pigmentata nije podjednaka, može se u naliču nakon primjene opaziti tzv. isplivavanje, tj. razdvajanje pigmenta, što može bitno utjecati na boju i optički efekt te učiniti takav proizvod neupotrebljivim. Zbog toga proizvođači pigmentata redovno navode podatke za pigmentnu volumnu koncentraciju (PVK) i kritičnu pigmentnu volumnu koncentraciju (KPKV). Prva je od njih optimalna koncentracija pigmenta u nekom određenom vezivu s obzirom

na svojstva budućeg osušenog laka, dok druga predstavlja onu koncentraciju pri kojoj se svojstva osušenog laka počinju drastično mijenjati i pogoršavati.

**Karakterizacija pigmenta.** Karakteristike, svojstva i način ispitivanja pojedinih pigmenta propisani su normama kao što su JUS, DIN, ASTM, BS itd. Ispitivanjem se određuju mnoga svojstva kao što su svojstva hlapljivih tvari i tvari topljivih u vodi, pH-vrijednost, električna vodljivost, udio u vodi topljivih sulfata, klorida, nitrata, ostatak na situ, gustoća, tvrdoća, optička svojstva, spektrofotometrijski podaci, jakost (izdašnost) boje, pokrivna moć, transparentnost, svjetlostalnost, kredanje, sjaj, termostabilnost, otpornost prema kemikalijama itd. Za pojedinu primjenu propisana su i dalja ispitivanja, npr. dispergiranje u određenim vezivima, u poli(vinil-kloridu) i sl.

### BIJELI POKRIVNI PIGMENTI

Za razliku od pigmenta koji se upotrebljavaju kao punila i koji su također najčešće bijele boje, pod pokrivnim bijelim pigmentima razumiju se bijeli pigmenti s povoljnim optičkim karakteristikama i s velikom pokrivnom moći i koji se stoga u prvom redu upotrebljavaju za postizanje optičkih efekata i zaštitnog djelovanja u lakovima i bojama namijenjenim ličenju površine materijala. Među bijelim pokrivnim pigmentima ističe se titan(IV)-oksid (titan-dioksid), a sami ili s njim u smjesi upotrebljavaju se i cink-oksid, cink-sulfid, litopon te bazični olovo(II)-karbonat.

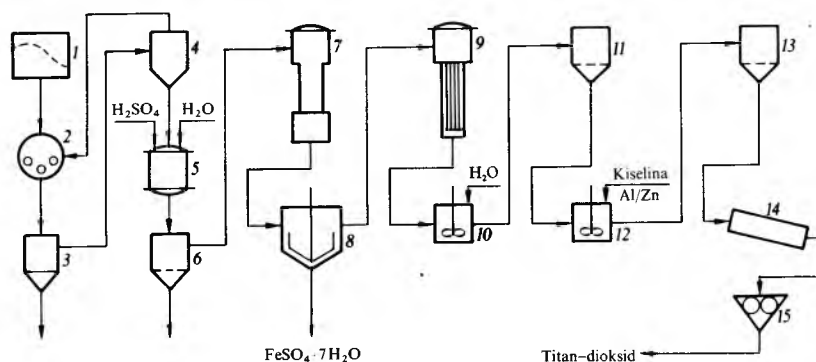
**Titan(IV)-oksid (titan-dioksid),  $\text{TiO}_2$ ,** najvažniji je bijeli pigment. Taj se titanov spoj pojavljuje u tri kristalne modifikacije, rutil, anatas i brukit. U svim je modifikacijama atom titana oktaedarski okružen sa šest kisikovih atoma, dok je svaki kisikov atom okružen s tri titanova atoma. Različiti međusobni položaji oktaedara i povezivanje vrhovima ili bridovima rezultira trima navedenim kristalnim modifikacijama. Rutil i anatas kristaliziraju tetragonski, a brukit rompski. Od tehničke su važnosti samo rutil i anatas. Rutil je termodinamički stabilniji od anataša i veće je pokrivne moći, ali je sklon požućivanju, tako da se anatasom postiže čistija bijela boja. Tvrdoća titan-dioksida nije velika. Zbog veće gustoće i kompaktnijeg rasporeda atoma rutil je tvrdi od anataša. Tako tvrdoća rutila prema Mohsu iznosi 6,5–7, a tvrdoća anataša je oko 5,5.

donekle utjecati izborom proizvodnog postupka. Za postizanje visokog sjaja važno je da su čestice titan-dioksida fino i ravnomjerno raspodijeljene u mediju u kojem se primjenjuju i koji treba obojiti. To se može postići intenzivnim mljevenjem i miješanjem te modifikacijom površine pigmenta, tj. obradbom pomoću nekih organskih reagensa.

Dva su postupka proizvodnje titan-dioksida, sulfatni i kloridni. Kao sirovina za sulfatni postupak služi ruda ilmenit ili titanska troska dobivena uklanjanjem željeza iz ilmenita. Ilmenit je kompleksni oksid,  $\text{FeTiO}_3$ , koji osim osnovnih sastojaka, titan-dioksida (35–60%) i željezo-oksida, sadrži i mnoge primjese. Velika nalazišta ilmenita široko su rasprostranjena po svijetu (Kanada, SAD, Indija, Mozambik, Južnoafrička Republika, Norveška, SSSR). Prema *sulfatnom postupku* (sl. 1) sirovina se obrađuje koncentriranom sulfatnom kiselinom, nastali se sulfati otope u vodi i odijele od netopljivog ostatka. U otopini zaostaje i trovalentno željezo, pa se reducira u dvovalentno i uklanja kristalizacijom. Hidrolizom se iz otopine taloži titan-oksihidrat, filtracijom se odvoji, pere i zatim se prevodi u titan-dioksid kalciniranjem na temperaturi 800–1100 °C. Nastali aglomerat usitnjuje se konačno u mlinovima do optimalne veličine čestica. Za poboljšanje nekih svojstava pigmenta, u prvom redu otpornosti prema vodi i postojanosti na svjetlu, titan-dioksid obrađuje se naknadno različitim solima, koje s površine njegovih čestica uklanjaju primjese teško topljivih, nebojenih anorganskih spojeva.

U *kloridnom postupku* proizvodnje titan-dioksida kao sirovina služi uglavnom ruda rutil,  $\text{TiO}_2$ . Velika ležišta rutila nalaze se u Egiptu, Kamerunu, SSSR, Kanadi i Šri Lanki. Kloriranjem rutila na temperaturi 800–1200 °C u prisutnosti koksa nastaje titan-tetraklorid,  $\text{TiCl}_4$ , iz kojeg se zatim različitim postupcima uklanjaju mnoge primjese. Pročišćeni titan-tetraklorid oksidira se u smjesi s kisikom u titan-dioksid, koji se izdvaja iz reakcijske smjese kao čisti pigment. U oba proizvodna postupka nastaju sporedni produkti, koji se mogu izolirati i korisno upotrijebiti.

Stabilizacijom i površinskom obradbom titan-dioksida proizvodi se danas oko 400 vrsta pigmenta, koji služe kao bijeli pokrivni pigmenti ili kao dodatak obojenim pigmentima za postizanje svjetlijih nijansi. Najveće količine titan-dioksida kao bijelog pigmenta troše se u proizvodnji boja i lakova za ličenje



Sl. 1. Shema proizvodnje titan-dioksida iz ilmenita prema sulfatnom postupku. 1 spremište ilmenita, 2 kuglični mlin, 3 odjeljivač, 4 ciklon, 5 reaktor, 6 filter za odjeljivanje sulfata, 7 kristalizator, 8 centrifuga, 9 isparivač, 10 posuda za hidrolizu, 11 i 13 filter, 12 posuda za pranje titan-oksihidrata, 14 peć za kalciniranje, 15 mlin

Titan-dioksid tali se na temperaturi višoj od 1800 °C. Na običnim je temperaturama kemijski inertan, dakle otporan prema djelovanju vode, otapala i kemikalija te potpuno neotrovan. Titan-dioksid posjeduje izvanredna optička svojstva. Njegov je indeks loma svjetlosti najveći među bijelim pigmentima (2,70 za rutil, 2,55 za anatas), koji zadržava i nakon miješanja s vezivom u proizvodnji boja i lakova. Zbog toga se titan-dioksid odlikuje velikim raspršivanjem svjetlosti, velikom pokrivnom moći i neprozirnošću. U kristaliziranoj formi može služiti i kao umjetni dragulj, ali nema veće vrijednosti jer se zbog male tvrdoće lako izgrebe. Svjetloća i ton boje titan-dioksida ovise o kristalnoj modifikaciji, njegovoj čistoći i veličini čestica, na što se može

drva, metala itd. Upotrebljavaju se i u industriji plastičnih masa, posebno u proizvodnji ambalažnih neprozirnih folija. Titan-dioksid apsorbira elektromagnetsko zračenje u ultraljubičastom području, pa štiti veziva i plastične mase od njegova razarajućeg djelovanja. Primjenjuje se i u proizvodnji tiskarskih boja za svjetlije nijanse obojenih pigmenta, u industriji papira za posebno bijele tanke papire, u tekstilnoj industriji za smanjenje sjaja umjetnih vlakana, u kozmetičkoj industriji u pripravi pudera, pasti, sapuna i sl., u keramičkoj industriji, za koju se upotrebljava titan-dioksid većih čestica koji poprima svojstva pigmenta tek rekristalizacijom u pečenju, zatim za bojenje gume, za pripremu bijelog cementa itd.

**Cink-oksidi**, ZnO, najvažniji je tehnički spoj cinka, u prvom redu stoga što služi kao izvanredan bijeli pigment. U prirodi se pojavljuje kao mineral cinkit. Tehnički cink-oksidi su bijeli amorfni prah gustoće 5,6 g/cm<sup>3</sup>. Ponekad je onečišćen malim udjelom olova, željeza, kadmija ili sumpora, što može utjecati na njegova optička i druga svojstva. Cink-oksidi sublimiraju na ~1800 °C, a počinje se isparivati već na 1000 °C. Zagrijavanjem na temperaturu ~500 °C oboji se svijetložuto, ali ta boja hlađenjem opet nestane. Ističe se izrazitom apsorpcijom ultraljubičastog zračenja. Netopljiv je u vodi i organskim otapalima, ali je amfoternog karaktera, tj. otapa se u kiselinama i lužinama.

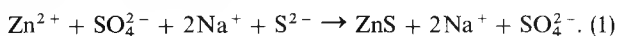
U proizvodnji cink-oksida danas se primjenjuju tri postupka. Prema tzv. *francuskom* ili *indirektnom postupku*, koji polazi od metalnog cinka, prevodi ga u pare i oksidira, dobiva se vrlo čisti, bijeli cink-oksidi. Taj proizvod, cijenjen kao vrlo kvalitetan bijeli pigment, naziva se *cinkovim bjelilom*. U tzv. *američkom* ili *direktnom postupku* kao sirovine služe cinkove rude ili njihov prženac, koje se prvo reduciraju, a zatim se izravno, bez izolacije metalnog cinka, oksidacijom dobiva cink-oksidi. Zbog toga taj proizvod sadrži male količine primjesa i malo je žućkast, pa se ocjenjuje kao pigment nešto slabije kvalitete. O pojedinostima tih dvaju proizvodnih postupaka v. *Cinkovi spojevi*, TE 2, str. 664.

Neka svojstva proizvedenog cink-oksida, npr. veličina čestica, neke optičke ili kristalne karakteristike, mogu se mijenjati i poboljšati naknadnom termičkom obradom. Od cinkova se bjelila zahtijeva da sadrži najmanje 99% ZnO, dok udjel olovnih spojeva (preračunato na PbO) ne smije prijeći 0,4%. Na tržištu se kvaliteta cinkova bjelila razlikuje po tzv. pečatnim oznakama, koje pokazuju na različit stupanj čistoće, veličine čestica, na kristalno stanje itd. Najkvalitetnije je cinkovo bjelilo s bijelim pečatom, zatim sa zlatnim, pa zelenim, dok je proizvod sa crvenim pečatom najslabije kvalitete. Cink-oksidi dobiveni američkim postupkom svrstavaju se u proizvod siromašan olovom (do 5,5% PbO) ili u proizvod bogat olovom (>5,5% PbO).

Područje primjene cink-oksida vrlo je veliko. U industriji lakova i boja dugo je slovio kao najvažniji bijeli pigment, no u posljednje je vrijeme u tome nadmašen titan-oksidiom. Još i danas se mnogo upotrebljava kao pigment za uljene i disperzijske boje zbog sposobnosti stvaranja cinkovih sapuna i neutralizacije kiselih razgradnih produkata iz veziva, zbog apsorpcije štetnog ultraljubičastog zračenja te zbog svojih fungicidnih svojstava.

Najveći je potrošač cink-oksida industrija gume, u kojoj se taj spoj upotrebljava za pospješivanje vulkanizacije, poboljšanje mehaničkih svojstava, povećanje toplinske vodljivosti gume i za zaštitu od djelovanja ultraljubičastog zračenja. Tako se, npr., cink-oksidi dodaju automobilskim gumama u količini 3...5%. Valja spomenuti i upotrebu cink-oksida u industriji stakla, keramike i emajla, u proizvodnji ljepila (kao punilo), u farmaceutskoj industriji i kozmetici, u tekstilnoj industriji (za smanjenje sjaja tkanina) te u reprodukcijskoj tehnici, u kojoj se primjenjuju njegova poluvodička i fotosenzitivna svojstva.

**Cink-sulfid**, ZnS, pojavljuje se u prirodi kao mineral sfalerit, rjeđe kao vurcit. Proizvodi se reakcijom otopine natrij-sulfida s otopinom neke cinkove soli, obično cink-sulfata



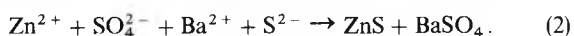
Kako se takve otopine cinkovih soli dobivaju iz ruda, sadrže i primjese soli različitih metala. Te se primjese moraju iz otopine prije reakcije praktički kvantitativno ukloniti jer su sulfidi ostalih metala obojeni, pa bi inače bijeli cink-sulfid, onečišćen tim primjesama, bio kao pigment potpuno neupotrebljiv. Stoga se otopina cinkove soli prvo obrađuje plinovitim klorom, pri čemu se uklanjaju željezo i mangan, a zatim se redukcijom pomoću cinkova praha odstranjuju svi još prisutni teški metali plemenitiji od cinka (kadmij, olovo, nikal, kobalt, bakar, srebro itd.). Nakon reakcije s natrij-sulfidom iz otopine se istaloži cink-sulfid s prosječnim promjerom čestica oko 0,015 μm. Talog se filtrira, suši i peče na temperaturi 650 °C, pri čemu se prosječna veličina čestica poveća na 0,35 μm, što je prijeko potrebno da bi cink-sulfid poprimio svojstva pigmenta. Kalcinirani proizvod se pere razrijeđenom kiselinom da se uklone zaostale soli i even-

tualno nastali cink-oksidi. Pigment se filtrira, suši, melje i pakuje u vreće.

Cink-sulfid ima niži indeks loma-svjetlosti od titan-dioksida i manje je otporan prema djelovanju kiselina i atmosferilija. Međutim, cijenjen je zbog svojih vrlo dobrih optičkih svojstava, čistoće bijelog tona, postojanosti na svjetlu i zbog povoljnih reoloških karakteristika. Zbog toga se cink-sulfid upotrebljava kao bijeli pigment u proizvodnji plastičnih masa (posebno poliolefina), papira, emajla, tiskarskih boja te lakova i boja za unutrašnju upotrebu. U pečenim lakovima pokriva žućkasti ton veziva koji nastaje na visokim temperaturama pečenja, osobito u akrilnim i silikonskim naličima.

**Litopon**. Pod litoponom se razumije bijeli pigment nastao istodobnim taloženjem (koprecipitacijom) cink-sulfida i barij-sulfata. Njihova ekvimolarna smjesa s formulom ZnS·BaSO<sub>4</sub> sadrži, s obzirom na ukupnu masu, 29,4% ZnS i 70,6% BaSO<sub>4</sub>. Kako optička svojstva te smjese ovise u prvom redu o cink-sulfidu, proizvode se i vrste litopona u kojima je njegov maseni udjel mnogo veći (i do 60%).

Litopon se proizvodi taloženjem reakcijom iz otopine cinkovih soli (cink-sulfata) i barij-sulfida



Otopina cink-sulfata pripravlja se i pročišćuje jednako kao što je to ranije u ovom poglavlju opisano za proizvodnju pigmenta cink-sulfida, dok se barij-sulfid dobiva redukcijom minerala barita koksom. Da bi se proizveo litopon s više cink-sulfida no što stehiometrijski odgovara formuli (2) (tj. više od 30%), u otopinu se prilikom taloženja dodaje višak cink-iona u obliku cink-klorida. Istaloženi sirovi litopon kalcinira se na temperaturi oko 700 °C da se postigne potrebna veličina čestica i da proizvod poprimi svojstva pigmenta. U smjesu se prije kalciniranja dodaju i male količine kobaltnih soli koje stabiliziraju cink-sulfid na visokoj temperaturi tako da on ne posivi.

Litopon je u upotrebi kao bijeli pigment već više od 140 godina i tek je posljednjih dvadesetak godina potisnut titan-dioksidiom. Pokrivna mu je moć oko 20% slabija od pokrivne moći titan-dioksida, ali naličima daje veću otpornost prema abraziji. Slično kao i za cink-oksidi, kvaliteta litopona označuje se tzv. pečatima. Maseni udjel cink-sulfida u crvenom pečatu iznosi 30%, u zelenom 40%, a u srebrnom 60%, pa se u tom smislu povećava i kvaliteta litopona. Proizvodi se i smjesa litopona i titan-dioksida u omjeru ZnS:BaSO<sub>4</sub>:TiO<sub>2</sub> = 60:25:15.

