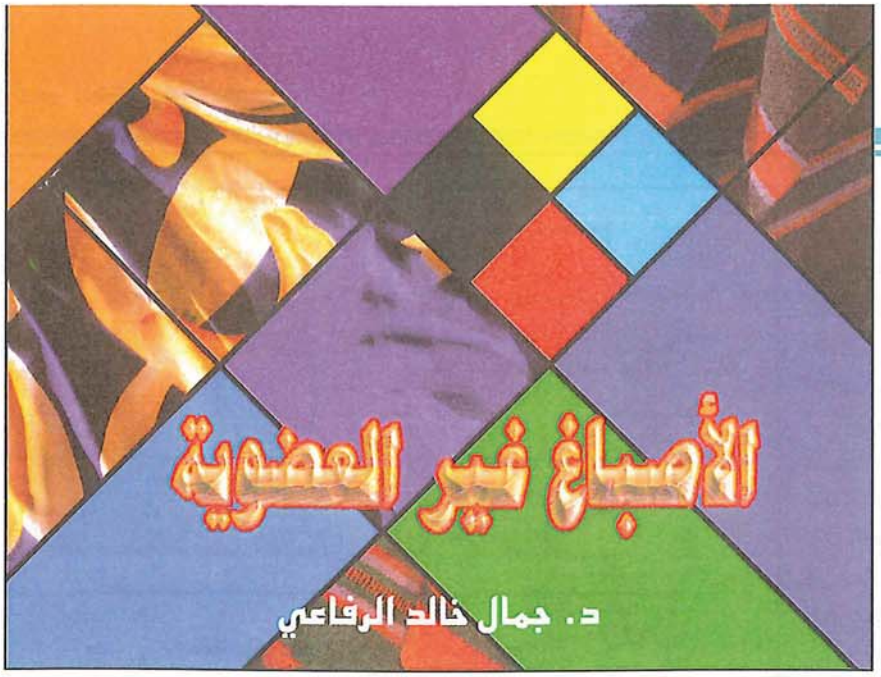


استخدمت كلمة صبغ (Pigment) في أواخر العصور الوسطى للدلالة على خلاصات النباتات والخضروات، خاصة تلك المستخدمة في التلوين، في حين تعبر هذه الكلمة حديثاً عن أي مادة تتميز بقدرتها على التلوين، وتتألف من حبيبات دقيقة لا تذوب في مادة الطلاء بل تختلط بها ميكانيكياً وتترسب على الجسم المطلي عندما يجف الطلاء. وتصنف الأصباغ بصفة عامة حسب تركيبها إلى نوعين هما الأصباغ العضوية، والأصباغ غير العضوية، وسيتناول هذا المقال الأصباغ غير العضوية.

عُرفت الأصباغ غير العضوية الطبيعية منذ آلاف السنين، حيث دهنت الكهوف القديمة بأصباغ تم استخلاصها من الفحم النباتي، والمَغْرَة (دهان أصفر قوامه أكسيد الحديد المائي الطبيعي)، وبُني المنجنيز، كما دُهنت الأواني الفخارية بأصباغ حمراء وبنفسجية وسوداء تم الحصول عليها من حرق المَغْرَة مع خلائط خامات المنجنيز.

وبدأت صناعة الأصباغ غير العضوية (مثل أزرق برلين، وأزرق الكوبالت، وأخضر تشيلي، وأصفر الكروم) في القرن الثامن عشر، إلا أنها تزايدت بصورة ملحوظة في القرن العشرين، وتم إنتاج عدة أنواع منها مختلفة الألوان والتركيب، جدول (١). وتصنف الأصباغ غير العضوية بطرق عديدة، أهمها وأكثرها انتشاراً تصنيفها حسب لونها وتركيبها الكيميائي إلى نوعين هما الأصباغ البيضاء، والأصباغ الملونة، وذلك على النحو التالي:

الأصباغ البيضاء

تتميز الأصباغ البيضاء بصفة عامة بثباتها الكيميائي، وشفافيتها للضوء المرئي أي أنها تعمل على بعثرة الجزء الأكبر من الضوء الساقط عليها دون تغير في تكوينه الطيفي. تشتمل الأصباغ البيضاء على عدة أنواع أهمها ما يلي:

● ثنائي أكسيد التيتانيوم

يوجد صبغ ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) بصفة أساس في صورتين هما:

ـ فلزات طبيعية :مثل الروتيل (Rutile)، والأنتاز (Anatase)، والبروكيت (Brookite)، والإلمنيت (Ilmenite)، واللوكوكسين (Leucoxene). ويعد فلزي الإلمنيت والروتيل ذوا أهمية إقتصادية كبيرة حيث يستخدم حوالي ٩٥٪ من إنتاجه العالمي في إنتاج أصباغ (TiO_2).

ـ مواد اصطناعية :مثل خبث التيتانيوم والروتيل.

* **طرق التحضير** : تتم صناعياً بطريقتين هما: ـ

ـ طريقة الكبريتات : وتتلخص في عدة مراحل، شكل (١)، يمكن توضيحها على النحو التالي:

١ ـ طحن المادة الخام : وفيه تجفف المواد الخام ـ الطبيعية أو الاصطناعية ـ الحاوية على التيتانيوم، وتطحن للحصول على حبيبات دقيقة يصل قطرها إلى حوالي ٤٠ ميكروميتر، كما ينزع الحديد الشائب من خبث التيتانيوم بطريقة مغناطيسية(c)، وذلك لمنع تولد الهيدروجين عند إضافة حامض الكبريت المركز خلال عملية التهضيم.

٢ ـ التهضيم : يتم في صهريج (f) تخلط فيه المواد الخام المطحونة مع حامض الكبريت المركز (٨٠٪ إلى ٩٨٪)، مع رفع درجة حرارة الخليط إلى ١٧٠ – ٢٢٠°م لفترة تتراوح بين ١ إلى ١٢ ساعة، حتى تصبح المواد الحاوية على التيتانيوم (الكعكة) قابلة للذوبان قدر الامكان.

