

# RIJKS MUSEUM



Lesbrief *Het ontbijt van de kat*

# Vrouw aan de maaltijd (bekend als 'Het ontbijt van de kat')

**Gabriël Metsu, 1664**

Trefwoorden: redox, Lewisstructuren, reactiemechanismen, oplosbaarheid, zuren en basen, orbitaaltheorie, scheidingstechnieken

## Inleiding

---

### *Blauwe blaadjes?*

Als je goed kijkt naar het schilderij van Gabriël Metsu (Figuur 1), dan zie je misschien iets vreemds. De bladeren van de bloemen in de vaas rechts op het doek zijn niet groen maar blauw. Dat was niet de bedoeling van Metsu. In zijn tijd was er maar een beperkt aantal groene pigmenten beschikbaar (een voorbeeld is *verdigris*  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Om verschillende groene tinten te creëren, werden blauwe en gele pigmenten met elkaar gemengd of in aparte lagen aangebracht. De groene kleur van planten werd vaak gecreëerd door de bladeren eerst in het blauw te schilderen met olieverf die bijvoorbeeld het blauwe pigment *azuriet* ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) bevatte, en vervolgens te overschilderen met een transparante gele lak.



Figuur 1: *Vrouw aan de maaltijd*, bekend als *Het ontbijt van de kat* van Gabriël Metsu, ca. 1661 - ca. 1664 (objectnummer SK-C-560).

De term *lak* wordt gebruikt voor organische moleculen die neergeslagen of geadsorbeerd zijn op een onoplosbaar *substraat*. Deze drager van de organische kleurstof was meestal calciumcarbonaat of aluminiumhydroxide. Door de combinatie van kleurstof en drager ontstaat er een pigment dat goed met de olie te mengen is tot een verf. De gele lak heeft een vergelijkbare brekingsindex als de olie, waardoor de verf veel licht doorlaat. De transparante gele verf kon daarom gebruikt worden als laatste verflaag, die in combinatie met een blauwe ondergrond een groene kleur veroorzaakt. Zo'n transparante verflaag wordt ook wel een *glacis* genoemd.

Het nadeel van het gebruik van gele lakken is dat de organische kleurstof niet erg stabiel is en vervaagt onder invloed van licht. In het schilderij van Metsu is bijna alle gele lak afgebroken, waardoor we alleen nog maar het blauwe azuriet zien. Als je op zoek gaat naar blauwe planten in de 17de eeuwse schilderijen collectie van het Rijksmuseum, dan zul je nog meer voorbeelden kunnen vinden van gedegradeerde gele lakken. Een ander bekend geval is bijvoorbeeld *Het Straatje* van Vermeer, *Stilleven met bloemen* van Jan van Huysum of *Gezicht op Olinda, Brazilië* van Post Frans Jansz. (Figuur 2).



Figuur 2: (links) *Stilleven met bloemen* van Jan van Huysum, 1723 (objectnummer SK-A-188). (rechts) *Gezicht op Olinda, Brazilië* van Frans Jansz. Post, 1662, (objectnummer SK-A-742). De struiken in het midden ter hoogte van de figuren zijn duidelijk blauw geworden.

### *Mineralen en organische kleurstoffen*

De meeste van de pigmenten die schilders traditioneel gebruikten om verf te maken zijn anorganische metaalzouten. Deze zouten werden ofwel direct gevonden als mineraal, of gesynthetiseerd door andere zouten met elkaar te laten reageren. De organische kleurstoffen werden echter doorgaans gewonnen uit planten of insecten (zie hieronder). De plantaardige kleurstoffen konden uit verschillende planten gewonnen worden, bijvoorbeeld uit wouw (*Reseda luteola*), meekrap (*Rubia tinctorum*, Figuur 4) en bessen van de wegedoorn-familie (*Rhamnus*). Tot de ontdekking van de synthese van rode kleurstoffen in de 19de eeuw, was het verbouwen en verwerken van meekrap een belangrijke industrie in Zeeland en de Zuid-Hollandse eilanden. De carnavalsnaam van Bergen op Zoom 'Krabbevat' verwijst nog naar deze belangrijke grondstof voor rode kleurstof.