Naknadnom površinskom obradom litopon poprima specifična svojstva o kojima ovisi njegova tehnička primjena. Odlikuje se dobrom pokrivnom moći, svjetloćom i čistoćom tona, dobrim reološkim karakteristikama, dobro se podnosi sa svim obojenim pigmentima i ne zahtijeva mnogo veziva. To ga čini vrlo cijenjenim bijelim pigmentom u industriji boja i lakova, posebno za temeljne boje, kitove i mase za unutrašnju upotrebu. Osim toga, litopon se mnogo upotrebljava i kao pigment za vanjske i unutrašnje disperzijske boje, a manje se primjenjuje u proizvodnji zidarskih boja koje se nanose na žbuku ili beton, za pigmentiranje plastičnih masa, u proizvodnji tiskarskih boja, papira, slikarskih boja, kozmetičkih proizvoda itd.

**Olovno bjelilo**, Pb(OH)<sub>2</sub>·2PbCO<sub>3</sub>, bazični olovo(II)-karbonat (olovo-hidroksid-karbonat), jedan je od najstarijih pigmenta, koji je još od grčkog i rimskog klasičnog doba pa sve do XIX stoljeća bio jedini kvalitetan bijeli pigment. Međutim, zbog svoje otrovnosti postao je mnogo manje važan i danas se proizvodi u sve manjim količinama i sve se rjeđe upotrebljava.

Tehničko olovno bjelilo kristalni je prah gustoće oko 6,5 g/cm<sup>3</sup>. Maseni udjel olovo-karbonata odstupa ponešto od iznosa što odgovara teorijskoj kemijskoj formuli i iznosi 62...75%. Spoj je netopljiv u vodi i alkoholu, ali se otapa u kiselinama i lužinama. Djelovanjem sumporovodika njegova bijela boja tamni zbog stvaranja olovo-sulfida.

Olovno bjelilo može se proizvesti na više načina. Prema starom, tzv. holandskom postupku, koji je stoljećima bio u upotrebi, metalno olovo stavljalo se u zemljane posude s razrijeđenom octenom kiselinom. Posude su se zatim zatrpale gnojem i drugim otpadnim tvarima koje trunu, pa se fermentacijom

razvijala toplina i ugljik-dioksid. Octena se kiselina isparivala i s olovom tvorila olovo-acetat, koji je reagirao s ugljik-dioksidom i stvarao fini bijeli olovo-karbonat. Izolirani proizvod bio je vrlo kvalitetan, ali je postupak trajao više tjedana i zahtijevao mnogo ručnog rada.

Danas se tehničko olovno bjelilo industrijski proizvodi mnogo brže (za nekoliko sati), iako se u principu radi prema istoj reakcijskoj shemi. Obično se kao sirovina uzima olovo-monoksid (olovna gleda), koji mora biti vrlo čist. Oksid se razmulji vodom, dodaje se octena kiselina i uz jako miješanje uvodi se ugljik-dioksid, a istaloženi bazični olovo(II)-karbonat odvoji se od vode, suši i melje.

Olovno bjelilo ističe se čistim tonom i sjajem, velikom moći pokrivanja i prijanjanja te fleksibilnošću. Naliči s olovnim bjelilom vrlo su postojani prema atmosferskim utjecajima i dobra su zaštita od korozije. Zbog toga se olovno bjelilo primjenjuje, iako sve manje, kao pigment u sredstvima za ličenje vanjskih površina, ali se zbog svoje izrazite otrovnosti više ne upotrebljava u lakovima i bojama za ličenje predmeta i ploha u zatvorenim prostorijama. Osim toga, olovno bjelilo služi i kao stabilizator koji povećava toplinsku postojanost vinilnih smola i poli(vinil-klorida).

**Antimon(III)-oksid**,  $Sb_2O_3$ , može se dobiti prženjem rude antimonita uz ograničen pristup zraka ili djelovanjem pregrijane vodene pare na rudu. Međutim, antimon(III)-oksid u obliku finog praha, koji može služiti kao pigment (antimonsko bjelilo), proizvodi se oksidacijom rastaljenog metalnog antimona na zraku ili kisiku. Tako dobiveni tehnički proizvod sadrži obično oko 99% antimon(III)-oksida uz primjese drugih antimonskih oksida te oksida željeza, olova, arsena itd. To je bijeli kristalni prah gustoće  $5,2 \dots 5,8 \text{ g/cm}^3$ , koji grijanjem požuti, a hlađenjem opet poprima bijelu boju. Kiseline i alkalije otapaju ga uz stvaranje soli.

Antimon(III)-oksid upotrebljava se u manjem obujmu kao bijeli pigment, većinom u smjesi s titan-dioksidom kojemu poboljšava svojstva. Služi i u industriji stakla, keramike i emajla. Međutim, najvažnije je svojstvo antimon(III)-oksida da u prisutnosti klora guši plamen i sprečava gorenje. To se svojstvo ispoljuje prilikom izgaranja materijala koji sadrže klorne spojeve i kojima je antimon(III)-oksid primiješan ili je na njih nanesen. Zbog toga se on primjenjuje u pripravi sredstava otpornih prema vatri koja služe za ličenje drva i metala. Kao veziva u tim sredstvima služe sintetske smole koje sadrže klor (klor-kaučuk, klorirani alkidi, poli(vinil-klorid)). Osim toga, antimon(III)-oksid dodaje se i drugim materijalima (gumi, plastičnim masama, tekstilu) pri izradbi proizvoda otpornih prema vatri, što je posebno izraženo u vojnoj industriji (npr. za negorive cerade i sl.).

## ANORGANSKI OBOJENI PIGMENTI

Do danas je poznato više stotina različitih anorganskih obojenih pigmenta koji se međusobno razlikuju prema boji i drugim svojstvima. Obojeni anorganski pigmenti mogu se razvrstati dvojako: prema boji ili prema kemijskom sastavu.

Prema kemijskom sastavu, kako se obično pigmenti opisuju, razlikuju se četiri glavne grupe pigmenta: oksidni pigmenti, sulfidni i selenidni pigmenti, kromatni pigmenti i cijanidni pigmenti. S obzirom na boju anorganski se pigmenti, izuzevši bijele i crne, mogu ubrojiti u crvene, smeđe, narančaste, žute, zelene i plave pigmente. Boja i kemijski sastav nisu izravno povezani. Tako, npr., crvenu boju daju, između ostalih, željezo-oksid i kadmij-sulfoselenid, dok različiti oksidi, čak istog metala, željeza, mogu biti crveni, smeđi, narančasti, žuti ili crni, uključujući i prijelazne tonove među tim bojama.

### Oksidni pigmenti

U oksidne pigmente ubrajaju se jednostavni oksidi i hidratizirani oksidi željeza i kroma te mješoviti pigmenti spinelne ili rutilne strukture. Skupina oksidnih pigmenta vrlo je cijenjena zbog svoje svjetlostalnosti, dobre moći pokrivanja, inertnosti i otpornosti prema otapalima i kemikalijama, te postojanosti na temperaturama i do  $500^\circ\text{C}$  (osim nekih oksida željeza). Osim

tih svojstava, oksidni su pigmenti pogodni i zbog svoje niske cijene.

**Prirodni oksidi željeza** rasprostranjeni su u željeznim rudama širom svijeta, ali je relativno malo ruda dovoljno čisto da bi se isplatila njihova eksploatacija u proizvodnji pigmenta. Oksidni prirodni pigmenti željeza obično se nazivaju prema nalazištima rude. Poznati su španjolski crveni, perzijski crveni, sijena-žuti pigmenti itd. S obzirom na kemijski sastav prirodni oksidni pigmenti željeza sadrže, uz mnoge primjese, definirane kemijske spojeve željeza: željezo(III)-oksid ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) u crvenim pigmentima, odnosno hidratizirani željezo(III)-oksid, getit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) u žutim pigmentima. Prvi se spoj susreće u željeznoj rudi hematitu, a drugi u rudi limonitu. Da bi se iz ruda proizveo pigment, podvrgavaju se one postupcima koji ovise o sastavu rude i o primjesama koje treba ukloniti. Ruda se usitnjuje, primjese se po mogućnosti što bolje odstrane, zatim se proizvod suši, ponekad kalcinira, i melje. Sušenje i kalcinacija osjetljivi su procesi jer se gubitkom vode, što se tom prilikom događa, može promijeniti nijansa pigmenta. Zbog toga su trajanje i temperatura sušenja i žarenja veoma važni i treba ih pažljivo kontrolirati.

Poznati prirodni oksidni pigmenti željeza jesu željezno crvenilo, oker i umbra. *Željezno crvenilo* oksidni je pigment s velikim udjelom  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , pa je zagasite crvenosmeđe do crvenoljubičaste boje. Na mnogim je mjestima primiješan uz glinu. Dobiva se preradbom hematita, neutrovan je, vrlo otporan prema atmosferilijama, ali je osrednje pokrivne moći.

*Oker* je pigment uglavnom zagasite tamnožute (oker) boje, ali i žutosmeđe do crvenosmeđe. Sadrži različit udjel getita te spojeva mangana i kalcija uz veće primjese gline. Što je udjel željeza i mangana veći, to je boja okera zagasitija i prelazi iz žute u smeđu i crvenosmeđu. Oker mijenja svoju boju žarenjem; boja prvo postaje intenzivnijom, a zatim prelazi u tamnije nijanse uz istodobno povećanje pokrivne moći.

*Umbra* je pigment sa  $45 \dots 70\%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i sa znatnim udjelom mangan-dioksida ( $5 \dots 20\%$ ). Sirova umbra s poznatih nalazišta na Cipru i u Italiji zelenkastosmeđe je boje, a žarenjem prelazi u tamnosmeđu. Vrlo je postojana i dobre pokrivne moći.

*Sijena* je naziv za pigment s otprilike  $50\%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i s malim udjelom ( $<1\%$ ) mangan-dioksida. U sirovom je stanju žutosmeđe, a nakon žarenja crvenosmeđe boje. Glavna su mu nalazišta u Toskani.

Zbog svoje dobre otpornosti prema alkalijama prirodni oksidni pigmenti željeza upotrebljavaju se za bojenje cementnih proizvoda i betona. Fino samljeveni pigmenti primjenjuju se u jeftinim uljenim i drugim bojama za ličenje drva i metala, u pripravi pečatnog voska, kao pigmenti za plastične mase itd. *Sijena* i oker služe i u proizvodnji obojenih olovaka, pastela i kreda.

**Sintetski oksidni pigmenti željeza** jesu željezo-oksidni različita sastava i boje, koji su u usporedbi s prirodnim pigmentima željeza podjednako inertni i kemijski otporni, postojani prema djelovanju svjetla i povišenih temperatura, ali su čišćeg tona, veće izdašnosti boje i izvanredne pokrivne moći. Na te poboljšane karakteristike utječe, osim ostalog, i ujednačena veličina, oblik i raspodjela čestica. S obzirom na kemijski sastav, i ti pigmenti sadrže jednostavne i hidratizirane okside željeza ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ali se sintezom mogu pripremiti u čistom obliku i u čistom tonu boje kao crveni, žuti, narančasti i crni pigmenti. Međutim, smeđi sintetski željezni pigmenti rijetko su homogeni, već su to obično smjese crvenog, žutog i crnog pigmenta.

Za sintezu pojedinih oksidnih pigmenta željeza postoji više mogućnosti. Tako se, npr., sintetsko željezno crvenilo može proizvesti jednim od sljedećih postupaka: pregradnjom željeznih spojeva u čvrstom stanju (žarenjem), redukcijom aromatskih nitro-spojeva pomoću metalnog željeza, hidrolizom ranije oksidiranih otopina željeza(II) u prisutnosti metalnog željeza, termičkom razgradnjom željeznih spojeva i taloženjem iz otopina željeza(II) uz istodobnu oksidaciju zrakom. Vrlo je važno da se te reakcije provode uz strogo kontrolirane uvjete kako bi se dobio željeni proizvod najboljih svojstava. Varijacijom reakcij-

skih uvjeta neka se reakcija može usmjeriti u više smjerova i mogu se dobiti različiti proizvodi. Taloženjem iz otopina željeza(II) može se, npr., uz različite okolnosti proizvesti crveni, žuti ili crni pigment.

Upotreba sintetskih oksidnih pigmenata željeza slična je upotrebi takvih pigmenata dobivenih iz prirodnih izvora, ali se sintetski pigmenti zbog svojih prednosti u mnogim svojstvima više cijene i upotrebljavaju za kvalitetnije proizvode. Oko 2/3 proizvedenih količina troši se za bojenje građevnog materijala (beton, kamen za popločenje, azbestni cement, bitumen, fasadna žbuka), nešto manje od 1/3 upotrebljava se za pigmentiranje lakova, uljenih i disperzijskih boja, a ostatak se primjenjuje za bojenje u proizvodnji papira, sintetskih materijala, emajla itd. Zbog svoje neotrovnosti upotrebljavaju se i za bojenje ambalažnog materijala za hranu, npr. smeđeg papira za bombonijere. Osim kao obojeni pigmenti, upotrebljavaju se vrlo čisti željezo-oksidi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  kao prenosioci informacija na magnetskim vrpčama (v. poglavlje o pigmentima sa specijalnim svojstvima).

**Oksidni pigmenti kroma** ubrajaju se među najstarije anorganske boje. Od kromovih oksida kao pigmenti služe spojevi kroma(III): krom(III)-oksid,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , i njegov hidratizirani oblik,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ti su pigmenti zelene boje; oksid je bez sjaja, ali se hidrat po briljantnosti svoje boje može usporediti s organskim zelenim pigmentima. Oksidni pigmenti kroma odlikuju se velikom tvrdoćom i otpornošću prema abraziji, inercnošću i postojanošću na svjetlu i prema djelovanju vode, kiselina, alkalija i drugih kemikalija. Krom(III)-oksid postojan je i na visokim temperaturama (ireverzibilne promjene opažaju se tek na temperaturama višim od  $1000^\circ\text{C}$ ), ali je hidratizirani oksid osjetljiv već na  $100^\circ\text{C}$ .

Oksidni pigmenti kroma proizvode se redukcijom alkalijских dikromata u čvrstoj ili tekućoj fazi. Redukcija u čvrstoj fazi provodi se na temperaturi oko  $1100^\circ\text{C}$ , a kao reduens sumpor je u prednosti pred ugljikom. Žareni se produkt zatim ispire, suši i melje. Za redukciju dikromata u otopini mogu se kao redukcijska sredstva upotrijebiti sumpor, tiosulfati i neki organski spojevi.

Kromni oksidni pigmenti vrlo su cijenjeni zbog svojih izvanrednih svojstava. Među svim zelenim pigmentima najotporniji su prema agresivnim medijima, pa se upotrebljavaju za pripravu lakova i boja za ličenje betona i cementnih izrađevina, čeličnih konstrukcija, zatim u keramičkoj industriji, u proizvodnji gume itd.

**Mješoviti oksidni pigmenti** sastoje se od miješanih kristalnih komponenata spinelne ili rutilne strukture. Spinelni čine veliku grupu minerala općenite formule  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ , u kojoj je  $\text{M}^{\text{II}}$  divalentan metal, obično magnezij, željezo(II), cink ili mangan, a  $\text{M}^{\text{III}}$  trovalentan metal, najčešće aluminij, željezo(III) ili krom. Neki od mnogobrojnih poznatih spinela pokazuju vrlo dobra pigmentna svojstva i odavno se u tu svrhu upotrebljavaju. Jedan od najpoznatijih pigmenata spinelne strukture jest *kobaltovo modriilo*,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . To je osobito cijenjeni pigment, vrlo lijepog i toplog plavog tona, postojan na svjetlosti. Upotrebljava se mnogo u slikarstvu, a zbog svoje vatrostalnosti služi kao pigment za porculan i sl.

Djelomičnom zamjenom iona titana ionima prijelaznih metala u kristalnoj rešetki rutila,  $\text{TiO}_2$ , nastaju obojeni miješani polikristali rutilne strukture, od kojih se neki također mogu upotrijebiti kao pigmenti. Tehnički su važniji u prvom redu rutilni pigmenti s ugrađenim ionima nikla i kroma, koji im daju žutu boju.

Mješoviti oksidni pigmenti spinelne i rutilne strukture postoje su prema djelovanju svjetla, atmosferilija i kemikalija, a posebno se odlikuju svojom postojanošću na visokim temperaturama. Dobro se podnose s organskim obojenim pigmentima, od kojih imaju veću moć pokrivanja, pa se često s njima kombiniraju. Upotrebljavaju se za pripravu lakova i boja za vanjske naliče izložene trošenju, posebno u građevinarstvu, za bojenje čeličnih i aluminijskih limova za spremnike, dijelove strojeva i vozila, za pokrivne pečene automobilske lakove, za bojenje plastičnih masa, u keramičkoj industriji i sl.

### Sulfidni i selenidni pigmenti

U sulfidne i selenidne pigmente ubrajaju se dvije različite vrste obojenih pigmenata: skupina kadmijevih sulfidnih i sulfoselenidnih pigmenata te pigment ultramarin.

**Kadmijevi pigmenti.** Osnova svih kadmijevih pigmenata jest žuti kadmij-sulfid,  $\text{CdS}$ . Taj spoj tvori i miješane kristale, pa u njegovoj kristalnoj rešetki dio iona može biti zamijenjen drugima, kemijski sličnim ionima. To su ioni žive i cinka umjesto kadmija, a selenidi umjesto sulfida. Tako se djelomičnom zamjenom mijenja i žuta boja kadmij-sulfida. Prisutnost cinka daje žutoj boji zelenkasti ton, a s povećanjem udjela žive i selenida žuta se boja mijenja od narančaste u crvenu, pa i u tamno-crvenu boju.