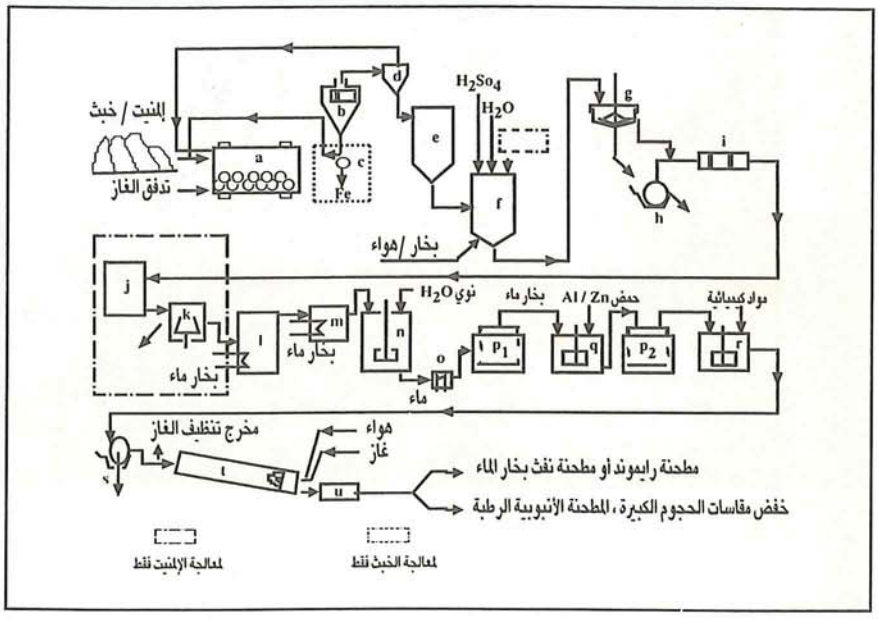
٣ ـ الإذابة والإرجاع : وتتم بإذابة الكعكة الناتجة عن عملية التهضيم في ماء بارد أو حامض ممدد. فيتحلمأ الحديد الثلاثي في نفس الوقت مع مركبات التيتانيوم، كما يتم إرجاع كل Fe^{3+} إلى Fe^{2+} بوساطة حديد النفايات خلال إذابة منتج الإلمنيت.

٤ ـ الترويق : ويتم فيه نزع المواد غير الذائبة من المحلول بترسيب أولي في مُغَلِّظ (Thickner) (g)، ثم فصل الراسب في مرشح (h)، وتؤخذ الرشاحة والمادة الطافية إلى مكابس ترشيح (i) لنزع دقائق الخام.

٥ ـ البلورة : وفيها يبرد المحلول تحت الضغط المخفف (j) حيث يتم بلورة كبريتات الحديد الثنائي المائية ($FeSO_4.7H_2O$)، وفصلها بالترشيح (k)، وذلك لتقليل كمية

الصبغ	استهلاكه في الصناعة (٪)
ثنائي أكسيد التيتانيوم	٦٩٪
أكاسيد الحديد الاصطناعية	١١٪
أصباغ أسود الكربون	٩٪
ليثوبون (صبغ أبيض)	٥٪
الكرومات	٣٪
أكسيد الزنك	١٪
أكسيد الكروم	<١٪
أصباغ أكاسيد معدنية مختلطة	<١٪
مواد أخرى	<٢٪

* جدول (١) أهم أنواع الأصباغ ونسبة (٪) استهلاكها في الصناعة.



* شكل (١) مخطط مبسط لصناعة ثنائي أكسيد التيتانيوم بطريقة الكبريتات .

كبريتات الحديد ($FeSO_4$) الخارجة من نفاية الحامض .

٦ ـ الحلمأة : وينتج عنها ترسب ماءات أكسيد التيتانيوم من المحلول عند درجة حرارة تتراوح بين ٩٤-١١٠°م في صهاريج مبطنة بالطوب ومزودة بخلاطات (n) يُمرَّر فيها بخار الماء .

٧ ـ التنقية : تُرشح ماءات أكسيد التيتانيوم المعلقة في الطور السائل (p_1) ، وتغسل بالماء أو بحامض ممدد ، وتزال معظم الشوائب المتميزة عليها بالإرجاع (قَصْر) باستخدام مسحوق الزنك أو الألمنيوم (q) . ثم تجرى لماءات الأكسيد المترسبة ، عملية ترشيح وغسيل مرة ثانية (P_2) لإجراء عملة قصر ثانية باستخدام عوامل إرجاع قوية مثل ($HOCH_2 - SO_2Na$) .

٨ ـ معالجة الماءات : وتتم للحصول على أصناف خاصة مميزة من الأصباغ ، وذلك بمعالجة الماءات بمركبات فلز قلوي وحامض الفوسفور (< ١٪) .

٩ ـ التكليس : وتتم علي ثلاثة خطوات هي ترشح الماءات المعالجة (s) لنزع الماء ، وتكليس كعكة الترشيح في أفران دوّارة (t) ، وتبريد نواتج الاحتراق بالهواء (u) .

١٠ ـ طحن المنتج النهائي : يطحن منتج الاحتراق (TiO_2) إلى درجات نعومة معينة حسب نوع الصبغ المطلوب .

ـ طريقة الكلوريد (Chloride Process):

وتتم على أربعة مراحل ،(شكل ٢)، هي : ـ

١ ـ الكلورة : تتم في مفاعل طبقة فوّارة مبطن بالآجر (c) عند درجة حرارة تتراوح بين ٨٠٠° إلى ١٢٠٠°م في وجود عامل مختزل (كوك البترول المكلس) ، حيث يتحول التيتانيوم الموجود في المادة إلى رباعي كلوريد التيتانيوم ($TiCl_4$) وفقاً للمعادلة التالية :

$$TiO_2 + 2Cl_2 + C \longrightarrow TiCl_4 + CO_2$$

وتتشكل كلوريدات أخرى مرافقة لكلوريد التيتانيوم مثل كلوريدات المغنسيوم والكالسيوم والفاناديوم وكلوريد ات لمواد متبقية في المادة الخام .

