Přehled pigmentů - žluté pigmenty

Pigmenty

•Žluté pigmenty

1

Žluté pigmenty

- Auripigment
- Barytová žluť
- Chromová žluť
- Indická žluť
- Kadmiová žluť
- Aureolin
- Marsova žluť
- Masikot

2

Auripigment

- *Další názvy:*
  - Žluť královská, žluté sklo arsenové
  - Orpiment, Kings Yellow; Auripigment, Königsgelb; Orpiment, Jaune Roayal
- *Struktura a příprava*
  - Sulfid arsenitý – As_2S_3
  - Minerál auripigment se vyskytoval na mnoha místech, ale v malých množstvích. Hlavní naleziště byly v Maďarsku, Makedonii a v Malé a Střední Asii. Zpracovává se mletím, promýváním a proséváním.
  - Synteticky se vyrábí suchou cestou přímo z prvků a poté se čistí sublimací. Tato metoda přípravy byla poprvé popsána v roce 1758. Lze jej připravit i srážením, ale takto připravený se nepoužívá jako pigment.

3

Auripigment

- *Historie:*
  - Byl znám již v antice.
  - Nacházíme ho na středověkých perských a byzantských rukopisech.
  - Začátkem našeho letopočtu byl často používán v Číně a Asii pro nástěnné malby.
  - V Evropě byl velmi používaný asi do roku 1300, poté je nahrazován olovnatocíničitou žlutí.
  - Často se používal pro přípravu zelené barvy (společně s indigem nebo pruskou modří).
  - Byl používán až do konce 19. století.
- *Vlastnosti*
  - Index lomu 2,4 - 3,0; má vysokou krycí mohutnost a je stálý ke světlu.
  - Působením koncentrovaných kyselin se rozkládá, ale ve zředěných kyselinách i zásadách je stálý.
  - Není mísitelný s měďnatými a olovnatými pigmenty, protože s nimi tvoří černé sulfidy.
  - Je prudce *jedovatý*.

4

Auripigment

- *Mikroskopie*
  - Přírodní auripigment – často obsahuje červenooranžový realgar. Velikost částic je obvykle do 50 µm, mají prodloužený, sloupcovitý tvar, zřetelně viditelné štěpné plochy. Vysoký reliéf, jednoklonné krystaly. Anizotropní, silný dvojlom.
  - Syntetický, připravený suchou cestou – vlastnosti má stejné jako minerál, ale má jemnější částice 1-4 µm, někdy i 15 µm. Neobsahuje realgar, ale může obsahovat zbytky arsenolitu (As_2O_3) z výroby.
  - Syntetický, připravený mokrou cestou – jemné, homogenní částice, oblý tvar, velikost většinou do 1 µm.

Auripigment

- *Mikrochemie*
  - Reakce s dusičnanem stříbrným – auripigment nejprve převedeme na arseničnan zahříváním s amoniakem a peroxidem vodíku. Vzniklý roztok okyselíme kyselinou octovou a přidáme několik kapek 1 % roztoku $AgNO_3$. Vznik čokoládově hnědé sraženiny Ag_3AsO_4 je důkazem arsenu.
  - Reakce s hořečnatou solucí – vzorek opět převedeme na arseničnan. K neutrálnímu roztoku přidáme několik kapek hořečnaté soluce ($MgCl_2$ + NH_4Cl + NH_3). Vznik bílých krystalů $NH_4MgAsO_4.6\ H_2O$ je důkazem arsenu.

Barytová žluť

- *Další názvy*
  - Permanentní žluť, citronová žluť
  - Barium Yellow, Permanent Yellow; Bariumgelb, Barytgelb; Jaune de outremer
- *Struktura a příprava*
  - Chroman barnatý – $BaCrO_4$ (citronově žlutý) nebo dichroman barnatý – $BaCr_2O_7$ (oranžový).
  - Připravuje se srážením roztoku chromanu draselného roztokem chloridu barnatého.
  - Z neutrálních roztoků vznikají světle citronové odstíny, z kyselých roztoků získáme jasně oranžové odstíny ($BaCr_2O_7$).
- *Historie*
  - První zmínka pochází z roku 1807, kdy se objevuje jako pigment pro porcelán.
  - V umělecké tvorbě se používá až od druhé poloviny 19. století.

