

Kovy a šperkařské materiály

Výskyt kovů v přírodě

Zpracování rud

Tab. Vlastnosti kovů

Historický vývoj zpracování kovů

Tab. Civilizační etapy zpracování kovů....

Hliník

Zinek.....

Železo

Současná výroba železa

Historie výroby a zpracování železa

Koroze železa.....

Konzervace železa.....

Cín

Vlastnosti cínu

Výroba cínu.....

Historie a zpracování cínu.....

Koroze a konzervace cínu.....

Olovo

Měď

Vlastnosti mědi

Současná výroba mědi.....

Historie výroby a zpracování mědi.....

Koroze mědi

Konzervace mědi.....

Stříbro.....

Vlastnosti stříbra.....

Výroba stříbra v současnosti

Historie výroby a zpracování stříbra

Koroze a konzervace stříbra

Zlato a klenotnické materiály

Vlastnosti zlata

Výroba zlata.....

Historie výroby a zpracování zlata.....

Pozlacování

Drahé kameny a jejich vlastnosti

Zpracování drahých kamenů

Druhy drahých kamenů

Imitace a syntetické kameny

Šperkařský materiál organického původu

Tab. Výskyt kovů v přírodě.....

Tab. Historické zpracování kovů

Tab. Slitiny železa.....

Tab. Slitiny mědi

Tab. Slitiny cínu.....

Tab. Slitiny drahých kovů.....

Obr. Středověký důl

Obr. Středověký důl

Obr. Prubířská dílna

Obr. Šachtová pec.....

Obr. Pec na tavení železa

Obr. Vysoká pec.....

Obr. Řeční kováři

Obr. Hutníci na řecké váze

Obr. Středověký kovář

Obr. Výroba hřebíků.....

Obr. Kelímková pec

Obr. Šachtová pec.....

Obr. Čínská pec na tavení bronzů

Obr. Egyptská pec na tavení bronzů.....

Obr. Tavení mědi.....

Obr. Forma na lití bronzů

Obr. Forma na lití bronzů.....

Obr. Lití zvonu

Obr. Bronzová kopí

Obr. Bronzové sekery.....

Obr. Likvační pec.....

Obr. Mincovna.....

Obr. Bronzové meče

Obr. Bronzové zrcadlo

Obr. Řecké mince

Obr. Ražení mincí.....

Obr. Metalografické výbrusy v polarizačním mikroskopu

Obr. Drahé kameny.....

Obr. Drahé kameny.....

Literatura.....

[Návrat na hlavní stránku](#)

Výskyt kovů v přírodě

Kovy, jak je známe z každodenní zkušenosti, jsou tvrdé materiály s charakteristickým kovovým leskem. Po fyzikální stránce se vyznačují tzv. kovovou mřížkou tvořenou atomárními jádry kmitajícími kolem rovnovážné polohy a elektrony schopnými volného pohybu mřížkou. Výsledkem tohoto uspořádání je elektrická vodivost, neboli schopnost elektronů putovat jedním směrem po vložení napětí. Další výjimečnou vlastností kovové mřížky je posunutelnost vrstev, díky které lze kovy kovat, válcovat nebo táhnout.

Z chemického hlediska ke kovům patří prvky tvořící hydroxidy a vystupují v solích jako kationty. Celá řada takto definovaných kovů se díky své reaktivitě (neušlechtilosti) vyskytuje v kovovém stavu jen za výjimečných podmínek a v přírodě se ryzí nenacházejí.

Podle různých kritérií se kovy dělí na jednotlivé skupiny. Ačkoli se budeme detailně zabývat jen hutnickými kovy, které mají svůj význam v historii materiální kultury, připomeňme si některé další skupiny:

Periodická tabulka se nachází za kapitolou 1. *Umělecké pigmenty*

Alkalické kovy se nazývají kovy I. a skupiny periodické tabulky. Tvoří silné hydroxidy a jsou extrémně reaktivní. Patří k nim lithium, sodík, draslík, rubidium, cesium, francium.

Kovy alkalických zemin se nazývají kovy II. a skupiny periodické tabulky. Tvoří středně silné hydroxidy a jsou extrémně reaktivní. Patří k nim berylium, hořčík, vápník, stroncium, barium, radium.

Přechodné kovy se nacházejí uprostřed periodické tabulky a mají schopnost měnit své mocenství o jednu. Patří sem scandium, yttrium, titan, zirkon, hafnium, vanad, niob, tantal, chróm, molybden, wolfram, mangan, technecium, rhenium, železo, ruhtenium, iridium, nikl, paladium, platina, měď, stříbro, zlato, zinek, kadmium, rtuť.

Kovy nepřechodné: galium, indium, cín, olovo, vizmut, hliník, germanium, arsen, antimon, telur, polonium.

Kovy amfoterní tvoří kyseliny i zásady: hliník, germanium, arsen, antimon, telur, polonium, olovo, vizmut, titan, wolfram, mangan, chróm, železo, molybden.

Polokovy se nacházejí na diagonále v levé části periodické tabulky mezi kovy a nekovy: křemík, germanium, arsen, antimon, telur, polonium.

Polovodivé kovy: křemík, galium, germanium, telur.

Neušlechtilé kovy se nacházejí na levé straně elektrochemické řady (před vodíkem). Snadno korodují, snadno se rozpouštějí v kyselinách: sodík, draslík, vápník, hořčík, hliník, mangan, zinek, železo, kadmium, kobalt, nikl, chróm, cín, olovo.

Ušlechtilé kovy se nacházejí na pravé straně elektrochemické řady (za vodíkem), v kyselinách se rozpouštějí obtížně nebo vůbec ne: antimon, vizmut, měď, rtuť, stříbro, zlato, platina, iridium, paladium.

Drahé kovy jsou ušlechtilé kovy používané ke zhotovování šperků a ozdobných předmětů: zlato, stříbro, platina.

Platinové kovy: platina, paladium, iridium.

Hutnické kovy: železo, měď, cín, olovo, zinek, hliník.

Legovací kovy neboli legury jsou kovy přidávané jako několika procentní přísady do ocelí, do bronzů a slitin hliníku. Patří sem titan, chróm, molybden, arsen, vizmut, wolfram, mangan, kobalt, nikl, vanad, kadmium a z nekovů křemík a uhlík.

Železné kovy: železo, chróm, mangan.

Lehké kovy jsou kovy s relativní hmotností pod 4.5 gcm⁻³: hliník, hořčík, titan.