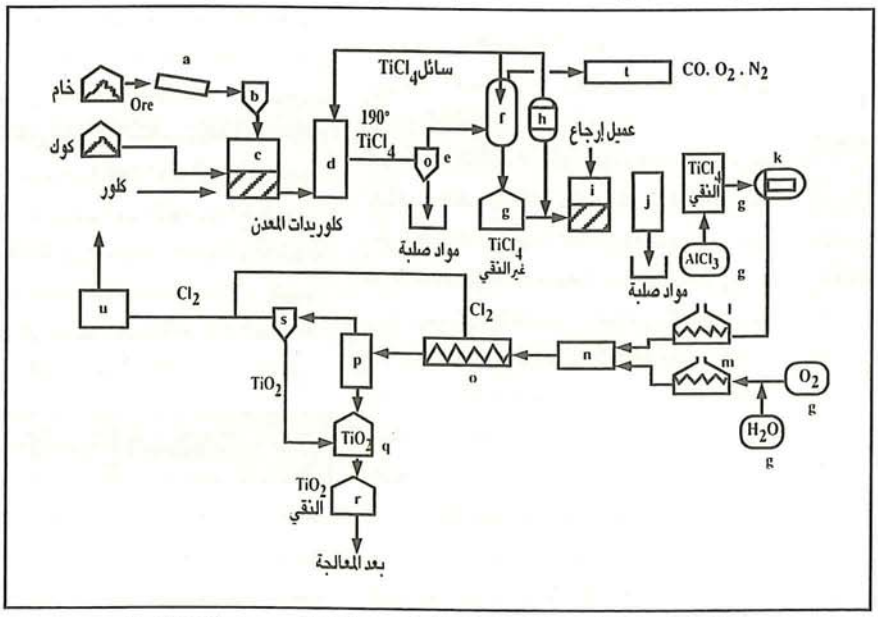
٢ ـ تبريد غاز ات التفاعل: وتتم بوساطة رباعي كلوريد التيتانيوم ($TiCl_4$) السائل (d) إلى أقل من ٣٠٠°م ، وتفصل الكلوريدات المرافقة عن ($TiCl_4$) بالتكاثف أو التسامي (e) ، ثم يبرد غاز ($Ticl_4$) إلى درجة حرارة تقل عن صفر مئوية حيث يتكثف معظمه (f) .

٣ ـ تنقية $TiCl_4$: وتتم بتبخيره عند درجة حرارة الغرفة (J) ، مع فصل كلوريدات الفاناديوم (VCl_3 و VCl_4) بإرجاعها إلى كلوريدات فاناديوم صلبة باستخدام عوامل مختزلة مثل النحاس ، كما تجرى عملية تبخير أخرى في (j) لزيادة نقاوة ($TiCl_4$) .

٤ ـ حرق ($TiCl_4$) واسترجاع TiO_2 : يُبخر ($TiCl_4$) المنقى في (k) ، ويسخن البخار بصورة غير مباشرة إلى ٥٠٠ ـ ١٠٠٠°م في (l) ، ثم يحرق $TiCl_4$ مع الأكسجين عند ٩٠٠ ـ ١٤٠٠°م في (n) ليتشكل صبغ TiO_2 وفقاً للمعادلة التالية :

$$TiCl_4 + O_2 \longrightarrow TiO_2 + 2Cl_2$$

يتم تسخين الأكسجين المستخدم في (m) إلى ما يزيد عن ١٠٠٠°م ويخلط مع $TiCl_4$ الساخن في المفاعل لزيادة سرعة التفاعل . ويبرد الصبغ بسرعة كبيرة إلى أقل من ٦٠٠°م في وحدة التبريد (o) ، ويرشح الغاز الحاوي على الصبغ في (P)



* شكل (٢) مخطط مبسط لصناعة ثاني أكسيد التيتانيوم بطريقة الكلوريد .

يعاد الغاز لمنطقة التبريد (O) ثم يؤخذ إلى حدة تسييل (u) ويعاد من جديد لعملية كلورة .

الاستخدامات : وتتمثل في عدة أغراض صناعية منها مايلي : ـ

. صناعة الدهانات والطلاءات وأحبار طباعة .

. تلوين رقائق التغليف البلاستيكية لإخفاء لسلع المحتواة بداخلها ، ولإمكانية الطباعة ليها ، ووقاية المواد المغلفة من الإشعاعات ضارة التي تقلل من عمر الأغذية لحفوظة .

. كمادة مضافة في صناعة الورق لإزالة شفافيته ورفع جودته .

. الطلاء الزجاجي ، وصباغة الألياف لاصطناعية ، وتلوين المطاط ، وفي مواد صابون ومساحيق التجميل ومعاجين لأسنان .

كبريتيد الزنك

ستخدم أصباغ كبريتيد الزنك (ZnS) في صناعة الدهانات الخارجية لمنع مهاجمة لفطريات والطحالب ، حيث تتميز هذه لأصباغ بقدرتها على إبادة تلك الكائنات ، كما تتميز أيضاً بثبات حراري حتى درجة حرارة ٥٥٠°م في وجود الهواء ، و انخفاض صلابتها ، ويوجد منها نوعان هما : ـ

* **الليثوبون (Lithopone) :** ويتم إنتاجه بعمليتي ترسيب وتكليس (Calcination) مزيج من كبريتيد الزنك وكبريتات الباريوم ($BaSO_4$) ، مع ملاحظة أنه يمكن التحكم في نسب مكونات الراسب الأبيض الناتج من التفاعل بتغيير النسب الجزيئية للمواد لداخلة في التفاعل وذلك وفقاً للتفاعلين لتاليين :

$$ZnSO_4 + BaS \longrightarrow ZnS + BaSO_4$$

(كبريتات الباريوم — كبريتيد الباريوم — كبريتيد الزنك — كبريتات الزنك)

$$ZnSO_4 + 3ZnCl_2 + 4BaS \longrightarrow 4ZnS + BaSO_4 + 3BaCl_2$$

حيث يحتوي ناتج التفاعل في المعادلة ١) على ٢٩,٤٪ وزناً من (ZnS) و٧٠,٦٪ وزناً من ($BaSO_4$) ، بينما يحتوي الناتج في المعادلة (٢) على ٦٢,٥٪ وزناً من (ZnS) و ٣٧,٥٪ وزناً من ($BaSO_4$) .

