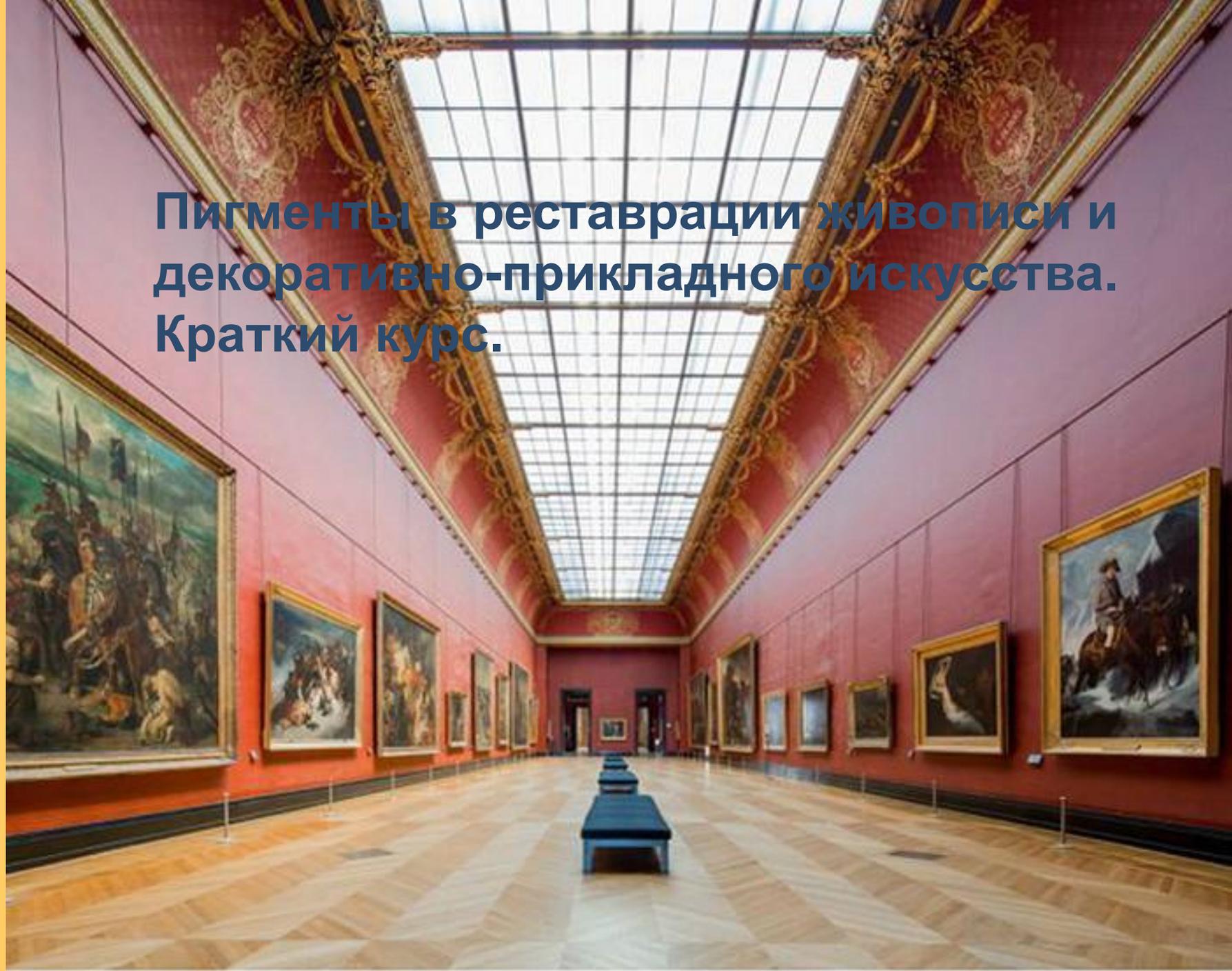


**Пигменты в реставрации живописи и декоративно-прикладного искусства. Краткий курс.**



•Лазурит

## Состав краски

- Свинцовые белила

- Искусств. ультрамарин

- Баритовые белила

- Связующее вещество
- Эмульсия
- Яичная

•Казеиновая

•ПВА

Темпера

Энкаустика

Масло

•Стеарин

• Пигменты — это высокодисперсные окрашенные порошки, получаемые из природного или синтетического сырья. Некоторые из них, могут быть как природного, так и синтетического происхождения. По химическому составу пигменты разделяют на *органические* и *неорганические*, по цвету — на *ахроматические* (белые, серые, черные) и *хроматические* (все цветные).

