

### Хімія і живопись: загадка синега цвета

В. А. Халецкий, доцент кафедры инженерной экологии и химии

Брестского государственного технического университета;

К. В. Халецкая, студентка Белорусского государственного университета;

Е. И. Василевская, кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической химии БГУ

Когда мы рассматриваем художественное полотно в картинной галерее, то обращаем внимание на его сюжет, композицию, технику живописи, с любопытством вглядываемся в детали, оцениваем общее впечатление, которое производит картина. Но очень редко нам в голову приходит мысль о тех материалах, которые использовались при её написании. Тем более, практически мы никогда не пытаемся посмотреть на художественное произведение с точки зрения химии, а ведь краски, которые кладутся на холст, — это продукт химической технологии, и возможность самовыражения художника очень сильно зависит от того, какими цветами он располагает. Это объясняет, почему появлению новых течений в изобразительном искусстве очень часто предшествует синтез новых пигментов и появление новых связующих для красок.

Первые пигменты, которые появились в арсенале художников, имели природное происхождение, прежде всего различные соединения железа (*охра*, *мумия*, *сиена*, *сурик*, *умбра*), которые позволяли художнику получать стойкие жёлтые, красные, коричневые, чёрные цвета. С химической точки зрения эти пигменты представляют собой оксид железа(III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) различной степени гидратации, содержащий также оксиды алюминия, кремния, магния, марганца. Ярро-красный цвет получали с помощью *киновари* ( $\text{HgS}$ ), чёрный цвет — *сажи* ( $\text{C}$ ), белый цвет — используя *мел* ( $\text{CaCO}_3$ ) или *бланфикс* ( $\text{BaSO}_4$ ). Однако чаще всего художники предпочитали *свинцовые белила* ( $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ), которые человечество научилось синтезировать ещё в античные времена, растворяя свинец в винном уксусе. Аналогично со времён Древнего Рима получали *медную зелень*, или *медянку* ( $\text{Cu(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 2\text{Cu(OH)}_2$ ), которая даёт зелёный цвет с бирюзовым оттенком [1, с. 11—12, 469, 479; 2].

В книге испанского писателя Артуро Переса-Реверте «Фламандская доска» можно

прочитать о работе реставратора, который занимается восстановлением картины, написанной в XV веке: «Мало-помалу, по мере исчезновения состарившегося лака, фламандская доска начала вновь обретать магию своих изначальных красок, теперь представших взору такими, какими их задумал и смешал на своей палитре старый фламандец: сиена, медная зелень, свинцовые белила, ультрамарин» [3, с. 94]. Последний из перечисленных пигментов — *ультрамарин*, известный также как *ляпис-лазурь*, был большой редкостью и встречался далеко не на каждой картине. Синие пигменты на основе гидросокарбоната меди (*азуриты*) ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ) были известны очень давно, но их цветовой тон не давал возможности получать насыщенный синий цвет. Кроме того, со временем он изменялся на самой картине. Поэтому самым популярным синим пигментом был ультрамарин, однако далеко не самым доступным. Практически до XIX в. художникам приходилось очень экономно использовать синий цвет на своих полотнах. Попробуем разобраться, в чём состояла причина.

Ультрамарин представляет собой алюмосиликат, кристаллическая решётка которого состоит из тетраэдров  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  и  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , соединённых через общие кислородные атомы в сложные пространственные структуры. В пустотах кристаллической решётки находятся анионы серы  $\text{S}^{2-}$ . Заряд анионов компенсируется катионами натрия  $\text{Na}^+$ . Состав ультрамарина можно выразить формулой  $n(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{S}_x$ , где  $n$  и  $m = 2-3$ ,  $x = 1-5$ , причём сера является *хромофорной*, т. е. отвечает за цвет группы. От её количества зависит цветовой тон пигмента и его глубина [4, с. 182]. Основой для получения природного ультрамарина служит полудрагоценный камень *лазурит*. Для получения пигмента его тщательно растирают в ступке и многократно промывают, чтобы удалить примеси. При этом получается очень тёмный, насыщенного синего цвета порошок с полупрозрачными частицами, пригодный

для использования в краске. Единственным источником поступления лазурита в средневековую Европу было расположенное в горах Бадахшана (территория современного Афганистана) месторождение, где камень добывается уже более 6000 лет. Понятно, что редкость и дороговизна лазурита, трудоёмкая технология получения пигмента и низкая укрывистость определили очень высокую стоимость ультрамарина [5; 6, с. 231—249].

