

Loodwit en de Oude Meesters

Veel schilderijen van bekende Oude Meesters als Rembrandt, Hals en Vermeer, vertonen beschadigingen die terug zijn te voeren op het gebruik van vervuild loodwit. In de Volkskrant verscheen daarover het artikel "De tijdbom van de Oude Meesters". Hieronder is een fragment uit dit artikel weergegeven. Lees dit fragment en beantwoord daarna de vragen.

tekstfragment 1

De tijdbom van de Oude Meesters

- Een deel van de verouderingsproblemen is terug te voeren op het gebruik van loodwit als basis van olieverven. Er werden pigmenten doorheen geroerd om lichte kleuren te maken. Bovendien werd loodwit vaak gebruikt voor de grondering, de absorberende onderlaag van de schildering.
- 5 Loodwit werd verkregen door in keramische potten een laagje azijn¹⁾ te doen, waarboven opgerold lood werd gehangen. De potten werden afgesloten met planken. Daar overheen ging een berg paardenmest, opdat het binnenin zou gaan broeien. De vaste stof die zich onder die omstandigheden afzet op het metaal, loodwit, werd in de schilderswerkplaats
- 10 met olie²⁾ als bindmiddel gemengd tot verfpasta.
- Het onderzoeksteam van het Haagse Mauritshuis heeft samen met Boon, de onderzoeksleider van MOLART³⁾, inmiddels geconstateerd dat loodwit een van de boosdoeners is wanneer het oppervlak van schilderijen schade gaat vertonen.
- 15 Het problematische loodwit, is inmiddels duidelijk, zit vaak niet in de afbeelding zelf maar in de grondlaag. Voor die grondlaag werd zeer waarschijnlijk goedkoop, inferieur loodwit gebruikt, aldus Boon. In de slechte varianten zitten vervuilingen, waaronder chloride, denkt hij, die uit die broeiende berg paardenmest kunnen komen.
- 20 Vervuild loodwit in de grondering lost dus op. 'Ervoor in de plaats komt transparant materiaal. Dat voegt zich samen tot klonters. Die hebben de neiging te gaan groeien. Daarbij barsten sommige door de bovenste verflaag heen. Het resultaat is dat je op de oppervlakte van het schilderij allemaal kleine rondjes ziet.' Protrusie, noemt Boon dat effect: vorming van
- 25 uitstulpingen. In het transparante materiaal van die klonters blijken zepen te zitten: bijvoorbeeld loodzeep die ontstaat wanneer oplossend loodwit zich verbindt met organische fracties in de grondlaag. 'Die zepen zijn vochtgevoelig, waardoor de aangedane plekken makkelijk kunnen zwellen', constateert Boon.

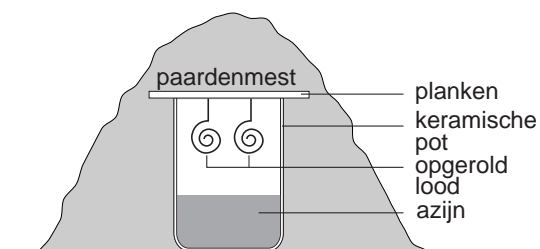
naar: de Volkskrant

noot 1 Azijn is een oplossing van ethaanzuur (azijnzuur) in water.

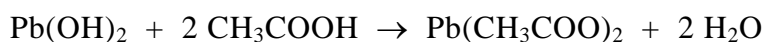
noot 2 Deze olie is, net als vet, een mengsel van triglyceriden; dit zijn tri-esters van glycerol en vetzuren.

noot 3 MOLART is een onderzoeksprogramma naar de veroudering van schilderijen.

Loodwit is een zogenoemd dubbelzout dat kan worden weergegeven met de formule $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$. De bereiding van loodwit wordt niet zo nauwkeurig beschreven. De keramische potten waren niet volledig afgesloten: het lood stond via kieren in de planken in contact met de buitenlucht en met gasvormige stoffen die uit de broeiende paardenmest kwamen. Andere stoffen konden vanuit de paardenmest niet door of langs de planken in de pot terechtkomen. Zie de figuur hiernaast.



Bij het proces ontstaat eerst loodhydroxide. Een deel van dit loodhydroxide wordt met de damp van ethaanzuur omgezet tot loodethanoaat:



Vervolgens reageert loodethanoaat door tot loodcarbonaat. Dit is een zuur-base reactie. Voor deze omzetting van loodethanoaat tot loodcarbonaat zijn twee stoffen nodig, die weliswaar in de lucht voorkomen, maar waarvan de concentraties te klein zijn voor de beschreven vorming van relatief grote hoeveelheden loodwit. Extra hoeveelheden van deze twee stoffen komen uit de azijn en uit de damp van de broeiende paardenmest. Uiteindelijk wordt bij deze bereiding van loodwit geen ethaanzuur verbruikt.

- 3p **9** Geef de reactievergelijking voor de omzetting van loodethanoaat tot loodcarbonaat.
- 2p **10** Laat zien dat geen ethaanzuur wordt verbruikt.

Het broeien van paardenmest is een exotherm proces. Dit feit bevordert op twee manieren de vorming van loodwit.

