

# Mirowska, Elżbieta

---

## Trwałe preparaty produktów reakcji mikrokrystaloskopowych jako integralny element dokumentacji technologiczno-konserwatorskiej

---

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 7 (91),  
79-84

---

1979

Artykuł został opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej [bazhum.muzhp.pl](http://bazhum.muzhp.pl), gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach  
dozwolonego użytku.

*Zakład Technologii i Technik  
Sztuk Plastycznych*

*Elżbieta Mirowska*

TRWAŁE PREPARATY  
PRODUKTÓW REAKCJI MIKROKRYSZTAŁOSKOPOWYCH  
JAKO INTEGRALNY ELEMENT  
DOKUMENTACJI TECHNOLOGICZNO-KONSERWATORSKIEJ

Zarys treści. Autorka stwierdza na podstawie przeprowadzonych prób możliwość wykonania trwałych preparatów do identyfikowania barwników i folii pozłotniczych, wyłącznie z produktów trudnorozpuszczalnych.

Przedmiotem niniejszej pracy jest próba wykorzystania trwałych preparatów produktów reakcji mikrokrystaloskopowych, będących ostatecznym wynikiem identyfikacji barwników, folii pozłotniczych, jako elementu integralnego w całości kształcie dokumentacji technologiczno-konserwatorskiej.

W analizie mikrokrystaloskopowej, którą stosuje się najczęściej w badaniach technologiczno-konserwatorskich, identyfikuje się przede wszystkim kationy, na podstawie których — biorąc pod uwagę zabarwienie barwnika i jego bliższą charakterystykę wynikającą z badań mikroskopowych — określa się jego rodzaj. Metoda ta jest prosta i polega na wytrąceniu osadów na ogół trudno rozpuszczalnych związków, które obserwuje się pod mikroskopem w świetle przechodzącym i odbitym. Obserwację prowadzi się przy powiększeniu 80—200 razy. Zastosowanie tej metody pozwala w krótkim czasie określić interesujące nas jony, nawet w wielu wypadkach w obecności innych jonów.

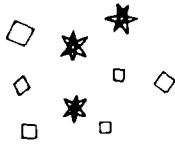
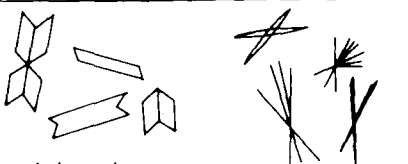
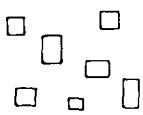
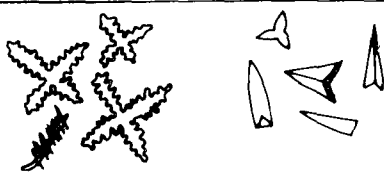
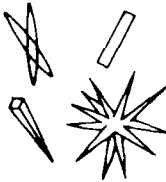
Aby mogła zawiązać się sieć krystaliczna, tj. aby mógł tworzyć się osad, musi ulec zniszczeniu wiązanie z cząsteczkami wody. Zużywa się na to energia tych wiązań, zwana energią hydratacji jonów. Jony uwolnione od cząsteczek wody łączą się ze sobą w określony układ krystaliczny. Przemianie tej towarzyszy wydzielenie energii sieci krystalicznej. Wytrącone osady posiadają charakterystyczne dla nich formy tylko w sprzyjających warunkach krystalizacji.

Jednym z czynników decydujących o strukturze osadu jest szybkość


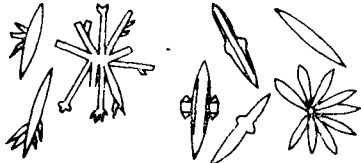


jego powstawania, która zależy od szybkości zderzania się jonów i od ich orientowania się pod wpływem sił natury elektrostatycznej w zawiązującej się sieci krystalicznej. Warunkiem powstawania właściwej struktury jest wzajemne dobranie tych szybkości. W stężonych roztworach zderzenia pomiędzy jonami są częste, powstaje więc dużo ośrodków kry-

Tablica I

Przykłady produktów reakcji mikrokrystaloskopowych

L.p.	Kation	Odczynnik	Produkty reakcji	Czułość w $\gamma$ Przeszkadzają
1.	$K^+$	$Na_3[Co/NO_2/6]$	 <p>żółte /pow. 200x/</p>	0,12 $NH_4^+$ , $Rb^+$ , $Cs^+$ , $Ti^+$
2.	$Ca^{2+}$	$H_2SO_4$	 <p>ze stężonych roztworów      z rozcieńczonych roztworów bezbarwne</p>	0,04 $Sr^{2+}$ , $Ba^{2+}$ , $Pb^{2+}$
3.	$Ba^{2+}$	$CH_3COOH$ $K_2Cr_2O_7$	 <p>jasnożółte /pow. 200x/</p>	0,08 $Pb^{2+}$
4.	$Zn^{2+}$	$/NH_4/2 [Hg/CNS/4]$	 <p>z roztw. zakwasz. <math>2n CH_3COOH</math>      z roztw. zakwasz. białe      <math>2n HCl</math></p>	0,1 $Cd^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Fe^{2+}$
5.	$Co^{2+}$	$/NH_4/2 [Hg/CNS/4]$	 <p>niebieskie</p>	0,2 $Zn^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Cd^{2+}$ $Fe^{2+}$