تستخدم أصباغ الليثوبون في صناعة مواد الطلاء والمواد البلاستيكية ، والمواد المالئة والدهانات الاستحلابية حيث تضفي هذه الأصباغ على المواد البلاستيكية خصائص بثق ممتازة ، كما أنها تتمتع بخصائص ترطيب وبعثرة جيدة للضوء .

الساكوتوليث (Sachotolith) :

ويتم إنتاجه بطريقة مماثلة لإنتاج الليثوبون ، حيث يخلط محلول كبريتيد الصوديوم مع محلول ملح زنك معالج بالكوبالت تحت ظروف محكمة ، ثم يكلس كبريتيد الزنك الناتج ، ويُصنَّع للحصول على صبغ الساكوتوليث .

تستخدم أصباغ الساكوتوليث بصفة خاصة في تلوين الكثير من لدائن التلدن الحراري وذلك لتجنب فعل السحج الذي تسببه المواد الملونة الأخرى على مكائن الإنتاج ، كما أنها تستخدم صبغاً أبيضاً للشحوم والزيوت .

أكسيد الزنك

يسمى أكسيد الزنك أيضاً أبيض الزنك أو الأبيض الصيني أو زهر الزنك ، وهو عبارة عن مسحوق ناعم أبيض اللون يتحول إلى اللون الأصفر عند تسخينه إلى ٣٠٠°م . وقد قدر الانتاج العالمي لأكسيد الزنك عام ١٩٩٠م بحوالي ٥٠٠,٠٠٠ طن مشكلاً بذلك ١٠٪ من الانتاج العالمي للزنك .

يتم إنتاج أكسيد الزنك بطريقتين أساسيتين هما :

* **طريقة غير مباشرة :** وتعد الطريقة الأساس لصناعة أكسيد الزنك حيث أنها تشكل حوالي ٨٠ – ٨٥٪ من الإنتاج العالمي له ، وتتم بتسخين الزنك حتى الغليان في أفران متنوعة حسب المواد الخام المستخدمة ، ثم أكسدة بخار الزنك في الهواء وفقاً للمعادلة التالية :

$$Zn + 1/2O_2 \longrightarrow ZnO$$

* **طريقة مباشرة :** وتساهم بإنتاج حوالي ١٠٪ إلى ٢٠٪ من الإنتاج العالمي لأكسيد الزنك ، ويتم فيها تسخين المواد الحاوية على أكسيد الزنك مع عامل مختزل (مثل الفحم) إلى درجة حرارة مرتفعة تتراوح بين ١٠٠٠°م إلى ١٢٠٠°م في أفران دوّارة حيث تجري التفاعلات التالية:

$$ZnO + C \rightleftharpoons Zn + CO$$

$$ZnO + CO \rightleftharpoons Zn + CO_2$$

$$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$$

$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$$

وحينئذ يتأكسد بخار الزنك الناتج فوق سرير التفاعل أو عند مخرج الفرن مشكلاً أكسيد الزنك .

يستخدم أكسيد الزنك في صناعة الدهانات الخارجية لحفظ الأخشاب ، وفي الدهانات المقاومة للتآكل ، وفي مجالي صناعة الزجاج والخزف .

الأصباغ الملونة

تتشكل الأصباغ الملونة إما على هيئة أكاسيد وهيدروكسيدات مثل أكسيد الحديد وأكسيد الكروم وأكسيد الفلز المختلط ، وإما على هيئة مركبات الكادميوم والبزموت وغيرها . وتعد عناصر اللانثانيدات (Lanthanides) ، والعناصر الانتقالية (Transitional Elements) هي المسؤولة عن لون الصبغ ، كما تتميز بعض أكاسيد الفلزات بصفات لونية هامة بسبب خصائصها الضوئية ، بالإضافة إلى رخص ثمنها وسهولة الحصول عليها . ومن أهم أنواع الأصباغ الملونة ما يلي :

أكسيد الحديد

تتميز أصباغ أكسيد الحديد بثباتها الكيميائي ، وكثرة الألوان التي توفرها ، ورخص ثمنها ، وانعدام سميتها حيث يمكن استخدام النقي منها في تلوين المنتجات الغذائية والصيدلانية . تتألف أصباغ أكسيد الحديد من عدة مركبات هي الجيوثايت (α - FeOOH) ، والليبيدوكروسيت (γ - FeOOH) ، والهيماتيت (α - Fe_2O_3) ، والماجهيميت (γ - Fe_2O_3) ، والحجر المغناطيسي أو الماجنيتيت (Fe_3O_4) .

تنقسم أصباغ أكسيد الحديد ـ حسب طريقة الحصول عليها ـ إلى نوعين هما :

* **طبيعية :** توجد على هيئة مركبات مختلفة الألوان منها الهيماتيت (أحمر) ، والجيوثايت (أصفر) ، وأتربة بنية (غنية بأكاسيد الحديد والمنجنيز) ، وتَرْسينات (Siennas) وهي صبغ ترابي يحتوي على ٥٠٪ أكسيد حديد ويصبح لونه بنياً بالتحميص .

