

Лекция 6

Желтые пигменты

Желтые пигменты



Желтые пигменты

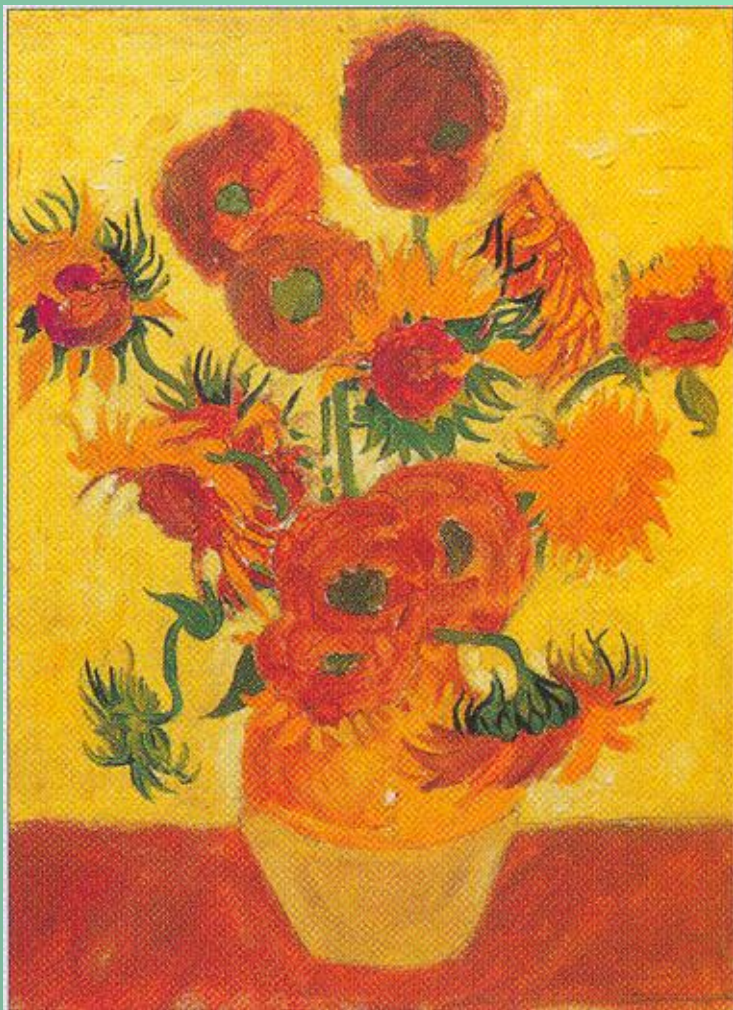
- Цинковая желтая, баритовая желтая, стронциановая желтая, желтый хром, – соли хромовой кислоты с различными катионами, а желтый ультрамарин – смесь хроматов бария и стронция.
- хорошо растворяются в концентрированных HCl и HNO₃ при нагревании.
- Растворы дают положительную реакцию на Cr₂O₇²⁻ (см. красный хром).
- Далее проводят обнаружение соответствующих катионов- Zn²⁺ (см. цинковые белила), Ba²⁺, Sr²⁺, Pb²⁺ (см. свинцовые белила).
- Если в исследуемой пробе будет обнаружен ион Ba²⁺, необходимо сделать тест на ион Sr²⁺ (и наоборот), так как этот пигмент может оказаться смесью хроматов Ba и Sr, то есть желтым ультрамарином.

Желтые пигменты



- Цинковая желтая баритовая желтая
хромат цинка хромат бария,
бледнолимонного цвета

Желтый ультрамарин



Желтые пигменты



- Стронциановая желтая Желтый хром
лимонно-желтого цвета

Обнаружение Ba^{2+} и Sr^{2+} при их совместном присутствии

- Чтобы обнаружить Sr^{2+} в присутствии Ba^{2+} (желтый ультрамарин), его необходимо маскировать каким-либо реагентом, например, нерастворимым BaCrO_4 , так как SrCrO_4 достаточно хорошо растворим в воде и взаимодействует с родизонатом натрия $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$:
 - На фильтровальную бумагу, пропитанную насыщенным раствором K_2CrO_4 , наносят каплю анализируемого раствора.
 - Через некоторое время на пятно помещают каплю 0,2%-ного раствора родизоната натрия в воде. Окрашивание пятна в красно-коричневый цвет указывает на присутствие Sr^{2+} в растворе.