Kadmij-sulfid pojavljuje se u prirodi, ali nema svojstva pigmenata. Takva svojstva poprima, međutim, sintetski kadmij-sulfid poznat kao *kadmijevo žutilo*. Vrlo je lijepe zlatnožute boje, a može se pripremiti i u nijansama od svijetlozelenkasto-žute (miješani kristali sa cink-sulfidom) do svijetlonarančaste, što ovisi o primjesama i o metodi pripreve.

*Kadmijevo crvenilo* je kadmij-sulfoselenid,  $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$ . Sve većom zamjenom sumpora selenom boja se produbljuje od žute do narančaste i crvene. Jednaka promjena boje nastaje i zamjenom kadmija živom i tvorbom miješanih kristala ( $\text{Cd},\text{Hg}$ )S. Takav je spoj jeftiniji od kadmijeva crvenila, ali je slabije kvalitete.

Kadmijevi pigmenti obično se pripremaju reakcijom u otopini. Polazi se od čistog kadmija, odnosno od vodene otopine neke njegove soli, najčešće klorida. Uvođenjem natrij-sulfida u otopinu, pažljivo očišćenu od primjesa drugih metala, taloži se kadmij-sulfid. U otopinu se, već prema željenoj boji i tonu, mogu prije taloženja dodati spojevi cinka ili selenida. Istaloženi kadmij-sulfid, odnosno miješani sulfidi ili sulfoselenidi ispiru se i žare na temperaturi oko  $600^\circ\text{C}$ , te melju do potrebne veličine čestica. Osim opisane reakcije u otopini, kadmijevi se pigmenti mogu dobiti i izravnim žarenjem kadmij-oksida ili kadmij-karbonata u smjesi sa sumporom.

Odlika je kadmijevih sulfidnih i sulfoselenidnih pigmenata njihova svjetloća, briljantna i jaka boja, postojanost prema kemikalijama (osim kiselina) i otapalima. Svjetlostalnost im je izvrsna u svim vrstama veziva i dobro se podnose s lakovima, a lako se razdjeljuju u sintetskim materijalima. Veće su pokrivne moći od organskih obojenih pigmenata i temperaturno su od njih mnogo postojaniji. To je osobito važno za bojenje plastičnih masa, koje se često prerađuju na temperaturama i višim od  $300^\circ\text{C}$ . U loše strane kadmijevih pigmenata ubrajaju se nešto slabija otpornost prema istodobnom djelovanju atmosferilija i ultraljubičastih zraka, zatim osjetljivost prema jačem mljevenju te relativno visoka cijena. Njihova slaba izdašnost poboljšava se dodavanjem organskih pigmenata. Valja naglasiti da su kadmijevi pigmenti otrovni i ne smiju se upotrijebiti za bojenje predmeta s kojima se dolazi u neposredan dodir u svakodnevnom životu, npr. za igračke, kuhinjski pribor itd.

Kadmijevi pigmenti rijetko se prodaju čisti, već mnogo više u smjesi s barij-sulfatom (maseni udjel  $\text{BaSO}_4$  oko 60%). Njihovo područje upotrebe vrlo je široko. Najviše se upotrebljavaju za bojenje mnogih vrsta plastičnih masa. Osim toga, služe u proizvodnji lakova za naliče, za bojenje stakla, keramičkih proizvoda i emajla. Manje količine troše se u tiskarstvu, zatim za bojenje gume, papira itd. Vrlo su cijenjeni i u slikarstvu kao briljantne akvarelne i uljene boje.

**Ultramarin.** Kao briljantan i vrlo lijep plavi pigment, ultramarin je poznat još od davnine. Tada se dobivao mljevenjem i ispiranjem minerala lazurita, a nazvan je prema latinskom lapis lazuli.

Danas je važan samo sintetski ultramarin. To je alumosilikat sa složenom strukturom, koja još do danas nije potpuno razjašnjena. Sastoji se od  $\text{AlO}_4$  i  $\text{SiO}_4$  tetraedara, a za izravnjanje viška negativnog naboja služe natrijevi kationi. U prostoru između tetraedara smješteni su sumporni spojevi koji djeluju kao kromoforne grupe. Ultramarin je u prvom redu poznat kao plava boja, ali postoji i zeleni, crveni i ljubičasti ultramarin. Boja ovisi o razlikama u udjelu natrija i silicija

te o vrsti sumpornih spojeva, a na nju se može djelovati variranjem u sastavu i omjeru sirovina te promjenom reakcijskih uvjeta prilikom sinteze.

Proizvodnja sintetskog ultramarina zasniva se uglavnom na empiričkim metodama. Kao glavne sirovine za sintezu služe kaolin, soda, sumpor i kremenja zemlja, a dodaju se i kreda te sredstva za redukciju (katranska smola, kolofonij, drveni ugljen). Uzima se visokovrijedni kaolin, praktički čisti kaolinit, koji se prvo kalcinira. I druge sirovine moraju biti vrlo čiste (sumpor sa 99,5% S, kalcinirana soda sa 99,5...99,8%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Sirovine se miješaju u određenim omjerima, melju se u fini prah, a zatim se, već prema recepturi, žare u mufolnim pećima nekoliko dana na temperaturi oko 800 °C. Nakon kontroliranog hlađenja uz oksidaciju dobiveni se pigment u nizu procesa ispire vodom, odjeljuje i melje. Iz tako pripravljenog plavog ili zelenog pigmenta mogu se dobiti i ultramarin drugi tonova. Tako se ljubičasti ultramarin dobiva oksidacijom na zraku u prisutnosti amonij-klorida, a iz njega se crveni ultramarin proizvodi daljom oksidacijom uz dodatak klorovodika i klora.

Ultramarin je vrlo cijenjen i njegova se boja smatra najljepšom među anorganskim plavim pigmentima. Otporan je na zraku i svjetlu, postojan na povišenim temperaturama i netopljiv u vodi i alkalijama, ali je slabo izdašan i vrlo osjetljiv na djelovanje kiselina.

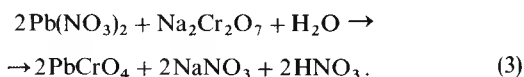
Primjena je ultramarina vrlo raširena, posebno ako se traži postojanost prema alkalijama. Ultramarin se najviše upotrebljava za bojenje sintetskih materijala, zatim za tiskarske i slikarske boje, za tisak na tekstilu, za bojenje gume, papira itd. Osim za bojenje, ultramarin služi i kao komplementarna boja, tj. kao sredstvo za uklanjanje žućkastog tona u naličima, papiru, plastici, prilikom pranja rublja i sl. Ultramarin nije otrovan, pa se mnogo upotrebljava za bojenje materijala koji dolaze u dodir s hranom, kao pigment za pečate kojima se obilježavaju živežne namirnice, zatim u kozmetičkoj industriji, proizvodnji igraćaka, olovaka itd.

### Kromatni pigmenti

Među obojene kromatne pigmente ubrajaju se olovo-kromati (kromovo žutilo i kromov narančasti pigment), olovo-kromat-molibdati (molibdatni crveni i narančasti pigment) i kromatni zeleni pigmenti (kromovo zelenilo i cinkovo zelenilo). Svi su ti spojevi opasni i štetni za zdravlje zbog kancerogenosti kromata, a i zbog toga što svi, osim cinkova zelenila, sadrže otrovne olovne spojeve. Stoga su propisi strogi za njihovu proizvodnju, rukovanje i primjenu, a u mnogim je djelatnostima njihova upotreba vrlo ograničena. Tako se, npr., ne smiju upotrebljavati za bojenje proizvoda koji dolaze u dodir s hranom, dječjih igraćaka i sl.

Po svom kemijskom sastavu u skupinu kromatskih pigmenta mogu se ubrojiti i kromati nekih drugih metala (cinka, barija i stroncija) s pigmentnim svojstvima. Međutim, ti se pigmenti najčešće upotrebljavaju u zaštiti od korozije, pa su opisani u poglavlju o specijalnim pigmentima.

**Kromovo žutilo** čvrsta je otopina olovo-kromata i olovo-sulfata,  $x\text{PbCrO}_4 \cdot y\text{PbSO}_4$ . O omjeru tih komponenata i o uvjetima prilikom proizvodnje ovisi i boja pigmenta, koja može biti u rasponu od njezine zelenkastožute (boja jaglaca) do tamnožute. Kromovo žutilo proizvodi se taloženjem reakcijom između neke topljive olovne soli, obično olovo-nitrata ili bazičnog olovo-acetata, i otopine natrij-dikromata



Taloženjem iz razrijeđenih otopina i na višoj temperaturi dobivaju se pigmenti svjetliji i nježniji tonova, dok se tamniji ton postiže upotrebom koncentriranih otopina i zagrijavanjem reakcijske smjese do ključanja. Koprecipitirajući olovo-kromata s olovo-sulfatom nastaju dodavanjem potrebne količine sulfatne kiseline u reakcijsku otopinu. Istaloženi se pigment zatim ispire, filtrira, ponovno ispire, suši i melje.

Odlike su kromova žutila čist i blistav ton i dobra moć pokrivanja. Međutim, standardni tipovi kromova žutila neotporni su prema djelovanju alkalija, kiselina i sumpor-dioksida i nisu svjetlostalni, pa s vremenom potamnjaju. Zbog toga se, osim standardnog kromova žutila, proizvodi i nekoliko stabilnijih i kvalitetnijih vrsta tih pigmenta, koje su svjetlostalnije, postoje na povišenim temperaturama (do 260 °C) i otporne prema atmosferilijama, kemikalijama te djelovanju sumpor-dioksida iz onečišćene industrijske atmosfere. Takva se stabilizacija postiže ugrađivanjem nekih spojeva titana, cerija, antimona i aluminija, ili naknadnom površinskom obradom silikatima.

Kromovo žutilo svrstava se među najtraženije anorganske žute pigmente. U usporedbi s ostalima taj je pigment relativno jeftin, pa se usprkos svojoj otrovnosti zbog sadržanog olova vrlo mnogo upotrebljava. Najviše se kromova žutila troši za pripremu uljenih boja i lakova. Osim toga, ono se upotrebljava kao zidna boja i boja za slikarstvo, u proizvodnji tiskarskih boja, za bojenje plastičnih masa, u prvom redu poli(vinil-klorida) i polietilena, zatim za bojenje emajla, papira i kartona, a služi i kao osnova za pripremu kromovih zelenih pigmenta.

**Kromov narančasti pigment**,  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ , proizvodi se, kao i kromovo žutilo, taloženjem iz otopine olovo-nitrata pomoću dikromata. Međutim, reakcija se provodi u lužnatom mediju jer o tome ovisi veličina čestica istaloženog pigmenta, a o njoj i boja. U lužnatoj otopini nastaju, naime, veće čestice, pa se boja pigmenta produbljuje od žute do narančaste i crvene. Osim toga, taloži se iz otopine zagrijane do vrelišta kako bi se dobio talog u kristalnom obliku.

Kromov narančasti pigment zaostaje po svojoj važnosti za kromovim žutilom. Kao pigment za naliče lakova i boja nije osobito prikladan jer dispergiranjem može promijeniti svoj ton. Ističe se jedino postojanošću prema alkalijama, pa se upotrebljava kao pigment u bojama za građevne vapnene podloge.

**Molibdatno crvenilo** sastoji se od čvrste otopine olovo-kromata, olovo-molibdata i olovo-sulfata, pa trgovački proizvod približno odgovara formuli  $7\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$ . Poznato je i molibdatni narančasti pigment, koji se od molibdatnog crvenila razlikuje samo po veličini svojih čestica. Ti su pigmenti u mnogo čemu slični kromovu žutilu. Pripravljaju se u principu jednako. Taloženjem reakcijom olovo-nitrata, alkalijskog dikromata i amonij-molibdata u prisutnosti sulfatne kiseline ili natrij-sulfata. Da bi se dobio svjetlostalan pigment otporan prema povišenim temperaturama, sumpor-dioksidu i drugim kemikalijama, on se mora stabilizirati. To se prema patentiranim postupcima provodi obradom anorganskim spojevima silicija, titana, aluminija, barija i dr.

Molibdatni crveni i narančasti pigmenti mogu se po svojim svojstvima mjeriti s kromovim žutilom, a u prednosti su pred kromovim narančastim pigmentom zbog veće svjetloće boje i bolje pokrivne moći. Međutim, umjereno su osjetljivi prema djelovanju kiselina i alkalija.

Molibdatno crvenilo jedan je od najvažnijih anorganskih crvenih pigmenta. Molibdatni se pigmenti upotrebljavaju u prvom redu u pripravi boja za lichenje i lakova sušivih na zraku i u peći. Stoga su, između ostalog, prikladni za proizvodnju obojenih lakova za vozila, industrijske i poljoprivredne strojeve i sl. Osim toga, molibdatni pigmenti služe za pripremu tiskarskih boja, posebno ofsetnih, te u naličima za emajl i za bojenje polimernih materijala (polivinilnih, polietilenskih). Često se upotrebljavaju smjese molibdatnih s organskim pigmentima i tako povezuju dobra svojstva anorganskih pigmenta (pokrivnost) s odlikama organskih pigmenta kao što je briljantnost tona. Molibdatni i organski pigmenti dispergiraju se zasebno jer se molibdatni pigmenti dispergiraju mnogo lakše od organskih, a njihovim dužim dispergiranjem razbija se zaštitni sloj dobiven površinskom obradom i mijenja se nijansa pigmenta prema svjetlijem tonu.

**Kromatni zeleni pigmenti.** U kromatne zelene pigmente ubrajaju se kromovo zelenilo i cinkovo zelenilo, što su smjese kromova žutila ( $x\text{PbCrO}_4 \cdot y\text{PbSO}_4$ ), odnosno cinkova žutila (kromat cinka i kalija) sa željeznim plavim pigmentom, tzv. pariškim ili berlinskim modrilom (v. sljedeće poglavlje o cijanidnim pigmentima željeza). Ponekad se u tu svrhu umjesto

anorganskog željeznog plavog pigmenta uzima organski plavi ftalocijaninski pigment. Udjeli žutih i plavih pigmenata u smjesi mogu varirati u širokom rasponu, pa je tako udjel plavog pigmenta 2...65%. O tome ovisi i nijansa kromatnih zelenih pigmenata i proteže se od svjetlozelenih do tamnijih plavozelenih tonova.

Za pripravu kromatnih zelenih pigmenata postoji više metoda. U suhom postupku u mlinovima ili žrvnjastim miješalicama miješaju se suhe komponente (žuti i plavi pigment) u željenom omjeru. Kako je željezni plavi pigment u obliku praha lako zapaljiv, treba paziti da se temperatura prilikom miješanja previše ne povisi, a kao zaštita dodaje se i punilo. U mokrom se postupku pojedine komponente miješaju razmočene u obliku tijesta ili kao vodene suspenzije. Najjednoličnija zelena nijansa dobije se izravnom sintezom kromova žutila uz dodatak fino dispergirano željeznog plavog pigmenta. Nastali se zeleni pigment filtrira, oprezno suši i melje. Često se dodaje i barij-sulfat, koji olakšava dispergiranje inače teško disperzljivog željeznog plavog pigmenta.

Kromatni zeleni pigmenti vrlo su traženi i od zelenih se pigmenata najviše upotrebljavaju. Njihova je prednost što se kao smjese mogu lako pripremiti u različitim zelenim nijansama, što je osobito važno stoga što su homogeni zeleni pigmenti rijetki. Dobro pokrivaju i izdašni su, svjetlećeg tona, otporni prema povišenim temperaturama i kemijskim utjecajima, ali su osjetljivi na alkalije. Primjenjuju se kao pigmenti za tiskarske boje, za bojenje tapeta, sintetskih materijala i sl. Mnogo se upotrebljavaju i kao pigmenti za lakove. Kako su kromatni zeleni pigmenti smjese dvaju pigmenata različite gustoće i veličine čestica, može prilikom njihova dispergiranja u vezivu lakova nastati tzv. isplivavanje, tj. plavi pigment može izbiti na površinu laka. Ta se nepoželjna pojava sprečava dodavanjem posebnih sredstava za povezivanje.

### Cijanidni pigmenti

Od cijanidnih pigmenata najvažniji su cijanidni kompleksni spojevi željeza. Ti su pigmenti poznati pod različitim nazivima kao modriilo, plavilo i plava (boja): berlinsko modriilo, prusko modriilo, pariško modriilo, milori-plava, kineska plava itd. Međutim, ti se nazivi ne upotrebljavaju uvijek jednoznačno i često unose zabunu jer se uglavnom radi samo o različitim plavim nijansama, o razlikama u finoći, izdašnosti i čistoći proizvoda, a rjeđe o različitom sastavu. Tako je, npr., općenito uzevši, ta vrsta pigmenata najpoznatija pod nazivom berlinsko modriilo, ali se takav čisti pigment bez primjese ponekad naziva pariškim modrilom. U posljednje se vrijeme u stručnoj njemačkoj i anglosaksonskoj literaturi za sve cijanidne pigmente željeza uvriježio naziv željezno modriilo.