Barevné kovy jsou neželezné hutnické kovy: měď, cín, olovo, zinek, hliník.

Výskyt kovů v přírodě

Kovy skupiny železa tvoří v přírodě geneticky odlišné typy nalezišť, postup zpracování je však podobný díky převládající oxidické povaze rud.

Největší část dnešních světových zásob železa tvoří rudy přímo hutnitelné tvořené hlavně magnetitem (Fe₃O₄) a hematitem (Fe₂O₃). Nacházejí se zejména ve velmi starých horninách – kontinentálních štítech (v USA a Kanadě, Brazílii, Rusku, Austrálii). Ložiska jako Krivoj Rog v Rusku nebo Superior v oblasti Kanadských jezer patří mezi největší světová ložiska vůbec. Jejich vznik je vázán na relativně krátké období před 1.8 až 2 mld let. V tehdejších oceánech rozpuštěné dvojmocné železo se oxidovalo kyslíkem produkovaným prvními podmořskými řasami, vysrážené oxidy se usazovaly na dně až do definitivního vyčerpání železnatých iontů. Pak se přebytečný kyslík začal uvolňovat do atmosféry, což mimo jiné umožnilo výstup živých organismů z oceánů na pevninu, a tvorba železných rud ustala.

Oxidické rudy manganu (pyrolusit – MnO₂) patří rovněž mezi usazené (sedimentární) s největšími ložisky na Ukrajině (Nikopol) a v Gruzii (Čiaturi). Jako velmi perspektivní se zdá těžba tzv. manganových konkrecí objevených na dně Tichého a dalších světových oceánů.

Rudy chromu ve formě chromitů (FeCr₂O₄) tvoří bohaté polohy ve starých velmi rozsáhlých intruzích tmavých (bazických) vyvřelých hornin v oblastech Jihoafrické republiky, Zimbabwe a na Ruském Urale – tato naleziště tvoří až 96% známých světových zásob.

Oxidy výše zmíněných kovů se postupně redukují uhlíkem tavením ve vysokých pecích na surové železo různých typů (šedá a bílá litina, zrcadlovina) případně na směsi jako feromangan nebo ferochrom (v elektrické peci). Rafinací železa vznikají různé druhy ocelí (Cr i Mn působí jako legující příměsi vedle Co, W, Mo a Ni), čistý Mn a Cr se získávají elektrolyticky. U oxidů chromu se alternativně používá též redukce hliníkem (aluminotermie).

Cín a wolfram se nacházejí společně na ložiscích hydrotermálního původu. Vysoce temperované mineralizované vody jsou při pohybu v zemské kůře doprovázeny parami (pneumatolytický proces). Při interakci těchto par s vodou a horninami vznikaly z původně plynných fluoridů cínu a wolframu oxidy (SnO₂, WO₃) a následně wolframit (Fe,Mn)WO₄, respektive scheelit (CaWO₄). Taková ložiska se nacházejí např. v Cornwallském masivu v Anglii, v Čechách je historicky známý Cínovec. Největší produkce cínu však dnes pochází z rýžovisek, což jsou přírodní náplavy vodou přetříděného písku, v němž se zrnka kassiteritu (SnO₂) koncentrovala díky své zvýšené mechanické odolnosti. Cín tak pro světový trh dnes dodává zejména Malajsie, Indonésie a Brazílie.

Oxidické sloučeniny těchto kovů jsou přímo hutnitelné redukcí tavením na kov, z komplexních rud se však wolframit od rud Sn odděluje. Hutní se na ferowolfram (legující příměs do ocelí), čistý W se získává chemickým rozkladem.

Nikl a kobalt se často vyskytují společně v sulfidických rudách. Největší těžená ložiska niklu jsou vázána na rozsáhlé intruze tmavých vyvřelých hornin; mezi nimi dominuje kanadské ložisko Sudbury (největší na světě vůbec) objevené již v roce 1883 při stavbě železnice, známý je sibiřský Norilsk a Pečenga na poloostrově Kola. V Jihoafrické republice se ve stejných horninách střídají rudy niklu (s Co a Cu), chromity (viz výše) a platinoidy – jihoafrické ložisko Bushveld je největším světovým nalezištěm platiny. Sulfidy niklu (pentlandit – (Fe,Ni)₉S₈) jsou doprovázeny sulfidy Co (kobaltin – CuAsS) a také Cu (chalkopyrit – CuFeS₂). Další ložiska niklu vznikala v procesu zvětrávání tmavých hornin na zemském povrchu za vzniku zeleně zbarvených zvětralin, v nichž dominují komplikované hydrosilikáty Ni jako je garnierit – silikátová vazba se však těžko

odbourává, proto se ve větším rozsahu netěží. Představují však perspektivně téměř 90% světových zásob Ni.

Sulfidické rudy těchto kovů se musí upravovat pražením na oxidy. Novější jsou postupy hydrometalurgické. Co se od Ni odděluje frakční oxidací, hydroxidy Co se pak redukují na kov a rafinují elektrolyticky. Nikl se redukuje tavením na čistý kov nebo na feronikl (legující příměs do ocelí).

Měď, olovo, zinek a doprovodné kovy. Měď v niklových rudách tvoří jen asi 5% dnešní produkce. Světově nejvýznamnější jsou ložiska vtroušených rud v porfyrických horninách. Sulfidy Cu jsou zde rovnoměrně rozptýlené ve velkých objemech s kovnatostí často nižší než 2hmot. %, těží se na velké ploše povrchově (Bingham v USA je největší povrchový důl na světě), efektivitu nákladné těžbě přinášejí doprovodné rudy Au, Ag a Mo. Molybden je dominantním kovem na typově shodném ložisku Climax v USA ve formě molybdenitu (MoS_2). Další sulfidické rudy Cu jsou spojeny s činností podmořských sopek. Podstata tvorby masivních sulfidických poloh, k níž v minulosti docházelo a dochází dodnes, je rychlé zchlazení sirných exhalátů mořskou vodou a následné překrytí ztuhlé lávy mořskými sedimenty – tato ložiska se tradičně označují jako kyzová, chalkopyrit tu může být doprovázen sulfidy Zn, Pb, Co, Au, ale nemusí. Běžné jsou sulfidy Fe (pyrit, pyrrhotin), železo se z nich však nezískává, vazba se sírou je příliš silná. Světově významná ložiska jsou například kanadská Noranda (Cu, Zn), japonské Kuroko (Cu, Zn, Pb) nebo španělské Rio Tinto (Cu, Zn, Pb, Ag, Au).