Обнаружение Ba^{2+} и Sr^{2+} при их совместном присутствии

- Красно-коричневая окраска родизоната стронция изменяется на фиолетово-голубую, если на пятно нанести каплю раствора солянокислого диметиламина; осадок бариевого соединения в этом случае окрашивается в ярко-красный цвет.
- Предел обнаружения $3,9 \text{ мкг } Sr^{2+}$, предельное разбавление 1:12800.
- Этой реакцией можно воспользоваться и для обнаружения стронциановой желтой. В этом случае на фильтровальную бумагу последовательно наносят каплю исследуемого раствора и каплю раствора родизоната натрия.

Желтые пигменты

- **Охра** - пигмент, окраска которого обусловлена присутствием минералов Fe(III) . После растворения частицы пигмента в концентрированной соляной кислоте при нагревании проводят обнаружение Fe^{3+} (см. красную землю).



Желтый кадмий

- сульфид кадмия CdS не растворяется в щелочах и разбавленных соляной и серной кислотах;
- растворяется в конц. HCl и H_2SO_4 , в разб. HNO_3 с выделением сероводорода.
- Цвет пигмента меняется от лимонного до оранжево-желтого в зависимости, от условий получения.
- Частицу сухого пигмента испытывают на присутствие сульфид-иона (см. ультрамарин), раствор – на ион Cd^{2+} (см. красный кадмий).



Сиена

- природный земляной пигмент, отличающийся от охры присутствием небольшого количества соединений марганца.
- Сиена растворяется в концентрированной соляной кислоте при нагревании.
- Раствор исследуют на присутствие ионов Fe^{3+} (см. красную землю) и Mn(IV) .

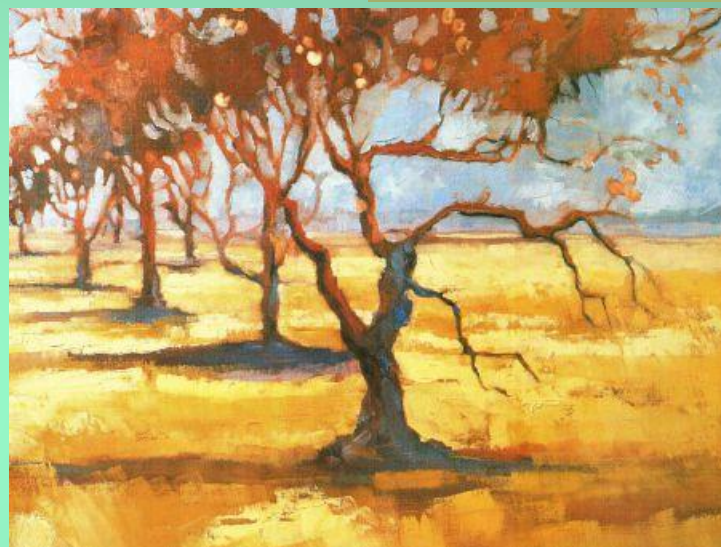


Сиена

- Обнаружение Mn (IV):
 - На фильтровальную бумагу помещают каплю аммиачного раствора нитрата серебра и затем каплю анализируемого раствора. В присутствии марганца появляется темное пятно, которое при нагревании становится более отчетливым.
 - Реактив готовят следующим образом. К насыщенному раствору нитрата серебра добавляют концентрированный аммиак до растворения первоначально выпавшего осадка. Затем добавляют такой же объем аммиака.
- Предел обнаружения 0,05 мкг Mn (IV). Предельное разбавление 1:1000000.

