

### Хімія і живопись: кобальтовыя пігменты

*В. А. Халецкі, 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*

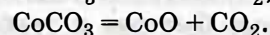
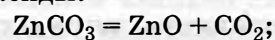
Честь открытия кобальта как индивидуального химического элемента принадлежит известному шведскому химику и минерологу Георгу Брандту. В 1735 г. при работе с образцами саксонской руды в Стокгольме в лаборатории Королевского монетного двора, начальником которого он являлся, ему удалось получить корольк серого, доселе неизвестного, металла — кобальта [1, с. 67]. В своём дневнике позже он напишет: «Я имел счастье быть первооткрывателем нового полуметалла, названного кобальт регулус» [2, с. 362]. Слово «полуметалл» не должно настораживать, так как под этим понятием Брандт понимал металлоподобные вещества, которые в отличие от шести металлов древности (золота, серебра, меди, железа, олова, свинца) не поддавались ковке.

Что касается кобальтовых минералов, то они получили известность намного раньше, ещё в античные времена. Их применяли для окраски стекла в синий цвет за несколько тысячелетий до н. э. В раскопках древних Вавилона, Персии и Египта найдены искусственные стеклянные украшения насыщенного синего цвета, в состав которых входит от 0,05 до 0,15 % кобальта. Окрашенные этим металлом синие стёкла обнаружены в памятниках культуры Римской империи, а синяя кобальтовая мозаика найдена в развалинах Помпеи. В Древнем Китае также оценили способность соединений металла придавать окраску стеклу. За 200 лет до н. э. китайские мастера изготавливали синие стеклянные бусы. Синие кобальтовые стёкла украшают витражи Реймского и Амьенского соборов, Киевского Софийского собора, мозаику в мавзолеях Самарканда. С XIII в. кобальтовые минералы начали применять для окраски фарфора в Китае, а с начала XVIII в. — во Франции и Германии в производстве знаменитого севрского и мейсенского фарфора [3, с. 5].

Конец XVII — начало XVIII в. во многом определили то уникальное место, которое соединения кобальта заняли в живописи. Благодаря синтезу в 1802 г. теннаровой сини

( $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) во многом удалось решить проблему синего цвета в художественных красках. Немного ранее, в 1780 г., шведский химик Свен Рима при нагревании смеси большого избытка карбоната цинка с небольшим количеством карбоната кобальта(II) смог получить пигмент зелёного цвета, названный в последствии *кобальтовой*, или *римановой*, *зеленью* [4; 5, с. 192; 6, с. 285].

При нагревании карбонаты цинка и кобальта разлагаются, образуя соответствующие оксиды:

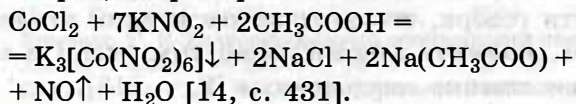


Затем оксид кобальта(II) растворяется в оксиде цинка, образуя твёрдый раствор малахитового цвета. Общую формулу кобальтового зелёного пигмента можно обозначить как  $\text{CoO} \cdot x\text{ZnO}$ . Его цвет меняется в зависимости от содержания оксида кобальта. Состав товарного тёмно-зелёного пигмента можно описать приблизительной формулой  $\text{CoO} \cdot 15\text{ZnO}$ . Светло-зелёные образцы содержат намного меньше кобальта, их ориентировочная формула  $\text{CoO} \cdot 50\text{ZnO}$  [7, с. 561—562].

В продажу риманова зелень поступила только в 1835 г., однако более-менее широко начала использоваться только с 1860 г., когда стали доступны цинковые белила (оксид цинка) — один из компонентов при производстве зелени. Полупрозрачный, яркий, имеющий голубовато-зелёный оттенок пигмент отличается высокой химической устойчивостью, впрочем, как и большинство пигментов, получаемых при высокой температуре [4]. Один из первых исследователей химической составляющей изобразительного искусства, профессор химии Королевской академии искусств в Лондоне Артур Герберт Чарч в своей книге «Химия красок и живописи», изданной в 1890 г., говорит об этом пигменте так: «Кобальтовый зелёный, по сути говоря, это один из тех редких пигментов, которые одновременно химически и художественно совершенны» [8, с. 218].

