

Vermiljoen

Tot aan de 19e eeuw werd het rode pigment vermiljoen veel gebruikt in kunstschildersverven. Vermiljoen bestaat uit kwik(II)sulfide (HgS) en wordt in de natuur gevonden als het mineraal cinnaber. Rode partijen op schilderijen, waarvoor vermiljoen is gebruikt, kunnen onder invloed van licht langzaam verkleuren: er ontstaan zwarte en witte plekken. Dit degradatieproces is onomkeerbaar. Scheikundige Katrien Keune onderzocht de rode partijen in Rubens' schilderij 'Portret van een jonge vrouw' (dat waarschijnlijk uit 1606 dateert). In dit schilderij zijn de rode partijen verkleurd. Volgens Keune zorgt een kleine hoeveelheid chloride voor de verkleuringen. Door minuscule verfmonsters uit het schilderij te onderzoeken, kwam ze tot de conclusie dat de volgende drie stappen een rol spelen in het degradatieproces:

- 1 Kwik(II)sulfide reageert met aanwezige chloride-ionen tot kwik, sulfide-ionen en chlooratomen. De chlooratomen reageren vervolgens verder met de sulfide-ionen tot zwavel en chloride-ionen;
- 2 Kwik(II)sulfide reageert met chloride tot corderoit ($\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$);
- 3 Corderoit ontleedt tot kwik, zwavel en kwik(I)chloride (Hg_2Cl_2), dat op zijn beurt ontleedt tot kwik en kwik(II)chloride.

De omzettingen genoemd bij stap 1 en 3 spelen zich af onder invloed van licht. De zwarte kleur ontstaat volgens Keune, doordat zeer kleine bolletjes kwik zich hechten aan nog aanwezig kwik(II)sulfide. De witte kleur wordt veroorzaakt door de kwikchloriden.

- 3p **13** Geef de bij stap 1 beschreven reacties in twee vergelijkingen weer.
- 2p **14** Leg onder andere aan de hand van deze reactievergelijkingen uit of de conclusie mag worden getrokken, dat chloride-ionen als katalysator fungeren in deze omzetting.

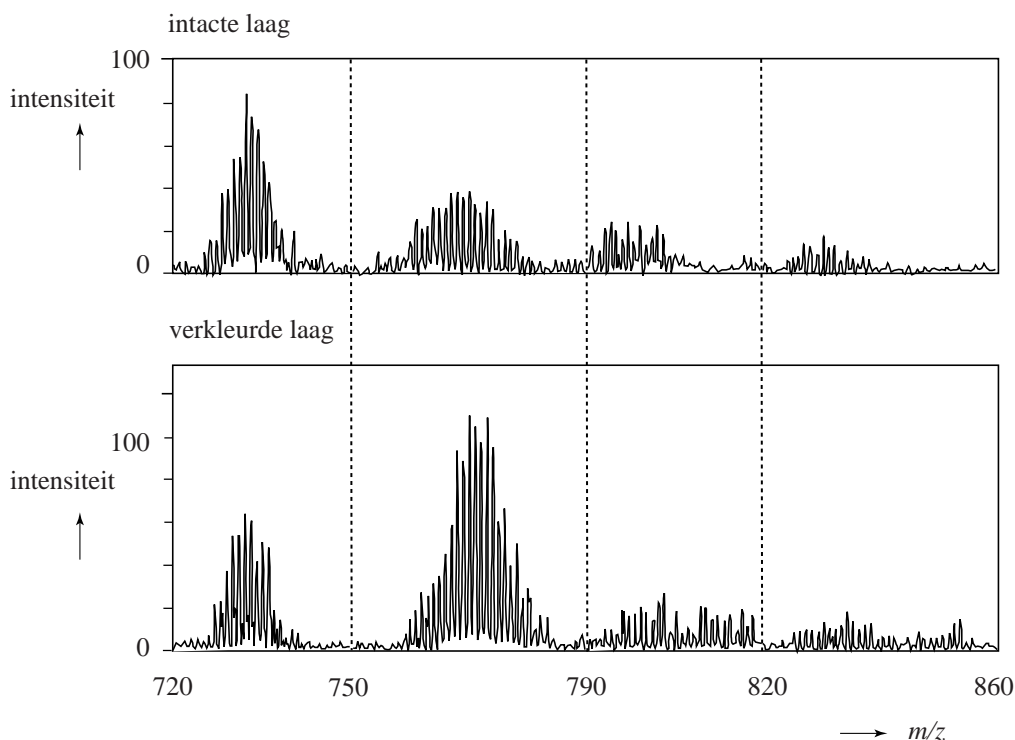
In stap 2 ontstaat, behalve corderoit, één andere soort deeltjes.

