

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕ-
ЖДЕНИЕ МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ
«ХИМКИНСКИЙ ЛИЦЕЙ»
ВСЕРОССИЙСКИЙ ФЕСТИВАЛЬ ТВОРЧЕСКИХ ОТКРЫТИЙ И
ИНИЦИАТИВ «ЛЕОНАРДО»

ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ПРОЕКТ
«ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СИНЕГО
ПИМЕНТА НА ОСНОВЕ ЛИТЕРАТУРНОГО ИСТОЧНИКА»

Выполнили:
Учащиеся 6 класса

Жукова Екатерина
Бобылева Мария

Руководитель проекта:
Александренко А.Е.

г. Химки
2022 г

Оглавление

1.	Введение	3
2.	Основная часть	
2.1.	Синие минеральные красители	5
2.1.1.	Лазурит	5
2.1.2.	Ультрамарин	5
2.1.3.	Египетский синий	6
2.1.4.	Азурит	7
2.1.5.	Индиго	8
2.2.	Синие искусственные красители	8
2.2.1.	Берлинская лазурь	8
2.2.2.	Кобальтовая синька	9
2.2.3.	Французский ультрамарин	9
3.	Экспериментальная часть	10
4.	Заключение и выводы	12
5.	Список литературы	12
6.	Приложение №1	14
7.	Приложение №2	16

1. Введение

Когда мы рассматриваем художественное полотно в картинной галерее, то обращаем внимание на 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 были использованы при её написании. И практически никогда мы 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 в палитре он располагает.

Многие ребята не знают историю красок и ее значение в прошлом. Нам встретилась научно – фантастическая книга Михаила Алексеевича Ланцева «Сирота», в которой главной героиней попадёт в прошлое и зарабатывает на жизнь, изготавливая синий краситель. Автор утверждает, что синий краситель баснословно дорогой и приводит подробный рецепт изготовления этого красителя в условиях XVI века. Нам стало интересно, почему он выбрал именно этот краситель, что это за краситель и работает ли это рецепт.

Проблема: отсутствие сведений о достоверности рецепта изготовления синего красителя в научно – фантастической книге Михаила Алексеевича Ланцева «Сирота»

Объект исследования – синие красители

Предмет – краситель на основе «берлинской лазури»

Гипотеза: мы предполагаем, что рецепт изготовления синего красителя в научно – фантастической книге Михаила Алексеевича Ланцева «Сирота» достоверен.

Цель проекта: исследовать возможность изготовления синего красителя по рецепту, описанному в литературном источнике

Этапы проекта:

1. Этап – отбор и изучение источников информации о натуральных синих красителях;
2. Этап – отбор и изучение источников информации об искусственных синих красителях и способе их изготовления;
3. Этап – планирование методики изготовления красителя и ресурсного обеспечения проекта;
4. Этап - изготовление образца синего красителя;
5. Этап – апробирование красителя, формулировка выводов и планирование продолжения проектной работы.

Актуальность: Среди наших ровесников есть те, кто серьезно занимается рисованием, не зная при этом историю красок и способы их изготовления. Актуальность нашего проекта в том, что наше художественное сообщество расширит кругозор в этой области.

Методы исследования:

1. Изучение литературных источников
2. Анализ
3. Обобщение
4. Эксперимент

Продукт: синий краситель «Берлинская лазурь»

2. Основная часть

Краски можно определить, как совокупность веществ, предназначенных для изменения цвета предмета. В жизни человека краски встречаются на каждом шагу: в квартире, загородном доме или на улицах города. Роль красок сложно переоценить. Без ярких цветов мир и предметы были бы очень скучными и унылыми. Недаром человек старается подражать природе, создавая чистые и сочные оттенки. Краски известны человечеству с первобытных времён. Яркие минералы притягивали взор наших далёких предков. Именно тогда человек догадался растирать минералы в порошок и, добавляя некоторые элементы, получать первые в истории краски. Среди минеральных красителей один из самых известных — синий. Минеральные красители характеризуются высокой прочностью, устойчивостью к свету, хорошей смешиваемостью.

2.1. Синие минеральные красители

2.1.1. Лазурит

Лазурит или ляпис-лазурь — минерал сложного состава, включающий окиси кремния, натрия, кальция, слюду. В Древнем Египте из лазурита делали бусы, амулеты, изображения скарабеев. Непрозрачный темно-синий минерал, часто с крапинками белого кальцита или желтыми блестками пирита, напоминающими золотые искорки, привозили из Горного Бадахшана. Измельченную ляпис-лазурь применяли в качестве пигмента в западноевропейской живописи и в древнерусской иконописи, в иллюминировании манускриптов, но реже других синих красок из-за ее дороговизны.