تستخدم أصباغ أكسيد الحديد الطبيعية غالباً في طلاءات السفن، وفي تلوين الأسمنت، والمجوهرات الاصطناعية، وورق الجدران، كما تستخدم أصباغ المغرة والترسينة في إنتاج أقلام الطباشير وأقلام الشمع المستخدمة في الرسم.

* **اصطناعية:** وتكمن أهميتها - مقارنة بالأصباغ الطبيعية - في نقاوة تدرجها اللوني، وقوة تلوينها، وخصائصها الثابتة. وتوجد عدة طرق لإنتاج أصباغ أكسيد الحديد الصناعية أهمها ما يلي:

- تفاعلات الحالة الصلبة لمركبات الحديد: ويحصل منها على أصباغ متنوعة منها:

١- الأصباغ الحمراء: وتنتج عن تكليس أكاسيد الحديد السوداء في جو مؤكسد، وفقاً للمعادلة التالية:

$$2Fe_3O_4 + 1/2O_2 \longrightarrow 3Fe_2O_3$$

ماجنيتيت — هيماتيت أحمر

٢- أصباغ أحمر كبريتات الحديدوز: وتنتج عن التفكك الحراري لكبريتات الحديد المائية، وفقاً للمتفاعلين التاليين:

$$6FeSO_4 \cdot x\,H_2O + 3/2O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 +$$

كبريتات الحديدوز المائية

$$2Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

$$2Fe(SO_4)_3 \xrightarrow{\text{تفكك حراري}} 2Fe_2O_3 + 6SO_3$$

كبريتات الحديد — هيماتيت أحمر — ثالث أكسيد الكبريت

٣- أصباغ بنية متجانسة: وتنتج من تكليس الجيوثايت (α -FeOOH) مع كميات ضئيلة من مركبات المنجنيز وفقاً للتفاعل التالي:

$$3Fe_3O_4 + Fe_2O_3 + MnO_2 + 1/2O_2 \longrightarrow (Fe_{11}Mn)O_{18}$$

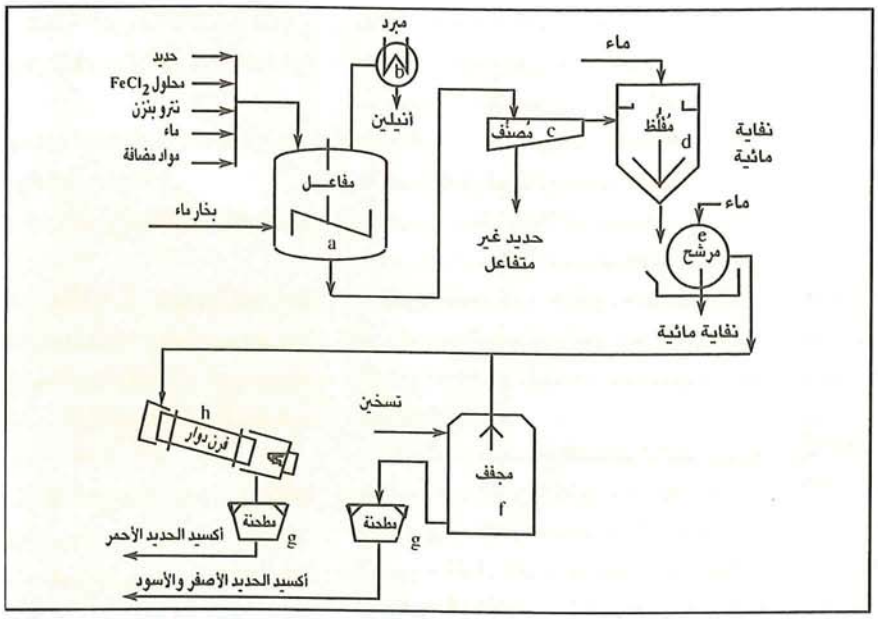
صبغ بني اللون

- طريقة الترسيب: ويحضر منها كل أشكال أصباغ هيدروكسيد أكسيد الحديد وذلك بترسيبها من المحاليل المائية لأملاح الحديد باستخدام مواد قلوية مثل هيدروكسيد الصوديوم أو النشادر في أوعية تفاعل مفتوحة حيث يتم أكسدتها بالهواء، ومن أمثلة ذلك التفاعلين التاليين:

$$2FeSO_4 + 1/2O_2 + 4NaOH \longrightarrow Fe_2O_3 + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$2FeSO_4 + 1/2O_2 + 4NaOH \longrightarrow 2\alpha\text{-}FeOOH + 2Na_2SO_4 + H_2O$$

جيوثايت أصفر



* شكل (٣) مخطط مبسط لصناعة أصباغ أكسيد الحديد بطريقة لوكس.

- طريقة لوكس (Laux Processes): وتتم، بإضافة الحديد الخام (حديد خبث أو مشكل بالطرق) مع مركبات نترو العطرية (مثل مركب نتروبنزين) بصورة تدريجية - استخدام وسيلة معايرة - إلى صهريج مزود بخلاط (a)، شكل (٣)، يحتوى على محاليل كلوريد الحديد الثنائي، وكلوريد الألمنيوم وحامض الكبريت، وحامض الفوسفور، مع رفع درجة حرارة التفاعل إلى ١٠٠°م، حيث تقوم مركبات النترو بأكسدة أيونات الحديد الثنائي (Fe^{2+}) إلى (Fe^{3+})، ويتشكل الصبغ، ويتحرر الحامض الذي يقوم مرة أخرى بإذابه كمية إضافية من الحديد المعدني ليشكل أملاح الحديد الثنائي التي تتأكسد بمركب النترو لتكوين الصبغ ...، وهكذا.

يتحول مركب النترو إلى أمين (b)، ويتم نزعه بالتقطير بالجرف البخاري، كما ينزع الحديد غير المتفاعل بوساطة طاولات هزازة (c). يغسل الصبغ في صهاريج ترسيب (d) لنزع الأملاح، ويرشح بمرشحات دوّارة (e)، ثم يجفف على سير ناقل بالهواء المضغوط فتتشكل أصباغ صفراء، أو سوداء يتم تكليسها في أفران دوّارة (h) في جو مؤكسد للحصول على أصباغ حمراء أو بنية اللون، يتم طحنها حسب النعومة المطلوبة.