Sulfidy olova a zinku se v průmyslových koncentracích vyskytují vždy společně. Světové těžbě Pb-Zn rud dnes dominují kanadský Sullivan a australský Broken Hill. Olovo a zinek s doprovodnými kovy tvoří bohatá sulfidická hydrotermální ložiska, pro svou rozmanitost označovaná jako polymetalická. Sfalorit (ZnS) a galenit (PbS) jsou doprovázeny hlavně sulfidy Ag (Freiberg v Německu, u nás tradiční historické těžby v Příbrami a Kutné Hoře), někdy sulfidy Cu (Banská Štiavnica). Dále mohou přibývat sulfidy Sb, As, Co, Mo, ryzí vizmut a zlato (Zlaté Hory ve Slezsku). Vznik těchto ložisek je spojen z chladnutím silně mineralizovaných horkých roztoků v zemské kůře. Ke srážení jednotlivých fází dochází vlivem změn teplotních, tlakových a fyzikálně-chemických (změny koncentrace, pH a Eh). Vzhledem k neustálému pohybu zbytkových roztoků se tak vytváří klasická zonálnost rudních žil. Vlastní žilovina je nejčastěji karbonátová (kalcit, siderit atd.) nebo křemenná. Méně častý je baryt, případně fluorit a další minerály. Rudninu tvoří ekonomicky těžitelné sloučeniny kovů.

Klasickým způsobem úpravy sulfidických polymetalických rud je oxidační pražení (při něm se mohou uvolňovat páry As_2O_3 , jejichž redukcí se získává kovový As). Po aglomeraci se koncentrát taví v šachtové peci za uvolňování surového olova (pokud je obsaženo), zbylé kovy se koncentrují v tzv. „kamínku“. Pokud je přítomno stříbro, odděluje se obvykle parkesováním (viz výše). Olovo se rafinuje převážně chemicky (Harrisův proces) nebo elektrolyzou. Zinek při tavení uniká ve formě par a po kondenzaci se rafinuje frakcionovanou destilací. Z kamínku se následnou reakcí v konvertorech získává čistá (tzv. konvertorová) měď. Alternativními postupy jsou zejména postupy hydrometalurgické, spočívající v loužení rudy kyselinou sírovou – lze tak získat měď, zinek a zejména některé další prvky jako např. kadmium.

Rtuť lze v přírodě nalézt ryzí. Na bohatých nalezištích, jako je španělský Almadén, vytéká přímo z dutin v rudě zbarvených kamenech, tvořených převážně cinabaritem (= rumělkou, HgS). Původ rud je hydrotermální, mohou doprovázet polymetalická zrudnění jako na ložiscích Slovenského rudohoří (Rudňany). V Evropě se dnes nachází více než 70% světových zásob rtuti. Na Slovensku se rtuť těžila tradičně do 50. let 19. století, následně jen jako vedlejší produkt při zpracování polymetalů.

Sulfidické rudy se upravují pražením, při němž těkají páry rtuti. Po kondenzaci se čistá rtuť většinou dále nerafinuje.

Stříbro a zlato. Stříbro tvoří nejčastěji doprovod Pb-Zn sulfidických rud jako argentit (Ag_2S), freibergit, proustit (Ag_3AsS_3) a pyrargyrit (Ag_3SbS_3), v procesu zpracování se odděluje parkesováním (viz výše) – tento zdroj stříbra pokrývá více než 50% světové produkce z nalezišť v Mexiku, USA, Kanadě a Rusku. Vzácněji stříbro doprovází měď (německý Mansfeld), nebo se vyskytuje ryzí. Na území Čech se stříbro těžilo od 12. století a ve středověku byla nejbohatším stříbronosným revírem kutnohorská oblast. Z celkového pohledu se nejvíce stříbra vytěžilo na Příbramsku (3500 tun z Pb-Zn rud)), v Kutné Hoře (2500 tun z Pb-Zn rud) a Jáchymově (500 tun ryzího kovu). Ložisko Jáchymov je atypické svým zrudněním v tzv. pětiprvkové formaci (Ag-Bi-Ni-Co-As) a proslulo zejména díky starší mineralizaci uranové. Uran zde byl nejen objeven, ale začal se tu i nejdříve těžit.

Společně se zlatem se stříbro vyskytuje v ložiscích tzv. „mladé zlaté formace“, v alpsko-karpatském systému. Zlato a stříbro se zde vysráželo z nízko temperovaných vod v sopečných horninách v ryzí formě, ve formě elektra ($\text{Au}+\text{Ag}$), sulfosolí a teluridů jako je sylvanit (AuAgTe_4). Typickým představitelem takového naleziště je slovenská Kremnica.

Významnějšími ložisky ryzího zlata jsou hydrotermální křemenné žíly tzv. „staré zlaté formace“, v USA a Kanadě (Mother Lode, Hemlo), Rusku, Indii (Kolar), Jižní Americe (Moro Vello) a Austrálii. Šupinky zlata různých velikostí jsou v křemenu doprovázeny pyritem a arsenopyritem. V Čechách je takový typ naleziště znám z Jílového u Prahy nebo z Kašperských Hor.

Zrnka zlata jsou uvolňována z navětralých hornin a unášena vodou na velké vzdálenosti. Z celé řady řek více či méně zlatonosných je možno vyrýžovat zlatinky, které díky vysoké hustotě zůstávají v nejtěžší minerální frakci. Světově významná rýžoviska jsou hlavně v Rusku (povodí Leny), v Kalifornii a na Aljašce.

Paradoxně dnes více než 50% světové produkce zlata zajišťuje atypické jihoafrické ložisko Witwatersrand, kde jsou rozměrné valouny zlata vázány na staré slepencové horniny společně s minerály uranu. Předpokládá se, že jde o stará rýžoviska časem zpevněná a metamorfovaná.

Základním procesem úpravy zlatých rud je mechanické (gravitační) třídění na vibračních stolech potažených manchestrovou tkaninou pro zachyt hrubých frakcí. Následuje amalgamace, při níž zlato reaguje se rtutí za vzniku amalgamu. Rtuť se následně odpaří. Hydrometalurgický proces kyanidového loužení je znám od konce 19. století a používá se s vysokou účinností u komplexních rud, kde je zlato v příliš těsné asociaci s okolními minerály.