К сожалению, риманова зелень не выдержала конкуренции с оксидом хрома и зелёными фталоцианиновыми пигментами. В настоящее время она является редкой краской в палитре художников. Однако у этого пигмента есть возможность начать вторую жизнь в довольно необычном амплуа, связанном совсем не с живописью, а с миром инновационных разработок и новых технологий. В Университете Вашингтона (Сиэтл, США) выяснилось, что он обладает уникальными магнитными свойствами, которые позволяют применять его в спинтронике — области физики, изучающей перенос электрического тока с использованием спина электронов в твёрдых телах. Достижения спинтроники применяются для хранения и обработки компьютерной информации. Возможно, в ближайшем будущем кобальтовая зелень позволит создать устройства, которые при комнатной температуре будут работать намного быстрее и требовать намного меньше энергии, чем привычная полупроводниковая электроника [9].

В 1848 г. ассортимент кобальтовых пигментов пополнился комплексным соединением, в котором металл проявляет степень окисления +3, а именно гексанитрокобальтатом(III) калия ( $K_3[Co(NO_2)_6]$ ). Впервые его синтезировал Н. В. Фишер, химик из Бреслау (ныне Польша), который опубликовал свою статью в одном из престижных научных журналов того времени «Анналах химии и физики» [10]. Ярко-жёлтые кристаллы вещества привлекли внимание не только химиков, которые начали использовать его в качестве реагента для качественного обнаружения кобальта (соль Фишера), но и художников, быстро оценивших красивый и чистый тон пигмента, получившего торговое название *ауреолин*. Всего четыре года спустя после своего открытия он уже применялся живописцами, которые безусловно обратили внимание на его живой яркий цвет, а также высокую светостойкость [11—13]. Ауреолин внесли в свои каталоги продавцы художественных красок (рис. 1). Производители пигмента получали его с помощью реакции осаждения из водных растворов, например:



PRICE.  
1s. 6d. per Tube.

Burnt Carmine  
Cadmium Orange  
Cadmium Yellow, Pale  
Cadmium Yellow, Deep  
Carmine  
Extra Malachite Green  
Fictitious Ultramarine  
Madder Carmine  
Mare Orange  
Purple Madder  
Violet Carmine  
Viridian

PRICE.  
2s. 6d. per Tube.

Aureolin  
Field's Orange Vermilion  
Ultramarine Ash

PRICE.  
4s. per Tube.

Extra Madder Carmine  
Extra Purple Madder

PRICE.  
10s. 6d. per Tube.  
Genuine Ultramarine, medium strength.

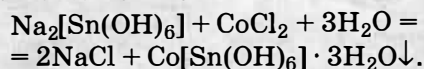
PRICE.  
21s. per Tube.  
Genuine Ultramarine, full strength.

Рисунок 1 — Производители художественных красок рекламируют свою продукцию [7]

Ещё один кобальтовый пигмент, на этот раз небесно-голубого цвета, в 1821 г. синтезировал Хёпфнер. Однако почти сорок лет пигмент находился в забвении, пока в 1860 г. в Лондоне Джордж Роуни, продолжатель семейного бизнеса по производству художественных красок, не дал ему вторую жизнь, включив в ассортимент своей фирмы под названием *церулеум*. Слово «церулеум» было известно ещё со времён Римской империи и означало синюю краску вообще. Латинское название пигмента произошло от слова *caelum* — небо [11]. А. Чарч приводит следующий состав пигмента: 49,7 % оксида олова(IV), 18,6 % оксида кобальта(II) и 31,7 % оксида кремния [8, с. 235].