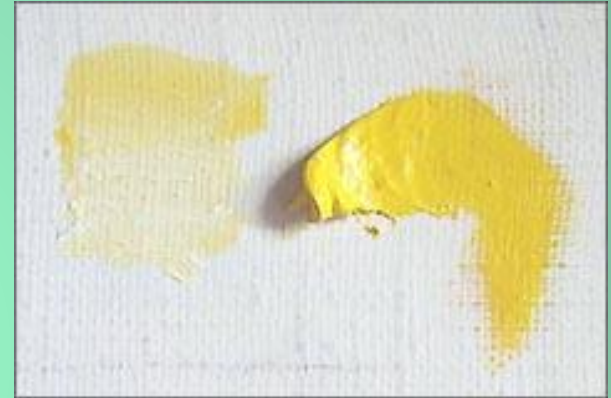
Неаполитанская желтая

- Сурьмяно-свинцовые соли переменного состава: $(\text{PbO})_y \cdot (\text{Sb}_2\text{O}_5)_x$; $2 < y < 3$; $0 < x < 1$
- Не растворяется в кислотах, но разлагается ими; получающаяся при этом жидкость не окрашивается в желтый цвет (в отличие от желтого хрома).
- В щелочах и при нагревании не изменяется;
- растворяется в царской водке при нагревании.
- Раствор анализируют на присутствие Pb^{2+} (см. свинцовые белила) и Sb (V) (см. сурьмяную красную).



Свинцово-оловянистая желтая

- первый тип – Pb_2SnO_4 ,
- второй – станнат свинца, в котором часть атомов Sn замещена на атомы Si ($\text{PbSn}_2\text{SiO}_7$).
- Оба типа не растворяются в минеральных кислотах. При нагревании с конц. кислотой очень медленно растворяются.
- Микрохимическое определение пигментов сводится к установлению наличия Pb и Sn.
- Тип пигмента достоверно устанавливают только рентгенофазовым анализом.



Свинцово-оловянистая желтая

■ Обнаружение Sn (IV):

- частицу пигмента растворяют в капле конц. HNO_3 при нагревании и выпаривают досуха. Затем добавляют каплю царской водки и медленно нагревают до сухого состояния (операцию повторяют трижды). Заключительную обработку проводят конц. HCl .
- В каплю полученного раствора вносят кристаллик RbCl или CsCl . В присутствии олова вокруг кристаллика появится облачко осадка труднорастворимой соли $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$ или $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$ в виде мелких октаэдров.
- Предел обнаружения 0,05 мкг Sn (IV). Предельное разбавление 1:20000.

■ Обнаружение иона Pb^{2+} :

- Каплю раствора, полученного многократным растворением частицы пигмента в кислотах, выпаривают досуха и обрабатывают каплей разбавленной уксусной кислоты.
- В полученном растворе проводят обнаружение Pb^{2+} (см. свинцовые белила).

К. Писсаро «Въезд в деревню»



Желтые пигменты

- Цветовая доминанта: охра желтая. Слева – желтая охра в чистом виде, такая, какой она выдавливается из тюбика.
- 1. Кремовый цвет домов: белила, желтая охра и желтый кадмий.
- 2. Освещенные участки земли: белила, желтая охра и немного темного ультрамарина.
- 3. Охристый цвет деревьев на заднем плане (освещенная часть): белила, желтая охра, темный ультрамарин.
- 4. Затененные участки крон деревьев на переднем плане: белила, желтая охра, жженая сиена, краплак и изумрудная зеленая.
- 5. Оранжевые крыши: желтая охра, кадмий желтый, немного белил и по капле кадмия красного и изумрудной зеленой.
- 6. Тень на стене на заднем плане и на доме на переднем плане слева: желтая охра, белила, краплак и ультрамарин.

Желтые пигменты

- 7. Блики и освещенные участки травы: желтая охра с небольшим количеством кадмия желтого, белил и немного изумрудной зеленой.
- 8. Зеленые участки среднего и темного тона: желтая охра и изумрудная зеленая.
- 9. Зеленовато-коричневый цвет затененных участков: желтая охра и темный ультрамарин.
- 10. Черный сине-зеленого оттенка: желтая охра и темный ультрамарин.
- 11. Черный коричневого оттенка: темный краплак, изумрудная зеленая и жженая сиена.
- 12. Сине-черный цвет: ультрамарин с добавлением небольшого количества темного краплака – так, чтобы сохранился синий тон.