Неорганические пигменты *представляют собой оксиды, гидроксиды и соли металлов. Получают их из природных минералов, либо синтезируют.*



# Белые пигменты



Hendrik  
Averkamp

Название	<i>Известковые белила</i>	<i>Баритовые белила</i>	<i>Цинковые белила</i>	<i>Свинцовые белила</i>
Химическая формула	Карбонат кальция, кальцит, $\text{Ca CO}_3$	Сульфат бария $\text{Ba SO}_4$	Оксид цинка $\text{ZnO}$	Основной карбонат свинца $(\text{PbOH})_2 \text{CO}_3$
Действие кислот	Растворяются в кислотах с <u>выделением углекислого газа (<math>\text{CO}_2</math>)</u> . В раствор переходят ионы $\text{Ca}^{2+}$ $\text{Ca CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	<u>Не растворимы в кислотах.</u> Для перевода в раствор частицу пигмента <u>сплавляют в тигле с содой (<math>\text{NaHCO}_3</math>)</u> . В раствор переходят ионы $\text{Ba}^{2+}$	Растворяются в азотной кислоте, <u>без выделения газа.</u> В раствор переходят ионы $\text{Zn}^{2+}$ $\text{Zn O} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	Растворяются в кислотах с <u>выделением углекислого газа (<math>\text{CO}_2</math>)</u> . В раствор переходит ионы $\text{Pb}^{2+}$ $(\text{PbOH})_2 \text{CO}_3 + 4\text{HCl} \rightarrow 2\text{PbCl}_2 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

Пигменты	Белые пигменты			
Название	Известковые белила	Баритовые белила	Цинковые белила	Свинцовые белила
Реакция		$2 \text{Ba}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{BaCrO}_4\downarrow + 2\text{H}^+$ $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COONa} = \text{NaCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ $\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- = \text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + 2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} = \text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4] \cdot \text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{KI} = \text{PbI}_2\downarrow + 2\text{K}^+$
Ход определения	<p>На предметное стекло помещают каплю исследуемого раствора и отдельно – каплю 2н. раствора <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>. Капли соединяют при помощи капли воды. Через несколько минут в водной зоне выпадают кристаллы гипса, имеющие вид игл, розеток, пластинок.</p>	<p>К раствору соли бария приливают 3-5 капель раствора бихромата калия <math>\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7</math>. Выпадает осадок, при добавлении 3-5 капель 2н. раствора ацетата натрия <math>\text{CH}_3\text{COONa}</math> количество осадка хромата бария <math>\text{BaCrO}_4</math> увеличивается.</p>	<p>К 1-2 каплям исследуемого раствора приливают каплю 0,1% раствора сульфата меди и каплю тетрароданомеркуриат-аммония <math>(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]</math>. Стенки пробирки протирают стеклянной палочкой в присутствии ионов цинка. Выпадает темно-фиолетовый осадок: <math>\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4] \cdot \text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]</math></p>	<p>К 2-3 каплям исследуемого раствора приливают 1-2 капли раствора <math>\text{KI}</math>. Выпадает желтый осадок <math>\text{PbI}_2</math>. Смесь нагревают до кипения, осадок растворяется. А при охлаждении раствора вновь выпадает осадок <math>\text{PbI}_2</math>.</p>

Другие : Церуссит — карбонат свинца  $\text{PbCO}_3$ .

Мел — карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ .

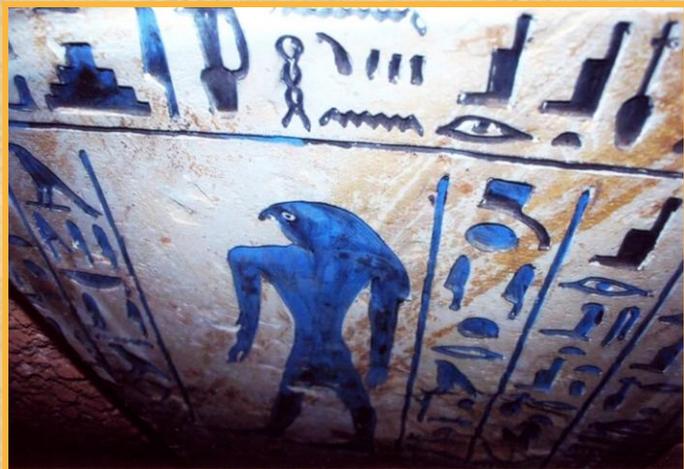
Гипс — сульфат кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Литопон — сульфид цинка  $\text{ZnS}$  + сульфат бария  $\text{BaSO}_4$

Титановые белила — оксид титана  $\text{TiO}_2$ .