Технология получения церулеума довольно сложная. Первоначально осаждают прозрачные

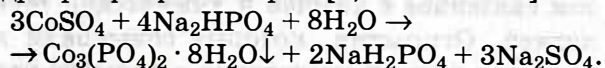
розовые кристаллы  $\text{Co}[\text{Sn}(\text{OH})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  при взаимодействии гексагидроксо-станната(IV) натрия с растворимой солью кобальта:



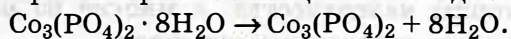
Для предотвращения гидролиза синтез ведут в концентрированном растворе аммиака. Затем осадок прокаливают и получают ортостаннат кобальта, общая формула которого  $2\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$ , являющийся основой пигмента. Также это соединение может быть получено при прокаливании свежееосаждённых оловянных кислот ( $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) и нитрата кобальта(II) ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) в присутствии флюса — хлорида калия [6, с. 563].

Церулиум из-за своего чистого цвета, высокой светостойкости и химической стабильности широко представлен в палитре художников. Его важным достоинством является отсутствие фиолетового оттенка при искусственном освещении. Яркий красивый пигмент особенно пришёлся по вкусу импрессионистам. В своей картине «Вокзал Сен-Лазар» (1877), хранящейся ныне в музее Д'Орси в Париже, Клод Моне даже для написания пасмурного неба использовал церулеум [15].

Часто для получения фиолетового оттенка художникам приходится смешивать синий и красный цвета, не всегда получая желаемый оттенок. Ситуация во многом изменилась с открытием в 1859 г. французским химиком, специалистом в области пигментов, Луи Альфонсом Сальветт *фиолетового кобальта* [16]. Учёный опубликовал статью в сборнике трудов Французской академии наук под названием «Минеральные пигменты зелёного и фиолетового цветов», в которой описал технологию получения пигмента, фактически без изменений использующуюся и сегодня. Первоначально сливают водные растворы сульфата кобальта и гидроортофосфата натрия [6, с. 565—566]:



Образующийся осадок прокаливают для потери им кристаллизационной воды:



Несколько позже был открыт ещё один кобальтовый фиолетовый пигмент — моногидрат ортофосфата кобальта(II)-аммония ( $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), получивший название светло-фиолетового кобальта.



Рисунок 2 — Фрэнсис Ширинг. «Дом в Сан-Джиминьяно»

Пигменты на основе фосфатов кобальта отличаются высокой светостойкостью и химической стабильностью [17]. Они могут использоваться как в масляных, так и водных красках, однако стоимость их относительно высока. Тем не менее их ценят художники за способность передавать тончайшие оттенки фиолетового цвета. Фиолетовый кобальт входил в семёрку цветов, которые использовал один из гениев импрессионизма — Камилл Писсарро [11]. В своих огромных полотнах «Водные лилии» (201 × 427 см) и «Ирисы» (201 × 150 см), хранящихся ныне в Национальной галерее в Лондоне, Клод Моне передал природную красоту цветов с помощью фосфатов кобальта [16]. Современные художники также используют фиолетовый кобальт в своих работах. Английская пейзажистка Фрэнсис Ширинг в своей картине «Дом в Сан-Джиминьяно» широко применяла этот пигмент для передачи оттенков тосканского камня [18].

Благодаря способности образовывать интенсивно окрашенные устойчивые соединения кобальт приобрёл совершенно уникальное значение в живописи. Синтез новых неорганических соединений на основе этого металла в XIX в. не только обогатил наши знания в области неорганической химии, но и дал возможность художникам самореализоваться. Мара Шалайда, исследователь истории живописи, отмечает: «Химики и производители красок начали работать рука об руку для получения новых формул для производства пигментов. Впервые были получены полностью синтетические пигменты. От-

крытие ранее неизвестных минералов дало доступ к целому ряду роскошных и стойких пигментов, подобные которым никогда не были известны ранее» [11]. Изданная в 1835 г. английским колористом Джорджем Филдом книга под названием «Хроматография, или трактат о цвете и пигментах и их силе в живописи», которая была учебником для многих художников своего времени, содержала упоминание лишь об одном пигменте на основе кобальта — кобальтовом синем, и была объемом всего в 276 страниц [19]. Трактат, полностью переписанный Томасом Солтером после смерти автора и изданный в 1869 г., почти в два раза увеличил свой объем, в нём уже детально описаны и церулиум, и риманова зелень, и кобальтовый фиолетовый, а также пигменты на основе других металлов, впервые полученные за небольшой промежуток времени в несколько десятилетий [7].