Lehké kovy jsou kovy s měrnou hmotností nižší než 4.5 g/cm^3 , což je vlastnost, která umožnila zejména hliníku najít široké uplatnění. Hliník je jedním z nejhojnějších prvků v zemské kůře, bohužel je však většinou pevně vázán v křemičitanové struktuře (ve formě alumosilikátů). Dodnes se těží pouze rudy oxidické, jejichž vznik je spojen z procesem zvětrávání silikátových hornin. Za splnění určitých klimatických podmínek touto cestou vznikaly v minulosti hliníkem bohaté laterity a jejich přeplavením bauxity, což jsou horniny tvořené převážně hydroxidy a hydroxidy Al (gibbsit, boehmit, diaspor). Světovými producenty hliníku jsou Austrálie, Guinea a Brazílie, v Evropě vévodí Maďarsko. V procesu úpravy se bauxity nejprve zbavují nečistot (Fe, Si), vyrábí se Al_2O_3 (Bayerův způsob), kovový hliník se získává elektrolyticky. Titan se vyskytuje v horninách ve formě rutilu (TiO_2) a ilmenitu (FeTiO_3) sice hojně, ale v nízkých koncentracích – těží se hlavně v Kanadě, Norsku a USA. Díky tvrdosti a odolnosti je rutil také typickým minerálem rýžovisek (Indie, Austrálie). Rudy titanu se rozkládají chlorací na TiCl_4 , který se redukuje hořčíkem v argonové atmosféře. Získaná tzv. titanová houba se přetavuje v elektrické peci na ingoty (Krollův proces).

Zpracování rud

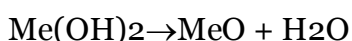
Kovy se v převážné míře získávají dobýváním rud, které tvoří žíly, vrstvy, zrudnělé zóny nebo impregnace v pórech hornin. Celá řada kovů se vyskytuje jen jako příměs v rudách hlavních kovů.

Rudy se upravují s cílem získat obohacený koncentrát. Z něj se pak požadované kovy získávají metalurgickými postupy.

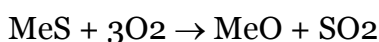
Rudy se podle chemismu sloučenin kovů klasifikují nejčastěji jako sulfidické, oxidické, karbonátové nebo silikátové. Některé kovy se v přírodě vyskytují i ryzí (elementární).

Na chemismu rudních minerálů a jejich asociaci s ostatními nerosty v hornině významně závisí i způsob jejich následné úpravy:

Stěžejním stupněm celého procesu jsou úpravy chemické. V praxi bývá obtížné přesně vymezit rozhraní mezi chemickou úpravou rudy a mezi následnou chemickou technologií nebo metalurgií. Pražení některých železných rud je například typicky součástí provozu těžebního závodu. Jeho cílem je rozklad uhličitánů, hydrátů a hydroxidů, uvolnění CO₂ a vody, snížení váhy a tedy i nákladů na dopravu do hutního závodu:

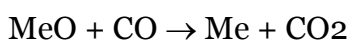
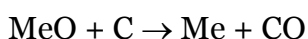


Naopak cílem pražení rud barevných kovů, zastoupených nejčastěji sulfidy, je oxidace, která probíhá až v pražicích pecích hutních závodů jako první fáze metalurgického procesu:

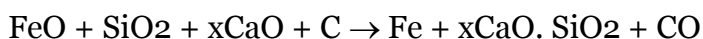


Úpravárenské postupy hydrometalurgické se rozvíjejí zejména v komplikovaných případech, jsou-li kovy vázané v křemičitanech, nebo vyskytují-li se rudní minerály více různých kovů v těsné asociaci (tzv. komplexní rudy). Také v případech chudých rud s nízkou kovnatostí. Kovnatost, tj. obsah kovu v hornině či rudě udávaný v hmotnostních procentech, je základním ukazatelem řídicím ekonomiku dobývání rudních nerostných surovin.

Úpravou získaný rudní koncentrát se dále zpracovává redukčními procesy v hutích. Redukce je základním metalurgickým procesem s cílem získat z oxidu elementární kov. Tradičně se provádí uhlím hořícím za omezeného přístupu vzduchu, kde redukčními činidly jsou samotný uhlík a oxid uhelnatý:



Do konce 17. stol. se k redukci i jako palivo používalo dřevěné uhlí, později koks. Vsázku do pecí různé konstrukce tvoří ruda promísená s palivem nebo z rudy v tyglíku palivem obloženém. Vyredukovaný kov je roztroušen v hlušině jako drobné částičky, které je teprve třeba vytavit. Teplotu v peci je proto potřeba zvýšit, aby došlo k roztavení kovu i podílů hlušiny, které vytvoří oddělené fáze (strusku). Moderní technologie upravují složení strusky součástmi vsázky tak, aby se tavila při vhodné teplotě, měla vhodnou viskozitu, zachycovala nečistoty a pohlcovala minimum vyráběného kovu. Příkladem struskotvorné látky je vápenec přidávaný při výrobě železa k odstranění křemičité hlušiny. Vápenec (uhličitán vápenatý) se nejprve v žáru převede na oxid a pak reaguje následujícím způsobem:



Surový kov obsahuje příměsi jiných kovů obsažených v rudě a další prvky a sloučeniny, které je třeba odstranit rafinací. Surové železo například obsahuje určité procento křemíku, uhlíku, fosforu a manganu, stříbro bývá znečištěno olovem, cín arsenem a vizmutem atd. Některé postupy jsou popsány v následujících příkladech.

Zkujňování je proces rafinace železa, kdy se odstraňuje mangan, fosfor, síra, křemík a uhlík. Získává se tak železo s nízkým obsahem příměsí, jehož struktura je natolik homogenní, že se při mechanickém namáhání nerozrušuje a je schopné tváření. Ke zkujňovacím pochodům patří

například odstraňování fosforu thomasonováním (reakcí s dolomitem ve vyzdívce pece vzniká fosforečnan hořečnatý) a selektivní oxidace uhlíku na plynný oxid uhličitý dmýcháním vzduchu do taveniny nazvaná podle svého vynálezce bessemerování.

Odhánění (kuplování) je způsob odstraňování olova ze stříbra, při němž se olovo selektivně oxiduje dmýcháním vzduchem na klejt, který se pak odstraňuje.