# Синие пигменты



Название	Натуральный и искусственный ультрамарин (лазурит)	Азурит	Берлинская лазурь	Смальта	Александрийская лазурь
Химическая формула	$\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{24}$	Основной карбонат меди $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$	Ферроцианид железа $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	Калиевое силикатное стекло, окрашенное кобальтом	силикат кальция и меди $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$

Название	Натуральный и искусственный ультрамарин (лазурит)	Азурит	Берлинская лазурь	Смальта	Александрийская лазурь
<b>Синонимы</b>	лазурный камень, ляпис-лазурь, восточная синяя	азуро, горная синяя, медная синяя	антверпенская синяя, берлинская синяя, китайская синяя, глубокая синяя, синяя Дисбаха, парижская синяя, прусская синяя	азуритовая синяя, богемская синяя, пепельная, кобальтовое стекло, королевская синяя, саксонская синяя, шмельть	Александрийская фритта, египетская синяя
<b>Реактив</b>	А) Ацетат свинца $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ Б) Нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	А) Тетрароданомеркуриат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ Б) ферроцианид калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (в отсутствие катионов $\text{Fe}^{3+}$ )	Роданид калия $\text{KSCN}$ или роданид аммония $\text{NH}_4\text{SCN}$	Тетрароданомеркуриат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	Тетрароданомеркуриат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$
<b>Наблюдения</b>	А) Происходит почернение бумажки, пропитанной ацетатом свинца Б) Образуется красно-фиолетовое окрашивание бумаги В) Присутствие сероводорода можно определить по запаху	А) Образуются желтые кристаллы $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ Б) Выпадет красно-коричневый осадок $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Образуется роданид железа кроваво-красного цвета $\text{Fe}(\text{SCN})_3$	Образуются синие кристаллы $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ в виде призм, пирамид, треугольников	Образуются желтые кристаллы $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$

# Зелёные пигменты



Камиль Коро



## •Глауконит

*Синонимы:* зеленая земля, празелень, зеленая Веронезе, английская зеленая, богемская зеленая и т.д.- по месту происхождения. Использовался без ограничения в различных живописных техниках и видах живописи. Основной зеленый пигмент настенной живописи.

## •Ярь-медянка

*Синонимы:* зеленая медная, испанская зеленая, венецианская зеленая, вердигрис, ярь венецейская, ярь. Древнейший живописный пигмент. Ярь-медянка широко применялась в станковой живописи, иногда не использовалась в настенной живописи.

## •Малахит

*Синонимы:* горная зеленая, медная зеленая, малахитовая зелень. Наиболее ранние произведения искусства, в которых обнаружен малахит — это памятники Древнего Египта. Малахит использовался в станковых произведениях, иконописи и в живописи книжных миниатюр.

## •Швейнфуртская зеленая

*Синонимы:* брауншвейгская, мюнхенская, парижская, венская зеленая, кроющая, изумрудная, оригинальная зеленая. Из-за высокой ядовитости с 1920 г. не употребляется.

Использовалась в различных техниках — в акварели, в темперных и масляных красках.

## • Зеленый кобальт — оксид кобальта и цинка $ZnO \cdot CoO$ .

*Синонимы:* зеленая киноварь, зеленая Ринмана, саксонская зеленая, цинковая зеленая. В 1780 году получен шведом Ринманом. Используется для производства масляных темперных, казеиновых красок, а также для пастели.

## •Хромовая зелень — оксид хрома $Cr_2O_3$ .

*Синонимы:* изумрудная зеленая ; с XIX в. широко используется в различных живописных техниках.

Название	Ярь-медянка	Малахит природный натуральный	Зеленая шееле	Швейнфутская зелень
Химическая формула	Собирательный термин для ацетатов меди различного химического состава $2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Основной метаарсенит меди $\text{Cu}(\text{AsO}_2)$ $\cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2$ ▪ $\cdot m\text{H}_2\text{O}$	Арсенит-ацетат меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot$ ▪ $3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$
Действие кислот, щелочей	Хорошо растворяется в кислотах. Щелочи взаимодействуют с ярью- медянкой, образуя гидроксид меди синего цвета.	Взаимодействует с кислотами с выделением углекислого газа, что резко отличает его от всех медных зеленых пигментов.	Легко растворяется в кислотах и щелочах.	Легко растворяется в кислотах и щелочах
Действие температур	Все медные зеленые пигменты при нагревании до высоких температур разлагаются до оксида меди (II) $\text{CuO}$ черного цвета.			