В своей книге «Трактат о живописи» («Il libro dell'arte»), написанной в первой половине XV в. и являющейся важным источником сведений о технике живописи эпохи Возрождения, флорентийский художник Ченнино Ченнини посвящает ультрамарину целую главу: «Синий ультрамарин — краска благородная, прекрасная и совершеннее всех остальных, ничего нельзя сказать против неё, она вызывает одну похвалу» [7, с. 36]. Сегодня мы можем увидеть ультрамарин во многих работах художников Возрождения: Рафаэля, Леонардо да Винчи, Микеланджело.



Рисунок 1 — Ян Вермеер. «Молочница»

В XVII в. начинается расцвет голландской жанровой живописи. Приобретение картин у горожан становится престижным занятием, что привело к возникновению рынка предметов искусства. Как пишет культуролог Пётр

Вайль: «Рыночная стоимость произведения живописи определялась не тематикой, не жанром и стилем, а техникой исполнения. То есть затраченным на работу временем. Плата скорее почасовая, чем аккордная» [8, с. 270]. Ян Вермеер — один из ведущих художников «золотого века» голландской живописи — при заказе картины специально оговаривал с покупателями повышенную стоимость участков, окрашенных ультрамарином в синий цвет! В отличие от своих современников Вермеер очень широко применял его в своих картинах, многие из которых дошли до наших дней. В самом начале своей карьеры художник обнаружил, что смесь ультрамарина с серым цветом даёт эффект яркого дневного света, который невозможно изобразить другими средствами. На рисунке 1 представлена одна из самых значимых работ мастера — полотно «Молочница» (1658—1660), хранящееся в Рийксмузее в Амстердаме. Глубина цвета фартука молочницы является ярким примером того, когда очень хорошая сохранность картины демонстрирует всю насыщенность и чистоту тона природного ультрамарина [9].

В 1704 г. берлинский красильщик Йохан Дисбах, осаждая карминовый лак сульфатом железа(II) и гидроксидом калия, над которым перегонялось масло, полученное из костей животных, получил новый синий пигмент — *берлинскую лазурь*, или *милори*, представляющую собой гексацианоферрат(II) железа(III)-калия ( $K(Fe^{3+})[Fe(CN)_6]$ ) [1, с. 13; 10, с. 424]. Однако берлинская лазурь так и не стала равноценной заменой ультрамарину из-за своего зелёноватого тона и относительно невысокой химической стабильности. Тем не менее она сыграла очень важную роль в истории развития почты. Невероятный филателистический раритет — знаменитый «Голубой Маврикий» — был напечатан с помощью синей краски на основе именно этого пигмента (рис. 2). Невзрачная двухпенсовая марка, выпущенная в свет в 1847 г. на острове Маврикий возле бе-



Рисунок 2 — Марка «Голубой Маврикий» (1847)

регов Африки, в настоящее время является самой дорогой маркой в мире, её стартовая цена на аукционах превышает миллион долларов [11; 12].



Рисунок 3 — Луи Жак Тенар (1777—1857) [14]

Однако подлинная революция в истории синего цвета произошла в 1802 г., когда 25-летний преподаватель химии знаменитой Парижской политехнической школы (Эколь Политехник) Луи Жак Тенар (рис. 3) при спекании солей кобальта получил новый синий пигмент — *кобальтовую синь*, позднее названную *тенаровой синью* в честь своего первооткрывателя. С химической точки зрения пигмент представляет собой алюминат кобальта ( $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Его открытие сослужило добрую службу своему автору: в 1804 г. Тенар становится профессором в Коллеж де Франс [13]. Свою статью, посвящённую синтезу пигмента, учёный впервые опубликовал во французском журнале по горному делу *Journal des Mines* [15]. И если Тенар после своего открытия завоевал всеобщее признание и получил возможность карьерного роста, то европейские художники получили относительно доступный, надёжный, красивый, химически стабильный тёмно-синий пигмент.

Тенарова синь быстро завоевала признание в мире живописи. Настоящим певцом кобальтового пигмента стал Винсент Ван Гог. 19 декабря 1885 г. в письме своему брату Тео он пишет: «Настоящее наслаждение работать кистями высшего сорта, иметь в достатке кобальт, кармин, ярко-жёлтый и киноварь хорошего качества. Самые дорогие краски иногда бывают самыми выгодными, особенно кобальт: восхитительные тона, которые можно получить с его помощью, не сравнимы ни с одной другой синей краской» [16, с. 441]. Благодаря тенаровой сини за год до смерти, в 1889 г., Ван Гог создаёт одну из самых известных и загадочных своих картин «Звёздная ночь» (рис. 4), ныне хранящуюся в Музее современного искусства в Нью-Йорке.