Pattisonování je postup získávání stříbra z olova. Roztavené olovo s obsahem stříbra se nechá pomalu ochlazovat, přičemž se odstraňuje čisté olovo krystalující z taveniny. Slitina stříbra s olovem má eutektikum s 2.6% stříbra a bodem tání 303°C, kdežto čisté olovo taje při 326°C. Při chlazení slitiny chudé na stříbro se tedy musí napřed vylučovat olovo, a to teoreticky tak dlouho, až obsah stříbra v tavenině vystoupí na 2.6%. Prakticky lze dospět ke slitině obsahující o něco více než 2% stříbra a olovo se z ní pak odstraní odháněním (viz výše).

Parkesování je rovněž postup, jak získat stříbro ze slitiny s olovem. Spočívá ve vnášení zinku do taveniny olova s nízkým obsahem stříbra. Zinek se snadněji slévá se stříbrem než olovo a odnímá je tavenině. Slitina stříbra a zinku vytváří na povrchu pěnu, která se sbírá. Zinek se pak odstraní oddestilováním a zbylé olovo odháněním (viz výše).

Vycezování je postup rafinace, při němž kovové nečistoty tvoří se základním kovem směsné krystaly tuhnoucí při vyšší teplotě, než zbytek taveniny. Podle specifické hmotnosti tyto vměstky vyplouvají na povrch nebo se shromažďují u dna a odstraňují se.

Likvace je postup podobný vycezování, nečistoty však tají při teplotě nižší než základní kov a vytavují se.

Klasickou redukcí uhlím ve vysoké peci není možno získat všechny kovy. Moderními postupy jsou redukce elektrolytické, při nichž se elektrolyzuje roztok soli daného kovu a ten se pak vyredukuje na katodě. Několikrát opakováním postupu se docílí vysoké čistoty produktu.

Tab. Vlastnosti kovů

Kov	hustota gcm ⁻³	tvrdost °M	bod tání °C	Kov	hustota gcm ⁻³	tvrdost °M	bod tání °C
Antimon	6,7	3	630	Olovo	11,4	1,5	327
Arsen	2,7	3,5	817	Platina	21,4	4-4.5	1769
Chróom	7,2	9	1875	Rtuť	13,6	-	-39
Cín	7,28	1,5	232	Stříbro	10,5	3	1060
Hliník	2,7	3	660	Titan	10,2		1668
Kobalt	8,9	5,5	1495	Vismut	9,8	2,5	271
Mangan	7,2	5	1245	Wolfram	19,1	7	3410
Měď	8,94	3	1083	Zinek	7,23	2,5	419
Molybden	10,2		2610	Zlato	19,3	2,5	1063
Nikl	8,9	3.8	1453	Železo	7,86	4-5	153

Historický vývoj zpracování kovů

Objev výroby kovů a pokroky v technologii jejich zpracování jsou důležitými mezníky ve vývoji lidské civilizace. Prvními za studena zpracovávanými kovy byly ušlechtilé prvky, které lze v přírodě nalézt ryzí - zlato, olovo a měď. Doba měděná se však počíná až zpracováním mědi tavením. První odlitky měly jen velmi přibližné tvary a podstatná část tvarování se prováděla kováním. Místem vzniku metalurgie je Malá Asie, a dnešní Írán. Dědicem tamních kultur se staly velké starověké říše, Asýrie a Babylónie.

Přechod mezi chalkolitem (dobou měděnou) a dobou bronzovou je neostrý, neboť ne vždy lze rozeznat náhodně vzniklé slitiny cínu a mědi, ev. arsenu a mědi, a jejich záměrnou přípravu. Mezi nejstaršími nálezy se vedle bronzů vyskytují předměty olovené, stříbrné a cínové, je jich však v porovnání s bronzovými velmi málo.

Výroba železa se musela potýkat se závažnými technologickými obtížemi, protože jeho bod tání (1536°C) je teplota v primitivních pecích bez použití koksu prakticky nedosažitelná. Jak se ukáže dále, dařilo se archaickým metalurgům tuto nesnáz obcházet, nicméně se výroba bronzových nástrojů udržela ještě dlouhou dobu vedle kování nástrojů železných. Tam, kde bylo zapotřebí dobře odlévatelného kovu a nezáleželo tolik na tvrdosti, zůstal bronz v používání až do novověku.

První železné výrobky jsou z tzv. svářkového železa. Nevelké kusy kovu vzniklé z rudy redukcí byly smíseny se struskou. Kovaly se dohromady a struska se přitom rozdrtila a odstranila. Menší kusy se pak žhavily ve výhni a znovu kovaly. Takové železo se hodilo k výrobě nástrojů, nebylo jej však možno odlévat.

První zprávy o odlévání uhlíkaté litiny máme z antického starověku. Řečtí metalurgové ze Samu uměli údajně odlít ze železa i velké sochy, mezi archeologickými nálezy se však nacházejí jen malé figurky a ozdoby. Běžným materiálem se litina stala až v 15. stol.

Na Dálném východě, kde se zpracování kovů vyvíjelo s určitým zpožděním, bylo nejprve ovládnuto zpracování litiny, a ocel se dlouhou dobu dovážela z Indie, která ve vývoji metalurgie těžila z kontaktů s mezopotamskými civilizacemi.

Z chronologické tabulky je patrné, jak se vývoj technologií stále zrychloval. Zatímco na počátku dějin jsou prodlevy mezi vynálezy tisícileté, v novověku následují v několikaletých odstupech. Prvním obdobím, které vývoj prudce posunulo vpřed, je údobí rozkvětu řeckých států. Řekům se připisují vynálezy, které pak na dlouhou dobu určily možnosti zpracování kovů. Je to objev kalení železa, objev výroby mosazi a zdokonalení odlévacích technik zavedením metody odlévání do ztraceného vosku. Snad i postup zlacení v plameni a odhánění rudního olova je řeckého původu. Význam řeckého duchovního světa pro evropskou kulturu je v humanitních disciplínách samozřejmostí, přesto současného, v materiální skutečnosti zakotveného člověka, znovu překvapí tyto konkrétní a velmi praktické příklady, jak podivuhodná řecká kreativita předznamenala naši civilizaci. Římská doba se vyznačuje mohutným rozvojem výroby, organizace a řadou technických vynálezů usnadňujících dolování, principiálně nové přístupy však nepřinesla.

Vedle archeologických nálezů máme možnost čerpat vědomosti z nečetných písemných pramenů. Nejstarší zprávy o zpracování mědi zachycuje tzv. Papyrus Edwina Smitha, který pochází z Egypta 1700 BC. a odhaduje se, že zachycuje techniky pocházející až z 3. tis. BC. Poznatky ze starověkých zlomků a archeologických nálezů shrnuje klasické dílo Alfreda Lucase o řemeslné výrobě starého Egypta².