Как изменяют цвет все медные зеленые пигменты при нагревании?

# Красные пигменты

Название	Химическая формула	Тесты
Киноварь	Природный минерал и искусственно получаемый сульфид ртути HgS	1. Микрхимические тесты: не растворяется в минеральных кислотах; микрхимическая реакция на ион Hg <sup>2+</sup> . 2. Термический тест: возгоняется (исчезает)
Реальгар	сульфид мышьяка As <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	1. Микрхимические тесты: плохо растворяется в минеральных кислотах с выделением H <sub>2</sub> S; микрхимические реакции на ионы S <sup>2-</sup> и As(V). 2. Термический тест: возгоняется (исчезает) Для точной идентификации необходимо применять методы структурного анализа.
Красный кадмий	Сульфид и селенид кадмия CdS·CdSe	1. Микрхимические тесты: плохо растворяется в кислотах с выделением H <sub>2</sub> S; микрхимические реакции на ионы Cd <sup>2+</sup> ; S <sup>2-</sup> , Se(II). 2. Термический тест: коричневеет Надежное определение кадмия красного — методами элементного анализа (например, спектрального, либо микронзонда) или методами структурного анализа.



Название	Химическая формула	Тесты
Красная охра	оксид железа $\text{Fe}_2\text{O}_3$	1. Микрохимические тесты: практически не растворяется в минеральных кислотах; микрохимическая реакция на ион $\text{Fe}^{3+}$ 2. Термический тест: не меняется
Сурик	двойной оксид свинца $\text{Pb}_3\text{O}_4$	1. Микрохимические тесты: растворяется в минеральных кислотах; при растворении в соляной кислоте $\text{HCl}$ образуется белый осадок $\text{PbCl}_2$ ; микрохимическая реакция на ион $\text{Pb}^{2+}$ . 2. Термический тест: сурик $\text{Pb}_3\text{O}_4$ -> массикот $\text{PbO}$ оранжевый -> желтый
Красный хром	Основной хромат свинца $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$	Растворяется в неорганических кислотах. $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ переходит в раствор.

## Красные органические пигменты:

*Античный пурпур* — красно-фиолетовый пигмент, источник: железы морских моллюсков из родов *Murex* и *Purpura*.

*Крапплак* — красно-вишневый пигмент, источник: корни марены красильной *Rubia tinctoria*.

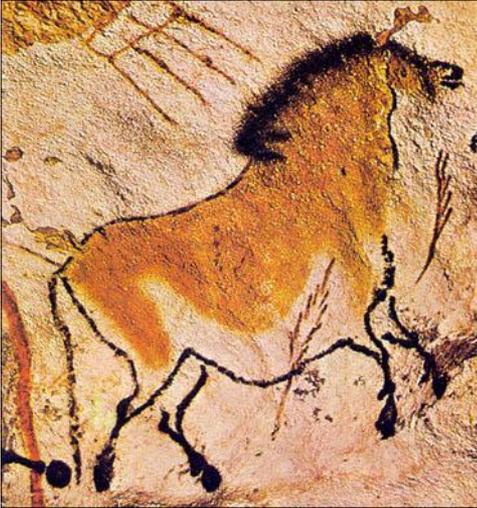
*Кошениль* — красно-вишневый пигмент, источник: кошениль ("канцелярское семя") — самки насекомых, живущих на кактусах (Центральная Америка).

*Кермес* — красно-вишневый пигмент, источники: кермес (червец) — самки насекомых, живущие на корнях некоторых растений: на дубах (Южная Европа, Северная Африка); на различных травах в Армении и Персии; российский червец — на клубнике и ежевике (Центральная Россия) и др.