2.1.2. Ультрамарин

Ультрамарин — группа красок, пигментов натурального и искусственного происхождения. Наиболее известная краска этой группы — синяя, особенно насыщенного тона, отсюда название ("особенно синяя", "цвета моря"). Натуральный ультрамарин состоит из серы, находящейся в коллоидном состоянии (это и обуславливает насыщенность цвета), а также из кремнезема, извести, глинозема,

железа, натрия. В зависимости от количественного соотношения компонентов возникает широкая шкала цветовых оттенков: от светло-голубого до темно-фиолетового. Натуральный ультрамарин стали использовать в западноевропейской масляной живописи сравнительно поздно, на рубеже XIV—XV вв. Пигмент получали измельчением и очищением лазурита, или ляпис-лазури. Краска была очень дорогой, к тому же сложной в употреблении. Недаром многие картины XV—XVI вв. заказчики оплачивали не только по количеству изображенных фигур, но также (отдельной платой) за количество использованного художником ультрамарина. Краску называли "лазоревым", или "ультрамариновым".

2.1.3. Египетский синий

Египетский синий был известен гораздо раньше, и ему по праву принадлежит звание самого древнего синтетического пигмента. Его следы были обнаружены на алебастровой миске возрастом более пяти тысяч лет, вероятно принадлежавшей одному из фараонов по имени Скорпион. По химическому составу египетский синий — это силикат кальция-меди ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$). Его природный аналог — минерал купрориваит (Cuprorivaite), открытый итальянским минералогом Мингуцци в 1938 году. Для создания пигмента требуется три главных компонента — кальцит (CaCO_3), кварцевый песок (SiO_2) и источник меди. В этой роли обычно использовались медные минералы азурит и малахит или медная стружка. К смеси компонентов добавлялся флюс (K_2CO_3 , NaCl или Na_2SO_4), снижающий температуру плавления, после чего смесь нагревалась до $800\text{--}900^\circ\text{C}$ и образовывался египетский синий. Этот процесс требовал поддержания постоянной температуры и продувки воздухом, так как при недостатке кислорода может образоваться красный оксид меди куприт (Cu_2O). Ясно, что в Древнем Египте технология оттачивалась на протяжении многих поколений и передавалась от одного поколения ремесленников к другому. Изучение пигмента с различных артефактов показывает, что его состав на протяжении трех тысячелетий почти не менялся. Это подтверждает преемственность технологии.

Изначально египетский синий, оправдывая свое название, производился в районе современного Египта, но уже в третьем тысячелетии до нашей эры начал распространяться по всему Средиземноморью, заменяя собой более дорогой лазурит и менее насыщенный и стойкий азурит.

2.1.4. Азурит

Азурит в основном состоит из карбоната меди, который можно найти в различных частях света как компонент оксида медной руды. Часто он присутствует в месторождениях природного малахита или зеленого карбоната меди, который более распространен в природе. Азурит - наиболее важный пигмент в европейской живописи средневековья и Ренессанса, в отличие от более экзотичного и дорогого ультрамарина. Для приготовления пигмента кусок азурита растирается в порошок и просеивается. Цвет зависит от формы и размеров частиц, т.е. от способа измельчения. Крупные частицы дают темный синий цвет, мелкие - более светлый. Но если минерал не растер достаточно хорошо, он содержит слишком много примесей, чтобы быть использован как пигмент. Средневековая система приготовления лазури включала в себя промывание порошка, чтобы удалить все частицы песка и глины. Промывать простой водой надо было долго, для ускорения процесса в нее добавляли мыло, смолу и щелок. Приготовленный таким образом лазурит получался очень мелким, слишком светлым, с зеленоватым оттенком, не всегда подходящим для живописи. Наилучший лазурный цвет получался из грубо размолотого минерала, не содержащего песка. Для связывания пигмента в масло добавляли клей. Пигмент наносили в несколько слоев, но результат получался великолепный. Каждая частица сияла как миниатюрный сапфир, особенно до покрытия картины лаком. Но из-за размеров частиц его трудно было использовать в мелких деталях. В Средневековье азурит называли голубой или медной синью, медной лазурью. В европейской живописи с 15 века на основе этого минерала изготавливалась синяя краска, которая применялась во фресковой живописи. Кроме того, краску изготавливали и из лазурита, но в итоге ока-

залось, что производство азуритовой синей краски менее трудоемко. На протяжении многих столетий азурит не раз менял свои названия. Некоторым он известен как «медная лазурь», «горная синь», «медная синь» или «ляпис медный».