Figure 3: Uit de wortels van de plant meekrap kan de kleurstof alizarine worden geëxtraheerd.

### Luizenkleurstof

De rode kleurstof karmijn kan tegenwoordig synthetisch gemaakt worden, maar in de 17de eeuw werd deze kleurstof gewonnen uit Mexicaanse schildluizen die leven op sommige soorten cactus (Figuur 4). Kort voor de luizen eitjes leggen, worden ze van de cactus afgehaald, en vervolgens gedood, gedroogd, vermalen en gefilterd. Je hebt pakweg 80.000 tot 100.000 schildluizen nodig om 1 kg kleurstof te maken. Vanwege de vrij lage opbrengst en het Mexicaanse monopolie op de kleurstof, was karmijn zeer waardevol in de Middeleeuwen. Tegenwoordig betaal je voor een kilogram karmijn gewonnen uit schildluizen ongeveer \$60. Hoewel je de kleurstof in verf nauwelijks meer tegenkomt, wordt karmijn nog steeds veel gebruikt. Het synthetische karmijn zit bijvoorbeeld in rode lippenstiften en wordt als voedselkleurstof E120 onder andere in roze koeken en roze muisjes gebruikt.

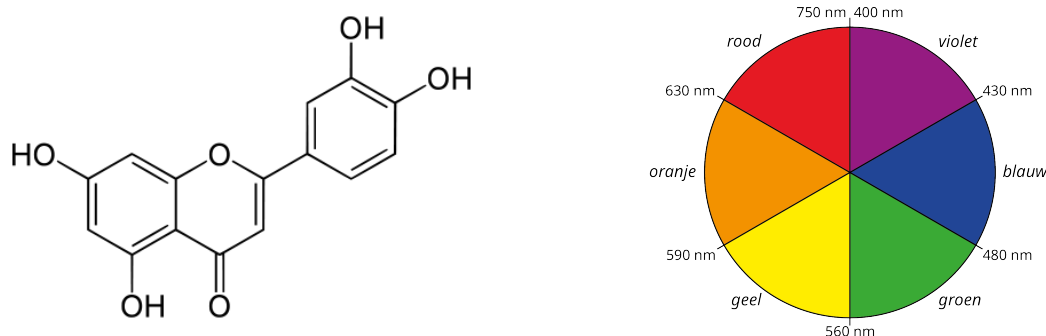


Figuur 4: (links) Een groep schildluizen op een cactusblad. Deze luizen worden gedroogd (midden) en hieruit wordt de kleurstof karmijn (rechts) gewonnen.

## Beschrijving van relevante chemische onderwerpen

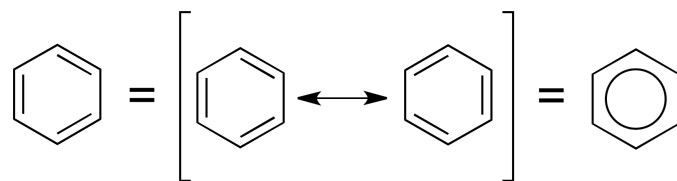
### Waarom zijn lakken gekleurd?

De traditionele organische kleurstoffen die voorkomen in schilderijen zijn vaak geen zuivere stoffen maar mengsels, omdat de kleurstoffen een natuurlijke oorsprong hebben. Het is daarom moeilijk om een eenduidige molecuulstructuur te geven van bijvoorbeeld de gele lak die Metsu gebruikt heeft voor *Het ontbijt van de kat*. Echter, een belangrijk bestanddeel van deze gele lak is luteoline (Figuur 5, links). Je kunt aan de structuur van dit molecuul al zien dat het waarschijnlijk een kleurtje zal hebben. Een molecuul ziet er voor ons gekleurd uit als het licht kan absorberen met een energie in het zichtbare deel van het spectrum. Als een molecuul bijvoorbeeld blauw licht absorbeert, dan zal het er rood uitzien, en vice versa (Figuur 5, rechts).