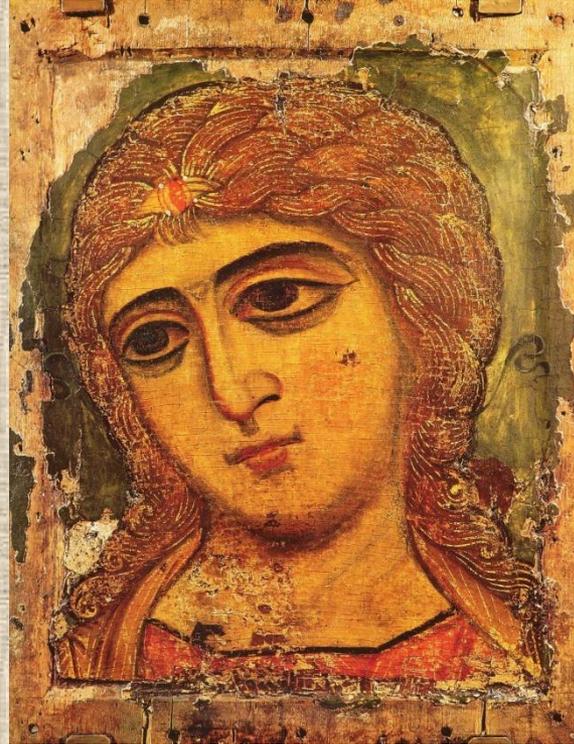
*Красное дерево или бразильское дерево* — источники: деревья вида *Caesalpinia* (Ямайка, Бразилия, Азия, Филиппины). (англ.: Brazil wood; нем.: Rotholz, Brasilholz; франц.: Bois du Bge sil). Красящее вещество получали экстракцией из растений или из высушенных телец насекомых. Существовал и иной способ приготовления красных органических пигментов: краситель извлекали из уже окрашенных тканей. В этом случае при исследовании пигмента обнаруживают остатки окрашенных текстильных волокон.

В 1868 году Грэбе и Либерманн синтезировали ализарин — один из красящих компонентов крапплака. С этого момента натуральный крапплак вытесняется дешевым ализариновым пигментом, как более светостойким и дешевым.

# Желтые пигменты



Желтая охра — природная смесь минералов:  
гидроксид железа  
 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$  (20-70%) + глинистые минералы



Аурипигмент — сульфид мышьяка  $As_2S_3$

Неаполитанская желтая — антимонит свинца  
 $Pb_3Sb_2-xO_7$  ( $2 < y < 3; 0 < x < 1$ )

Шафран — растительный краситель кроцетин

Индийская желтая — Mg- и Ca- соли эксантиновой (euxanthin) кислоты



Желтые хромовые пигменты. Желтый хром —  $PbCrO_4$  или  $2PbSO_4 \cdot PbCrO_4$  (в зависимости от способа получения)

Цинковая желтая —  $ZnCrO_4$ .

# Коричневые пигменты

**Умбра натуральная-** натуральный земляной пигмент. Используется в живописи со времен пещерных росписей. Использовался без ограничения в различных техниках и видах живописи.

**Сиена жженая , умбра жженая** — смесь безводных оксидов  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ , глинистые минералы. Природные пигменты, подвергнутые термической обработке. Используются с древнейших времен как коричневые пигменты.

**Коричневая Ван Дейка** — 90% органических веществ (гумусовая и гуминовая кислоты), оксиды железа, глинистые минералы, песок. Природный материал такого состава известен в живописи с XVI века. В XIX веке под этим названием существовал синтетический пигмент (ферроцианид меди  $Cr_2[Fe(CN)_6]$ ) для акварели и масляных красок.

**Асфальт** — природная смесь углеводородов с неорганическими примесями.

Синонимы: антверпенская коричневая, иудейская смола, битум, мумия

С древнейших времен использовался как клеющее средство и как консервант. Считается, что в живописи начинает использоваться с XVII века, хотя при исследовании более ранних произведений его обнаруживают как добавку в темные красочные слои



# Черные пигменты

**Древесный уголь, виноградная черная, персиковая черная**— древнейшие черные пигменты, получающиеся путем сгорания без доступа воздуха различных древесных и растительных остатков.

## **Ламповая копоть (сажа)**

Ламповую сажу производили уже в Древнем Китае для туши путем неполного сгорания минеральных и растительных масел. В Европе с XVIII века сажу производят на промышленных установках.