K písemným památkám antiky³ patří Hérodotův spis (5. stol. BC.), v němž útržkovitě referuje o zpracování kovů v rámci cestopisných a dějepisných líčení. O celých 400 let mladší Marcus Vitruvius Pollius, římský stavitel, napsal v 1. stol. BC. populární spis De architectura⁴. V rámci stavebních materiálů se zmiňuje o mědi, železe, bronzu, olovu a rtuti. Další z autorů, Gaius Plinius Secundus (23-79 AD.) je autorem přírodovědného spisu Historia naturalis.⁵ Čtyři kapitoly jeho díla jsou věnovány kovům a minerálům, jak viděl jejich těžbu v různých krajích. Přímým návodem

a sbírkou receptů je Leidenský papyrus pocházející z helenizovaného Egypta na přelomu letopočtu a jsou v něm řecky popsány způsoby výroby, rafinace a odlévání kovů. Vedle toho obsahuje recepty alchymistické a magické.

Doba stěhování národů a raného středověku je dobou úpadku vzdělanosti, metalurgie se však, snad díky neustálým válkám, udržela na předchozí úrovni. V 10. až 12. stol. je patrný pokrok v kvalitě oceli, částečně inspirovaný výrobky z damascénské oceli, kterou dováželi Arabové. V uměleckém řemesle se hojně používaly dekorační techniky objevené již dříve, například niello, vykládání různými kovy, zdobení emailem a rozličné patinování. V činnosti zůstávají římské doly, jmenovitě měděné a cínové doly ve Španělsku, Sasku a Cornwallu, a doly na rtuť ve španělském Almadénu. O metalurgii této doby pojednávají první řemeslnické a umělecké receptáře, z nichž nejdůležitější je Mappae Clavicula (9. stol.) a Theophilova Schedula (12. stol.). Pověstný je Theophilův návod k odlévání zvonů.

Na sklonku středověku byla těžba i výroba kovů na nejvyšší úrovni v Německu, ze kterého se do celé Evropy vyvážel cín, železo a měď. V 16. stol. byl po celé Evropě zaváděn německý postup získávání mědi ze sulfidických rud, její odstříbřování, technologie výroby pocínovaného železa a další postupy. O výrobě kovů detailně pojednávají Agricolovy spisy, zvláště největší z nich, *De re metallica* z r. 1576. O něco starší je spis *Pirotechnia* Vanoccia Biriguccia zaměřený především na výrobu litiny a zkujňování železa. V první polovině 16. stol. byla rovněž tiskem vydána německá pojednání o dolování: *Bergwerkbüchlein* a o něco později dílo o kovolitectví Lazara Eckera⁶. V obou knihách jsou podrobné nákresy pecí, které se od starověkých již podstatně liší. První pece k tavení mědi a železa byly určeny na jedno použití. Byly to mělké jámy s jílovou klenbou, do nichž byl ručně měchem dmýchán vzduch výfučnými umístěnými ve spodní části pece. Šachtové pece k tavení železa byly vysoké nanejvýš 1,5 m. Pozdně středověké pece byly již daleko větší (šachtové pece vysoké 3 až 4 m), postavené z pískovcových kvádrů s jílovou vyzdívkou. Dmýchání vzduchu bylo prováděno vodním dmyhadlem a jejich provoz probíhal již kontinuálně, vždy po několik týdnů.

Slévání kovů bylo prováděno po celá staletí empiricky, puncování⁷ pro obchodní účely si však vyžádalo kontrolu složení a čistoty kovů. Touto prací se zabývali prubíři, jejichž dalším úkolem bylo zkoumat složení a bohatost rud. S trochou nadsázky se dá říci, že prubíř měl znalosti alchymisty, avšak díky tomu, že jeho zájem byl praktický, vyjadřoval se srozumitelně. Dokládají to anonymní i autorizované knihy o slévání (např. *Probierbuchlein*⁸ z r. 1524) v nichž jasně vyložené postupy je možno vysledovat i v alchymistických spisech, avšak v podání, jehož smysl je zahalen transpozicí do symbolické podoby.

Vybavení prubířské dílny bylo velmi podobné alchymistické laboratoři. Prubíř potřeboval muflovou pec (ohniště je odděleno od topeniště) vhodnou pro tavení v kelímku a měch pro zvyšování teploty v topeništi a pro rafinační postupy založené na oxidaci. Obvyklým vybavením byl také lis na hliněné tyglíky a různé odháněcí misky pro rafinační postupy, ale také pro výrobu dubového či kostního popela, zdroje potaše. Dalším nezbytným zařízením byly váhy a různé destilační baňky pro výrobu kyselin⁹. Kyselina sírová se připravovala žiháním kamence v křivuli a vznikající oxid sírový se jímal do vody. Kyselina dusičná se připravovala zahříváním ledku s koncentrovanou kyselinou sírovou. Objev tohoto způsobu je připisován arabskému alchymistovi Geberovi. Kyselina solná se připravovala zahříváním kuchyňské soli s kyselinou sírovou. Tento způsob však je písemně doložen až v 17. stol. (Glauber)¹⁰. Prubíř si sám vyráběl i další chemikálie. Při zkoušení rud, zvláště rud drahých kovů, bylo třeba snížit viskozitu a teplotu tavení strusky pomocí různých taviv a struskotvorných přísad. Nejběžnější bylo tzv. černé tavivo, směs tartaru, sanytru a práškového dřevěného uhlí. Jako další taviva se používal borax, sůl, křemičitý písek, olovnaté sklo, skleněná pěna nebo samotný klejt. Slévač nejen zkoušel množství kovu v rudě, ale podle specifické hmotnosti zjišťované vážením ve vzduchu a ve vodě, i obsah jiných kovů, hlavně stříbra a zlata v olovu a mědi.

Ze 13. stol. pochází kniha *Liber Archimedes de ponderibus*, která popisuje různé varianty využití Archimédova zákona včetně násobků rozdílů v hmotnosti jednotlivých kovů či slitin vážených na vzduchu a ve vodě. Tento způsob nebyl příliš přesný díky velké variabilitě slitin a také díky konstrukci tehdejších vah. J. R. Glauber se v polovině 17. stol. pokusil o zpřesnění kvalitativních prubířských metod pozorováním barvy plamene, kouře a barvy solí, které vznikají při tavení kovů se sklem. Tento způsob se posléze ujal v podobě zkoušek tavením v redukčním a oxidačním plameni na boraxové perličce.