Пигменты на основе фосфата кобальта могут быть довольно легко синтезированы в условиях школьной химической лаборатории с использованием простого оборудования и относительно доступных реактивов, что делает их интересным объектом для исследовательской деятельности учащихся. Под руководством авторов статьи была подготовлена работа «Неорганические пигменты на основе фосфатов кобальта», в которой приняли участие учащиеся Лицея № 1 имени А. С. Пушкина г. Бреста, ныне студенты Белорусского государственного медицинского университета Н. Н. Шалобыта и Е. Ю. Кушнер. Его результаты в 2011 г. были представлены на XX Открытой Московской естественно-научной конференции школьников «Потенциал», проводимой в Московском энергетическом институте (Техническом университете) (диплом III степени) и на химической секции XV Республиканской конференции учащихся (диплом I степени).

Экспериментальная часть исследовательской работы проводилась в два этапа. Вначале были изучены условия образования осадков фосфатов кобальта при реакциях в водных растворах. Выяснилось, что на цветовой тон пигмента влияет химическая природа и количественное соотношение реагентов, температура, порядок сливания растворов. Затем

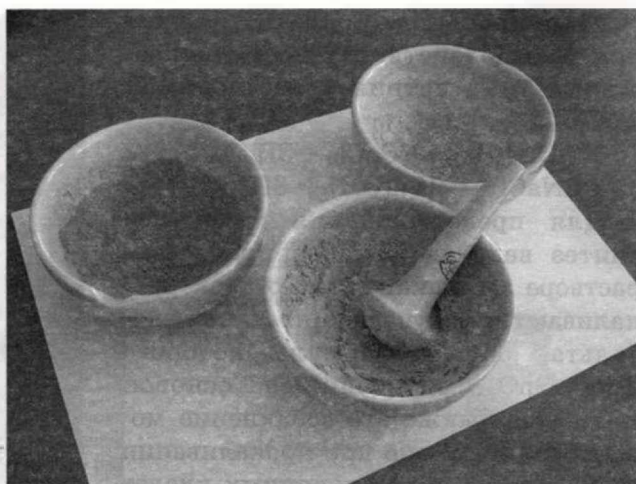


Рисунок 3 — Пигменты на основе фосфатов кобальта, синтезированные в школьной лаборатории

были выбраны наиболее оптимальные условия проведения синтеза и получены сами пигменты (рис. 3). Оказалось, что для получения пигментов широкой гаммы цветовых оттенков достаточно ограниченного набора исходных веществ (сульфат и хлорид кобальта, а также фосфаты натрия), простой стеклянной посуды, весов и сушильного шкафа.

На втором этапе работы была исследована принципиальная возможность использования полученных пигментов в художественных красках. В качестве её основы была выбрана яичная темпера, которую легко приготовить из яичных желтков и хлебного кваса. Полученные краски были использованы для написания учащимися собственных картин [20].

Сегодня в мире цифровой фотографии, когда получить изображение и передать его в любую часть земного шара не составляет ни малейшего труда, когда занятие рисованием воспринимается как хобби, нам трудно представить, что ещё совсем недавно единственной возможностью сохранить память об ускользающем времени была живопись. Это было серьёзное ремесло, удивительным образом связанное с химией и химической технологией. Открытия, которые совершали художники в своих мастерских в попытке получить новые цвета и новые материалы, влияли на историю человечества, а многие из них вошли в нашу повседневную жизнь.