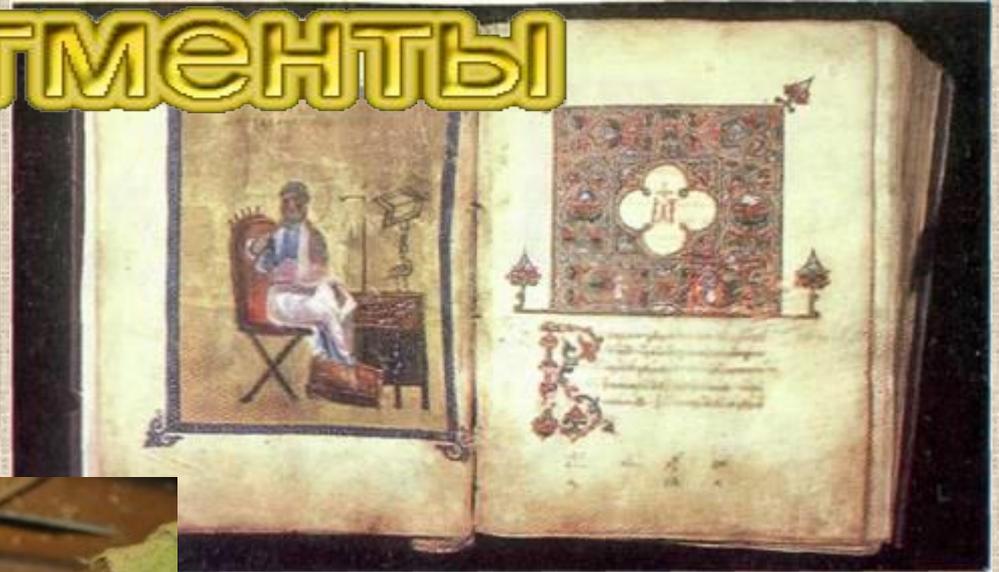
## **Слоновая черная, жженая кость**

Пигменты, получаемые обугливанием костей, слоновых бивней. Древнейший черный пигмент, использовавшийся, как и все углеродсодержащие черные пигменты, без ограничений.



# Металлические

# пигменты



19 10 2007

	Пигменты из золота	Пигменты из меди и ее сплавов	Пигменты из серебра
Физическое состояние	Порошкообразное (твореное) золото либо листовое (сусальное)	В качестве медных металлических пигментов использовалась медь и бронзовые порошки, получаемые из сплавов меди с цинком, оловом и другими элементами.	Серебро используется в виде порошка или листов.
Действие кислот	Не растворяется ни в одной кислоте, за исключением <u>царской водки</u> $\text{HNO}_3 + 4\text{HCl} + \text{Au} = \text{HAuCl}_4 + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	Хорошо растворяется в азотной кислоте при нагревании $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{NO}_2 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 = 2\text{NO} + 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	Отличительная черта серебряного пигмента: наличие темно-коричневой, почти черной пленки сульфида серебра $\text{Ag}_2\text{S}$ , образующейся в местах трещин и утрат покровного лака в результате воздействия сероводорода атмосферы.
Действие температур	Не изменяется при прокаливании до $1000^\circ\text{C}$	При прокаливании пигменты из меди чернеют.	

## Влияние на стойкость пигментов.

### Воздух

- кислород изменяет некоторые цветные вещества
- влага катализирует эти изменения
- сернистые газы вызывают почернение свинцовых и медных красок

### Свет

- прямой солнечный свет, содержащий много ультрафиолетовых лучей, вызывает химические реакции, проявляющиеся в посветлении органических красителей
- киноварь иногда темнеет под действием прямого солнечного света. При этом происходит не химическая реакция, а физическое изменение красного кристаллического сернистого соединения в черное, с иной структурой.

### Взаимная реакция

- кадмий желтый и красный, ультрамарин и свинцовые белила чернеют в смеси с медными красками
- краплак и каменноугольные красители бледнеют в смеси с кроющими белилами
- каменноугольные красители бледнеют с железосодержащими глинами, охрой, сиеной и умброй

## Воздействие пигментов на связующее

пигменты,  
содержащие  
свинец  
(кремнистые  
белила, свинцовый  
сурик), ускоряют  
процесс высыхания  
масляного

каменноугольные  
красители, черни  
(сажа) и кадмий  
цинковые и  
замедляют  
высыхание масел  
свободными

окислы металлов  
действуют как  
слабые основания

жирными  
кислотами,  
содержащимися в  
маслах, с  
образовани

пигменты, которые  
частично образуют  
мыла, которое  
растворяется в  
связующем,  
например умбра,  
окрашивающая  
масло марганцем,  
проникают в  
вышележащие слои  
живописи, подобно  
анилиновым  
красителям

## Воздействие связующего на пигменты

Сильно кислые связующие — темпера с уксусной кислотой или прогорклое масло большой кислотности — могут вызвать обесцвечивание ультрамарина.

Щелочные связующие разлагают берлинскую лазурь, ализариновые лаки и другие органические красители, которые нельзя употреблять во фреске.

Связующие красок влияют на пигменты и вследствие желтения.

## МЕТОД ОЧИСТКИ АТОМАРНЫМ КИСЛОРОДОМ



Спасибо за внимание!