Коричневые пигменты



Умбра

- Земляной пигмент, по составу близкий к сиене и охре.
- Коричневый цвет обусловлен наличием в составе от 6 до 16% MnO_2 . Чем больше марганца, тем темнее цвет пигмента.
- Умбра растворяется в конц. HCl при нагревании/
- Раствор исследуют на присутствие Fe^{3+} (см. Красная охра) и Mn (IV) (см. Сиена).



Умбра

**Умбра Башкирская
Bashkirian Umber №412**



Выкраска с разбелом



**Умбра жженая № 413
Bashkirian Burnt Umber**



Выкраска с разбелом



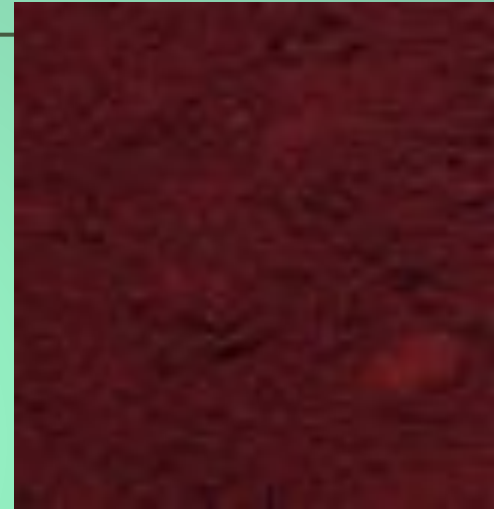
Сиена и умбра жженые

- получают прокаливанием натуральных пигментов при 400-600°C. В процессе прокаливания соединения Fe и Mn, входящие в состав исходных пигментов, обезвоживаются и приобретают окраску темно-коричневого цвета.
- Оба пигмента растворяются в конц. HCl только при нагревании.
- Микрохимические тесты аналогичны рекомендуемым для определения сиены и умбры натуральных.



Коричневые пигменты

- **Кассельская коричневая** (смесь органических веществ почвенного происхождения, минералов Fe(III) и глинистых минералов) представляет собой бурый уголь, который содержит оксиды железа.
- плохо растворима в кислотах, но хорошо растворима в щелочах. Остаток после прокаливания дает положительную реакцию на Fe(III) (см. Красная охра).



Битум

- смесь углеводородов природного происхождения, в которых иногда присутствуют в значительном количестве различные минералы.
- Для битума характерна хорошая растворимость во многих органических растворителях: трихлорэтилене, тетрахлорэтилене, уайт-спирите, керосине и т. д.
- Конц. HNO_3 частично растворяет битум с образованием красно-коричневого раствора.
- В NaOH пигмент растворяется, образуя оранжево-коричневый раствор.
- Остаток после прокаливании дает положительную реакцию на Fe^{3+} (см. Красная охра).

Марганцовая коричневая



- содержит 10-20% оксидов марганца (в пересчете на MnO_2). В зависимости от соотношения MnO_2 , $\text{Mn}(\text{OH})_3$, MnOOH , входящих в состав пигмента, цвет его колеблется от светлорычневого до черного.
- Пигмент растворяется в минеральных кислотах, устойчив к действию щелочей.
- После растворения в кислоте раствор пигмента анализируют на присутствие марганца (см. сиену).

Мумия

- пигмент красно-коричневого цвета. Светлые сорта содержат 20-35 % Fe_2O_3 , темные – 35-70 % Fe_2O_3 . В состав мумий входят алюмосиликаты.
- Мумии получают обжигом болотных руд, высокожелезистых бокситов и гидрогематитов с последующим размолем и сепарацией.



Фиолетовые пигменты



Темный кобальт

- $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ или $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$
- безводный фосфат кобальта растворяется в кислотах, разлагается щелочами.
- Раствор, полученный растворением частицы пигмента в азотной кислоте, исследуют на присутствие Co^{2+} (см. Смальта).



Светло-фиолетовый кобальт



- $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- по химическим свойствам аналогичен темному кобальту.
- Обнаружение PO_4^{3-} :
 - На фильтровальную бумагу наносят каплю исследуемого раствора, затем каплю 5%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и каплю HCl .
 - В центр пятна помещают каплю 0,05%-ного раствора NaCH_3COO , в результате чего появляется синее пятно.
- Предел обнаружения 0,05 мкг PO_4^{3-} . Предельное разбавление 1:1 000000.