Cijanidni pigmenti željeza bili su u obliku taloga pripremljeni prvi put na početku XVIII stoljeća i ubrajaju se među najstarije sintetske pigmente. To su kompleksni spojevi željeza općenite formule  $M(II)Fe(III)[Fe(II)(CN)_6] \cdot H_2O$ , u kojoj rimski brojevi u zagradi označuju oksidacijski broj elementa, a M je najčešće ion kalija, ali može biti i ion natrija ili amonij-ion. Formuli  $K[Fe(Fe(CN)_6)]$ , što odgovara tipičnom plavom cijanidnom pigmentu željeza, pripada racionalno ime kalij-željezo(III)-heksacijanoferat(II). Poznati su i mnogi slični kompleksi u kojima M nije alkalijskog karaktera, ali takvi spojevi nemaju svojstva pigmenata.

Sinteza cijanidnih pigmenata željeza temelji se na reakciji soli željeza(II) s kompleksnim cijanidima željeza(II). Kao željezne soli uzimaju se kristalni željezo-sulfat ili željezo-klorid, a kao kompleksni cijanidi služe alkalijski heksacijanoferati, u prvom redu kalij-heksacijanoferat(II),  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Njihovim međusobnim djelovanjem nastaje prvo tzv. berlinsko bjelilo,  $K_2\{Fe(II)[Fe(II)(CN)_6]\}$ . Suspenzija berlinskog bjelila zagrijava se neko vrijeme, a zatim se u kiselom mediju oksidira kalij-kloratom,  $KClO_3$ , ili natrij-kloratom, pa se taloži plavi pigment, kalij-željezo(III)-heksacijanoferat(II). Čestice precipitata vrlo su sitne i talože se polagano, pa je zbog toga filtracija i ispiranje otežano.

Cijanidni pigmenti željeza vrlo su postojani prema svjetlu i otporni prema djelovanju atmosferilija. Stabilni su na povi-

šenim temperaturama do 180 °C, pa se mogu upotrijebiti kao plavi pigmenti u pečenim lakovima. Upravo obrnuto od plavog ultramarina, otporni su prema kiselinama, ali su osjetljivi na djelovanje već i slabih lužina. Izdašni su i dobro pokrivaju, ali se teško dispergiraju. U obliku praha zapaljivi su, ali ne i eksplozivni; na zraku se lako zapale već na 140 °C.

Primjena je cijanidnih pigmenata željeza raznolika. Najveće se količine troše za pripravu plavih tiskarskih boja, posebno za duboki tisak. Mnogo se troše za bojenje fungicida kako bi oni, inače većinom bezbojni spojevi, postali lako uočljivi na zemljištu i biljkama. Cijanidni pigmenti željeza upotrebljavaju se i u proizvodnji lakova, osobito za lakiranje vozila, zatim za bojenje papira, tapeta, kao pigmenti za emajl itd. Služe i za bojenje nekih plastičnih masa. Tako su, npr., vrlo prikladni za bojenje polietilena, ali nepovoljno utječu na stabilnost poli(vinil-klorida). Vrlo čisti plavi pigmenti bez primjese služe, kako je to već ranije u ovom članku opisano, kao plava komponenta smjese u proizvodnji kromatnih zelenih pigmenata.

### ORGANSKI OBOJENI PIGMENTI

Za razliku od anorganskih pigmenata, koji su poznati od davnine, organski su se pigmenti u posljednjih tridesetak godina veoma razvili, zahvaljujući velikim dostignućima kemije sintetskih materijala, te razvoju grafičke industrije i sve većoj upotrebi raznobojnog tiska.

Organski su pigmenti, kao i bojila (v. *Bojila*, TE 2, str. 84), obojene čvrste tvari, koje se prema svom sastavu ubrajaju u organske spojeve. Međutim, od bojila se bitno razlikuju po tome što su praktički netopljivi u mediju u kojemu se primjenjuju, pa se upotrebljavaju u obliku fine suspenzije.

U usporedbi s anorganskim pigmentima, u organskim je pigmentima raznoličnija paleta boja i veći izbor prijelaznih nijansi, veća jakost i svjetloća boje, čišći ton, izdašniji su i veće gustoće. Organski pigmenti nisu toliko postojani na povišenim temperaturama, zbog topljivosti, iako slabe, neotporni su prema organskim otapalima, a, osim toga, mnogo su skuplji od anorganskih pigmenata. Njihova je pokrivna moć slabija od moći pokrivanja anorganskih pigmenata, ali su stoga transparentni, što je njihova posebna odlika, osobito cijenjena u tiskarstvu. To se ogleda i u pregledu njihove potrošnje: 45% organskih pigmenata troši se za pripravu tiskarskih boja, 36% za pigmentiranje sredstava za ličenje, 15% za bojenje sintetskih materijala, a ostatak od 4% u različite druge svrhe.

Za razlikovanje velikog mnoštva sintetskih organskih pigmenata od velike je pomoći njihovo klasificiranje prema šiframa navedenim u međunarodno priznatom indeksu (Colour Index). Šifra se za svaki pojedini pigment sastoji od slova i brojaka, a opisuje vrstu tvari, boju, redni broj i pripadnost nekoj od grupa kemijskih spojeva. Tako, npr., šifra C.I. PR 177, 65300 označuje da je to prema Colour Index (C.I.) pigment (P) crvene (R) boje, rednog broja 177, koji pripada grupi antrakinonskih (58000...72999) pigmenata.

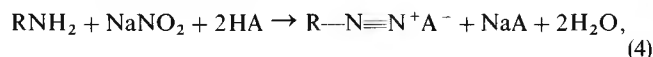
Organski su pigmenti sintetski spojevi koji se prema svojoj kemijskoj strukturi mogu višestruko razvrstati. Obično se razlikuju dvije glavne grupe organskih pigmenata: azo-pigmenti i ostali organski pigmenti. Iako je zajednička strukturna karakteristika druge grupe što su to policiklički spojevi s kondenziranim prstenima, ta grupa organskih pigmenata obuhvaća vrlo različite organske spojeve, od kojih su najvažniji ftalocijanini, dioksazini i karbonilni policiklički spojevi.

### Azo-pigmenti

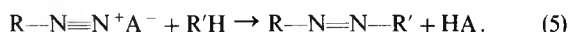
Zahvaljujući mogućnosti velikog izbora sirovina, jednostavnosti i podatljivosti proizvodnog procesa i niskoj cijeni, azo-pigmenti su danas od svih vrsta spojeva koji se upotrebljavaju kao pigmenti vjerojatno na tržištu najzastupljeniji i primjenjuju se praktički u svim područjima upotrebe pigmenata. Proizvode se s vrlo različitim fizikalnim i kemijskim svojstvima i u mnogim bojama i nijansama, među kojima pretežu žuti, narančasti, smeđi i crveni tonovi, dok azo-pigmenti plavih i zelenih tonova nisu tehnički važni.

Azo-pigmenti sadrže u svojoj molekuli jednu ili više kromofornih azo-grupa,  $-\text{N}=\text{N}-$ , na koje su s obje strane vezane različite arilne ili heteroarilne grupe (v. *Dušik*, TE 3, str. 513). Za razliku od topljivih azo-bojila (v. *Bojila*, TE 2, str. 88), azo-pigmenti ne smiju kao supstituente sadržavati takve grupe (npr. sulfo-grupu,  $-\text{SO}_3\text{H}$ , ili karboksilnu grupu,  $-\text{COOH}$ ) koje bi ih činile topljivima u vodi ili u drugim otapalima. S obzirom na broj azo-grupa u molekuli razlikuju se monoazo-pigmenti i disazo-pigmenti, dok azo-spojevi s više azo-grupa nisu kao pigmenti tehnički zanimljivi.

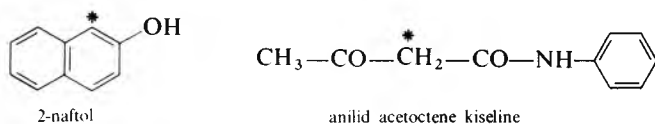
Azo-pigmenti sintetiziraju se poznatim reakcijama diazotiranja i kopuliranja. Polazi se od primarnih aromatskih amina, što mogu biti različiti supstituirani anilini, diamini, policiklički i heterociklički amini (v. *Amini*, TE 1, str. 266). Primarni aromatski amin,  $\text{RNH}_2$ , otapa se ili suspendira u anorganskoj kiselini (kloridnoj ili sulfatnoj) i djelovanjem natrij-nitrita (diazotiranjem) prevodi se u diazonijevu sol



gdje je R supstituirana arilna grupa, a A je, već prema upotrijebljenoj kiselini, Cl ili  $\text{HSO}_4$ . Diazonijeva se sol ne izolira, već se izravno veže (kopulira) s kopulacijskom komponentom R'H



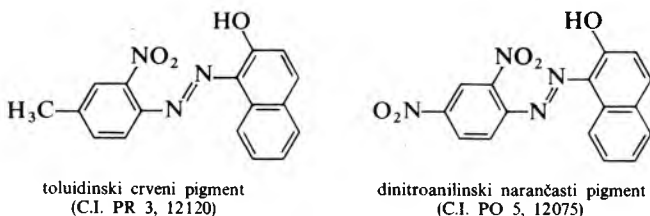
Kao kopulacijske komponente služe prikladni aromatski spojevi, među kojima su najvažnije dvije grupe. Prvu čine 2-naftol i njegovi derivati (naftolni pigmenti), a drugu anilidi acetotene kiseline.



U navedenim strukturnim formulama zvjezdicom je označeno mjesto gdje se kopulacijska komponenta veže na dušik i tvori azo-spoj.

**Naftolni pigmenti.** Među naftolnim azo-pigmentima razlikuju se jednostavni pigmenti s nesupstituiranim 2-naftolom, naftolni pigmenti u obliku soli s metalnim kationima te pigmenti naftola AS.

*Jednostavni naftolni pigmenti* ubrajaju se među najstarije sintetske spojeve namijenjene bojenju. Sastoje se od 2-naftola kao kopulacijske komponente, te od različitih anilina supstituiranih u položaju orto i para kao diazotacijske komponente. Danas se pigmenti te grupe sve manje upotrebljavaju, ali izuzetak čine dva vrlo poznata pigmenta, *toluidinski crveni pigment* (C.I. PR 3, 12 120) i *dinitroanilinski narančasti pigment* (C.I. PO 5, 12 075)

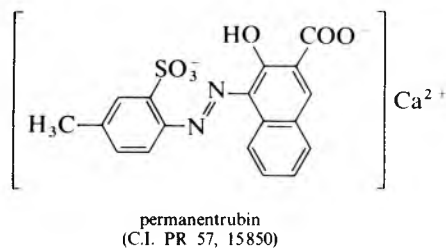
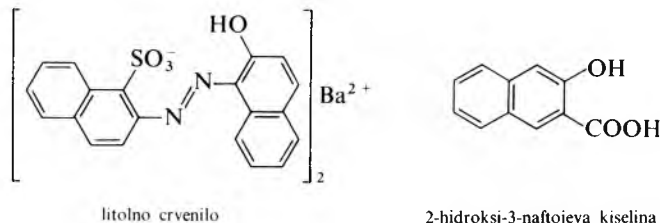


koji se ujedno ubrajaju među najvažnije organske pigmente. Ističu se vrlo čistim tonom, svjetlostalnošću u punom tonu, otpornošću prema atmosferilijama te niskom cijenom. Oba se pigmenta mnogo upotrebljavaju u sredstvima za ličenje, npr. u automobilskim lakovima i lakovima za poljoprivredne strojeve, ali su prikladni i za zidne boje koje se razrjeđuju vodom. Često se kombiniraju s molibdatnim crvenilom ili s kvalitetnim organskim pigmentima, npr. s kinakridonima. Toluidinski crveni pigment dobro pokriva i postojan je prema mnogim kemikalijama, ali ne i prema djelovanju otapala. Upotrebljava se i kao vrlo dobar crveni pigment za emajl. Dinitroanilinski naran-

časti pigment nešto je slabije pokrivne moći. Mnogo se primjenjuje u grafičkoj industriji.

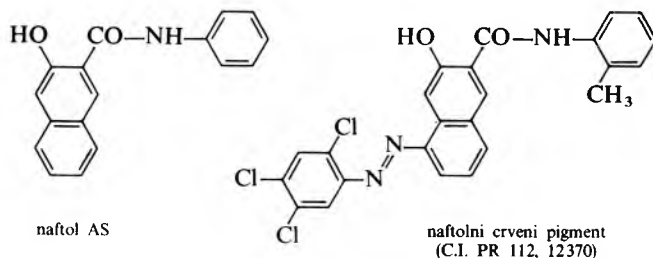
*Naftolni pigmenti u obliku soli* pripremaju se polazeći od diazotiranog monoamina supstituiranog u orto-položaju sulfo-grupom,  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Kao kopulacijska komponenta služi 2-naftol ili 2-hidroksi-3-naftojeva kiselina. Dobiveno topljivo bojilo prevodi se zatim u netopljivi pigment stvaranjem soli s ionima metala, u prvom redu kalcija i barija.

Od naftolnih pigmenta u obliku soli s nesupstituiranim 2-naftolom svega ih je nekoliko zadržalo veću tehničku važnost. Najpoznatiji su *litoli* (litolna crvenila), koji se ističu intenzivnom bojom, dobrim pokrivanjem i niskom cijenom. Najviše se upotrebljavaju kao pigmenti za sve vrste tiskarskih boja, a, osim toga, i u sredstvima za ličenje, ali zbog slabe svjetlostalnosti, neotpornosti prema kemikalijama i povišenim temperaturama nisu za vanjsku upotrebu.



Pigmenti pod nazivom BON također su naftolni pigmenti u obliku soli, u kojima je kopulacijska komponenta 2-hidroksi-3-naftojeva kiselina ( $\beta$ -oksnaftojeva ili BON kiselina). Crvena boja tih pigmenta plavičastog je tona (poput rubina). Najvažniji je među njima crveni pigment nazvan *permanentrubinom* (C.I. PR 57, 15 850), jedan od najpoznatijih organskih pigmenta. Postojan je na svjetlu i u otapalima, briljantne i jake boje, ali neotporan prema alkalijama. To je vrlo cijenjen pigment u pripravi svih vrsta tiskarskih boja.

*Pigmenti naftola AS* poznati su azo-pigmenti, od kojih se neki troše u velikim količinama. Kao kopulacijska komponenta u tim spojevima služi anilid 2-hidroksi-3-naftojeve kiseline, poznat pod nazivom naftol AS (prema njem. Anilid Säure). Pigmenti naftola AS dostupni su u narančastim, smeđim i crvenim bojama, od kojih je osobito vrijedna čitava paleta crvenih tonova. Pigmenti se odlikuju jakošću svoje boje, svjetlostalnošću i otpornošću prema kemikalijama, dok im je postojanost prema otapalima nešto slabija. Zahvaljujući uvođenju različitih supstancata u oba anilinska prstena poznato je mnoštvo pigmenta te grupe, od kojih je najvažniji *crveni pigment* C.I. PR 112, 12 370.

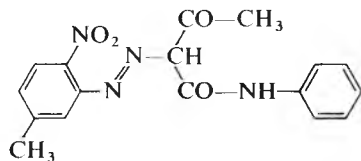


Pigmenti naftola AS mnogo se upotrebljavaju u pripravi tiskarskih boja, a uvođenjem još jedne karbonamidne grupe u

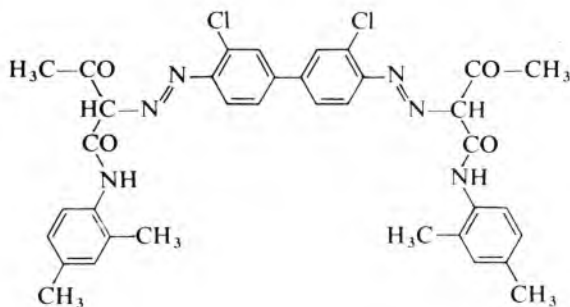
molekulu smanjuje se osjetljivost prema otapalima i sklonost prema migraciji, pa takvi pigmenti služe i u pripravi kvalitetnih industrijskih lakova za naliče.

**Acetoacetanilidni pigmenti.** U tim azo-pigmentima kao kopulacijska komponenta najčešće služi acetoacetanilid (anilid acetone kiseline).

Monoazo-pigmenti te grupe nastali kopulacijom sa supstituiranim acetoacetanilidima poznati su pod nazivom *Hansa-žuti pigmenti*. Postojani su prema atmosferilijama i svjetlostalni, ali su osjetljivi prema otapalima. Za razliku od kromova žutila otporni su na djelovanje sumporovodika. Hansa-žuti pigmenti upotrebljavaju se u pripremi sredstava za ličenje, posebno lakova sušivih na zraku i disperzijskih boja, dok su za proizvodnju tiskarskih boja i bojenje plastičnih masa manje prikladni. Već su dugo u upotrebi, a neki od njih ubrajaju se i danas među najvažnije organske pigmente, npr. Hansa-žuti pigment C.I. PY 1, 11680.