2.1.5. Индиго

Индиго — краситель интенсивного синего цвета, который привозили в Средние века из Индии, отсюда название. Добывался из листьев тропического растения "индигоноска красильной". Краска местного производства из растения "синильник", которое в I—IV вв. разводили в Фаюмском оазисе, была известна и в Египте. Это растение распространено также в Восточном Средиземноморье, Малой Азии, на Кавказе. В Средневековье культивировалось во Франции и Германии. В античной живописи, вероятно, чаще использовали привозную краску из Индии. Отсюда названия: "индийский атрамент", "индийская лазурь". Натуральный индиго — темно-синий краситель почти черного цвета.

Проанализировав изученную литературу, мы сделали вывод, что минеральные красители характеризуются высокой прочностью, устойчивостью к свету, хорошей смешиваемостью и сочетаемостью со связующими, но пигменты для их производства были очень дорогими, могли со временем изменить цвет, изготовление требовало больших энергетических затрат.

2.2 Синие искусственные красители

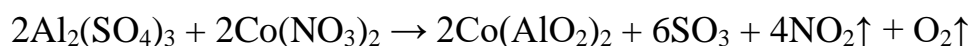
Как уже известно, краски использовались ещё пещерными людьми при создании наскальных рисунков. Однако массовое производство красок было начато менее двух веков назад. Раньше все краски изготавливали вручную: растирали в порошок минералы, смешивали их со связующими веществами. Такие краски не хранились долго. Уже спустя сутки они становились непригодными для использования.

2.2.1 Берлинская лазурь

Первые синтетические красители были получены случайно. Это произошло в результате неудачного производства. Генрих Дисбах, производитель краски, спешил сделать партию красного пигмента, который получался из вареных насекомых кошенилей, квасцов, сульфата железа и калийных удобрений. Когда Дисбах пришел утром в мастерскую, он обнаружил вместо красного синее вещество глубокого оттенка. Дисбах и алхимик Диппель, с которым он работал, быстро поняли коммерческий потенциал этого нового пигмента и начали его производить, продавая художникам при прусском дворе. Новую краску назвали «берлинской лазурью». Её стоимость была в разы ниже, нежели у натуральной ультрамариновой краски. Неудивительно, что берлинская лазурь быстро завоевала популярность у художников того времени. В 1724 году рецепт раскрыл и опубликовал английский химик Джон Вудворт, после чего берлинская лазурь стала производиться по всей Европе. Это открытие можно считать революцией в производстве красок. Однако берлинская лазурь так и не стала заменой для ультрамарина из-за своего зеленоватого тона и относительно невысокой химической стабильности.

2.2.2 Кобальтовая синька

Кобальтовая синь или Тенарова синь, — $(\text{Co(II)Al}_2)\text{O}_4$ — оксид диалюминия-кобальта II. Синяя алюминиево-кобальтовая краска. Названа именем Луи Жака Тенара. Приготавливается прокаливанием глинозёма или алюмината натрия с солями кобальта:



Тенарова синь более чистая и яркая, чем берлинская лазурь. По внешним качествам кобальтовая синька оказалась ещё ближе к натуральной ляпис-лазури. Употребляется как пигмент для акварельных и масляных красок. К числу недостатков тенаровой сини следует отнести то, что при вечернем освещении она кажется грязно-фиолетовой.

2.2.3 Французский ультрамарин

Вершиной деятельности учёных и исследователей в этой области стало изобретение абсолютного аналога натуральному ультрамарину. Новая краска, которую получили во Франции почти четверть века спустя после кобальтовой синьки, получила название «французский ультрамарин», его получил химик ЖанБатист Жиме. Теперь чистые синие цвета стали доступны всем художникам.

Вывод: первые синтетические краски были значительно дешевле минеральных, и в связи с этим давали возможность более широкого их использования. Синтетические красящие вещества отличаются максимальной устойчивостью к влажности, атмосферным осадкам, свету и газам. Они характеризуются яркостью оттенков. Благодаря таким качествам искусственные пигменты давно заняли лидирующее место среди всех красителей.