Barytová žluť

- *Vlastnosti*
  - Dlouhodobě stabilní, ale na světle pomalu zelená.
  - Kryvost a barvicí schopnost jsou nízké, index lomu 1,94-1,98.
  - Špatně rozpustná ve vodě, v bazickém prostředí a ve zředěných minerálních kyselinách se rozkládá.
  - Je stabilní v oleji, tempeře, akvarelu a pastelu.
  - Mírně toxická.
- *Mikroskopie*
  - Bledě žluté shluky zrn nebo šupinek.
  - Anizotropní, pozorovatelný dvojlom.
  - Některé typy jsou velmi jemné, což ztěžuje jejich pozorování.

Barytová žluť

- *Mikrochemie*
  - Důkaz chromanu dusičnanem stříbrným – vzorek rozpustíme pomocí roztoku KOH. Vzniklý roztok zneutralizujeme a přidáme k němu 1% $AgNO_3$. V přítomnosti chromanů vznikne červený Ag_2CrO_4.
  - Důkaz barya – vzorek se vyžíhá, přidá se kapka 10% Na_2CO_3, odpaří se do sucha a odparek se žíhá v kelímku. Vzniklý uhličitan barnatý se po ochlazení rozpustí kapkou zředěné kyseliny dusičné. Kapku neutrálního roztoku naneseme na filtrační papír a přidáme kapku 0,2% roztoku rhodizonanu sodného. V přítomnosti Ba^{2+} nebo Sr^{2+} vznikne červenohnědá skvrna. Po přikápnutí 0,1 M HCl skvrna rhodizonanu barnatého zčervená, kdežto rhodizonan strontnatý se odbarví.
  - Důkaz barya srážením kyselinou sírovou – vzorek rozpustíme ve zředěné HCl a k roztoku přidáme několik kapek 20% H_2SO_4. V přítomnosti barya se ihned sráží bílý $BaSO_4$. Krystaly mají tvar čtyřramenných hvězd.

Chromová žluť

- *Další názvy*
  - Královská žluť, císařská žluť, hamburská žluť, kolínská žluť
  - Chrome yellow, chromgelb, Jaune de chrome, Giallo de cromo
- *Struktura a příprava*
  - Chroman olovnatý – $PbCrO_4$
  - V přírodě se vyskytuje jako minerál *krokoit*, ale jeho použití jako pigmentu nebylo potvrzeno.
  - Roztok chromanu nebo dichromanu smícháme s neutrálním roztokem olovnatých solí (dusičnan, octan nebo chlorid).
- *Historie*
  - Poprvé byl tento pigment vyrobem v letech 1803-1804. První zmínky o jeho použití pocházejí z roku 1810.
  - Nejprve byl používán v akvarelu, později i v olejovém pojivu.
  - Dnes se používá hlavně v tiskařských inkoustech.

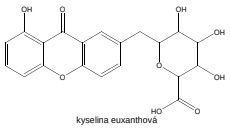
Chromová žluť

- Vlastnosti
  - vysoký index lomu (2,3-2,7), vysoká kryvost a barvivost.
  - existují tři typy chromové žluti
    - střední – krystaluje v monoklinické soustavě, $PbCrO_4$
    - světlá – monoklinická, $PbCrO_4$ + 10 % $PbSO_4$
    - jasná – rombická, $PbCrO_4$ + méně než 10 % $PbSO_4$
  - Časem dochází k tmavnutí, které je pravděpodobně způsobeno redukcí chromanu na chromitan nebo působením plynů s obsahem síry (SO_2, H_2S). Do pigmentu se často přidávají zinečnaté soli, které působí jako fotochemické stabilizátory.
  - Nerozpustná ve slabých kyselinách, ale rozpouští se v minerálních kyselinách a v zásadách. Se sulfanem a rozpustnými sulfidy tvoří černý PbS.
  - Pigment dobře schne s olejem. V oleji je dobře dispergovatelný.
  - Dobře se mísí se všemi pigmenty.
  - Díky nízké rozpustnosti není pro člověka příliš toxický.