Марганцовая постоянная

- $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
- $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- незначительно разлагается разбавленными кислотами при комнатной температуре, при нагревании – полностью.
- Раствор анализируют на присутствие ионов марганца (см. Сиена).



Черные пигменты



Сажа



■ ламповая копоть



древесный уголь

Черные пигменты

- в качестве черных пигментов использовались пережженная виноградная лоза и персиковые косточки, а также слоновая кость.
- Пигменты, полученные при сжигании растений, практически полностью состоят из углерода
- Пигменты, полученные из животных костей, содержат лишь около 10 % углерода; основная же их часть – $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaCO_3 .
- Поэтому, если после прокаливании исследуемой пробы остается минеральный остаток, необходимо его проанализировать на присутствие ионов Ca^{2+} , PO_4^{3-} , Mg^{2+} .

Черные пигменты



■ Растительного

Животного

происхождения

■ Обнаружение Mg^{2+} :

- На предметное стекло помещают каплю исследуемого раствора, обрабатывают парами аммиака и вносят кристаллик Na_2HPO_4 . выпадают кристаллы в виде звездочек и пирамид.
- Реакции мешают ионы Ca^{2+} , которые удаляют с помощью раствора $(NH_4)_2CO_3$ в присутствии оксалата аммония. Предел обнаружения 0,012 мкг Mg^{2+} . Предельное разбавление 1:80000.

■ Обнаружение PO_4^{3-} :

- Остаток, полученный после прокаливания, растворяют в разб. HNO_3 (Cl^- должен отсутствовать). К капле полученного раствора добавляют каплю реактива (1 г $(NH_4)_2MoO_4$ растворяют в 12 мл HNO_3 $\rho=1,18$ г/см³) и слегка нагревают.
- Выпадает желтый осадок аммонийной соли фосформолибденовой кислоты $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$. Осадок растворяется в избытке фосфата, поэтому реактив необходимо прибавлять в большом избытке. Чувствительность реакции повышается при добавлении твердого NH_4NO_3 .
- Предел обнаружения 0,05 мкг PO_4^{3-} . Предельное разбавление 1:20000.

Металлические пигменты



Металлические пигменты

- устойчивы к свету, доступны в 12 цветах и могут смешиваться между собой для получения различных оттенков. При добавлении в краски и лаки, как на растворителях, так и на воде, придают предмету металлический "блеск".
- Особые эффекты достигаются при включении металлических пигментов в спиртосодержащие краски, пока те ещё влажные: порошок распределяется по принципу случайности, давая надёжный и впечатляющий эффект.
- При смешивании с медиумом для бронзирования, получаются металлические краски, которые могут наноситься на любую основу (сольвентную, спиртовую или водную). Во избежание потери эффекта блёсткости не рекомендуется наносить поверх пигментов лаки. Подходит для всех видов поверхности. Зернистость: 50-60 мкм.

Металлические пигменты

- тонкодисперсные порошки, либо тончайшие листки – по составу представляют собой металлы или их сплавы.
- выделяются металлическим блеском.
- В качестве металлических пигментов в старой живописи использовали в основном золото, серебро и олово. Позже начали применять медь, бронзовый порошок, а в XIX веке было начато производство пигментной цинковой пыли и алюминиевой пудры.



Металлические пигменты



- Методика исследования состава металлических пигментов качественным микроанализом почти ничем не отличается от исследования минеральных пигментов. Последовательно проводят операции растворения микропроб в различных кислотах, наблюдение цветовых изменений при прокаливании до 1000°C и обнаружение с помощью специфических реакций катионов металлов.

Пигменты из золота

- порошкообразное (твореное) золото, либо листовое (сусальное) легко отличить от других металлических пигментов золотистого цвета – меди и ее сплавов:
 - золото не растворяется ни в одной кислоте, за исключением царской водки, и не изменяется при прокаливании до 1000°C.
- Обнаружение Au (III):
 - Частицу пигмента дважды обрабатывают царской водкой, выпаривают досуха.
 - К сухому остатку добавляют каплю 2 моль/л HCl. На фильтровальную бумагу наносят каплю анализируемого раствора и каплю бензидина (0,05 %-ный раствор бензидина в 10 %-ной CH_3COOH). В присутствии золота бумага окрашивается в синий цвет.
 - Предел обнаружения 0,02 мкг Au (III). Предельное разбавление 1:50000.
- Реакции мешают большие количества тяжелых металлов, а также окислители, которые взаимодействуют с бензидином.