Рисунок 4 — Винсент Ван Гог. «Звёздная ночь»

Однако у кобальтовой сини было два существенных недостатка. Несмотря на то что этот пигмент был значительно дешевле, чем природный ультрамарин, его стоимость всё равно оставалась высокой. Кроме того, ультрамарин имеет лёгкий фиолетовый оттенок, поэтому полностью заменить его кобальтовая синь не могла. В связи с этим поиски путей синтеза искусственного ультрамарина были продолжены. В 1806 г. французские химики Шарль Бернар Дезорм и Никол Клеман установили точный поэлементный состав пигмента. Спустя 8 лет их соотечественники Б. М. Тассер и Никола Луи Вокелен обнаружили, что синий налёт, образующийся в содовых печах, по своему составу близок к ультрамарину. Французское общество поощрения национальной промышленности в 1824 г. учредило премию в 6 000 франков тому учёному, который найдёт способ получения дешёвого синтетического ультрамарина (ценой не более 300 франков за килограмм). Большой размер премии привлек большое количество мошенников и шарлатанов. Тем не менее в 1828 г. промышленник из Тулузы Жан Батист Гиме представил авторитетной комиссии технологию получения дешёвого пигмента. Он получил премию и основал мануфактуру по выпуску синтетического пигмента, стоимостью в 10 раз меньше природного. Через месяц в комиссию по присуждению приза пришло письмо с претензиями от Христиана Гмелина, немецкого химика из Тюбингенского университета, который утверждал, что открыл способ получения пигмента годом ранее, однако содержал его в тайне. Ме-

тод Гмелина в общих чертах повторял технологию Гиме (обжиг каолина, соды, угля и сульфата натрия) и отличался лишь в деталях, поэтому премию было решено полностью оставить Гиме. Ещё большее удивление вызывает тот факт, что немецкий промышленник из Мейсена Ф. А. Кётиг независимо от Гиме и Гмелина на своём предприятии разработал и внедрил похожую технологию. В начале 1830-х гг. стоимость синтетического ультрамарина резко снизилась и была в 100—2500 раз меньше природного [6, с. 231—249].

Окончанием эпопеи синего цвета в живописи стал синтез и промышленное производство британской компанией ICI в 1920-е гг. очень дешёвых органических фталоцианиновых пигментов, обеспечивающих получение широкого спектра оттенков синего цвета [17]. Эти пигменты выдерживают нагревание, устойчивы к воздействию кислот и щелочей (рис. 5). Однако несмотря на относительно высокую светостойкость, с течением времени интенсивность их окраски немного уменьшается.

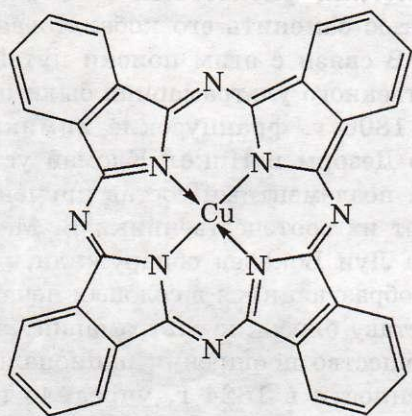


Рисунок 5 — Структурная формула синего фталоцианинового пигмента

Именно появление доступных по стоимости синих пигментов, а также синтез в начале и середине XIX в. большого количества искусственных пигментов других цветов сделали возможным появление импрессионизма — направления в живописи, где цвет играет очень важную роль в процессе самовыражения художника. Французская художница Соня Делоне писала: «Настоящее новое искусство начнётся тогда, когда люди поймут, что цвет имеет собственную жизнь, что бесконечная комбинация цветов имеет поэзию и язык, намного более выразительный, чем

всё, что было ранее. Это волшебный язык, настроенный на вибрации, на саму жизнь» [18]. Импрессионисты очень широко использовали в своих картинах синий цвет. Так, одна из знаковых картин Пьера Огюста Ренуара «Зонтики» (1881—1885), хранящаяся в Национальной галерее в Лондоне, целиком построена в синей гамме красок на основе кобальта и ультрамарина (рис. 6). Творчество Моне, Гогена, Сезанна, Писсаро невозможно представить без использования синтетических синих пигментов [19].