Ciąg dalszy Tabl. I

L.p.	Kation	Odczynnik	Produkty reakcji	Czułość w $\gamma$ Przeszkadzają
6.	$\text{Ag}^+$	$\text{CH}_3\text{COOH}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	 brunatno - czerwone	0,15 $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$
7.	$\text{Cu}^{2+}$	$1/\text{NH}_4/2 [\text{Hg}/\text{CSN}/4]$	 z roztworów obojętnych z roztworów kwaśnych zielono - żółte	0,1 $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$
8.	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{NH}_4\text{CNS}$ $\text{Co}/\text{NO}_3/2$	 niebieskie	0,04 - 0,01 $\text{Fe}^{3+}$
9.	$\text{Bi}^{3+}$	$\text{RbCl}$ lub $\text{CsCl}$ $\text{KJ}$	 oranżowo - czerwone	$\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Au}^{3+}$ , $\text{Pb}^{2+}$

stalizacyjnych, co prowadzi do powstania dużej ilości niecharakterystycznych, drobnych kryształów. W bardzo rozcieńczonych roztworach krystalizacja zachodzi powoli, w związku z czym powstaje niewielka ilość kryształów grubokrystalicznych, o prawidłowej charakterystycznej formie. Podwyższenie temperatury wpływa wyraźnie na tworzenie się sieci krystalicznej i zwiększa także szybkość reakcji.

Niektóre reakcje mikrokrystaloskopowe zachodzą przy ściśle określonym pH. Czułość odczynnika odgrywa ważną rolę przy wyborze odpowiedniej reakcji do wykrycia danego jonu. Czułość reakcji można zwiększyć dodając niewielką ilość alkoholu etylowego, który obniża rozpuszczalność powstającego związku. Miarą czułości jest minimalna ilość badanej substancji zawartej w kropli roztworu (0,03 ml), którą można

wykryć za pomocą danego odczynnika. Ilość tę, czyli tzw. granicę wykrywalności, wyrażamy w milionowych częściach gamma ( $\gamma$  — gamma).

W przypadku różnych kationów, występujących w badanym roztworze, otrzymujemy z odczynnikiem kryształki mieszane pod względem formy i barwy, a więc charakterystyczne dla każdego z tych kationów z osobna lub kryształki jednorodne o innej formie i barwie. W analizie mikrokrystaloskopowej badany barwnik, folię pozłotniczą po rozpuszczeniu na szkiełku przedmiotowym w kwasie solnym, azotowym lub w wodzie królewskiej podgrzewamy i odparowujemy do sucha. Pozostałość na ogół zakwasza się  $2n \text{ CH}_3\text{COOH}$  i dodaje kroplę odpowiedniego odczynnika. W wyniku reakcji powstają charakterystyczne dla każdego kationu kryształki, przy czym obserwuje się pod mikroskopem ich wzrost od momentu powstania. W celu otrzymania trwałych preparatów produktów reakcji mikrokrystaloskopowych prowadzono krystalizację w optymalnych warunkach — zastosowano bardzo rozcieńczone roztwory soli i analizę wykonywano w temperaturze  $20 (\pm 2^\circ\text{C})$ . Wzrost kryształów na szkiełku przedmiotowym obserwowano pod mikroskopem i po uzyskaniu form dużych, grubokrystalicznych ostrożnie przemywano wodą destylowaną (pH 6,3—6,5) przy pomocy pipetki. Nadmiar wody usuwano paskami bibuły i kontrolowano pod mikroskopem dokładność przemywania, które przerywano w chwili, gdy nie zaobserwowano po wysuszeniu kryształów pochodzących z krystalizacji odczynnika. Po przemyciu i wysuszeniu nakładano na kryształki kroplę balsamu kanadyjskiego<sup>1</sup> i szkiełko przykrywkowe.

Prowadzono próby przemywania kryształów rozcieńczonym alkoholem etylowym, uzyskując nienajlepsze rezultaty. Wskutek szybkiego odparowywania alkoholu występowała migracja kryształów ku brzegom kropli, powodując tam nadmierne ich zagęszczenie.

Najczęstszym przykładem produktów reakcji mikrokrystaloskopowych są kryształki otrzymane w wyniku działania rodano-rtęcianu amonu<sup>2</sup>  $(\text{NH}_4)_4\text{Hg}(\text{CNS})_2$  na następujące kationy:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Mieszanki tych kationów, występujące w badanym roztworze, dają z tym odczynnikiem kryształki mieszane pod względem formy i barwy lub kryształki jednorodne o innej barwie niż macierzyste. Forma i barwa kryształów uzależniona jest od stosunków ilościowych kationów. W przypadku mieszaniny kationów  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  uzyskujemy kryształki  $\text{ZnCu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ , które mają zabarwienie fioletowe i odmienną

<sup>1</sup> Stosowano balsam kanadyjski bez rozcieńczania toluenem. W przypadku stosowania rozcieńczonego balsamu kanadyjskiego zaobserwowano nadmierne zagęszczenie kryształów ku brzegom szkiełka przykrywkowego.