Agricolův spis obsahuje počátky systematického popisu vlastností slitin, zatím bez vysvětlující teorie. Popsal i méně běžné kovy, které jsou sice zmiňovány již dříve, ale o jejich povaze nebylo zcela jasno. Byl to arsen, antimon, vizmut a slitiny zinku. V polovině 17. stol. se otázky přírodních pochodů probíhající při výrobě a slévání kovů staly předmětem zkoumání vědců (Glauber, Hook, Boyle), kteří se již snažili své hypotézy odvozené z pečlivých pozorování potvrzovat či vyvracet plánovitým experimentováním. O výsledcích informovali na přednáškách a v periodických vědeckých společnostech již zcela současným způsobem. Tento způsob otevřeného, srozumitelného a diskusí přístupného sdělování, tolik rozdílný od udržování cechovních tajemství, je plodem francouzského osvícenství.

Pro vysvětlení vlastností slitin a jejich změn při tepelném a mechanickém namáhání je klíčová jejich krystalická struktura, pro jejíž studium vytvořil podmínky vynález mikroskopu na počátku 17. stol. První mikroskopická pozorování oceli popsal a zakreslil francouzský samouk M. Jousse, kterého někteří autoři sarkasticky nazývají učeným kovářem. Přesnosti jeho pozorování však nelze nic vytknout. Tato studia předznamenává Savot (1627), který popisuje odhad složení zvonoviny podle velikosti zrna na lomu. První zprávy o pórovité struktuře kovů podává J. Hook a H. Power (1665), představu kovů jako polykrystalických materiálů však zavedl až R. A. Réamur. Glauber zaznamenal změny objemu při slévání a vysvětloval je představou směsných krystalů, ve kterých jsou atomy jednoho kovu vmezeřeny do krystalové mřížky druhého kovu. Tento jeho jasnoživý předpoklad potvrdily až moderní analytické metody. V této době byly také soustavně popsány mechanické vlastnosti slitin (např. pevnost v tahu) a sledováno zvětšení objemu oceli při kalení způsobené změnou krystalické modifikace.

Na ně pak v 18. stol. navázali flogistonikové, kteří se pokusili vysvětlit metalurgické pochody, a pochody termické obecně, představou atomárních sloučenin, ke kterým přistupuje nebo se uvolňuje vážitelný flogiston. K této škole patřil například švédský chemik T. Bergmann, který jako první rozpoznal rozdíl mezi litinou a kujným železem v různém obsahu uhlíku. Nad flogistonovou teorií posléze zvítězila teorie atomistická, která změny v hmotnosti připsala vážícím se a odštěpujícím se plynům (J. B. Priestly). Úspěšnost vědeckých výzkumů v 18. stol. dokumentuje skutečnost, že na konci 18. stol. byl znám takřka dvojnásobný počet kovů, než na jeho počátku. Byl objeven chrom, nikl, molybden, wolfram, hliník, mangan, titan a začal být průmyslově vyráběn zinek.¹¹

Nebývalý rozvoj výroby za industriální revoluce (1720-1850) byl podnícen aplikací vědeckých výzkumů a technických vynálezů. Za její počátek je ovšem považováno extenzivní využívání parního stroje a nahrazení dřevěného uhlí koksem. Ve starém světě se totiž začal projevovat důsledek několik set let trvající nadměrné těžby dřeva a palivo se stalo nedostatkovým a drahým zbožím. To vedlo k pokusům modifikovat hutnické procesy tak, aby v nich mohlo být použito uhlí, které bylo známo již dávno, ale nebyl důvod k jeho využívání. Vysoký podíl nečistot a pomalé hoření, které bylo na překážku využití uhlí, odstranil objev suché destilace neboli koksování. Na špici technického rozvoje se díky tomu dostaly země, které vedle ložisek rudy vlastnily i depozity kvalitního uhlí. Po německých zemích v 16. stol. a Švédsku v 17. stol. se v hutní výrobě do popředí dostala Anglie a průmyslovou velmocí zůstala až do první světové války. Rozvoj velkovýroby znamenal transformaci některých řemesel na průmyslová odvětví, čímž se dostávají mimo zorné pole této knihy.

Tab. Civilizační etapy zpracování kovů

Chalkolit	Použití tavené mědi od 5000 BC Egypt, 4000 BC Mezopotámie, 3000 BC jižní Evropa, 2200 západní Evropa, 4500 BC střední Evropa
Doba bronzová	Od 3000 BC Egypt, 3500 BC Mezopotámie, 2000 BC jižní Evropa, 1800 BC západní Evropa, 3000 BC střední Evropa, Dálný Východ 1500 BC, Jižní Amerika 1000 AD
Zpracování mědi	Nejstarší výrobky z tavené mědi 5000 BC (Egypt), bronz 3500 BC (Mezopotámie), mosaz 1000 BC (Řecko), výroba střelných zbraní z měděných slitin od 13. stol. v Evropě, od 9. stol. v Číně, alpaka, tombaku výroba bronzového prášku k imitaci zlata od r. 1865
Doba železná	Od 1000 BC Egypt, 1200 BC Mezopotámie, 800 BC jižní Evropa, 500 BC západní Evropa, 700 BC střední Evropa, Dálný Východ 700 BC, severní Afrika 200 BC

Hliník

Vlastnosti: Hliník je lehký tažný kov s nevelkou tvrdostí. Navzdory nízkému bodu tání se těžko taví, neboť jeho specifické teplo tání je vysoké. Je dobrým vodičem tepla i elektřiny.

V přírodě se nachází výhradně v podobě sloučenin, neboť není ušlechtilý. Rozpouští se v silných kyselinách i zásadách, v kyselině dusičné pouze za tepla. Voda a vodní pára reaguje s hliníkem jen na povrchu za vzniku oxidu. Je-li však hliník rozpuštěn ve rtuti jako amalgám, vrstva oxidu jej nechrání a snadno reaguje za vzniku objemného hydratovaného oxidu hlinitého. Ke vzniku amalgámu dochází velmi snadno, i pouhým kontaktem se rtuťnatými solemi. Práškový hliník, který je rovněž zbaven ochrany povrchové vrstvy oxidu, se explozivně oxiduje (aluminotermie) a je s to vyredukovat ušlechtlejší kovy z jejich sloučenin. (Sloučeniny viz pigmenty obsahující hliník.)