Рисунок 6 — Пьер Огюст Ренуар. «Зонтики»

Нужно сказать, что возникновение импрессионизма в живописи, помимо синтеза новых пигментов, также тесно связано с техническими возможностями, которые давало одно из важнейших изобретений середины XIX в. Чтобы зафиксировать на полотнах свои впечатления и игру света, художникам

было необходимо рисовать вне стен мастерской, на пленэре. Но выйти с масляными красками на улицу было очень сложно, так как краски хранились в специальных мешочках, сделанных из свиных мочевого пузыря. Этот тонкий материал нарезали на квадраты, в центр которых помещали влажную краску, делая небольшие свёртки. Чтобы выдавить краску на палитру, нужно было проколоть его, а затем снова заделать место прокола, так как краска быстро высыхала [20]. В 1841 г. американский портретист Джон Гофф Рэнд, работающий в Англии, изобрёл и получил патент на изобретение прочных цинковых и оловянных тюбиков для масляных красок (рис. 7) [21]. Изобретение Рэнда заинтересовало лондонскую фирму Виндзор и Ньютон (Windsor & Newton of London), которая оперативно, в том же году, наладила выпуск масляных красок в тюбиках (рис. 8). Продукт оказался необычайно востребован художниками. Пьер Огюст Ренуар заметил: «Без тюбиков с красками не было бы импрессионизма» [19]. А Виндзор и Ньютон процветают и по сей день, производя высококлассные краски для живописи. Мы же, каждый день используя тюбики с зубной пастой, и не подозреваем, что этот удобный контейнер изобрёл художник. Изображение одного из первых, промышленно выпускаемых тюбиков с кобальтовой синью представлено на рисунке 8.

Не нужно думать, что синие пигменты актуальны только для живописи. Сегодня мы сталкиваемся с ними каждый день. Невысокая стоимость синтетических пигментов позволила им выйти за узкие рамки художественной деятельности и войти в мир строительства и архитектуры. Когда мы видим на улице синий фасад здания, вероятнее всего, за цвет отвечает фталоцианиновый пигмент, но если повезёт, то можно встретить и небесный лёгкий ультрамарин или благородную пронзительную кобальтовую синь.

#### Список использованной литературы

1. Беленький, Е. Ф. Химия и технология пигментов / Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин; 3-е изд. испр. и доп. — Ленинград : Госхимиздат, 1960. — 757 с.
2. Friedstein, H. G. A short history of the Chemistry of Painting / H. G. Friedstein // J. Chem. Educ. — 1981. — Vol. 58, N 4. — P. 290—294.
3. Перес-Реверте, А. Фламандская доска / А. Перес-Реверте; пер. с исп. — СПб. : Азбука, 2001. — 448 с.
4. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. / Т. Брок, М. Гротеклаус, П. Мишке; пер. с англ. под ред. Л. Н. Машляковского. — М. : Пэйнт-Медиа, 2004. — 548 с.