Hansa-žuti pigment  
(C.I. PY 1, 11680)



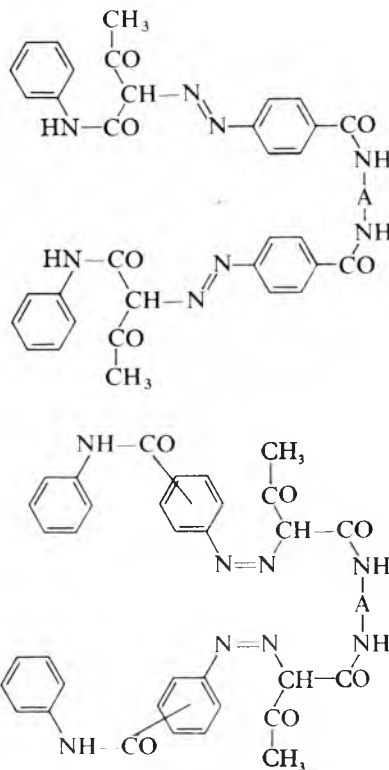
diarilidni žuti pigment  
(C.I. PY 13, 21100)

Disazo-pigmenti mogu se također ubrojiti u grupu žutih azo-pigmenata. Od dvaju mogućih strukturnih tipova tih spojeva, tj. s bifunkcionalnom diazonijevom komponentom (diaminom) ili s bifunkcionalnom kopulacijskom komponentom, mnogo je važniji prvi tip disazo-pigmenata. Ti se pigmenti pripremaju potpunim diazotiranjem aromatskih diamina (supstituiranih benزيدina), a zatim se na obje azo-grupe dobivene tetrazonijeve soli kopulira acetoacetanilid. Stoga se takvi pigmenti nazivaju *diarilidnim pigmentima*, a ponekad i benزيدinskim pigmentima. Među njima je žuti pigment C.I. PY 13, 21100 jedan od najpoznatijih. U usporedbi s Hansa-žutim pigmentima diarilidni su pigmenti otporniji prema otapalima, ali ih njihova slaba svjetlostalnost, mala pokrivna moć i nepostojanost prema atmosferilijama čini neprikladnima za primjenu u lakovima. Međutim, to su vrlo važni pigmenti u proizvodnji tiskarskih boja, a upotrebljavaju se i za bojenje plastičnih masa.

**Kondenzacijski disazo-pigmenti.** Grupa kondenzacijskih disazo-pigmenata slična je po svojoj građi diarilidnim pigmentima. U strukturnom smislu kondenzacijski disazo-pigmenti djeluju kao udvostručeni monoazo-pigmenti, a mogu se svrstati u dvije grupe, već prema tome da li su ta dva monoazo-dijela posredovanjem nekog diamina ( $H_2N-A-NH_2$ ) povezana preko svojih diazonijevih ili preko kopulacijskih komponenti. Kao kopulacijske komponente mogu služiti acetotena kiselina ili 2-hidroksi-3-naftojeva kiselina, pa se prema tome dobivaju različite nijanse žutih, odnosno crvenih pigmenata.

Zahvaljujući svojoj velikoj molekuli kondenzacijski disazo-pigmenti posjeduju mnoga vrlo dobra svojstva. Odlikuju se jakošću boje, otpornošću prema otapalima i toplini, a s obzirom na srodne monoazo-pigmente često su postojaniji na svjetlu i prema atmosferilijama te nisu skloni migraciji. U visokovrijed-

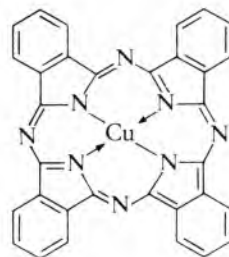
nim proizvodima kondenzacijski disazo-pigmenti nerijetko se upotrebljavaju umjesto kadmijevih i kromatnih pigmenata. Vrlo su prikladni za bojenje sintetskih materijala i za pigmentiranje boja i lakova namijenjenih ličenju.



primjeri strukture kondenzacijskih disazo-pigmenata

### Ftalocijaninski pigmenti

Među organskim pigmentima ftalocijaninski pigmenti zauzimaju posebno mjesto zbog svojih izvanrednih svojstava i niske cijene. Ftalocijanini se ne pojavljuju u prirodi, već su prvi put sintetizirani tridesetih godina našeg stoljeća. Odvođe se od makrocikličkog porfina, u kojemu su metidske grupe zamijenjene dušikovim atomima. Mnoštvo različitih ftalocijaninskih spojeva nastaje stvaranjem kompleksa osnovnog spoja, ftalocijanina, sa skoro svim metalima. Od ftalocijaninskih su spojeva kao pigmenti važni samo kompleksi s bakrom, a ograničeni su na plavu i zelenu boju. *Ftalocijaninski plavi pigment*



ftalocijaninski plavi pigment  
(C.I. PB 15, 74160)

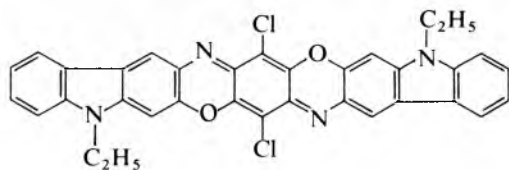
postoji u dvije kristalne modifikacije, koje se razlikuju po nijansi (crvenkasta i zelenkasta plava boja). Kako prva modifikacija lako prelazi u drugu, nju treba stabilizirati površinskom obradom ili ugradnjom malih količina kloru u molekulu. Ftalocijaninski zeleni pigment dobije se supstitucijom svih vodikovih atoma u molekuli plavog pigmenta klorovim atomima.

U ftalocijaninskim su pigmentima udružena sva dobra svojstva organskih pigmenata (briljantnost, čistoća i intenzitet tona) s odlikama anorganskih pigmenata, a to je u prvom redu postojanost prema otapalima, kemikalijama, svjetlu i toplini. Zbog

toga su ftalocijaninski pigmenti vrlo cijenjeni i upotrebljavaju se praktički u svim područjima primjene pigmenta. Tako su oni vrlo traženi u proizvodnji tiskarskih boja, a mnogo se upotrebljavaju i u pripravi boja i lakova za naliče, za bojenje plastičnih masa itd.

### Dioksazinski pigmenti

Među ljubičastim organskim pigmentima posebno se ističu dioksazinski pigmenti. Osnovna strukturna jedinica u njihovoj molekuli jest oksazin, odnosno dioksazin supstituiran u objema vanjskim aromatskim jezgrama. Od dioksazinskih pigmenta najpoznatiji je *karbazolni ljubičasti pigment* (C.I. PV 23, 51 319)



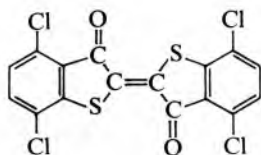
karbazolni ljubičasti pigment  
(C.I. PV 23, 51 319)

koji se u strukturnom smislu može predstaviti kao dvostruki kondenzat oksazina i karbazola. Njegove su odlike intenzivna ljubičasta boja, vrlo dobra postojanost na svjetlu, prema toplini i atmosferilijama, te dobra otpornost prema većini otapala. To je komercijalno vrlo cijenjeni ljubičasti pigment, koji se u prvom redu mnogo upotrebljava za nijansiranje ftalocijaninskog plavog pigmenta u crvenkasti ton te kao dodatak bijelim pigmentima za naliče ili sintetske materijale, od kojih se traži osobito postojana bijela boja.

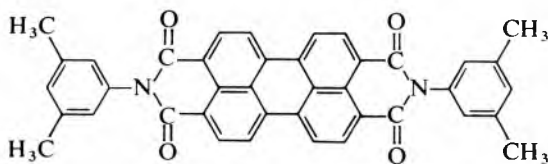
### Karbonilni policiklički pigmenti

U karbonilne policikličke pigmente može se svrstati više vrsta različitih organskih pigmenta, kojima je zajedničko što posjeduju dvije ili više karbonilnih skupina vezanih kao dio prstena. Osim te formalne zajedničke karakteristike, većina tih spojeva poznati su od ranije, u neznatno izmijenjenom kemijskom obliku, kao izvrsna bojila i mogu se prevesti u pigmente postupcima koji su uglavnom svima jednaki. Sve su to visoko vrijedni pigmenti izvrsnih svojstava, ali i dosta visoke cijene.

**Tioindigo-pigmenti.** Među organskim pigmentima zauzimaju tioindigo-pigmenti važno mjesto. Nesupstituirani tioindigo, od kojeg se ti pigmenti odvođe, nema pigmentnih svojstava, ali se ona pojavljuju supstitucijom u objema aromatskim jezgrama, posebno u položajima neposredno uz susjedni prsten. Kao supstituenti važni su u prvom redu metilna grupa i halogeni elementi, posebno klor. Tioindigo-pigmenti dostupni su u različitim nijansama od narančaste i crvene do ljubičaste i smeđe. To su uglavnom svjetlostalni pigmenti intenzivne boje i dosta dobre otpornosti prema otapalima. Najpoznatiji je među njima *tioindigo-crveni pigment* (C.I. PR 88, 73 312), koji se zbog svoje postojanosti na svjetlu, prema atmosferilijama i migraciji mnogo upotrebljava u različitim industrijskim lakovima, npr. za lakiranje automobila, u bojenju plastičnih masa itd.



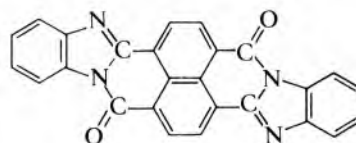
tioindigo-crveni pigment  
(C.I. PR 88, 73 312)



perilenski crveni pigment  
(C.I. PR 149, 71 137)

**Perilenski pigmenti** pripremaju se kao supstituirani diimidi perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilne kiseline. Pojavljuju se najviše u različitim crvenim nijansama (bordocrvena, grimizna, plavkastocrvena, otvorenocrvena), rjeđe u smeđim bojama. S obzirom na tioindigo-pigmente intenzitet boje perilenskih pigmenta nešto je slabiji. Međutim, poznati su općenito kao pigmenti vrlo dobre postojanosti na svjetlu, prema toplini, djelovanju kemikalija i otapala, pa se upotrebljavaju za pigmentiranje plastičnih masa, ali i u visokovrijednim pečenim lakovima, npr. za lakiranje automobila. Jedan je od najpoznatijih pigmenta te grupe *perilenski crveni pigment* (C.I. PR 149, 71 137).

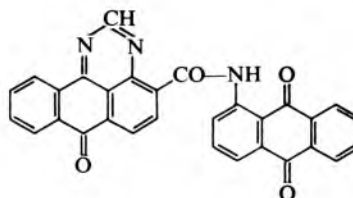
**Perinonski pigmenti** strukturno su slični perilenskim pigmentima. I to su kiselinški diimidi, a kao kiselina služi naftalen-1,4,5,8-tetrakarboksilna kiselina. Poznata su dva izomerna perinonska pigmenta, tj. cis-izomer i trans-izomer perinona. Boljih je svojstava i poznatiji trans-izomer, *perinonski narančasti pigment* (C.I. PO 43, 71 105), koji posjeduje izvanredna svojstva: jaku i briljantnu boju i vrlo dobru postojanost na svjetlu, prema toplini, atmosferilijama i otapalima. Zbog toga je vrlo prikladan za bojenje svih vrsta plastičnih masa, a upotrebljava se i za pigmentiranje lakova, kao pigment za sintetska vlakna i sl. Cis-izomer, perinonski crveni pigment, iako izvanredne postojanosti na svjetlu i prema atmosferilijama, manje je cijenjen zbog svoje ponešto tmurne boje i slabije otpornosti prema otapalima.



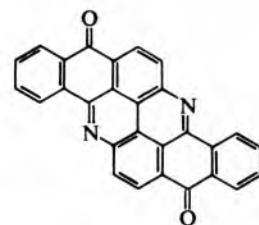
perinonski narančasti pigment  
(C.I. PO 43, 71 105)

**Antrakinsonski pigmenti.** Pod antrakinsonskim pigmentima razumijeva se veća skupina pigmenta koji se od antrakinona odvođe ili su mu strukturno slični. Razlikuju se dvije glavne grupe antrakinsonskih pigmenta: aminoantrakinsonski pigmenti i polikarbociklički antrakinsonski pigmenti.

U aminoantrakinsonskim su pigmentima obično dvije antrakinsonske strukturne jedinice povezane posredovanjem amino-skupina. Takvi su, npr., pigmenti antrapirimidinski žuti, flavantronski žuti, indantronski plavi i drugi.

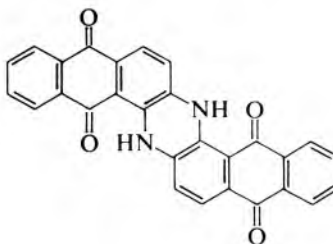


antrapirimidinski žuti pigment  
(C.I. PY 108, 68 420)

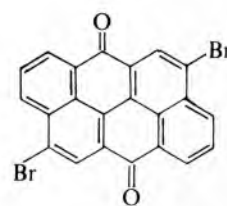


flavantronski žuti pigment  
(C.I. PY 24, 70 600)

*Antrapirimidinski žuti pigment* (C.I. PY 108, 68 420) zelenkastožutog je tona, vrlo dobre otpornosti prema svjetlu i atmosferilijama. Sličan mu je po svojstvima i *flavantronski žuti pigment* (C.I. PY 24, 70 600), koji se često upotrebljava za pigmentiranje lakova. *Indantronski plavi pigment* (C.I. PB 60, 69 800)



indantronski plavi pigment  
(C.I. PB 60, 69 800)



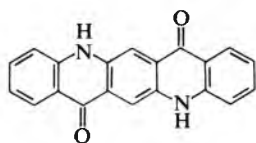
4,10-dibromantantronski pigment  
(C.I. PR 168, 59 300)

skoro je po svojoj postojanosti na svjetlu, prema otapalima i toplini ravan ftalocijaninskim pigmentima, ali je od njih skuplji. Upotrebljava se u visokovrijednim lakovima i za bojenje nekih plastičnih masa, u prvom redu poliolefina.

Polikarbociklički antrakinsonski pigmenti sadrže kondenzirane antrakinsonske strukturne jedinice bez dušikovih atoma. Poznati su antantronski i pirantronski pigmenti. Od antantronskih važan je 4,10-dibromantantron (C.I. PR 168, 59 300), žućkastocrveni pigment dobre postojanosti na svjetlu i prema atmosferilijama. Zbog svoje veće cijene upotrebljava se uglavnom samo u visokovrijednim lakovima. *Pirantronski narančasti pigment* (C.I. PO 40, 59 700) strukturno je jednak flavantronskom žutom, u kojemu su dušikovi atomi zamijenjeni ugljikovima. I taj se pigment najčešće primjenjuje u visokovrijednim lakovima, često u kombinaciji s anorganskim pigmentima.

**Kinakridonski pigmenti.** Među organskim pigmentima zauzimaju kinakridonski pigmenti posebno važno mjesto. Po svojim izvanrednim svojstvima, u prvom redu po velikoj postojanosti na svjetlu, prema atmosferilijama i otapalima te po niskoj cijeni, ravni su ftalocijaninskim plavim i zelenim pigmentima. Kako su dostupni upravo u preostalim bojama (narančastoj, crvenoj i ljubičastoj), to s ftalocijaninskim pigmentima čine jedinstvenu skupinu visokovrijednih, komercijalno pristupačnih pigmenta velike općenite postojanosti. Vjeruje se da je ta vrlo izražena postojanost i netopljivost kinakridonskih pigmenta posljedica stvaranja intramolekulnih vodikovih veza između grupa NH i CO u njihovoj kristalnoj rešetki.

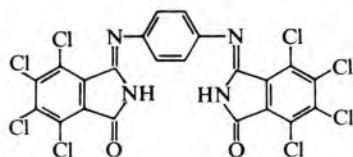
Osnovna je strukturna jedinica kinakridonskih pigmenta linearni *kinakridon*. Taj spoj djeluje kao pigment bilo u nesupstituiranom obliku, bilo da u vanjskim prstenima sadrži klorne atome ili metilne grupe kao supstituente. Nesupstituirani kinakridonski pigment (C.I. PV 19, 46 500) pojavljuje se u više kristalnih modifikacija i s različitim veličinama čestica, pa zbog toga i u različitim bojama. Tako je  $\beta$ -modifikacija kinakridona poznata kao ljubičasti pigment čistog i intenzivnog tona, dok boja kinakridona u  $\gamma$ -modifikaciji ovisi o veličini čestica; pigment većih čestica žućkasto crvenog je tona, a pigment s manjim česticama ispoljuje plavkasto crveni ton.



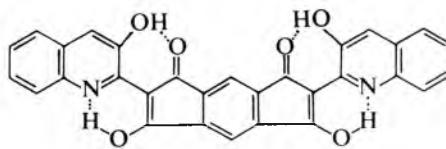
kinakridon

Zbog svoje izvanredne postojanosti kinakridonski se pigmenti upotrebljavaju u mnogim industrijskim lakovima od kojih se traži velika otpornost, u prvom redu u lakovima za automobile. Tako se, npr., kinakridonski ljubičasti pigment primjenjuje u kombinaciji s molibdatnim narančastim pigmentom za pripravu postojanog i otpornog laka intenzivne crvene boje. Osim toga, kinakridonski pigmenti služe i za pigmentiranje polimernih materijala postojanih prema toplini i atmosferskim utjecajima, zatim u pripravi specijalnih tiskarskih boja itd.