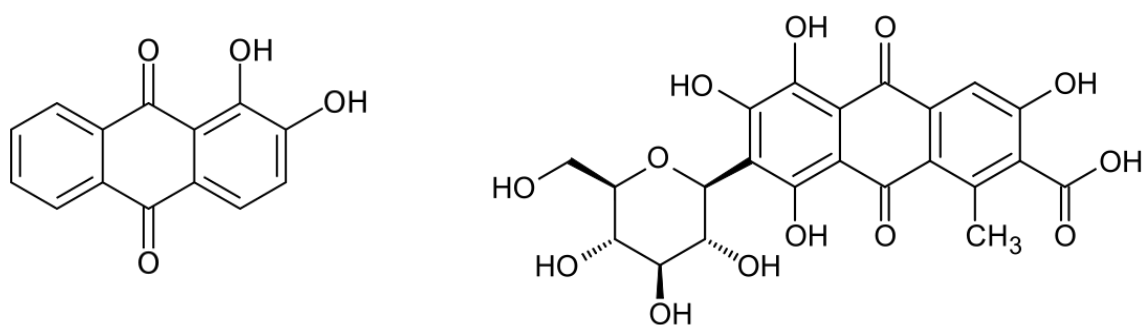
Figuur 5: (links) De molecuulstructuur van luteoline. (rechts) Een schematische weergave van de complementaire kleuren in het zichtbare deel van het elektromagnetisch spectrum. Als een kleurstof bijvoorbeeld alleen tussen de 480 en 560 nm licht absorbeert, dan zal de stof er voor ons rood uitzien.

Absorptie van licht door een molecuul kan alleen plaatsvinden als de energie van het foton groot genoeg is om het molecuul van de *grondtoestand* in een *aangeslagen toestand* te brengen door een elektron naar een hogere *molecuulorbitaal* te exciteren. Bij de meeste kleine moleculen is het energieverval tussen de grondtoestand en de eerst mogelijke aangeslagen toestand zo groot, dat alleen licht in het ultraviolette deel van het spectrum geabsorbeerd kan worden. Bij moleculen met meerdere *geconjugeerde* dubbele bindingen zoals benzeen (dus om en om een dubbele en een enkele binding), zijn elektronen *gedelokaliseerd* over de verschillende koolstofatomen (Figuur 6). Zo'n soort structuur leidt ertoe dat het licht dat een molecuul kan absorberen lager van energie wordt, met de vuistregel 'hoe meer geconjugeerde dubbele bindingen, hoe lager de geabsorbeerde energie'. Onthoud hierbij dat een hogere energie overeenkomt met een lagere golflengte ( $E = hc/\lambda$ ). Benzeen, bijvoorbeeld, kan licht absorberen bij 257 nm, in het UV-gedeelte van het spectrum.



Figuur 6: De structuur van benzeen met zijn geconjugeerde en gedelokaliseerde dubbele bindingen.

Als we nu teruggaan naar het molecuul luteoline, dan zien we daar acht geconjugeerde dubbele bindingen naast elkaar. Dat molecuul absorbeert licht bij 351 nm, en die golflengte kan nog langer worden wanneer het molecuul geïoniseerd wordt door toevoeging van metaalzouten (zie hieronder). Alle organische kleurstoffen in schilderijen hebben een structuur met veel geconjugeerde dubbele bindingen met elkaar gemeen. Vergelijk luteoline bijvoorbeeld eens met alizarine of karmijnzuur (Figuur 7).

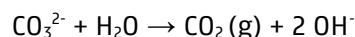


Figuur 7: De molecuulstructuren van (rechts) alizarine en (links) karmijnzuur.