3. Экспериментальная часть

Я прочитала научно-фантастическую книгу Михаила Алексеевича Ланцева «Сирота». Книга начинается с того, что молодой инженер Андрей Прохоров неизлечимо болен. Поэтому он соглашается участвовать в эксперименте по переносу сознания. И, подготовившись, отправляется в прошлое. Прохоров оказывается в 1552 году под Тулой в теле 14-летнего сироты Андрейки, сына погибшего во время очередного татарского набега мелкого дворянина. И теперь бывшему инженеру предстоит, стать помещиком - воином поместной конницы. В книге помимо приключений был подробно расписан процесс создания синей краски, включая все ингредиенты. Я поделилась своими впечатлениями со своей подругой Машей. Нам стало интересно, почему парень выбрал именно синюю краску и правдив ли указанный рецепт. Мы изучили процесс, описанный в книге и предположили, что речь идет об изготовлении «берлинской лазури».

Мы выписали из книги все реагенты и сам процесс создания краски. Далее мы собрали все реагенты по списку: золу, мел, ржавый топор, а серную кислоту попросили в кабинете химии.

Дома смешали золу и размолотый мел. Слепили из полученной смеси брикеты. Накрыли тряпочкой и время от времени смачивали. Потом, после полного высыхания растолкли в порошок и залили водой. Оставили на ночь.

После вылили в кастрюлю и поставили на огонь выпаривать. После процедуры, полученный порошок высыпали в чугунную сковородку прокаливаться. Далее мы работали уже в кабинете химии. Напилили ржавчины с ржавого топора напильником, смешали с порошком, поставили на огонь прокаливаться.

Оставив в покое порошок, занялись купоросным маслом. Разбавив серную кислоту водой, окунали туда железный топор. Спустя 3 минуты вытаскивали и окунали в воду. Процесс повторили 10 раз. Емкость с водой, куда мы окунали топор, оставили на 6 дней. Жидкость приобрела зеленоватый оттенок, а на дно упал нерастворимый осадок.

Мы подсушили выпавший осадок и попробовали покрасить ткань, ткань изменила цвет. Мы получили окраску сине-зеленого цвета. Опыт удался.

Мы привлекли в качестве внутреннего эксперта ученика профильного химического 11 класса Акимова Максима. Он помог нам определить химизм процесса.

Ингредиенты:

Литературный источник	Реагенты
Небольшой горшочек купоросного масла	Концентрированная серная кислота
Туесок мела	Карбонат кальция
Дешевый и поганый топор	Железо
Соль	Хлорид натрия
Зола	Карбонат калия (натрия)

Процесс:

Литературный источник	Уравнения
Они стали выгрести золу с пожарища, какой осталось изрядно. Мешать ее с десятой частью мела, разбитого камнем в труху.	$2\text{Na(K)}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaCO}_3 \rightarrow 3\text{Na(K)}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
И замешивая тесто лепить брикеты. А потом выкладывать их вдоль стены полу сгоревшего дома, прикрывая лопухами. Да еще и смачивая время от времени осторожно, чтобы не пересыхали.	
Калий и натрий в древесной золе находились в виде ортофосфатов. Чтобы они перешли в карбонаты, то есть, в поташ и соду, им требовалось прореагировать в водной среде с каким-нибудь подходящим карбонатом. Например,	

<p>мелом. В самой золе подходящие карбонаты тоже имелись, но их едва хватало на часть калий-натриевых соединений.</p>	
<p>Устинка напильником наточил пригоршню мелких опилок сначала с какого-то старого бараньего рога, найденного на пепелище. А потом, подменившись, уже Егорка «напилил» опилок и со старого топора.</p>	$\text{Na(K)}_2\text{CO}_3 + \text{Fe} + \text{CN-(org)} \rightarrow \text{K(Na)}_4[\text{Fe(CN)}_6]$
<p>Когда же эти парни закончили, он смешал поташ и эти опилки в этом горшке. Накрыл приртертой крышкой, сделанной из осторожно оббитого, а потом и поправленного обточкой черепка. И, придавив крышку камнем, поставил горшок на угли. Прокаливаться.</p>	
<p>А пока это «варево» готовилось, занялся изготовлением железного купороса. То есть, тупо макал топор в купоросное масло. Ждал какое-то время. И вынимая, пихал топор в горшок с водой, давая раствориться тоненькому слою железной соли серной кислоты. И повторял это нехитрое действие по кругу.</p>	$\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$
<p>В том горшке, что прокаливался в костре, образовалась желтая кровяная соль. Которую, легко удалось отделить перекристаллизацией. То есть, залив горшок водой. Отфильтровав через тряпочку нерастворимый остаток. И выпарив раствор. Точнее даже не выпарив, а просто упарив, чтобы повысить ее концентрацию.</p>	

<p>А потом этот раствор он вылил в тот горшок, куда «смывал» железную соль.</p> <p>И тут же пошла реакция – на дно выпал белый осадок.</p>	$\text{FeSO}_4 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \longrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_2 \text{ (или } \text{K}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6\text{)}$
<p>Рассыпанный тонким слоем по лоточку бересты, уверенно синел, окисляясь на воздухе.</p>	<p>Дальше половина железа окисляется кислородом воздуха и получаем берлинскую лазурь</p> $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
<p>Когда процесс окисления закончился и порошок приобрел насыщенный, ярко синий цвет, характерный для берлинской лазури</p>	

4. Заключение и выводы.