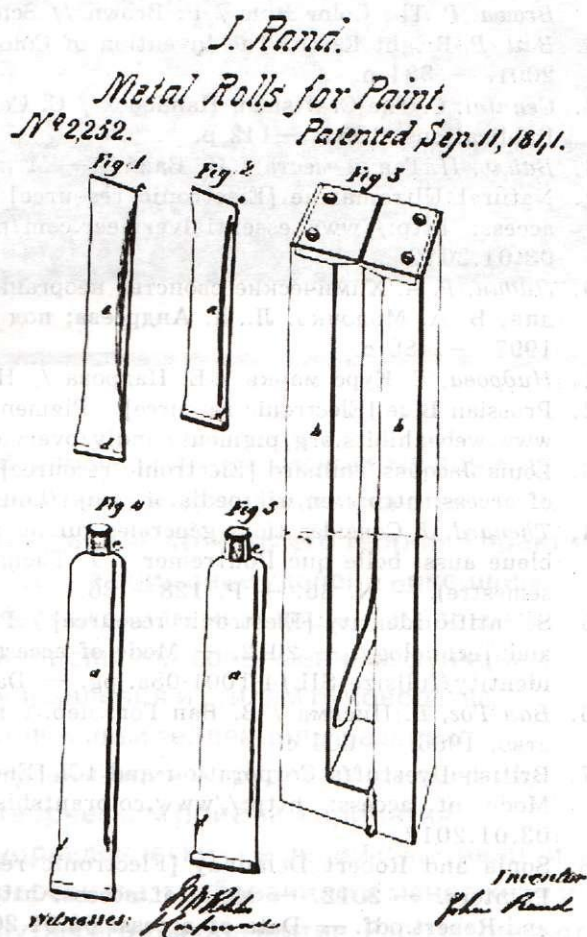


Рисунок 7 — Изображение металлических тюбиков из патента Дж. Г. Рэнда



Рисунок 8 — Один из первых промышленных металлических тюбиков с краской

5. *Brown, P.* The Color Blue / P. Brown // *Scientific American*. — 2009. — N 9. — P. 93
6. *Ball, P.* Bright Earth: The Invention of Colour / P. Ball. — Chicago : University of Chicago Press, 2001. — 384 p.
7. *Cennini, C.* The Craftsman Handbook / C. Cennini; transl. by D. V. Thompson. — New York : Dover Publications, 1954. — 142 p.
8. *Вайль, П.* Гений места / П. Вайль. — М. : КоЛибри, 2006. — 488 с.
9. Natural Ultramarine [Electronic resource] / Essential Vermeer resources. — 2012. — Mode of access: [http://www.essentialvermeer.com/palette/palette\\_ultramarine.html](http://www.essentialvermeer.com/palette/palette_ultramarine.html). — Date of access: 03.01.2012.
10. *Лидин, Р. А.* Химические свойства неорганических веществ : учеб. пособие для вузов / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева; под ред. Р. А. Лидина. — 2-е изд. испр. — М. : Химия, 1997. — 480 с.
11. *Надрова, Е.* Курс марки / Е. Надрова // *Новые известия*. — 2006. — 25 авг. — С. 7.
12. Prussian Blue [Electronic resource] / Pigments through the Ages. — 2012. — Mode of access: <http://www.webexhibits.org/pigments/individ/overview/prussblue.html>. — Date of access: 03.01.2012
13. Louis Jacques Thénard [Electronic resource] / Wikipedia. The Free Encyclopedia. — 2012. — Mode of access: [http://en.wikipedia.org/wiki/Louis\\_Jacques\\_Thénard](http://en.wikipedia.org/wiki/Louis_Jacques_Thénard). — Date of access: 03.01.2012
14. *Thénard, J.* Considérations générales sur les couleurs, suivies d'un procédé pour préparer une couleur bleue aussi belle que l'outremer / J. Thénard // *Journal des Mines*. — 1803—1804 (an XII, 1er semestre). — N. 86. — P. 128—136.
15. Scientific Identity [Electronic resource] / Portraits from the Dibner Library of History of Science and Technology. — 2012. — Mode of access: <http://www.sil.si.edu/digitalcollections/hst/scientific-identity/fullsize/SIL14-T001-08a.jpg>. — Date of access: 03.01.2012.
16. *Ван Гог, В.* Письма / В. Ван Гог; пер. с голл. под ред. Н. В. Семенниковой — Л.-М. : Искусство, 1966. — 604 с.
17. British Dyestuffs Corporation and ICI [Electronic resource] / ColorantsHistory.Org. — 2012. — Mode of access: <http://www.colorantshistory.org/BritishDyestuffs.html>. — Date of access: 03.01.2012.
18. Sonia and Robert Delaunay [Electronic resource] / The Art of Fred Martin. Art Histories for Painters. — 2012. — Mode of access: <http://www.fredmartin.net/Art-Histories/Delaunay-Sonia-and-Robert.pdf>. — Date of access: 03.01.2011.
19. Impressionism [Electronic resource] / Museum Boijmans Van Beuningen. — 2012. — Mode of access: <http://collectie.boijmans.nl/en/theme/impressionism/>. — Date of access: 03.01.2012.
20. *Финли, В.* Земля. Тайная история красок / В. Финли; пер. с англ. — М. : Амфора, 2010. — 416 с.
21. Improvement in the Construction of Vessels or Apparatus for Preserving Paint, & c.: Pat. 8394 United Kingdom / J. G. Rand; publ. 11.09.1841. — [Electronic resource] / Archives of American Art. Research Collections. — 2012. — Mode of access: <http://www.aaa.si.edu/collections/images/detail/john-goffe-rand-patent-improvement-construction-vessels-or-apparatus-preserving-paint-c-460>. — Date of access: 03.01.2012.