تستخدم طريقة لوكس في الحصول على أنواع كثيرة من أصباغ أكسيد الحديد يمتد مجالها اللوني من الأصفر إلى البني (خلائط من (α - FeOOH) و/أو - α Fe_2O_3 و/أو Fe_3O_4)، ومن الأحمر إلى الأسود وذلك من خلال تغيير شروط التفاعل (نوع المواد المضافة ونسبة تركيزها وسرعة التفاعل)، ومن أمثلة ذلك ما يلي:

$$2Fe + C_6H_5NO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2\alpha\text{-}FeOOH + C_6H_5NH_2$$

نتروبنزين — جيوثايت أصفر

$$9Fe + 4C_6H_5NO_2 + 4H_2O \longrightarrow 3Fe_3O_4 + 4C_6H_5NH_2$$

ماجنيتيت أسود

* **الاستخدامات:** وهي عديدة نظراً لقوة تلوين هذه الاصباغ، وثباتها للضوء، ومقاومتها للمواد القلوية. ومن أهم مجالات استخدامها المواد الملونة للبناء، والدهانات والطلاءات، والمواد البلاستيكية والمطاط.

● أكسيد الكروم

تتكون أصباغ أكسيد الكروم من أكسيد الكروم الثلاثي (Cr_2O_3)، وتتميز بلون أخضر زيتوني يمكن أن يتدرج للألوان المائلة للصفرة بزيادة نعومة حبيباته، أو يتدرج للألوان المائلة للزرقة بزيادة خشونة حبيباته. تتميز أصباغ أكسيد الكروم أيضاً بثباتها الجيد حيث أنها لاتذوب في الماء أو الأحماض أو القلويات، كما أنها مقاومة

للضوء ودرجة الحرارة والطقس الخارجي .

* **طرق التحضير:** تتمثل في طريقتين صناعيتين هما : ـ

ـ إرجاع ثاني كرومات العناصر القلوية : ويتم ذلك بخلط ثاني كرومات الصوديوم أو البوتاسيوم مع عامل مختزل مثل الكبريت أو الكربون بصورة متجانسة ، في فرن مبطن بالطوب الحراري عند درجة حرارة تتراوح بين ٧٥٠ م إلى ٩٠٠ م ، وفقاً للتفاعل التالي :

$$Na_2Cr_2O_7 + S \longrightarrow Cr_2O_3 + Na_2SO_4$$

ثاني كرومات الصوديوم — أكسيد الكروم — كبريتات الصوديوم

ـ إرجاع ثاني كرومات الأمونيوم : وذلك بالتفكك الحراري لثاني كرومات الأمونيوم عند حرارة أعلى من ٢٠٠ م ، ثم يكلس الناتج مع إضافة فلز قلوي مثل(Na_2SO_4) للحصول على الصبغ المطلوب وذلك كما يلي :

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{200^\circ C} Cr_2O_3 + 4H_2O + N_2$$

ثاني كرومات الأمونيوم — أكسيد الكروم الثلاثي

* **الاستخدامات :** وهي عديدة منها صباغة مواد التجميل ، واللدائن ، والدهانات التي يمكن أن تلامس المواد الغذائية ، والدهانات والطلاءات الخضراء عالية الجودة للمتطلبات الخاصة (مثل طلاءات السيارات) .

● أكسيد الفلز المختلط

تتميز أصباغ أكسيد الفلز المختلط بتحملها لدرجات الحرارة المرتفعة ، وتغيير الطقس ، ومقاومتها للأحماض والقواعد ، وتعد هذه الأصباغ محاليل صلبة تتشكل من مادتين لهما نفس الصيغة الأساس ، وينتج فيها اللون نتيجة دخول كاتيونات مُلوِّنة في الشبكة البلورية لأكسيد الفلز ، كما تؤدى الاختلافات في التراكيز النسبية في المحاليل الصلبة إلى التغير المستمر في خصائص هذه الأصباغ .

وتتمثل طريقة تحضير أكسيد الفلز المختلط بصورة عامة في تفاعل مكونات أصباغ أكسيد الفلز المختلط في حالتها الصلبة (أكاسيد أو هيدروكسيدات أو كربونات أو نترات) بعملية التكليس في أفران دوَّارة تتراوح درجة حرارتها بين ٨٠٠ إلى ١٤٠٠ م ، حيث تتشكل الأصباغ التي يتم طحنها حسب الحجم المطلوب ، ثم تغسل وتجفف وتخزن للاستعمال .

* **أنواعها :** ويوجد منها عدة أنواع أهمها :

أصباغ روتيل (Rutile Pigments) : التي تتكون بإدخال بعض الأكاسيد في الروتيل (TiO_2) ، مثل أكسيد النيكل وأكسيد الانتمون للحصول على صبغ أصفر اللون ، وأكاسيد الكوبالت والانتمون للحصول على صبغ المَغْرَة أصفر اللون ، وأكسيد الكروم ـ تنجستن للحصول على صبغ بني اللون يستخدم كمادة ملونة للخزف .

تستخدم أصباغ روتيل في طلاء الألمنيوم والفولاذ المستخدم في صناعة البناء ، وفي الحاويات ، والعربات والآلات .

● أصباغ الكادميوم

تتميز أصباغ الكادميوم بألوان (أصفر ، برتقالي ، أحمر ، أحمر غامق ـ بوردو) زاهية تستمر لفترات طويلة ، وبقوة تلوين متوسطة ، كما تتميز بثبات حراري مرتفع ، ومقاومه كيميائية للمضافات الأكّالة ، ولتأثير العوامل الجوية .