Пигменты из серебра

- использовалось в виде порошка и в виде тонких листов.
- Отличительная черта серебряного пигмента (в сравнении с другими металлическими пигментами серебристого цвета) – наличие темно-коричневой, практически черной пленки сульфида серебра Ag_2S , образующейся в местах трещин и утрат покровного лака в результате воздействия сероводорода атмосферы.
- Отличить сульфид серебра от различного рода поверхностных загрязнений и от пигментов черного цвета можно с помощью реакции на сульфид-ион.
- Пигмент из серебра легко растворяется в азотной и серной кислотах при нагревании. В растворе проводят обнаружение иона Ag^+ .

Обнаружение Ag^+ :



- Раствор упаривают досуха, остаток растворяют в 2 моль/л CH_3COOH .
- В каплю полученного раствора помещают кристаллик $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, выпадают красно-оранжевые кристаллы $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- Осадки дают также Pb и Hg, но они хорошо растворимы в кислой среде. Однако не следует слишком подкислять раствор, так как $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворяется в конц. кислотах.
- Предел обнаружения 0,15 мкг Ag^+ . Предельное разбавление 1:7000.

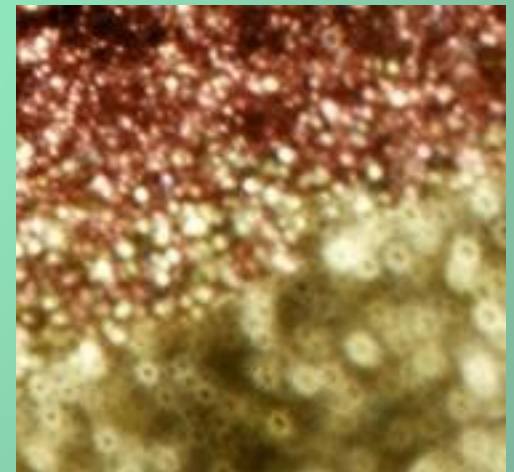
Оловянная фольга и твореное олово

- Олово вступает в реакции с минеральными кислотами, горячими концентрированными щелочами.
- Кусочек оловянной фольги или пигмент растворяют в концентрированной азотной кислоте при нагревании. В растворе проводят обнаружение Sn (IV) (см. свинцово-оловянистую желтую).



Пигменты из меди и ее сплавов

- В качестве медных металлических пигментов использовали Cu и бронзовые порошки, получаемые из сплавов Cu с Zn, Sn и другими элементами.
- При прокаливании пигменты чернеют;
- хорошо растворяются в HNO_3 при нагревании.
- Полученный раствор исследуют на присутствие ионов Cu^{2+} (см. азурит), Zn^{2+} (см. цинковые белила) и Sn(IV) (см. свинцово-оловянистую желтую).
- Для получения более полной информации о составе бронзовых красок целесообразнее использовать методы спектрального анализа.



- **Алюминиевая фольга и пудра.** Al не растворяется в холодной HNO_3 , так как при этом образуется пассивирующий защитный слой, трудно растворимый в избытке реактива, но хорошо растворимый в HCl . В растворе проводят определение ионов Al^{3+} .
- Обнаружение Al^{3+} :
 - На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора и обрабатывают парами NH_3 .
 - Затем на это пятно наносят каплю спиртового раствора ализарина, снова обрабатывают парами аммиака и нагревают.
 - В результате взаимодействия $\text{Al}(\text{OH})_3$ с ализарином образуется красный лак. Реакции мешают свободные минеральные кислоты.
 - Предел обнаружения 0,006 мкг Al^{3+} . Предельное разбавление 1:330000.
- **Цинковая пыль** (практически чистый цинк). Раствор, полученный растворением частицы пигмента в конц. HCl , анализируют на присутствие ионов Zn^{2+} (см. Цинковые белила).