В процессе исследовательской работы мы ознакомились с разными красителями природного и искусственного происхождения. Выяснили, как производили синие пигменты в разные исторические периоды, почему современные художники не используют красители на основе минералов; какие красители меньше всего отрицательно влияют на окружающую среду.

В ходе эксперимента пришли к выводу, что краситель о котором говорится в литературном источнике «берлинская лазурь»

Производство красителя описанным в книге методом возможно, однако требует больших временных затрат и не гарантирует возможность воспроизведения этого процесса в дальнейшем.

Результат эксперимента:

Цвет полученной краски не был ярко-синим, как мы предполагали. Поэтому, проанализировав нашу работу, мы пришли к выводу, что:

- 1) Возможно, в книге описан неточный рецепт,
- 2) Не указаны пропорции ингредиентов
- 3) Современные материалы отличаются от тех, которые использовал герой книги.


5. Список литературы:


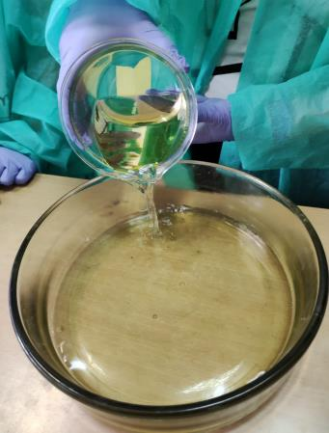

1. Электронный ресурс удаленного доступа (Internet). Livejournal: пользовательские блоги интернет-издание, статья от 27 июля 2017г. «электрон. текст. дан.» режим доступа: <https://dakotaks.livejournal.com/3553608.html>
2. Электронный ресурс удаленного доступа (Internet). Онлайн школа рисования drawandgo.ru блог. Статья «Великая история синего цвета» «электрон. текст. дан.» режим доступа: <https://online.drawandgo.ru/blog/21.html>
3. Электронный ресурс удаленного доступа (Internet). Онлайн журнал Лакокрасочной индустрии России. Статья от 8 декабря 2015 «История красок» «электрон. текст. дан.» режим доступа: <http://lkmprom.ru/analitika/istoriya-vozniknoveniya-krasok/>
4. Электронный ресурс удаленного доступа (Internet). Wikipedia – свободная энциклопедия. Статья «Берлинская лазурь» «электрон. текст. дан.» режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D0%B5%D1%80%D0%BB%D0%B8%D0%BD%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D0%BB%D0%B0%D0%B7%D1%83%D1%80%D1%8C
5. Электронный ресурс удаленного доступа (Internet). Wikipedia – свободная энциклопедия. Статья «Получение берлинской лазури» «электрон. текст. дан.» режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D0%B5%D1%80%D0%BB%D0%B8%D0%BD%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D0%BB%D0%B0%D0%B7%D1%83%D1%80%D1%8C#%D0%9F%D0%BE%D0%BB%D1%83%D1%87%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5
6. Ланцев М.А. «Сирота» Серия Помещик / М. Ланцев. – Москва, Эксмо. 2018 г – 352 с.
7. Электронный ресурс удаленного доступа (Internet). https://elementy.ru/kartinka_dnya/319/Koshenil?from=rxblock

8. Электронный ресурс удаленного доступа (Internet). Статья Химия и Живопись Загадка Синего цвета» «электрон. текст. дан.» режим доступа: <https://docplayer.com/202543905-Himiya-i-zhivopis-zagadka-sinego-cveta.html>

Приложение 1.

Фото опытов

Фото 1	Фото 2	Фото 3
		
Фото 4	Фото 5	Фото 6
		
Фото 7	Фото 8	Фото 9
		

<p>Φοτο 10</p>	<p>Φοτο 11</p>	<p>Φοτο 12</p>
		
<p>Φοτο 13</p>	<p>Φοτο 14</p>	<p>Φοτο 15</p>