Chromová žluť

- *Mikroskopie*
  - Tyčinkovité částice, velikost asi 1 μm. Anizotropní, při velkém zvětšení je patrný silný dvojlom.
- *Mikrochemie*
  - Důkaz reakcí s HCl – varem v koncentrované HCl se pigment rozpustí a po ochlazení se vyloučí jehlicovité krystalky $PbCl_2$.
  - Důkaz chromanu dusičnanem stříbrným – vzorek rozpustíme pomocí roztoku KOH. Vzniklý roztok zneutralizujeme a přidáme kapku 1% $AgNO_3$. V přítomnosti chromanů vznikne červený Ag_2CrO_4.
  - Důkaz chromanu difenylkarbazidem – vzorek rozpustíme v kapce KOH a přidáme několik kapek 1% roztoku difenylkarbazidu v ethanolu. V přítomnosti chromanu vzniká intenzivní červené zabarvení. Přídavkem několika kapek 1 M H_2SO_4 se zbarvení změní na modro-fialové. Pokud není chroman ve vzorku přítomen, dojde po přídavku kyseliny k odbarvení.

Indická žluť



kyselina euxanthová

- *Další názvy*
  - Indian Yellow, Indischgelb, Jaune indien, Giallo indiano
- *Struktura a příprava*
  - Hořečnatá nebo vápenatá sůl kyseliny euxanthové.
  - Původně byla připravována z moči krav, které se živily mangovými listy.
- *Historie*
  - První zmínka o použití v Indii pochází z konce 16. století.
  - V 18. století byla používána v Anglii a později i v Německu.
- *Vlastnosti*
  - Index lomu 1,52-1,67; má lehkou práškovou strukturu.
  - Na světle je stálá, v arabské gumě má velmi vysokou stálost. V oleji může docházet k reakcím, což způsobuje nižší stálost.
  - Je alkalická, proto poškozuje karmínové laky.
  - Okyselením dochází k odbarvení, zpět přechází alkalizací prostředí.

Indická žluť

- *Mikroskopie*
  - Jasně žluté částice různých tvarů a obsahuje také mnoho bezbarvých částic.
  - Velmi nízký reliéf, n < 1,66; anizotropní.
  - Působením zředěných kyselin se žluté dvojlomné krystaly rozpouštějí a postupně se vylučují jehlicovité krystaly kyseliny euxanthové.
- *Mikrochemie*
  - Důkaz hořčíku chinalizarinem – v alkalickém prostředí poskytuje chinalizarin s roztoky hořečnatých solí chrpově modré koloidní roztoky, příp. sraženiny.

Kadmiová žluť

- *Další názvy*
  - Cadmium Yellow, Cadmiumgelb, Jaune de indien
- *Struktura a příprava*
  - Sulfid kademnatý – CdS
  - V přírodě se vyskytuje ve dvou modifikacích jako minerály *greenockit* (α-CdS) a *hawleyit* (β-CdS). Tyto minerály se pro přípravu pigmentu nepoužívají.
  - Existují dvě syntetické metody přípravy kadmiové žluti:
    - *Mokrý způsob* – srážení kademnatých solí sulfanem nebo alkalickými sulfidy.
    - *Suchý způsob* – zahříváním kovového kadmia nebo jeho oxidu, příp. uhličitanu se sírou bez přístupu vzduchu na teplotu 500 ℃.
- *Historie*
  - Poprvé byla připravena v roce 1817, v malbě se používá od roku 1829.

Kadmiová žluť

- *Vlastnosti*
  - V závislosti na krystalické struktuře, velikosti a tvaru částic, příměsí atd. může být odstín světle žlutý až tmavě oranžový. Pokud část sulfidu nahradíme selenidem získáme červený odstín.
  - Index lomu je velmi vysoký 2,35-2,48.
  - Nejsvětlejší odstín (*citronové kadmium*) je velmi nestálý vůči světlu.
  - Nerozpouští se ve zředěných minerálních kyselinách, v koncentrovaných se rozpouští za vzniku sulfanu. Je odolná vůči zásadám, organickým kyselinám a vysokým teplotám.
  - Kadmiovou žluť není možno mísit s pigmenty, které obsahují měď a olovo, protože dochází ke vzniku černých sulfidů.
  - Není toxický.