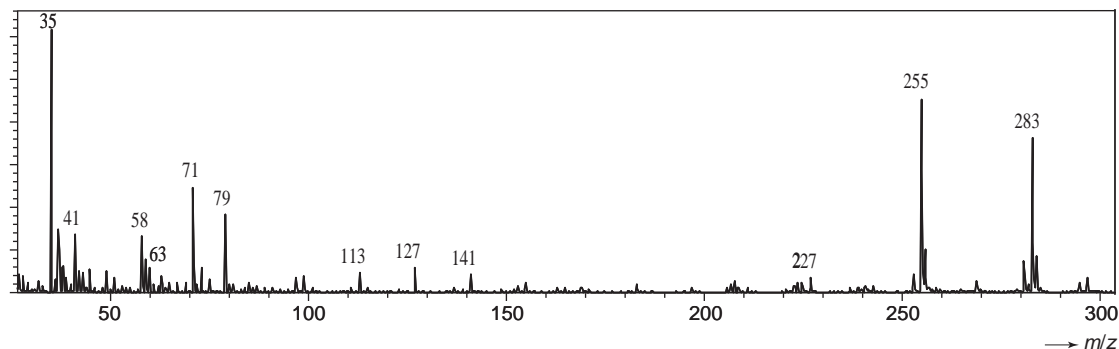
- 3p **11** Op welke twee manieren bevordert het feit dat het broeien van paardenmest een exotherm proces is de vorming van loodwit? Geef een verklaring voor je antwoord.

Uit onderzoek is gebleken dat de zepen die in regel 25 en verder worden genoemd, voornamelijk loodpalmitaat en loodstearaat zijn. Loodpalmitaat en loodstearaat zijn de loodzouten van de vetzuren palmitinezuur respectievelijk stearinezuur. De vorming van deze loodzeepen wordt in het artikel eveneens niet zo nauwkeurig beschreven (zie regels 26 en 27). De journalist wil de lezer waarschijnlijk niet lastig vallen met chemische termen. Bij de vorming van loodzeep, die in principe ook uit onvervuild loodwit kan ontstaan, zijn stoffen uit 'organische fracties in de grondlaag' betrokken. Door gebruik te maken van gegevens uit het artikel met de daarbij verstrekte voetnoten, en gegevens met betrekking tot de samenstelling van loodwit, kan worden afgeleid welke stoffen uit de 'organische fracties in de grondlaag' betrokken zijn bij de vorming van loodzeep. Dan is het mogelijk een nauwkeurigere beschrijving voor de vorming van de loodzeepen te geven.

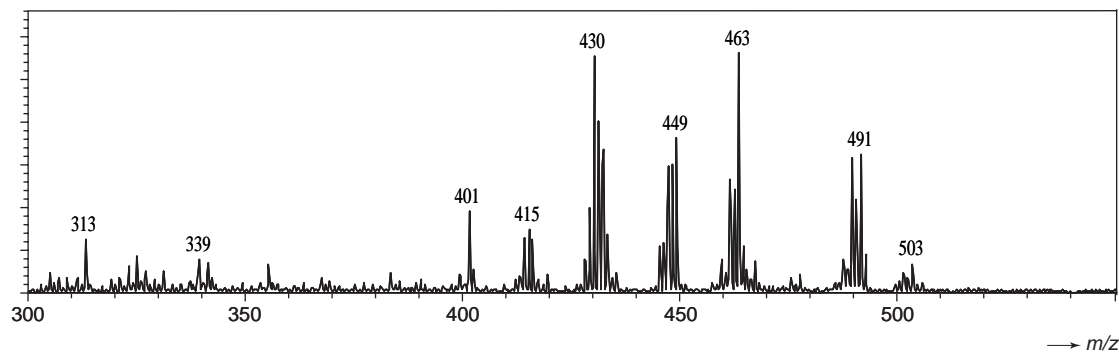
- 1p **12** Welke soort organische stof in de ‘organische fracties in de grondlaag’ is betrokken bij de vorming van loodzeep?
- 3p **13** Geef een nauwkeurigere beschrijving voor de vorming van loodzeep uit loodwit, gebruik makend van chemische vaktermen.

Massaspectrometrie speelt een belangrijke rol bij het onderzoek naar de samenstelling van de protrusies. Eén van de schilderijen waaraan dit onderzoek is gedaan, is het schilderij “Anatomische Les” van Rembrandt. Monsters uit de protrusies ondergingen in een massaspectrometer een zodanige bewerking dat daaruit negatieve en positieve ionen vrijkwamen. Er is een massaspectrum opgenomen van de negatieve ionen (massaspectrum 1) en één van de positieve ionen (massaspectrum 2).

massaspectrum 1



massaspectrum 2



Uit massaspectrum 1 blijkt de aanwezigheid van chloride-ionen in de protrusie en ook van palmitaationen en stearaationen.

De pieken bij $m/z = 463$ en $m/z = 491$ in massaspectrum 2 geven een sterke aanwijzing voor de aanwezigheid van loodpalmitaat en loodstearaat in de protrusie.

- 2p **14** Geef de m/z waarde van een piek van de chloride-ionen en de m/z waarde van een piek van de stearaationen in massaspectrum 1.
 Noteer je antwoord als volgt:
 chloride-ionen: bij $m/z = \dots$
 stearaationen: bij $m/z = \dots$
- 2p **15** Leid, mede met behulp van een gegeven uit Binas-tabel 25, de formule af van de positieve ionsoort die de piek bij $m/z = 463$ in massaspectrum 2 veroorzaakt.