- 3p **15** Geef de vergelijking voor deze reactie.
- 2p **16** Geef de bij stap 3 beschreven reacties in twee vergelijkingen weer.

Het ontstaan van corderoit heeft Keune afgeleid uit massaspectra. In figuur 1 zijn twee massaspectra afgebeeld die bij dit onderzoek zijn verkregen. Het ene spectrum is verkregen uit een monster van een verflaag waarin het vermiljoen niet was aangetast (de intacte laag). Het andere spectrum was van een monster van een verflaag waarin het vermiljoen was aangetast (de verkleurde laag).

In de gebruikte massaspectrometer worden uitsluitend negatieve ionen gedetecteerd. De meeste van die negatieve ionen zijn ontstaan door binding van één chloride-ion aan een neutraal deeltje.

figuur 1



De pieken horen bij negatieve ionen die elk bestaan uit kwik-, zwavel- en chloordeeltjes. Opvallend aan de spectra zijn de groepen ('bundels') van pieken rondom bepaalde m/z -waarden. Elke afzonderlijke piekenbundel moet worden toegeschreven aan een ion met één bepaalde formule. Zo moeten alle pieken bij de m/z -waarden tussen 720 en 750 worden toegeschreven aan samengestelde ionen met formule $\text{Hg}_3\text{S}_3\text{Cl}^-$.

- 2p 17 Geef de isotopsamenstelling van $\text{Hg}_3\text{S}_3\text{Cl}^-$ die een piek oplevert bij $m/z = 720$. Ga ervan uit dat de volgende isotopen van chloor, zwavel en kwik in de natuur voorkomen:
- chloor: ^{35}Cl , ^{37}Cl ;
 zwavel: ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S ;
 kwik: ^{196}Hg , ^{198}Hg , ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{201}Hg , ^{202}Hg , ^{204}Hg .

Uit vergelijking van het spectrum van de verkleurde laag met het spectrum van de intacte laag heeft Keune afgeleid dat in de verkleurde laag meer corderoit ($\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$) voorkomt dan in de intacte laag.

- 3p 18 Leg uit dat met behulp van figuur 1 en een ander gegeven uit de voorgaande tekst deze conclusie kan worden getrokken.

Uit het onderzoek blijkt dat chloride een belangrijke rol speelt bij het verkleuringsproces. Uit eerder onderzoek was gebleken, dat een chloridegehalte van 0,05 massaprocent voldoende is om het verkleuringsproces op gang te brengen. Een dergelijk laag massapercentage kan de relatief grote hoeveelheden kwikchloride die in de verkleurde delen van het schilderij worden aangetroffen, niet verklaren. Keune vermoedt dat chloride uit de grondverf van het schilderij betrokken is bij het verkleuringsproces.

Een niet aangetast verfmonster van 100,0 μg verf bevat 0,050 massaprocent Cl^- . Het chloride is aanwezig in de vorm van terlinguaiet (Hg_2OCl).

- 3p **19** Bereken hoeveel μg Cl^- en hoeveel μg HgS dit verfmonster bevat. Neem aan dat het verfmonster uitsluitend bestaat uit HgS en Hg_2OCl .
- 3p **20** Bereken hoeveel procent van het HgS in het verfmonster maximaal kan worden omgezet tot HgCl_2 met behulp van de hoeveelheid Cl^- die in het verfmonster aanwezig is.