**Tetraklorizoindolinonski pigmenti** kratko su vrijeme na tržištu. To su kondenzacijski produkti aromatskih diamina s tetrakloriranim izoindolinonom. Boja tih pigmenta ovisi o vrsti aromatskog dijela diamina i može biti različitih žutih, narančastih i crvenih nijansi. Ti pigmenti nisu osjetljivi prema otapalima niti skloni migraciji, a postojani su na svjetlu i prema djelovanju atmosferilija. Stoga se primjenjuju u mnogim lakovima za vanjsku upotrebu i u bojenju polimernih materijala.

tetraklorizoindolinonski žuti pigment  
(C.I. PY 110)

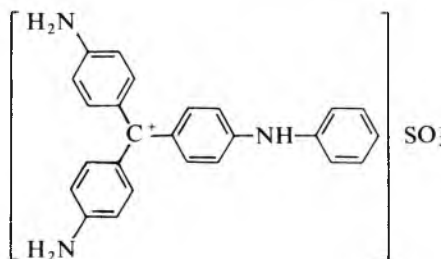
**Kinoftalonski pigmenti** razvili su se, kao i mnogi drugi organski obojeni pigmenti, od strukturno srodnih bojila povećavanjem molekule supstitucijom ili kondenzacijom. Tako je, npr., *bis-kinoftalonski crveni pigment* nastao kondenzacijom dviju molekula hidroksikinaldina. Kinoftalonski su pigmenti žutih i crvenih tonova i upotrebljavaju se većinom za bojenje plastike i gume, a rjeđe u sredstvima za ličenje.



bis-kinoftalonski crveni pigment

### Trifenilmetanski pigmenti

Od poznatih trifenilmetanskih bojila odvoje se i pigmenti slične strukture, ali netopljivi u mediju u kojemu se primjenjuju. Netopljivost se postiže stvaranjem soli, a prema vrsti takvih soli razlikuju se dvije grupe trifenilmetanskih pigmenta. Jednom su to kompleksne soli trifenilmetanskih spojeva s heteropolikiselinama fosfora, molibdena i volframa, a u drugoj su grupi unutrašnje soli u obliku supstituirane trifenilmetansulfonske kiseline, npr. *trifenilmetanski plavi pigment*.



trifenilmetanski plavi pigment

Trifenilmetanski pigmenti pojavljuju se u plavim, ljubičastim i zelenim tonovima. Ističu se jakom i briljantnom bojom, dok im je postojanost općenito nešto slabija. Zbog toga nisu prikladni za primjenu u sredstvima za ličenje, ali se mnogo upotrebljavaju u pripravi i nijansiranju tiskarskih boja.

### CRNI PIGMENTI

Glavni crni pigmenti jesu tvari koje se sastoje od elementarnog ugljika, što je u prvom redu čađa, a uz nju i grafit. Osim toga kao crni pigment poznato je i željezno crnilo, jedan od oksida željeza, dok različiti mješoviti oksidi željeza, koji sadrže i krom, bakar ili mangan, danas nisu mnogo važni.

**Čađa.** Među crnim pigmentima čađa je svakako najvažnija i najviše se upotrebljava. Poznato je da se najviše čađe (>90%) troši u industriji gume. Međutim, od ukupno proizvedenih godišnjih količina čađe oko 6% se upotrebljava u svojstvu pigmenta koji služi za optičke svrhe, tj. kao tvar kojom se postiže crna boja. U tom smislu najviše se pigmentne čađe troši u proizvodnji polimernih materijala, lakova i tiskarskih boja, dok manje količine služe za bojenje cementa i betona, papira, tekstilnih proizvoda, kože, paste za cipele, obuće itd.

Čađa koja se upotrebljava u proizvodnji polimernih materijala ne služi samo za davanje crne boje, već se dodaje i kao punilo radi poboljšanja mehaničkih svojstava, zatim za mijenjanje električnih svojstava i kao stabilizator za sprečavanje razgradnje polimernih materijala djelovanjem ultraljubičastog zračenja. Od čađe za pripravu crnih lakova i boja traži se u prvom redu veći sjaj i povećana stabilnost prema atmosferilijama, laka mogućnost dispergiranja i otpornost prema flokuliranju. Takve zahtjeve više od ostalih ispunjavaju plinske čađe. U tiskarstvu čađa je neizmjereno važna u pripravi tiskarskog crnila za tisak novina, časopisa i knjiga. Za novinski tisak služe čađe srednje veličine čestica, koje se daju relativno lako dispergirati, ali s još dovoljnom dubinom boje, dok se od čađe za ofsetni tisak i knjigotisk traži velika pokrivna moć.

Čađa se općenito odlikuje izvanrednim svojstvima. Ona je svjetlostalna i postojana prema djelovanju atmosferilija, kiselina i lužina, netopljiva u otapalima, postojana na temperaturama do 250 °C, a posjeduje izrazitu jakost i dubinu boje. Već prema sirovinama i prema načinu proizvodnje postoji mnogo vrsta čađe. Njihovu tehničku primjenu određuju uglavnom tri važne karakteristike: srednja veličina čestica, udjel površinskih oksida i sekundarna struktura. Više i detaljnije o vrstama, proizvodnji, svojstvima i primjeni čađe vidi u članku *Čađa*, TE 3, str. 1.

**Grafit.** Kao jedna od triju alotropskih modifikacija ugljika grafit se u obliku minerala pojavljuje u prirodi, a može se iz amorfnog ugljika proizvesti i sintetski. Grafit je važan tehnički materijal s nizom vrlo dobrih svojstava kao što su otpornost prema kemikalijama i temperaturnim promjenama, nizak koeficijent trenja, velika toplinska i električna vodljivost itd. (v. *Grafit*, TE 6, str. 250).

U svojstvu pigmenta grafit ne nalazi veću primjenu. Kao crni pigment u lakovima za bojenje površine materijala grafit se praktički uopće ne upotrebljava jer se vrlo slabo miješa s vezivima, a njegova crna boja nije dovoljno izrazita i jaka. Međutim, grafit se primjenjuje u pripravi sredstava za ličenje s antikorozijskim djelovanjem. Takvi naliči štite od korozije velike industrijske građevine i konstrukcije mostova, spremnika za vodu i plin, i sl. Osim toga, grafit služi i kao punilo u bojama i lakovima, gumenim proizvodima i plastici.

**Željezno crnilo.** Pod željeznim crnilom razumije se oksid željeza crne boje, koji se obično opisuje formulom  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . To je, zapravo, kompleksni oksid sa strukturom inverznog spinela,  $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$ . U prirodi se taj oksid pojavljuje u željeznoj rudi magnetitu, iz koje se kao pigment može pripremiti mljevenjem i klasiranjem. Taj prirodni crni pigment slabo se cijeni zbog male izdašnosti svoje boje i u industrijskom se mjerilo praktički ne upotrebljava.

Željezno crnilo bit će boljih svojstava i veće upotrebljivosti ako se iz otopina željeznih soli pripravi sintetski taloženjem s amonijakom uz istodobno propuhivanje zrakom. Pigment je plavkastocrne boje, kemijski otporan, svjetlostalan, ne migrira i vrlo je dobre pokrivne moći. Lakovi pigmentirani željeznim crnilom služe za zaštitu od korozije. Osim toga željezno crnilo upotrebljava se kao crni pigment za bojenje cementa i cementnih proizvoda, polimernih materijala, za nijansiranje u bijelim i obojenim lakovima, a zbog svoje netoksičnosti i za bojenje prehrambene ambalaže te u kozmetici.

### SPECIJALNI PIGMENTI

Za razliku od uobičajenih bijelih, crnih i obojenih pokrivnih pigmenta, koji uglavnom služe da neku plohu, predmet ili objekt oboje i ujedno zaštite, specijalnim se pigmentima postižu posebni optički i zaštitni efekti, ili su oni nosioci posebnih tehnički važnih karakteristika. Tako se u najvažnije specijalne pigmente ubrajaju metalni dekorativni, sedefasti, svjetleći i antikorozijski pigmenti, magnetski pigmenti za prenošenje informacija i sl.

#### Metalni dekorativni pigmenti

Pod metalnim dekorativnim pigmentima razumiju se obično pigmenti koji se sastoje od sitnih ljuskica neželjeznih metala. Zbog izrazite metalne boje i sjaja svojih ljuskica ti pigmenti pokazuju posebne optičke efekte i upotrebljavaju se za dekoraciju. Njihov je skupni naziv i brončani pigmenti, brončane boje ili bronce, što valja razlikovati od uobičajenog naziva za slitinu bakra s kositrom. Najvažniji metalni dekorativni pigmenti jesu aluminijski i bakreni pigmenti.

**Aluminijski pigment** sastoji se od sitnih djelića aluminija u obliku praha ili paste (s udjelom 35% ugljikovodičnog otapala). Priprema se mehaničkim usitnjavanjem metalnog aluminija u posebnim kugličnim mlinovima uz dodatak nekog maziva koje treba da čestice metala drži odvojenim i da određuje njihovo ponašanje u vezivu nekog laka. Već prema upotrijebljenom mazivu i svojoj finoći čestice aluminijskog pigmenta ponašaju se u vezivu laka vrlo različito. Vrlo sitne čestice obrađene zasićenim masnim kiselinama (npr. stearinskom kiselinom) ističu se važnim svojstvom isplivavanja (engl. leafing). Većina takvih čes-

tica skuplja se za vrijeme sušenja laka uz njegovu površinu i orijentira se paralelno s njom, pa se tako dobije prevlaka s izgledom čistog i sjajnog metala, koja je osim te svoje dekorativne funkcije i otporna prema atmosferilijama i kemikalijama, nepropusna za vodu, reflektira toplinske zrake i velike je pokrivne moći. Druga vrsta aluminijških pigmenta s neisplivavajućim česticama ima u prevlaci izgled i boju zagastog metala bez sjaja. Čestice takva pigmenta obrađene su nezasićenim masnim kiselinama i alkilaminima, pa ne isplivavaju na površinu, već ostaju pri dnu prevlake.

Aluminijški se pigmenti vrlo mnogo upotrebljavaju. Glavna im je primjena u pripravi lakova (u kombinaciji s drugim obojenim pigmentima ili bez njih) koji služe za zaštitu i dekoraciju velikih metalnih konstrukcija (tornjeva, mostova, spremnika), za unutrašnje i vanjsko ličenje različitih materijala, za pripravu poznatih automobilskih metalnih lakova, zatim za krovne boje, za tiskarske boje itd.

**Bakrene bronce** sadrže sitne listiće metalnog bakra ili slitine bakra s drugim metalima, u prvom redu s cinkom. Iako je ta slitina poznata pod imenom mjed, pigment od njenih sitnih djelića naziva se, kao i ostali metalni pigmenti, također bronce. Slično aluminijškim pigmentima, bakrene bronce proizvode se mljevenjem metala u kugličnim mlinovima uz dodatak maziva. Na tržištu su dostupne u mnoštvu različitih boja, veličina čestica i ostalih svojstava važnih za njihovu primjenu. Pigmenti od čistog bakra (crvena bronca) crvene su, bakrene boje, dok su pigmenti od slitine bakra s cinkom svjetlije ili tamnije žute boje poput zlata (zlatne bronce). Njihova nijansa ovisi o omjeru bakra i cinka, a posebni se efekti boja mogu dobiti modifikacijom s drugim metalima (aluminijem, kositrom, niklom), ili kontroliranom oksidacijom.

Bakrene bronce nisu toliko otporne kao aluminijški pigment i skuplje su, pa se uglavnom upotrebljavaju samo za dekoraciju. Služe kao pigmenti u sredstvima za ukrasno lakiranje predmeta, u tiskarskim bojama za čestitke, omotne papire i tapete. Nisu toksične, pa se mogu upotrijebiti na ambalaži za namirnice, na cigaretnom papiru i sl.

#### Sedefasti pigmenti

Sedefasti se pigmenti ističu posebnim optičkim efektom koji se ispoljuje sedefastim sjajem i preljevajućim, interferentnim bojama. Ti se pigmenti sastoje od vrlo sitnih listića, ali su, za razliku od metalnih pigmenta, djelomično prozirni i snažno lome svjetlost. Ako su čestice pigmenta paralelno orijentirane s površinom, dio upadne svjetlosti proći će kroz pigment, dok će se drugi dio svjetlosti reflektirati. Međutim, svjetlost se ne reflektira samo s površine, već i s pigmentnih čestica iz unutrašnjosti materijala, pa se tako dobiva optički dojam sjaja iz dubine, a moguća je i pojava interferencije.

Sedefasti pigmenti pojavljuju se u prirodi, a mogu se pripremiti i sintetski. Prirodni sedefasti pigmenti sastoje se uglavnom od heterocikličkih spojeva gvanina i hipoksantina, a nalaze se u ljuskama nekih riba i na ljušturama školjaka. Iz ribljih ljusaka sedefasti se pigmenti izoliraju i upotrebljavaju u proizvodnji laka za nokte. Poznato je više sintetskih sedefastih pigmenta. Među najstarijima su bizmutovi spojevi, u prvom redu bizmut-oksidi-kloridi,  $\text{BiOCl}$ , koji je dobrih svojstava, ali dosta skup. Olovni sedefasti pigment jednak je po sastavu olovnom bjelilu, ali se od njega razlikuje u kristalnoj formi. Iako se ističe izvanrednim sedefastim sjajem, malo se upotrebljava zbog otrovnosti olova. Najtraženiji je sedefasti pigment koji se sastoji od titan-dioksida. Kako se taj spoj ne može pripremiti s listićastim česticama, nanosi se na prikladan nosač kao što je silikatni mineral tinjac. Ti su pigmenti vrlo stabilni i neotrovni, pa se mnogo upotrebljavaju u kozmetici, dodaju se tiskarskim bojama, pokrivnim lakovima, polimernim materijalima itd.

#### Antikorozijsni pigmenti

Među metodama za borbu protiv korozije metala (v. *Korozija metala*, TE 7, str. 279) vrlo je važno nanošenje zaštitnih prevlaka ličenjem. Takve prevlake ne služe samo kao barijera prema agresivnom mediju, već sadrže i antikorozijsne pigmente

koji aktivno sudjeluju u inhibiranju korozijskih procesa na površini metala. Antikorozivni pigmenti primjenjuju se u sklopu temeljnih boja (v. *Lakovi i boje*, TE 7, str. 443), koje se kao temeljni sloj nanose izravno na površinu metala. Među tehnički važne antikorozivne pigmente ubrajaju se pigmenti koji sadrže olovo, kromatni pigmenti, fosfatni pigmenti, metalni prah i organski korozijski inhibitori.

**Minij, olovo(II)-ortoplumbat(IV)**,  $Pb_2PbO_4$ , najpoznatiji je i najstariji antikorozivni pigment. Njegova se formula često piše u obliku oksida  $Pb_3O_4$ . Trgovački je minij narančasto-crveni prah, koji sadrži manje količine olovo-monoksida. Proizvodi se oksidacijom olovo-monoksida u struji zraka na temperaturi 400–500 °C. Minij se primjenjuje kao pigmentni sastojak temeljnih boja, u kojima kao veziva služe sušiva ulja, dugouljne i srednjouljne alkidne i fizikalno sušive umjetne smole. Naliči takvih boja velike su pokrivne moći, dobre nepropusnosti i vrlo dobro prijanjaju uz površinu. Minij ima višestruko antikorozivno djelovanje. Njegova zaštita u kemijskom smislu temelji se na stvaranju olovnih sapuna s masnim kiselinama sušivih ulja, pa tako nastaje mehanički izdržljiv i vodootporan zaštitni sloj. Osim toga, olovo stupa u reakciju i uklanja eventualno prisutne kloridne i sulfatne ione koji mogu uzrokovati koroziju. Jednako je važno elektrokemijsko zaštitno djelovanje minija, koje se sastoji u njegovoj sposobnosti oksidacije. Zbog toga se minij vrlo mnogo upotrebljava u borbi protiv korozije metala, u prvom redu za antikorozivno zaštitno ličenje velikih čeličnih konstrukcija (mostova i sl.).

**Olovo-silikokromat**,  $4(PbCrO_4 \cdot PbO) + 3(SiO_2 \cdot 4 PbO)$ , narančasti je prah, koji se sastoji od aktivnog antikorozivnog pigmenta nanesenog na inertni nosač (silicij-dioksid). U pripremi sredstava za ličenje miješa se olovo-silikokromat s različitim vezivima, a u prvom redu s alkidnim smolama i s umjetnim smolama sušivim u pećima. Njegovo kemijsko i elektrokemijsko antikorozivno djelovanje primjenjuje se u zaštitnom ličenju velikih metalnih konstrukcija te u pripremi temeljnih boja za ličenje predmeta koji se kasnije pokrivo lakiraju.

**Cinkovo žutilo**, cink-kalij-kromat, poznata je žuta antikorozivna boja koja slabo pokriva, ali je svjetlostalna i netopljiva u otapalima. Dobro prijanja uz metalne podloge, pa služi za antikorozivnu zaštitu željeza, čelika, cinka i lakih metala (aluminija i magnezija). Najviše se cinkova žutila troši za temeljno zaštitno ličenje vozila (automobila, željezničkih vagona, avionskih dijelova i sl.). Osim za izravnu antikorozivnu zaštitu, cinkovo se žutilo miješa s plavim pigmentima (italocijaninskim ili cijanidnim) u pripremi zelenih pigmenta, npr. cinkova zelenila.

**Cink-tetraoksikromat**,  $ZnCrO_4 \cdot 4Zn(OH)_2$ , proizvodi se reakcijom cink-oksida s kromatnom kiselinom. S vezivom kao što je poli(vinil-butiral) taj se antikorozivni pigment upotrebljava za pripremu posebnih temeljnih boja (poznatih pod engleskim nazivom wash-primer), koje se na metal nanose u vrlo tankom sloju i najčešće služe da uspostave čvrstu vezu metalne površine s površinskim slojevima laka. Takve vrste temeljnih boja namijenjene su antikorozivnoj zaštiti metala izloženih velikoj vlazi, pa se mnogo upotrebljavaju za temeljno ličenje metalnih konstrukcija, u industriji vozila itd.

**Cink-fosfat**,  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ , pripravlja se reakcijom cink-oksida s fosfatnom kiselinom. Njegovo je antikorozivno djelovanje posljedica stvaranja zaštitnog, pasivirajućeg sloja bazičnog željezo(III)-fosfata na površini željeza. Cink-fosfat može se prilikom pripreme boja primiješati praktički bilo kojoj vrsti veziva, a kako je bezbojan, često se kombinira i s obojenim pigmentima. Upotrebljava se u proizvodnji temeljnih industrijskih boja, posebno kao temelj za lak-boje koje se razrjeđuju vodom, zatim za zaštitno građevinsko ličenje i sl.