#### Список использованной литературы

1. Волков, В. А. Выдающиеся химики мира : библиографический справочник / В. А. Волков, Е. В. Вонский, Г. И. Кузнецова; под ред. В. И. Кузнецова. — М. : Высшая школа, 1991. — 656 с.

2. Казаков, Б. И. Кобальт / Б. И. Казаков // Популярная библиотека химических элементов : в 2 кн.; отв. ред. И. В. Петрянов-Соколов. — Изд. 3-е, испр. и доп. — Кн. 1: Водород — палладий. — М. : Наука, 1983. — 576 с.
3. Перельман, Ф. М. Кобальт и никель / Ф. М. Перельман, А. Я. Зворыкин. — М. : Наука, 1975. — 215 с.
4. Spotlight on Colour: Cobalt Green [Electronic resource] // Winsor & Newton. Resource centre. — Mode of access: <http://www.winsornewton.com/resource-centre/product-articles/spotlight-on-colour-cobalt-green/>. — Date of access: 03.01.2012.
5. Ball, P. Bright Earth: The Invention of Colour / P. Ball. — Chicago: University of Chicago Press, 2001. — 384 p.
6. Беленький, Е. Ф. Химия и технология пигментов / Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин; 3-е изд. испр. и доп. — Ленинград : Госхимиздат, 1960. — 757 с.
7. Salter, T. W. Field's Chromatography; or treatise on colours and pigments as used by artists / T. W. Salter // New edition. — London : Winsor and Newton, 1869. — 436 p.
8. Church, A. H. The Chemistry of Paints and Painting / A. H. Church // 4<sup>th</sup> edition, rev. and enlarged. — London : Seeley, Service and Co. Limited, 1915. — 388 p.
9. Green pigment spins chip promise [Electronic resource] // BBC. Technology. — 9 August, 2006. — Mode of access: <http://news.bbc.co.uk/2/hi/technology/4776479.stm>. — Date of access: 03.01.2012.
10. Fischer, N. W. Ueber die salpetrichtsauren Salze / N. W. Fischer // Annalen der Physik und Chemie. — 1848. — Vol. 150. — № 5. — S. 115—125.
11. Szalajda, M. F. History of pigments [Electronic resource] // Studio Mara. — Mode of access: <http://www.lilinks.com/mara/history2.html>. — Date of access: 03.01.2012.
12. Cobalt yellow [Electronic resource] // Web Exhibition. — Mode of access: <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/coyellow.html>. — Date of access: 03.01.2012.
13. The History of Pigments [Electronic resource] // Winsor & Newton. — Mode of access: <http://www.winsornewton.com/about-us/our-history/history-of-pigments>. — Date of access: 03.01.2012.
14. 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.
15. Cerulean blue [Electronic resource] // Web Exhibition. — Mode of access: <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/ceruleanblue.html>. — Date of access: 03.01.2012.
16. Roy, A. Monet's palette in the twenties century: water lilies and irises / A. Roy // National Gallery Technical Bulletin. — 2007. — Vol. 28. — P. 58—68.
17. Corbeil, M.-C. The characterization of cobalt violet pigments / M.-C. Corbeil, J.-P. Charland, E. Moffatt // Studies in Conservation. — 2002. — Vol. 47. — Is. 4. — P. 237—249.
18. Cobalt violet [Electronic resource] // Web Exhibition. — Mode of access: <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/cobaltviolet.html>. — Date of access: 03.01.2012.
19. Field, G. Chromatography; or treatise on colours and pigments and of their power in painting / G. Field. — London : Charles Tilt, 1835. — 276 p.
20. Халецкий, В. А. Использование прикладных объектов в исследовательской деятельности школьников / В. А. Халецкий, К. В. Халецкая, Е. И. Василевская // Новое в методике преподавания химических и экологических дисциплин : сб. научн. ст.; УО «Брестск. гос. ун-т им. А. С. Пушкина», УО «Брестск. гос. техн. ун-т»; редкол.: Н. М. Голуб [и др.]. — Брест, 2010. — С. 212—218.