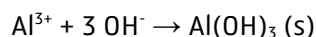
#### *Van kleurstof naar pigment*

Organische kleurstoffen zoals luteoline, alizarine of karmijnzuur zijn in hun moleculaire vorm niet erg geschikt als pigment in olieverf. Om een goed pigment te maken, moet je allereerst zorgen dat de kleurstof niet oplost in de olie. Om die reden wordt er van een organische kleurstoffen een lak gemaakt met behulp van een substraat. Zoals hierboven al genoemd, is een substraat meestal een onoplosbaar metaalzout. Er zijn veel verschillende historische recepten voor het extraheren en neerslaan van kleurstoffen op substraten, maar in een van de meest gebruikelijke wordt aluminiumoxide gemaakt uit aluin en een base. Na extractie van kleurstof uit dierlijk of

plantaardig materiaal met heet water, wordt de oplossing basisch gemaakt met potas, dat voornamelijk bestaat uit  $K_2CO_3$ :

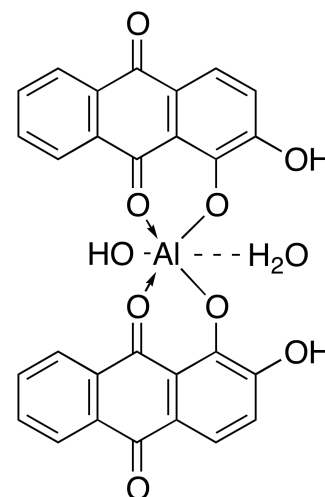


Als de basische kleurstofoplossing langzaam geneutraliseerd wordt met een oplossing van aluin ( $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ), dan vindt er een neerslagreactie plaats waarbij aluminiumhydroxide gevormd wordt:



Tijdens deze neerslagreactie gaan de aluminiumionen ook interacties aan met de kleurstoffen door te binden aan de gedeprotoneerde zuurstofatomen op de kleurstofmoleculen, zoals geïllustreerd wordt voor alizarine in Figuur 8. Kijkend naar de structuren van karmijnzuur en luteoline, kun je zien dat deze kleurstoffen dezelfde soort deelstructuur hebben waarbij een OH-groep naast een keton zit aan twee zesringen. Al deze kleurstoffen kunnen dus complexen vormen met aluminium. De precieze structuur van aluminium/kleurstof complexen is nog steeds niet geheel opgehelderd. Sommige wetenschappers stellen grotere structuren voor waarbij drie of vier kleurstofmoleculen betrokken zijn, en waarbij soms ook andere metaalionen aanwezig zijn. Feit is in ieder geval dat tijdens het neerslaan van aluminiumhydroxide een stevige binding gevormd wordt tussen de aluminiumzouten en de kleurstofmoleculen, die niet zomaar meer te verbreken is met water of andere oplosmiddelen. Het vormen van aluminiumzouten kan ook een effect hebben op de precieze tint of felheid van de kleurstof, omdat complexvorming de elektronische structuur van de kleurstofmoleculen verandert.

De gedroogde neerslag van kleurstof en metaalzout kan direct als pigment gebruikt worden. Behalve onoplosbaarheid van de organische kleurstof, heeft het gebruik van een substraat voor kleurstof ook het voordeel dat er een betere verhouding pigment/olie ontstaat als er een verf gemaakt wordt. De pigment/olie verhouding bepaald de reologische eigenschappen van de verf. Bij een optimale pigment/olie verhouding heeft de verf de juiste viscositeit en textuur waardoor deze makkelijker te gebruiken is door de kunstenaar.



Figuur 8: De hypothetische structuur van een complex van twee moleculen alizarine en een  $Al^{3+}$  ion.

## Suggesties voor experimenten

---

### Zelf lakken maken: kleurstofextractie en neerslag tot pigment

In dit experiment kunnen leerlingen hun eigen pigmenten maken uit verschillende planten of groenten.