<sup>2</sup> Amonowy rodanortęcian —  $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{CNS})_4$  — 8 g  $\text{HgCl}_2$  i 9 g  $\text{NH}_4\text{CNS}$  rozpuszcza się w 100 ml wody. Pozostałe odczynniki: kwas octowy — roztwór 2n; potasowy chromian  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  — 10% roztwór wodny; potasowy dwuchromian —  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  — w kryształkach; rubidowy chlorek  $\text{RbCl}$  — w kryształkach; kobaltawy azotan  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — w kryształkach; amonowy rodanek  $\text{NH}_4\text{CNS}$  — w kryształkach.

formę niż bezbarwne dendryty —  $\text{Zn}[\text{HgCNS}_4]$  lub żółto-zielone —  $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ . Mieszane kryształy fioletowe i bezbarwne dendryty uzyskujemy także w mieszaninie  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ . W mieszaninie kationów  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  otrzymujemy niebiesko zabarwione dendryty —  $\text{CoZn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ .

W przypadku obecności małej ilości  $\text{Fe}^{3+}$  roztwór barwi się na kolor krwisto-czerwony i nie tworzą się kryształy z  $\text{Fe}^{3+}$ . Natomiast przy bardzo stężonych roztworach  $\text{Fe}^{3+}$  tworzą się czerwone romby, rozetki itp.

Produkty reakcji mikrokrystaloskopowych z  $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{CNS})_4$  są trudno rozpuszczalne w wodzie i uzyskanie trwałych preparatów nie sprawiało trudności. Natomiast trudności wystąpiły w przypadku otrzymania trwałych preparatów z interesujących nas produktów reakcji mikrokrystaloskopowych —  $\text{Pb}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ ,  $\text{PbJ}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $\text{Rb}(\text{AuJ}_4)$ ,  $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{CNS})_4]$ . Podczas przemywania kryształów wodą destylowaną ulegały one rozpuszczeniu. Próby przemywania rozcieńczonym alkoholem etylowym nie ograniczyły ich rozpuszczalności.

W wyniku przeprowadzonych prób stwierdzono, że istnieje możliwość wykonania trwałych preparatów wyłącznie z produktów trudnorozpuszczalnych.

Określenie niektórych rodzajów barwników w sytuacji, gdy występują one w warstwie malarskiej pojedynczo lub w prostych mieszaninach, za pomocą analizy mikrokrystaloskopowej nie sprawia trudności. Do takich zaliczyć możemy — biel ołowianą, biel cynkową, barwniki miedziowe, cynober, minię, wypełniacze zapraw — gips dwuwodny, kreda. Wśród barwników ołowiowych — masykot, cynian ołowiawy, żółcień neapolitańska, nawet gdy występują pojedynczo, odróżnienie ich wg kationu ołowiawego  $\text{Pb}^{2+}$  nie daje jednoznacznej interpretacji.

Trwałe preparaty produktów reakcji mikrokrystaloskopowych otrzymane z polichromii zabytkowych, czy też folii pozłotniczych mogą stanowić jeszcze jeden element wchodzący w zakres dokumentacji technologiczno-konserwatorskiej i jako takie mogą być przechowywane w archiwach, podobnie jak przekroje próbek, ilustrujące stratyografię zapraw i warstw malarskich oraz inne części składowe dokumentacji.

*Elżbieta Mirowska*

STABLE PREPARATIONS  
OF PRODUCTS OF MICROCRYSTALOSCOPIC REACTIONS  
AS INTEGRAL COMPONENTS IN DOCUMENTATION  
OF CONSERVATION TECHNOLOGY

(Summary)

Identification of dyes and gilding foils is most often made in conservation technology investigations with the method of microcrystalloscopic analysis. The

method is based on setting of precipitates of sparingly soluble compounds which are examined under a microscope in transmitting and reflected light.

The investigated dye or gilding foil is placed on microscopic slide, next dissolved in hydrochloric or nitric acid or in aqua regia (nitrohydrochloric acid), then heated and evaporated to dryness. The residue is in general acidified with 2n acetic acid and treated with a drop of proper reagent. In result of the reaction every cation forms characteristic crystals. After these crystals growth to big macrocrystalline forms, they are washed with distilled water using a dropper pipette. Washing is led till the moment when no crystals of the precipitating reagent are observed after drying of the preparation. Pure and dry crystals are covered with Canada balsam.

As the result of the carried out experiments it has been stated, the stable preparations containing the sparingly soluble products only are possible to be done.