تعتمد أصباغ الكادميوم في تركيبها على كبريتيد الكادميوم ، ويتم التحكم بلون الصبغ بإجراء استبدالات محددة للكاتيونات والأنيونات ـ الموجودة في الشبكة البلورية ـ بعناصر كيميائية مشابهة مثل الزنك والزئبق للكاتيونات والسيلينيوم للأنيونات .

* **أنواعها :** وتشتمل على ثلاثة أصباغ هي :

ـ أصفر الكادميوم : يتكون من كبريتيد الكادميوم النقي ، أو من بلورات مختلطة من كبريتيد الزنك والكادميوم (Cd , Zn)S وذلك باستبدال ثلث الكادميوم بالزنك . يحضر أصفر الكادميوم بتفاعل فلز الكادميوم أو أكسيد الكادميوم أو كربونات الكادميوم مع أحد أملاح الزنك.

ـ أحمر الكادميوم : عبارة عن سلفوسيلينيد كادميوم Cd (S,Se) يتشكل نتيجة استبدال السلينيوم بالكبريت في الشبكة البلورية لكبريتيد الكادميوم . ويتدرج لونه من البرتقالي إلى الأحمر الغامق بازدياد محتوى السيلينيوم .

ـ كبريتيد الكادميوم والزئبق (زِنْجفْر) : ويتم الحصول عليه نتيجة استبدال زئبق ثنائي التكافؤ بجزء من الكادميوم ، مع ملاحظة أنه كلما ازدادت نسبة الزئبق تغير لون الصبغ من الأصفر إلى الأحمر الغامق .

* **الاستخدامات :** يستخدم حوالي ٩٠٪ من أصباغ الكادميوم في تلوين المواد البلاستيكية ، و٥٪ في تلوين الخزفيات ، إلا أن الدراسات أثبتت وجود تأثير مسرطن لها ، لذلك وضعت ضوابط على استخدامها بانتظار منعها نهائياً .

● أصباغ البزموت :

يعد صبغ موليبدات فانادات البزموت ($4BiVO_4 . 3 Bi_2 MoO_6$) أهم أصباغ البزموت تجارياً ، ويتميز بلون أصفر مخضر ، وبقوة تلوين عالية ، وصفاء لوني مرتفع ، وبمقاومة جيدة للطقس . ويستخدم في صناعة الألوان الصفراء الزاهية التي تستخدم في الدهانات الصناعية .

ينتج صبغ موليبدات فاندات البزموت على مرحلتين يتم في المرحلة الأولى ترسيب أكاسيد وهيدروكسيدات البزموت والفاناديوم والموليبدنوم على هيئة حبيبات هلامية وذلك كما يلي :

$$Bi(NO_3)_3 + NaVO_3 + Na_2MoO_4 \xrightarrow[NaOH]{\text{محلول}} 2Bi_2O_3 . V_2O_5 . MoO_3 . x\,H_2O + NaNO_3$$

حبيبات هلامية

أما المرحلة الثانية فيتم فيها تكليس الحبيبات الهلامية ـ بعد غسلها وتجفيفها ـ عند ٦٠٠ م فتتشكل بلورات كل من فانادات البزموت ، وموليبيدات البزموت (Bi_2MoO_6) .

● أصباغ الكرومات

تتميز أصباغ الكرومات بألوان زاهية وبقوة تلوين جيدة ، وبمقاومة عالية للضوء والمواد الكيميائية ودرجة الحرارة المرتفعة والطقس .

تشتمل أصباغ الكرومات على عدة أنواع منها ما يلي :

* **كرومات الرصاص (أصفر الكروم) :** وهي عبارة عن مجموعة أصباغ تتراوح في تركيبها بين كرومات الرصاص النقية وبين أصباغ مختلطة صيغتها العامة $Pb(Cr,S)O_4$ ، ويتم الحصول عليها من خلط محاليل نترات الرصاص وثاني كرومات الصوديم .

تستخدم أصباغ أصفر الكروم في دهانات السيارات والدهانات الصناعية وفي المواد البلاستيكية .

* **أحمر وبرتقالي الموليبدات :** وهي عبارة عن أصباغ مختلطة صيغتها العامة

$Pb(Cr,Mo,S)\ O_4$ ، تتراوح ألوانها بين الأصفر الليموني الفاتح إلى الألوان الحمراء ، ويعتمد تدرجها اللوني على نسبة الموليبدات (MoO_3) وعلى هيئتها البلورية وحجم حبيباتها .

يتم تحضير أصباغ أحمر وبرتقالي الموليبدات من تفاعل محلول نترات الرصاص مع كل من ثاني كرومات الصوديوم وموليبدات الأمونيوم وحامض الكبريتيك ، ثم يثبت الصبغ الناتج بإضافة سيليكات الصوديوم وكبريتات الألمنيوم إلى المعلق الناتج من التفاعل .

تستخدم أصباغ الموليبدات في الدهانات وفي تلوين اللدائن مثل البولي إيثيلين والبولي ستيرين وغيرها ..

* **أخضر الكروم :** ويتم إنتاجه بالخلط الجاف أو الرطب بين أصفر الكروم $Pb\ (S,Cr)C_4$ وأزرق الحديد .

يستخدم صبغ أخضر الكروم في نفس مجالات استخدام أصباغ أصفر الكروم وأحمر الموليبدات المذكورة أعلاه .

● أصباغ اللازورد :

تتركب أصباغ اللازورد (الألترامارين) من شبكة ألمينوسيليكات ثلاثية الأبعاد تحتوي على أيونات صوديوم ومجموعات كبريت أيوني ، صيغتها الكيميائية $(Na_{6.9}\ Al_{5.6}\ Si_{6.4}\ O_{24}\ S_{4.2})$ ، ويحدد تحول اللون من الأزرق إلى البنفسيجي أو القرنفلي درجة أكسدة مجموعات الكبريت .

وتوجد أصباغ اللازورد تجارياً على ثلاثة أشكال هي زرقاء محمرة ، أو بنفسجية ، أو قرنفلية اللون .