Uitvoering:

- Kook vlierbessen, rode bietjes of kool (in stukjes) in een krappe hoeveelheid water tot het water diep gekleurd is.
- Filtreer het gekookte mengsel en laat het kookvocht afkoelen.
- Voeg een oplossing van aluin toe (ca. 1 theelepel aluin in een kopje water, eventueel opwarmen om goed op te lossen).
- Druppel vervolgens een soda-oplossing toe ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Het gekleurde pigment zal snel kristalliseren en neerslaan.
- Filtreer het product en droog het aan de lucht.

Variant: in plaats van aluin kan een oplossing van  $\text{CaCl}_2$  gebruikt worden. In dat geval worden er calciumcomplexen van de kleurstoffen gevormd in plaats van aluminiumcomplexen. Leerlingen kunnen dan vergelijken of het metaalion invloed heeft op de kleur van het pigment.

Suggestie: Als vervolgonderzoek kan met het zelfgemaakte pigment verf gemaakt worden door het te mengen met drogende olie (bijvoorbeeld lijnzaadolie), melk of eigeel (1:1 eigeel/water) als bindmiddel.

## Voorbeeldvragen

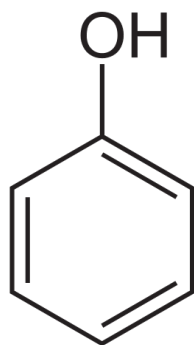
---

### Vraag 1

#### De structuren van organische kleurstoffen

1. In de tekst kun je de structuurformules terugvinden van luteoline, alizarine en karmijnzuur. Leg uit of je verwacht dat deze verbindingen wateroplosbaar zijn of niet.
2. Geef de Lewisstructuur van karmijnzuur.

### Vraag 2



#### Moleculen die licht absorberen

Naast de opgave zie je de structuurformule van fenol. Fenol is een kleurloos molecuul met een geconjugeerd systeem van dubbele bindingen.

1. Beredeneer bij welke golflengte fenol licht absorbeert.

Fenol is een zuur en kan vrij gemakkelijk een proton afsplitsen. Hierbij ontstaat het fenolaat-ion.

2. Teken het fenolaat-ion.
3. Teken alle mesomere structuren van het fenolaat-ion.

## Bronnen

---

- Algemene informatie over rode lakken van insecten: *Artists' Pigments A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol. 1, L. Feller, Hrsg., Cambridge University Press, London 1986, p. 255-284:  
<https://www.nga.gov/content/dam/ngaweb/research/publications/pdfs/artists-pigments-vol1.pdf>
- Algemene informatie over rode lakken van planten (madder): *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol 3: E.W. Fitzhugh (Ed.) Oxford University Press 1997, p. 109 - 142:  
<https://www.nga.gov/content/dam/ngaweb/research/publications/pdfs/artists-pigments-vol3.pdf>
- Artikel over het vervagen van rode en gele lakken:  
[https://www.nationalgallery.org.uk/upload/pdf/saunders\\_kirby1994.pdf](https://www.nationalgallery.org.uk/upload/pdf/saunders_kirby1994.pdf)
- Artikel over de productie van rode lakken:  
[https://www.nationalgallery.org.uk/upload/pdf/kirby\\_spring\\_higgitt2005.pdf](https://www.nationalgallery.org.uk/upload/pdf/kirby_spring_higgitt2005.pdf)
- Achtergrondinformatie rode lakken (en andere pigmenten)  
<http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/recipe/carmine.html>

## Disclaimer

---

Hoewel het onderwijsmateriaal met zorg is samengesteld, is het mogelijk dat deze onjuistheden en/of onvolledigheden bevatten. Het Rijksmuseum aanvaardt derhalve geen enkele aansprakelijkheid voor direct of indirecte schade, voortkomend uit het gebruik van dit materiaal.