**Cinkov prah**. Zanimanje za cinkov prah i za mogućnost upotrebe kao antikorozivnog pigmenta u temeljnim bojama razvilo se nakon spoznaje o njegovoj djelotvornoj zaštiti čelika elektroplatiniranjem (v. *Galvanotehnika*, TE 6, str. 14). Cinkov je prah plavosive boje, a, za razliku od ljuskastih čestica ostalih metalnih pigmenta, sastoji se od sferičnih čestica. Pripravlja se destilacijom otpadnog cinka u uvjetima koji onemogućuju oksidaciju i stvaranje većih čestica za vrijeme kondenzacije. Osim što pokriva i štiti površinu metala, njegovo se elektro-

kemijsko antikorozivno djelovanje u kontaktu sa željezom ispoljuje kao katodna zaštita. U proizvodnji temeljnih ili pokrivnih boja sa cinkovim prahom mogu se kao veziva upotrijebiti umjetne smole sušive na zraku, te epoksidne smole i poliuretani. Takve su boje odlična zaštitna sredstva protiv korozije i primjenjuju se u prvom redu za ličenje velikih metalnih konstrukcija u građevinarstvu i brodogradnji.

**Olovni prah** proizvodi se raspršivanjem rastaljenog olova kroz mlaznice. Tamnosive je boje i podložan oksidaciji, pa se prodaje zaštićen od zraka ili u obliku paste. Lako se kombinira s mnogim vezivima, a posebno su prikladne epoksidne smole i klorkaučuk. Slično aluminijском pigmentu, i olovni prah u lakovima i bojama pokazuje svojstvo isplivavanja, tj. nagomilavanje pigmentnih čestica uz površinu naliča i paralelnu orijentaciju s površinom, ali je to slabije izraženo i ne dobiva se visoki sjaj. Naliči s olovnim prahom upotrebljavaju se kao antikorozivna zaštita na čeliku, željezu i lakim metalima izloženim posebno agresivnom kemijskom djelovanju. Osim toga, takvi se naliči primjenjuju i u zaštiti od zračenja.

**Organski korozijski inhibitori** jesu cinkove soli ili cink-olovne soli organskih kiselina koje kao supstituente sadrže nitro-skupine. Najpoznatiji su inhibitori trgovačkog imena Sicorin, što su soli nitroizoftalne kiseline. Organski korozijski inhibitori lako se kombiniraju s mnogim vezivima, a upotrebljavaju se za pripremu temeljnih zaštitnih boja različite namjene.

### Svjetleći pigmenti

Među pigmente za specijalnim svojstvima ubrajaju se i svjetleći (luminescentni) pigmenti, dakle tvari pigmentnih karakteristika koje mogu emitirati vidljivo zračenje kao posljedicu nekog netermalnog procesa. Obično se pod tim misli na fotoluminescenciju, tj. na pojavu fluorescencije i fosforescencije pobuđene svjetlom, ali su danas veoma tehnički važni i ostali tipovi luminescencije (v. *Luminescencija*, TE 7, str. 568). Luminescentni pigmenti, kao dio mnoštva različitih tehnički upotrebljivih luminescentnih tvari, nalaze široku primjenu u dekorativnom bojenju (lakovi i boje za naliče, za bojenje polimernih materijala, papira, kao tiskarske boje), za označivanje i orijentaciju u zamačenim prostorijama, na sigurnosnim uređajima, zatim kao svjetleće tvari na ekranima različitih mjernih i kontrolnih aparata, televizora i sl.

Najviše se od luminescentnih pigmenta upotrebljavaju pigmenti temeljeni na cink-sulfidu. Obično se radi o čistom cink-sulfidu ili o njegovoj smjesi sa sulfidima drugih elemenata (najčešće s kadmijem). Uz to je potrebna i vrlo mala količina aktivatora (maseni udjel 0,003–1%), što je obično srebro, bakar ili mangan. Cink-sulfid luminescentnih svojstava razlikuje se od bijelog pokrivnog cink-sulfida po grubosti svojih čestica i po boji koja dosta odstupa od čistog bijelog tona. Već prema vrsti metala kao aktivatora, cink-sulfid može fluorescirati u vrlo različitim bojama. Posebnom obradbom može se, također u različitim bojama, postići fosforescencija, koja ponekad može trajati i do 12 sati.

### Magnetski pigmenti

Danas su magnetski pigmenti veoma važni kao materijali za prenošenje i čuvanje informacija na magnetskim tonskim, video i kompjutorskim vrpca. Već od početka tehničke upotrebe magnetskih vrpca kao feromagnetski materijali (v. *Elektrotehnički materijali*, TE 5, str. 52) upotrebljavaju se oksidi željeza, koji su kasnije poboljšani dodavanjem kobalta. Od 1966. godine kao magnetski pigment upotrebljava se krom(IV)-oksid, a u posljednje vrijeme i pigmenti od metalnog željeza ili njegovih slitina s kobaltom ili niklom. Prilikom proizvodnje magnetskih vrpca nanose se magnetski pigmenti, dispergirani u prikladnom vezivu, u vrlo tankom sloju na vrpcu od plastike poli(vinil-klorida).

Oksidi željeza s feromagnetskim svojstvima jesu  $Fe_3O_4$  i  $\gamma-Fe_2O_3$ , u obliku iglica duljine 0,1–1  $\mu m$ . U njihovoj se proizvodnji polazi od hidratiziranih željezo(III)-oksida ( $\alpha-FeOOH$  ili  $\gamma-FeOOH$ ), koji se redukcijom prevode u  $Fe_3O_4$ . Taj se spoj može upotrijebiti izravno, ali se bolja svojstva mogu dobiti njegovom opreznom redukcijom u  $\gamma-Fe_2O_3$ . Dalje se poboljš-

šanje postiže dodavanjem kobalta u količini do 5%. I pigmentno metalno željezo pripravlja se uglavnom na isti način uz završnu redukciju vodikom.

Već petnaestak godina kao magnetski materijal za prenošenje i čuvanje informacija na magnetskim vrpčama upotrebljava se i krom(IV)-oksid,  $\text{CrO}_2$ . Taj spoj kristalizira u cmim, tetragonskim iglicama, a tehnički se pripravlja hidrotermičkim procesom polazeći od spojeva kroma(III) ili kroma(VI). Dobra feromagnetska svojstva pokazuje tehnički krom(IV)-oksid s iglicama duljine najviše 1  $\mu\text{m}$  i s omjerom duljine i širine iglica oko 10:1. Njegova se feromagnetska svojstva mogu poboljšati naknadnim zagrijavanjem na 350 °C u oksidirajućoj atmosferi.

### Pigmenti za keramiku

Pod pigmentima za keramiku razumiju se tvari namijenjene bojenju grubih i finih keramičkih proizvoda, ali se mogu upotrijebiti i za email i staklo. Te se tvari donekle razlikuju od pigmenta za lakove i boje kojima se zaštićuju ili boje uobičajene podloge kao što su drvo, metal i građevne plohe. Osnovna razlika među njima je u tome što se tim tvarima ne boje gotovi proizvodi, već se one primjenjuju u toku proizvodnje keramike i sličnih materijala, pa su prilikom pečenja i žarenja tih materijala (obično u temperaturnom području 500–1400 °C) podvrgnute dužem djelovanju topline. Od keramičkih se pigmenta, dakle, kao osnovni zahtjev traži da budu izrazito postojani na visokim temperaturama, što je odlika samo nekih anorganskih spojeva. Keramički pigmenti često razviju svoju pravu boju tek nakon pečenja proizvoda na koje su nanijeti.

Keramički se pigmenti primjenjuju kao sastojci *keramičkih boja*. Osim pigmenta, one sadrže i sredstva za snižavanje tašta te tzv. glazurne frite. Glazurne frite treba da u keramičkoj boji služe kao vezivo i da na keramičkom proizvodu stvore prevlaku, glazuru, koja sadrži obojene pigmente. O sastavu i proizvodnji glazurnih friti v. *Emailiranje*, TE 5, str. 310.

Po svom kemijskom sastavu keramički pigmenti nisu uvijek točno definirani. To su obično smjese metalnih oksida, najčešće željeza, mangana, kroma, kobalta i nikla, ali mogu sadržavati i druge okside. Strukturno su obično građeni kao spineli ( $\text{M}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ , gdje je M metal, a rimski broj označuje njegovu valentnost). Osim metalnih oksida spinelne građe kao keramički pigmenti upotrebljavaju se i neki prikladni neobojeni spojevi kao što su cirkonij-silikat i cirkonij-oksid, u koje se u kristalnu rešetku ugrađuju ioni nekih metala, najčešće vanadija. Tom se ugradnjom postiže obojenost, a poznati keramički pigmenti te vrste su npr. cirkonij-vanadijski plavi i žuti pigmenti, cirkonij-željezni ružičasti i drugi. U posljednje se vrijeme proizvode keramički pigmenti u kojima se osjetljive, ali intenzivno obojene tvari kao što je kadmij-sulfoselenid, uključuju u zaštitni sloj bezbojnih, temperaturno vrlo postojanih spojeva, među kojima su opet spojevi cirkonija (silikat, oksid) najvažniji.

Keramičke se boje najviše upotrebljavaju za bojenje građevne keramike, u prvom redu za zidne pločice, podne pločice i sanitarnu robu. Pri tom se razlikuju boje za glazuru (nadglazurne boje), za bojenje površine keramike prije glaziranja (podglazurne boje) i za bojenje mase. Te se boje upotrebljavaju u različitim fazama izradbe keramičkih proizvoda, izvrtnute su stoga različitim temperaturama pečenja, pa se o tome mora voditi računa prilikom izbora pojedinog keramičkog pigmenta.

### PUNILA

Pod punilima se razumiju praškaste tvari koje se tokom nekog proizvodnog procesa dodaju s namjerom da konačni proizvod povrimi neka željena svojstva ili da mu se snize proizvodni troškovi i cijena. Punila su danas tehnički vrlo važna i nalaze široku primjenu u industriji prekrivnih sredstava za ličenje površine (boje, lakovi i pomoćni materijal), u proizvodnji papira, plastike, gume, keramike itd. Najvažnija je upotreba punila kao bitnih dodataka bojama i lakovima. Za razliku od pokrivnih pigmenta njihov indeks loma nije velik ( $<1,7$ ), pa im je pokrivna moć slaba. Međutim, ona se bojama i lakovima dodaju da se postignu ili poboljšaju neka mehanička ili optička svojstva kao što su otpornost prema habanju i vlazi, sposob-

nost prijanjanja filma uz površinu, reološke karakteristike, sjaj i sl. To su većinom bijele ili bezbojne tvari koje ne smiju utjecati na ton boje osnovnoga pokrivnog ili obojenog pigmenta.

Punila su samo rijetko organske tvari, pripravljene mljevenjem drveta, pluta i sličnih materijala. Većinom su to tvari anorganske prirode koje su po kemijskom sastavu soli kalcija, magnezija, barija i aluminija, oksidi silicija i aluminija i kompleksne dvostruke soli sastavljene od navedenih spojeva. Anorganska punila uglavnom su prirodnog porijekla, tj. dobivaju se usitnjavanjem prirodnog materijala u čestice pigmentnih dimenzija. Za te su svrhe prikladni mnogi minerali i stijene koje se u prirodi pojavljuju u velikim količinama, npr. vapnenac, mramor, kreda, dolomit, barit, kaolin, milovka, pirofilit, tinjac, kvarc, azbest itd. Neka od anorganskih punila mogu se pripraviti i sintetski, ali je to redovito skuplje, pa se sintezi pribjegava samo ako boja ili finoća prirodnog punila ne zadovoljavaju specifičnim potrebama.

**Kalcij-karbonat**,  $\text{CaCO}_3$ . U prirodi se kalcij-karbonat nalazi u različitim sedimentnim stijenama, od kojih su najraširenije vapnenac i kreda. To su i glavni izvori prirodnog kalcij-karbonata za proizvodnju punila. U tu se svrhu stijene drobe i melju suhim ili mokrim postupkom. Punila dobivena od vapnenca klasiraju se zatim u različite veličine čestica, dok se mrvljenjem krede odmah dobije prah s prosječnom veličinom čestica oko 5  $\mu\text{m}$ .

Sintetski kalcij-karbonat dobiva se taloženjem iz vodenih otopina kalcijevih soli pomoću ugljik(IV)-oksida. Za razliku od prirodnog kalcij-karbonata takav je sintetski proizvod mnogo čišći, s finijim i jednoličnijim česticama i definirane kristalne strukture, što mu osigurava vrijedna i cijenjena svojstva. Posebnom naknadnom obradom može se spriječiti sklonost aglomeriranju, a pospješiti dispergiranje u organskom mediju.

Prirodni i sintetski kalcij-karbonat općenito se kao punilo vrlo mnogo upotrebljava u proizvodnji lakova, boja i kitova, umjetnih smola, plastike, kaučuka i gume, ljepila, masa za brtvenje, podnih obloga itd. Sintetski proizveden kalcij-karbonat posebno je, osim navedenog, cijenjen u industriji papira (čini papir bijelim, neprozirnim i omogućuje bolji tisak), disperzijskih zidnih boja, lakova i tiskarskih boja, a dozvoljena je i njegova primjena kao punila u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. O fizikalnim i kemijskim svojstvima kalcij-karbonata v. *Kalcij*, TE 6, str. 641.

**Silicij(IV)-oksid**, silicij-dioksid,  $\text{SiO}_2$ , upotrebljava se kao punilo u velikim količinama. U tu svrhu služi sintetski silicij-dioksid, ili se on pripravlja od prirodnog minerala kremenca ili od dijatomejske zemlje. Od kremenca se proizvod upotrebljav kao punilo može proizvesti drobljenjem i mljevenjem, a zatim klasiranjem prema veličini čestica. Takvo je punilo inertno i jeftino, a ističe se svojim abrazivnim svojstvima, pa se upotrebljava u proizvodnji porculana, keramičkih pločica, stakla, abraziva te u sredstvima za ličenje.

*Dijatomejska zemlja* je vrsta kremenog sedimenta nastalog od davno uginulih jednostaničnih vodenih algi (dijatomeja), koje u staničnom stijenci sadrže silicij-dioksid. Od naslaga dijatomejske zemlje pripravlja se porozno punilo izvanrednih svojstava, koje se upotrebljava u najrazličitijim vrstama boja i lakova te kao cijenjeno punilo za papir.

Punila temeljena na sintetskom silicij-dioksidu vrlo su važna i upotrebljavaju se za modificiranje i poboljšavanje reoloških, optičkih i drugih specifičnih svojstava niza industrijskih proizvoda. Dva su osnovna postupka za njihovu proizvodnju: pirogeni (termički) i mokri postupak (v. *Silicij*). U najpoznatije proizvode dobivene prvim postupkom ubrajaju se oni pod trgovačkim nazivom Aerosil i Cab-o-sil. U sredstvima za ličenje upotrebljavaju se kao jednostavna punila, ali i za postizanje tiksotropnog efekta i kao sredstva protiv tzv. sjedanja (taloženja) pigmenta u vezivu. U iste se svrhe upotrebljavaju i u nekim tiskarskim bojama, dok se u kitovima i ljepilima pomoću tih preparata može podesiti željena viskoznost. Osim toga, poznata je i njihova primjena u industriji gume, farmaceutskih i kozmetičkih proizvoda itd.

Od sintetskih silicij-dioksida dobivenih mokrim postupkom ističu se vrlo lagani aerogeli, koji u lakovima i bojama služe

kao sredstva za postizanje zagasitosti i za sprečavanje razvijanja vodika (u naličima s metalnim pigmentima), dok u sredstvima za zaštitu bilja sprečavaju stvaranje grudica i omogućuju nesmetano pokretanje (tečenje) praha.

**Kaolin.** Među silikatima koji se upotrebljavaju kao punila kaolin zauzima važno mjesto. To je vrsta gline kojoj je glavni sastojak mineral kaolinit, alumosilikat s formulom  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Kaolin se u velikim količinama nalazi u prirodi, pa se vadi kao ruda, usitnjuje, melje, a po potrebi i izbjeljuje. Najviše se kaolina kao punila troši u proizvodnji papira, jer kaolin čini papir mekim, svjetlijim i neprozirnim. Mnogo se troši i u proizvodnji gume bijele boje i porculana, butilnom kaučuku i poli(vinil-kloridu) poboljšava izolacijska svojstva i otpornost prema deformiranju, a sredstvima za lichenje povećava pokrivnu moć, bjelinu i omogućuje tiksotropnost.

**Talk** je prirodni magnezij-silikat,  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , koji je u svojim mineralnim ležištima često praćen primjesama oksida drugih metala. Ruda se drobi, melje i klasira, a ponekad se ranije koncentrira flotacijom. Talk se kao punilo odlikuje mnogim vrijednim svojstvima, pa je njegova upotreba vrlo široka. Tako talk u bojama i lakovima sprečava sedimentaciju pigmenta i punila, povećava otpornost naliča prema atmosferijama, kiselinama i alkalijama, pospješuje djelovanje antikoroziivnih pigmenta itd. Stoga se talk mnogo upotrebljava kao dodatak disperzijskim bojama, temeljnim bojama za metale, bojama za oznake na kolnicima i sl. Osim toga, talk služi kao punilo za polimerne materijale posebno za polipropilen i poli(vinil-klorid), te prilikom površinskog bojenja papira, u prašivima za zaštitu bilja služi kao nosilac aktivne tvari, a u kozmetici se upotrebljava u pripravi pudera.