تتمتع أصباغ اللازورد بثبات عال للضوء ، كما تتحمل درجات حرارة مرتفعة تصل إلى ٤٠٠°م بالنسبة للازورد أزرق اللون و٢٢٠°م للبنفسجي ، و ٢٠٠°م للقرنفلي ، إلا أنها غير مقاومة للأحماض .

تستخدم أصباغ اللازورد في مجالات واسعة منها صناعة اللدائن ، والدهانات ، ومساحيق الطلاء ، وأحبار الطباعة ، والورق ، والمنظفات ، ومواد التجميل ، والألوان الفنية ، والدمى ، والألياف الاصطناعية ، وفي العمليات النهائية على الجلود .

● أزرق الحديد

تتميز أصباغ أزرق الحديد (أزرق برلين أو أزرق باريس) ، بثبات حراري يصل إلى ١٨٠°م خلال فترة قصيرة ، ومقاومة عالية لتأثير الضوء والطقس ، و الأحماض المخففة والعوامل المؤكسدة . وهي أصباغ غير ذوّابة ، صيغتها الكيميائية $(M^I\ Fe^{II}\ Fe^{III}\ (CN)_6\ .\ H_2O)$ حيث تمثل M^I البوتاسيوم أو الصوديوم أو الأمونيوم .

يتم الحصول على أصباغ أزرق الحديد من ترسيب معقدات سيانيد الحديد الثنائي مع محلول مائي لأملاح الحديد الثنائي ، حيث يكون الراسب الناتج عبارة عن سداسي سيانوفرّات الحديدي ذو اللون الأبيض والصيغة الكيميائية العامة $(M^I\ Fe^{II}\ Fe^{III}\ (CN)_6)$ ، الذي تتم أكسدته بوساطة حامض كلوريد الهيدروجين وكلورات الصوديوم ليتحول إلى صبغ أزرق الحديد .

تستخدم أصباغ أزرق الحديد بصورة رئيسة في مجال الطباعة ، وفي تصنيع ورق الكربون ، وفي المجال الزراعي لتلوين المبيدات الفطرية عديمة اللون ، وصناعة دهانات السيارات ، وصناعة الورق الأزرق ، وفي المجال الطبي كعامل مطهر للأشخاص المعرضين لتناول مواد مشعة .

● أصباغ أسود الكربون

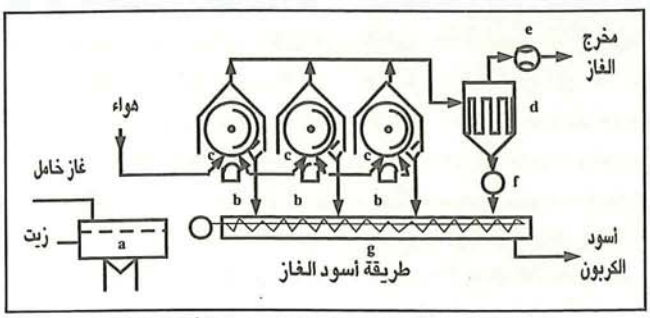
تعد أصباغ أسود الكربون شكلاً من أشكال الكربون الفلزي المنتشرة بصورة كبيرة على هيئة حبيبات دقيقة جداً ، وتحتوي هذه الأصباغ ـ تبعاً لطريقة إنتاجها وللمواد الأولية المستخدمة ـ على هيدروجين وأكسجين وآزوت وكبريت مرتبطة كيميائياً فيما بينها تتراوح نسبة الكربون فيها بصورة عامة بين ٨٠٪ إلى ٩٩,٥٪

استخدمت مواد أسود الكربون ـ قد يميل لونها إلى الأزرق أو البني تبعاً لنوعها وخصائصها الضوئية ـ على هيئة صبغ أسود منذ فترة طويلة وذلك لعدة عوامل منها خصائصها الصباغية الممتازة الناتجة عن امتصاصها للضوء المرئي ـ معدل امتصاصها له ٩٩,٨٪ ـ وعدم ذوبانها في المذيبات ، وامتصاصها للأشعة فوق البنفسجية وتحت الحمراء ، ولذلك يستخدم بعض أنواع هذه أصباغ كمثبتات ضد الأشعة فوق البنفسجية في المواد البلاستيكية . كما تستخدم أنواع أخرى في صناعات عديدة منها صناعة أحبار الطباعة ، والمواد البلاستيكية الملونة ، والألياف ، والطلاءات ، والورق ، بالاضافة إلي استخدامه مثبتاً مضاداً للأشعة فوق البنفسجية للبولي أوليفينات .

توجد عدة طرق لانتاج أصباغ أسود الكربون من أهمها وأكثرها انتشاراً واستخداماً ما يلي :

* **طريقة أسود الغاز (Gas Black Process) :** تم تطويرها في ألمانيا في الثلاثينيات من هذا القرن حيث قام **ديجوسا (Degussa)** بوضعها على المستوى الصناعي سنة ١٩٣٥م . وتتم هذه الطريقة بتبخير اللقيم الأوّلي (زيت قطران الفحم الحجري ، أو نفثالين خام ، أو زيت الأنتراسين) جزئياً في مُبخِّر (a) ، شكل (٤) . يُسْحَب الزيت المتبقي بصورة مستمرة ، بينما ينقل بخار الزيت إلى جهاز حارق باللهب (b) باستخدام غاز ناقل قابل للاحتراق (مثل الهيدروجين ، أو غاز فرن الكوك ، أو الميثان) ، ثم يضاف الهواء إلى المزيج (زيت ـ غاز) للحصول على حبيبات ذات حجم صغير جداً من أسود الكربون .

يتوضع نصف حبيبات أسود الكربون المتشكلة على براميل الماء المُبَرَّد (c) حيث تكشط وتنقل إلى نموذج نقل هوائي ، ويجمع أسود الكربون المعلق في الغاز



* شكل (٤) مخطط مبسط يوضح طريقة أسود الغاز .