Kadmiová žluť

- *Mikroskopie*
  - Pozorujeme kubickou, hexagonální i amorfní modifikaci. Částice jsou velmi malé a tvoří stabilní agregáty.
- *Mikrochemie*
  - Důkaz Cd di-*p*-nitrodifenylkarbazidem – ke kapce neutrálního roztoku vzorku přidáme kapku 5 M NaOH, kapku 5% KCN a kapku 0,1% činidla v ethanolu (čerstvě připraveného!). Přidáním několika kapek formaldehydu se hnědá směs zbarví do fialova, v přítomnosti Cd^{2+} pozorujeme zelené zabarvení, které po chvíli přechází na modré. Ruší ionty Co^{2+} a Fe^{3+}.
  - Důkaz kadmia tvorbou thiokyanatanu rtuťnatokademnatého – odpaříme kapku vzorku a polovinu odparku navlhčíme připraveným činidlem (3 g $HgCl_2$ a 3,3 g NH_4SCN ve 100 cm^3 vody), druhá polovina musí zůstat suchá. Pozorujeme vznik charakteristických krystalků $Cd[Hg(SCN)_4]$, které jsou na jedné straně zakončeny pyramidálně a na druhé sféricky.

Kadmiová žluť

- *Mikrochemie*
  - Reakce na suché cestě – odparek nasypeme se šťavelanem sodným do skleněné baničky, kterou žíháme do červeného žáru. V baničce dochází k vylučování lesklého kadmia a na stěně pozorujeme vznik hnědého náletu CdO. Po ochlazení do baničky přidáme práškovou síru a směs znovu žíháme. Pozorujeme vznik žlutého CdS.

Kobaltová žluť

- *Další názvy*
  - Aureolin, Cobalt Yellow, Kobaltgelb, Jaune de cobalt
- *Struktura a příprava*
  - Hexanitrokobaltitan draselný *(Fischerova sůl)* – $K_3[Co(NO_2)_6].H_2O$.
  - Vyrábí se reakcí kyselých roztoků kobaltnatých solí ($CoCl_2$) s roztokem dusitanu draselného (KNO_2).
- *Historie*
  - Tento pigment byl poprvé připraven N. W. Fischerem v roce 1848.
  - Byl často používán koncem 19. století. Dnes se používá omezeně, zejména kvůli vysoké ceně.

Kobaltová žluť

- *Vlastnosti*
  - Index lomu je 1,72-1,76. V oleji je transparentní.
  - Pro zvýšení kryvosti se často používá ve směsi s chromovou nebo kadmiovou žlutí.
  - Na světle je stálá. Lze ji mísit a anorganickými pigmenty, ale s organickými látkami může reagovat.
  - Velmi málo rozpustná ve vodě a alkoholu, ve vařící vodě se rozkládá. Koncentrované kyseliny a zředěné i koncentrované zásady způsobují rozklad. Zředěné kyseliny ji rozkládají pouze za vyšší teploty.
  - Toxicita je nízká.
  - Používá se i k malbě na sklo a porcelán.
- *Mikroskopie*
  - Malé částice, tvar kosočtverec, někdy tvoří dendritické agregáty.
  - Nízký reliéf, krystaluje v kubické soustavě, je izotropní.

Kobaltová žluť

- *Mikrochemie*
  - Důkaz kobaltu 1-nitroso-2-naftolem – ke vzorku zneutralizovaném octanem sodným přidáme několik kapek 0,5% roztoku činidla v ethanolu. V přítomnosti Co^{2+} vzniká červenohnědá sraženina, nerozpustná v minerálních kyselinách. Reakci ruší ionty Cu^{2+} a Fe^{3+} tvorbou hnědých sraženin.
  - Důkaz kobaltu thiokyanatanem rtuťnatozinečnatým – k několika kapkám slabě kyselého roztoku vzorku přidáme několik kapek 0,1M $ZnSO_4$ a několik kapek činidla připraveného rozpuštěním 3 g $HgCl_2$ a 3,3 g NH_4SCN ve 100 cm^3 vody. V přítomnosti Co^{2+} dochází k vylučování modré krystalické sraženiny.
  - Reakce v mikrozkumavce – ke 3-5 kapkám vzorku přidáme krystalický KSCN, 3-5 kapek acetonu, vzniká modré zabarvení $[Co_2(SCN)_4]$. Reakci ruší ionty Fe^{3+}, které lze maskovat tuhým NaF.