**Tinjac** (liskun). Pod tim se nazivom razumiju minerali iz skupine alumosilikata koji se paralelno s površinom lako kalaju u tanke listiće. Od njih je za pripravu punila najvažniji muskovit,  $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Upravo zbog te ljuska-šte strukture primjenjuje se tinjac kao punilo posebnih svojstava. Tako, npr., daje papiru svilenkasti i sedefasti sjaj, a i u naličima služi kao supstrat za metalne okside s efektom sedefastog sjaja. Ljuskice tinjca sprečavaju prodiranje vlage u temeljne i vanjske naliče s alkidnim vezivima, a u iste svrhe služi tinjac i u kito- vima i cementnim vezivima za građevinarstvo.

**Barij-sulfat** pojavljuje se u prirodi kao mineral barit, a proizvodi se i sintetski pod nazivom permanentno bjelilo (blanc fixe). To je vrlo važan tehnički proizvod, koji se mnogo upotrebljava kao bijeli pigment i punilo, u prvom redu u pripravi boja, lakova i papira. Više o svojstvima i upotrebi barij-sulfata v. *Barij*, TE 1, str. 684.

**Aluminij-hidroksid**,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , nalazi se u prirodi kao kristalizirani oksidhidrat u više oblika, a pripravlja se i sintetski (v. *Aluminijevi spojevi*, TE 1, str. 220). Kao punilo pigmentnih karakteristika služi u različite svrhe, a njegova svojstva i upotreba ovise o veličini čestica. Aluminij-hidroksid grubljih čestica (oko 60  $\mu\text{m}$ ) upotrebljava se kao punilo za različite vrste sintetskih kaučuka i plastičnih masa, a proizvod finih čestica (oko 0,5  $\mu\text{m}$ ) služi kao pigment, punilo i supstrat u proizvodnji boja i lakova, zatim u proizvodnji papira, gume itd. Aluminij-hidroksid posebno finih čestica važan je u tiskarstvu jer povećava viskoznost i pospješuje zgušnjavanje tiskarske boje.

## PROIZVODNJA I POTROŠNJA PIGMENATA

Danas se u svijetu godišnje proizvodi oko 5 milijuna tona pigmenta, a proizvodnja i dalje raste, iako ne više takvom brzinom kao prije dvadesetak godina. Računa se da je u tome udjel anorganskih pigmenta vrlo velik (gotovo 95%). Najviše se troši bijelih pigmenta. Samo prirodni i sintetski titan-dioksid (tabl. 2) čini više od polovice od ukupnih količina svih pigmenta proizvedenih u svijetu. Osim titan-dioksida, traženi su i drugi bijeli pigmenti, među kojima cink-oksid (tabl. 3) i litopon (tabl. 4) zauzimaju važno mjesto.

Od obojenih anorganskih pigmenta za dekoraciju najviše se upotrebljavaju žuti i crveni pigmenti, a najmanje zeleni. Prema podacima o proizvedenim količinama potkraj sedamdesetih godina našeg stoljeća najviše su zastupljeni oksidi željeza (godišnje

oko 600 000 t), zatim oksidni pigmenti kroma (35 000 t), kadmijevi pigmenti (30 000 t) i ultramarin (5 500 t). Ti se podaci uglavnom odnose samo na proizvodnju u zapadnim zemljama. Crnih se pigmenta također mnogo troši, ali je to uglavnom čađa namijenjena upotrebi u industriji gume.

Tablica 2  
SVJETSKA PROIZVODNJA SINTETSKOG TITAN-DIOKSIDA  
(u tisućama tona)

| Zemlja           | Godina |         |         |         |       |
|------------------|--------|---------|---------|---------|-------|
|                  | 1970.  | 1973.   | 1976.   | 1979.   | 1980. |
| Čehoslovačka     | —      | —       | —       | 18,8    | 16,6  |
| Francuska        | 98,6   | 141,3   | —       | —       | —     |
| Italija          | 50     | 68      | 63,4    | 59      | —     |
| Japan            | 163,2  | 185,2   | 156     | 185,4   | —     |
| Meksiko          | 14,4   | 18,9    | 22,4    | 35      | —     |
| SAD              | 594,5  | 712,1   | 646,8   | 657,6   | 649   |
| SSSR             | —      | —       | —       | 7,1     | 7,1   |
| Španjolska       | 16     | 20,5    | 24,3    | 66,1    | 51,3  |
| Velika Britanija | —      | —       | —       | 192,9   | 186,7 |
| <i>Svijet</i>    | 939,9  | 1 154,7 | 1 097,1 | 1 204,8 | —     |

Tablica 3  
SVJETSKA PROIZVODNJA SINTETSKOG CINK-OKSIDA  
(u tisućama tona)

| Zemlja                     | Godina |       |       |       |       |       |
|----------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                            | 1970.  | 1973. | 1976. | 1979. | 1980. | 1981. |
| Australija                 | 9,5    | 9,2   | 7,5   | 9,1   | 8,1   | 7,9   |
| Finska                     | 2      | 2,1   | 2,1   | —     | 1,9   | —     |
| Francuska                  | 39,3   | 52,5  | 42,8  | 45,6  | 51,1  | 69,7  |
| Indija                     | 5,3    | 5,2   | 4,6   | 5,1   | 4,6   | 4,7   |
| Italija                    | 10,1   | 9,1   | 10,3  | —     | —     | —     |
| Japan                      | 61,6   | 64,5  | 59,2  | 61,5  | 63,5  | 64,7  |
| Savezna Republika Njemačka | 41,6   | 38,6  | 29,9  | 42,4  | 43,3  | 40,4  |
| SAD                        | 208,3  | 229   | 176,4 | 172,7 | 145,5 | 145,3 |
| Švedska                    | 3      | 3,5   | 2,8   | 3,2   | 3,0   | —     |
| Velika Britanija           | —      | 25,9  | 33,3  | 31,5  | 18,6  | 15,4  |
| <i>Svijet</i>              | —      | 466,3 | 394,4 | 413,5 | 393,4 | 400,4 |

Tablica 4  
SVJETSKA PROIZVODNJA LITOPONA  
(u tisućama tona)

| Zemlja                         | Godina |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                | 1970.  | 1973. | 1976. | 1979. | 1980. | 1981. |
| Čehoslovačka                   | 17,3   | 18,6  | 19,4  | 19    | 19,5  | 19,9  |
| Francuska                      | 32,3   | 12,6  | 9,8   | 12,7  | —     | —     |
| Italija                        | 10,9   | 4,8   | 2,7   | —     | —     | —     |
| Jugoslavija                    | 5,6    | 4,5   | 3,5   | 3,4   | 3,4   | 4,4   |
| Njemačka Demokratska Republika | 19,5   | 21,3  | 19,6  | 20,8  | 21,0  | 21,0  |
| Poljska                        | 14,3   | 17,7  | 18,6  | 17,9  | 16,4  | 14,4  |
| SSSR                           | 334    | 413   | 404   | 352,6 | 363,7 | 364,5 |
| Španjolska                     | 11,3   | 8     | 9,7   | —     | —     | —     |
| <i>Svijet</i>                  | —      | 504,1 | 490,6 | 436,8 | 444,9 | 444,3 |

Udjel organskih pigmenta u ukupnoj svjetskoj proizvodnji stalno raste, ali je još uvijek manji od 10%. Među organskim pigmentima najviše se proizvode azo-pigmenti, u prvom redu litoli i diarilidi, a od ostalih pigmenta slijede ftalocijanski, trifenilmetanski i drugi.

Od punila koja se upotrebljavaju u proizvodnji boja i lakova na prvom je mjestu po svojoj potrošnji kalcij-karbonat (1978. godine 385 000 t). Ostalih se punila troši mnogo manje, a slijede talk, kaolin, barij-sulfat, dolomit itd.

Proizvodnja pigmenta u Jugoslaviji važna je privredna djelatnost. Proizvode se uglavnom samo anorganski pigmenti (tabl. 5), a organski se pigmenti sintetiziraju u malim količinama iz uvoznih intermedijera. Nakon drugoga svjetskog rata podignuto je postrojenje za proizvodnju titan-dioksida u sklopu tvornice Cinkarna u Celju. U toj se tvornici proizvodi i cink-oksid te

Tablica 5  
PROIZVODNJA PIGMENATA U JUGOSLAVIJI  
(u tonama)

| Vrsta pigmenta             | Godina |        |        |        |        |        |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                            | 1970.  | 1974.  | 1978.  | 1980.  | 1981.  | 1982.  |
| Cink-oksidi                | 6 726  | 6 680  | 8 959  | 7 428  | 9 530  | 8 741  |
| Olovni minij               | 3 156  | 2 249  | 2 539  | 1 037  | 1 365  | 1 405  |
| Litopon                    | 5 570  | 4 889  | 4 677  | 3 419  | 4 359  | 3 414  |
| Titan-dioksid              | —      | —      | 19 202 | 19 568 | 21 921 | 21 375 |
| Pigmenti za keramiku       | —      | —      | —      | 339    | 414    | 175    |
| Ostali anorganski pigmenti | 2 021  | 17 521 | 5 440  | 4 634  | 4 801  | 5 304  |
| Čada                       | —      | —      | 25 823 | 26 232 | 23 945 | 24 679 |

manje količine organskih pigmenta. Kromove i cinkove pigmente proizvodi Kemijski kombinat Chromos u Zagrebu, a cink-kromate proizvodi Duga u Beogradu. Posljednjih godina započela je u Chromosu i proizvodnja molibdatnih pigmenta i pigmenta za keramiku. Cink-oksidi proizvodi se i u Gornjem Milanovcu, kaolin proizvodi rudnik kaolina kod Kamnika, barit se proizvodi u Tuzli, dok se različite vrste čađe proizvode u tvornici INA-Petrokemija u Kutini.

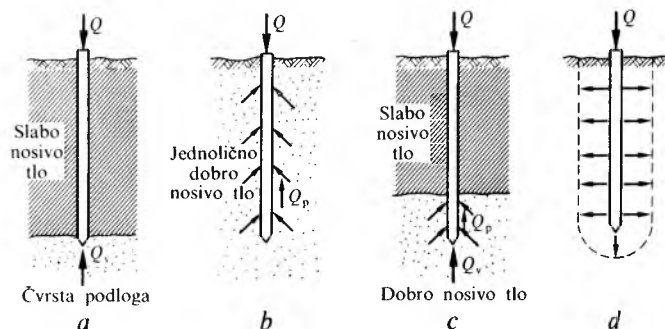
LIT.: D. Patterson, Pigments. Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1967. — J. Lenoir, Organic Pigments, u knjizi: K. Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes. Academic Press, New York 1971. — E. Herrmann, Pigmentprobleme in der Lackindustrie für Fachleute der Lackindustrie und der Oberflächentechnik. Tech. Akademie, Esslingen 1973. — T. C. Patton, Pigment Handbook. John Wiley and Sons, New York 1973. — H. Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen. Verlag W. A. Colomb, Berlin/Oberschwandorf 1974. — Colour Index. Society of Dyers and Colourists, Bradford 1971 (revizija 1975).

L. Arh-Lipovac

**PILOTI** (šipovi), stupovi od čvrstog materijala koji prenose silu na dublje slojeve tla. Temeljenje u dubljim slojevima tla s boljim fizikalno-mehaničkim svojstvima izvodi se kad tlo u dostupnoj dubini nema dovoljnu nosivost, ili kad je njegova stišljivost velika, pa bi slijeganje temelja građevine bilo preveliko. Temeljenje na pilotima često je jednostavnije i ekonomičnije od alternativnoga dubokoga masivnog temeljenja, osobito kad je visoka razina podzemnih voda.

Temeljenje na pilotima primjenjivalo se u prethistorijsko doba za gradnju sojenica. Do kraja prošlog stoljeća za gradnju temelja u slabo nosivom tlu i na tlu velike stišljivosti upotrebljavali su se drveni piloti. Umjetni građevni materijali za pilote (cement, čelik) počinju se upotrebljavati u XIX st., a primjena prednapregnutog betona počinje u prvoj polovici našeg stoljeća. Razvoj građevinarstva i razvoj primjene armiranog i prednapregnutog betona, a osobito nagli razvoj tehnike bušenja, omogućili su izradbu pilota velikih promjera koji na tlo prenose velike koncentrirane sile. Na Savskom pristaništu u Beogradu (1937...1940) temelji svih građevina postavljeni su na pretfabriciranim pilotima od armiranog betona zabijenim u tlo do sloja vapnenaca. Zgrada Saveznog izvršnog vijeća u Novom Beogradu temeljena je (1948) na 3376 Franki-pilotu promjera 520 mm, prosječne duljine 13 m i nosivosti 750 kN, te promjera 406 mm, prosječne duljine 12,50 m i nosivosti 550 kN.

**Funkcija i vrste pilota.** Piloti prenose silu na tlo kao stupovi, i to: a) vrhom, kad pilot kao stup prenosi silu na čvrstu

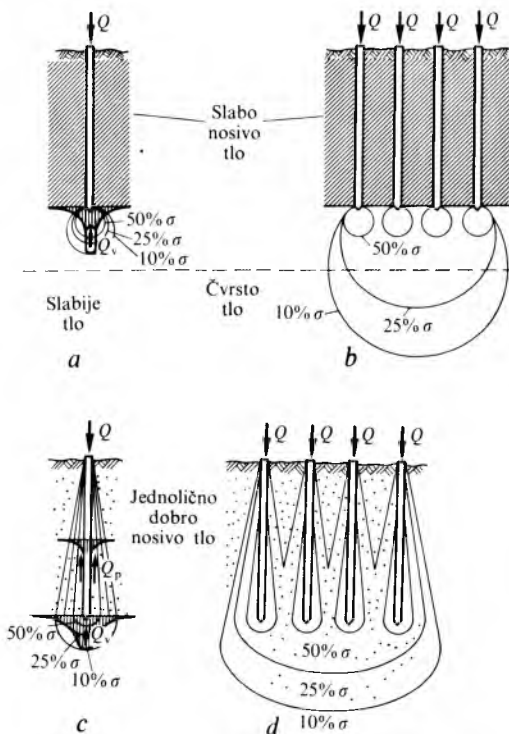


Sl. 1. Vrste pilota i prijenos sila s pilota u tlo. a) stojeći pilot, b) lebdeći pilot, c) pilot s kombiniranim prijenosom sile, d) pilot koji zbijanjem poboljšava nosivost tla

podlogu; to je stojeći pilot (sl. 1a), pa je ukupna vertikalna sila ( $Q$ ) jednaka sili otpora na vrhu ( $Q_v$ ); b) trenjem na plaštu pilota; to je lebdeći pilot (sl. 1b), pa je sila trenja na plaštu ( $Q_p$ ) jednaka ukupnoj vertikalnoj sili ( $Q$ ); c) kombinirani prijenos sile vrhom i trenjem na dijelu plašta pilota ( $Q_p + Q_v = Q$ ) (sl. 1c); d) prijenos sile zbijanjem tla; tada piloti ne prenose silu izravno, nego dreniranjem poboljšavaju mehanička svojstva okolnog, slabo konsolidiranog tla male propusnosti pomoću pilota koji je ispunjen propusnijim materijalom (pijesak, šljunak) (sl. 1d). Prema vrsti upotrijebljenog materijala piloti mogu biti od drva, betona, armiranog betona, prednapregnutog betona, čelika, te od šljunka i pijeska.

Prema izradbi piloti mogu biti: a) zabijeni gotovi, od drva, čelika, armiranog i prednapregnutog betona, koji se gotovi dopremaju na mjesto ugrađivanja gdje se zabijaju u tlo, b) zabijeni izrađeni neposredno u tlu, gdje se formiraju zbijanjem šupljih čeličnih kalupa koji se izvlače, a nastala šupljina ispuni se betonom, šljunkom i pijeskom, c) bušeni, kad se šupljina velikog promjera izbuši u tlu i ispuni betonom ili šljunkom, d) utisnuti, kojima se mogu poduhvatiti temelji već gotove građevine sukcesivnim utiskivanjem u tlo pretfabriciranih elemenata od armiranog betona visine 50...75 cm hidrauličkim prešama i e) posebne vrste pilota.

**Prijenos sila pilotima na tlo.** Piloti prenose silu na tlo pojedinačno ili u grupi vezanoj naglavnom konstrukcijom. Prenoseći silu na tlo pilot uzrokuje dodatna naprezanja uzduž plašta i na vrhu, već prema vrsti i slijedu slojeva u tlu na kojemu leži građevina, prema namjeni i trajnosti građevine, te prema veličini i smjeru sile koje djeluju na pojedini dio konstrukcije, odnosno na temelj. Promjena naprezanja djelovanjem pojedinačnog pilota koji prenosi silu samo vrhom nastaje u ograničenom volumenu tla, pa je nosivost i slijeganje ovisno samo o svojstvima tla u tom relativno malom volumenu (sl. 2a). Kad postoji grupa pilota koji prenose silu vrhom, područje promjene naprezanja mnogo je veće (sl. 2b). Promjene naprezanja u tlu prikazuju se izobarama. Nosivost grupe pilota manja je od nosivosti jednakog broja pojedinačnih pilota zbog preklapanja i zbrajanja naprezanja u širem području, a osobito kad je tlo u tim dubinama slabije nosivosti. Kad je tlo jednolično dobro nosivo i kad piloti prenose silu na tlo preko vrha i trenjem na plaštu, dubina je promjene naprezanja mnogo



Sl. 2. Izobare naprezanja u tlu. a) pojedinačni stojeći pilot, b) grupa stojećih pilota, c) pojedinačni pilot s kombiniranim prijenosom sile, d) grupa pilota s kombiniranim prijenosom sile