Marsova žluť

- *Další názvy*
  - Mars Yellow, Marsgelb, Jaune de Mars
- *Struktura a příprava*
  - Uměle připravený oxid železitý s malým obsahem síranu vápenatého.
  - Vyrábí se srážením roztoku železnaté soli vápnem, sodou nebo potaší a následnou oxidací vzniklého oxidu železnatého vzdušným kyslíkem.
- *Historie*
  - Vyrábí se od 18. století.
- *Vlastnosti*
  - Jasnější a sytější než přírodní okry, má také vyšší barvivost a kryvost.
  - Žíháním přechází na červené oxidy železa.
- *Mikroskopie*
  - Homogenní, velmi jemné částice, velikost pod 1 μm.
  - Anizotropní, ve zkřížených nikolech mají částice světle žlutou nebo bílou barvu.

Marsova žluť

- *Mikrochemie*
  - Důkaz Fe^{3+} tvorbou berlínské modři – k neutrálnímu nebo slabě kyselému roztoku vzorku přidáme hexakyanoželeznatan draselný ($K_4[Fe(CN)_6]$. V přítomnosti Fe^{3+} pozorujeme vznik modrého zabarvení.
  - Reakce s KSCN – ke vzorku rozpuštěnému v HCl přidáme několik krystalků KSCN. V přítomnosti Fe^{3+} pozorujeme vznik krvavě červeného zabarvení.

Masikot

- *Další názvy*
  - Klejt, žlutý suřík, olovnatá žluť
  - Massicot, Litharge, Bleiglätte
- *Struktura a příprava*
  - Oxid olovnatý – PbO
  - Dříve se připravoval přímou oxidací roztaveného olova.
  - Druhou metodou přípravy je pražení olovnaté běloby při teplotě 300 ℃.
- *Historie*
  - Byl identifikován na holandských a vlámských malbách 15.-17. století.
  - Byl používán do podkladů pod zlacení v exteriéru a jako ztekucovadlo při malbě skla a porcelánu.
  - V současné době se již nepoužívá.

Masikot

- *Vlastnosti*
  - Vyskytuje se v amorfní formě (sírově žlutý odstín) a v krystalycké formě (orthorombický – žlutý, tetragonální – tmavožlutý až oranžový odstín).
  - Dobrá krycí mohutnost a barevná vydatnost, index lomu je 1,7.
  - Na světle hnědne.
  - Rozpouští se v kyselině dusičné a octové, ve vlhkém prostředí pomalu přechází na olovnatou bělobu.
  - Je mísitelný se všemi *nesulfidickými* pigmenty.
  - Je jedovatý.
- *Mikroskopie*
  - Částice do velikosti 15 µm, vysoký reliéf, anizotropní.

Masikot

- *Mikrochemie*
  - Důkaz s KI – několik mg vzorku zahřejem s kapkou HNO_3 a odpaříme do sucha, tento krok několikrát zopakujeme. Odparek mírně zahřejeme se zředěnou kyselinou octovou a přidáme KI. V přítomnosti Pb^{2+} vznikají žluté krystalky PbI_2.
  - Tvorba komplexního dusitanu měďnato-olovnato-draselného – vzorek odpaříme se zřeďenou HNO_3 do sucha. K odparku přidáme kapku 0,5% octanu měďnatého, 0,5% octanu sodného v 10% kyselině octové a tuhý krystalek KNO_2. Pozorujeme vznik tmavohnědých krystalků.
  - Důkaz chromanem – Roztok vzorku zneutralizujeme amoniakem tak, aby reagoval slabě kysele. K připravenému roztoku přidáváme 2 M amoniak až do vzniku bílé sraženiny. Vzniklou sraženinu rozpustíme několika kapkami 1 M HNO_3 (pH asi 4). K připravenému roztoku přidáme kapku 1 M $K_2Cr_2O_7$. V přítomnosti Pb^{2+} se vyloučí žlutá sraženina $PbCrO_4$.