Výroba: Hliník se vyrábí elektrolyticky z bauxitu $\text{AlO}(\text{OH})$. Používá se čistý i ve slitinách s křemíkem a hořčíkem (dural) nebo jako přísada do bronzů. Nečistoty v hliníku tvoří malé množství křemíku, železa a mědi.

Historie a použití: Sloučeniny hliníku byly známy staletí před objevením hliníku jako prvku a kovu. Kovový hliník připravil jako první až r. 1837 Wohler a r. 1855 byl na světové výstavě v Paříži vystaven celý blok kovového hliníku pod názvem stříbro z hlíny. Průmyslově se vyrábí od r. 1886.

Hliník se používá především jako konstrukční materiál. Práškový hliníkový bronz se používá od 90. let 19. stol jako imitace stříbra. Ve směsi se stronciovou žlutí nebo samotný v olejovém či syntetickém pojivu se používá k antikorozním nátěrům, které odolávají zvýšené teplotě (stříbřenka na kamna). V nátěrové vrstvě se hliníkové částice drží při povrchu a tvoří kompaktní film.

Koroze a konzervace: Hliník není ušlechtilý, odolává však korozi díky kompaktní vrstvičce oxidu hlinitého, která se tvoří na povrchu, a chrání jej před přístupem vzduchu a vlhkosti. Tzv. eloxování hliníku je založeno na tom, že se elektrolyticky vytvoří vrstva oxidu silnější, než přirozeně vzniklý povlak. Tato ochranná vrstva se dá leštit i barvit.

Čištění zašlých povrchů se provádí obvykle abrazivním práškem, jehož hlavní složkou je křída nebo železitá červeň s voskem. Zahnědnutí způsobené želežitými solemi, časté u nádobí, se odstraňuje vyvařením v roztoku vinanu draselného a kamence. Díky povrchové odolnosti vůči oxidaci, lze hliník čistit zředěným roztokem kyseliny dusičné s dvojchromanem draselným nebo zředěným

roztokem hydroxidu. Účinek hydroxidu je však nevypočitatelný a může být drastický. Koncentrované zásady působí zčernání povrchu a vyleptávají jamky. Odmašťování se provádí obvykle horkým roztokem sody, je možno přidat dihydrokřemičitan sodný nebo chroman sodný.

Zinek

Vlastnosti: Zinek je modrobílý kov. Je dosti křehký ale lze jej válcovat či táhnou při 100-150°C. Nad 200°C mění krystalickou modifikaci a křehne, díky čemuž jej lze roztlouct na prášek. Je málo ušlechtilý, proto se v přírodě nenachází ryzí. Na vlhkém vzduchu povrchově oxiduje za vzniku kompaktní vrstvičky oxidu zinečnatého, která chrání kov, stejně jako je tomu u hliníku. Ve zředěných i silných kyselinách se živě rozpouští za vzniku bublinek vodíku. Rozpouští natolik ochotně, že dokáže vyredukovat z roztoků ušlechtilejší kovy. K jeho rozpouštění dochází i v koncentrovaných hydroxidech a ve vodném amoniaku za vzniku zinečnanů. Povrchově reaguje se sirovodíkem a vzniká bílý sirník zinečnatý, který se na první pohled neliší od oxidu, a tvoří právě tak kompaktní ochrannou vrstvu povrchové koroze. (Sloučeniny viz pigmenty obsahující zinek.)

Výroba: Zinek se vyráběl donedávna redukcí a destilací z kalamínu ZnCO_3 nebo amerických oxidických rud. V současnosti se rozšířila elektrolytická výroba. Surový zinek se čistí destilací a získává se z něj značné množství olova a prakticky celá produkce kadmia. Odstraňuje se železo a síra. Zinek se snadno slévá s ostatními kovy a je součástí tradiční mosazi i moderních bronzů.

Historie: Rudy zinku se těží od 1. stol. BC., kdy byla objevena mosaz (viz měď). Po dlouhou dobu však zinek nebyl znám jako kov, neboť se do taveniny mědi přidával ve formě rudy. Tavenina probíhala v redukujícím prostředí vytvářeném dřevěným uhlím, které tvořilo vrstvu na povrchu taveniny. Z přidané zinkové rudy se uvolňovaly páry zinku a ihned se s mědí slévaly, takže zinek jako takový lidské oko vůbec nespátřilo. Část zinku vytékala a ihned se oxidovala na oxid zinečnatý, tzv. zinkový květ, který se usazoval při chladném okraji pece. Tato sloučenina zvaná též nix alba nebo lana philosophica se od řeckých dob používala jako líčidlo i jako součást léčivých mastí.

Čistý zinek byl patrně v Evropě objeven koncem středověku, před tím byl dovážěn z dálného východu. Výzkumem zinku se v osmdesátých letech 18. stol. zabýval Guyton DeMorseau, který také navrhl oxid zinečnatý jako náhradu jedovaté olovnaté běloby. Průmyslová výroba zinku byla zavedena v Anglii r. 1740.

Koroze a konzervace: Zinek se používá jako antikoroziční vrstva na povrch jiných kovů, zejména železa. Zinkuje se v plameni, postříkem, napařením nebo galvanicky. Díky tomu, že zinek je méně ušlechtilý, než železo, vytváří se mezi oběma kovy elektrochemický článek, v němž zinek má funkci katody ochotné poskytovat elektrony. Článek tedy podporuje oxidaci zinku a zabraňuje oxidaci železa tvořícího anodu. Zinek koroduje jen povrchově a po vytvoření bělavé vrstvičky oxidu koroze ustává. Napětí článku však zůstává a brání korozi železa. Na vlhkém vzduchu se oxid zinečnatý mění v zásaditý uhličitan zinečnatý, který je schopen reagovat se vzdušným oxidem siřičitým na zásaditý síran. Všechny koroziční produkty jsou bílé a tvoří kompaktní vrstvu. Zinek napadají mastné kyseliny obsažené v oleji a tvoří se zinečnatá mýdla pevně lpějící na povrchu kovu.

Je-li zinek vystaven kyselému prostředí, je jej třeba konzervovat, neboť již zředěné kyseliny narušují koroziční vrstvu a pronikají hluboko do kovu. Narušená krusta se odstraňuje zředěnou kyselinou sírovou a povrch se neutralizuje zředěným amoniakem. Po umytí a vysušení se aplikuje lak, např. Paraloid B72. Stálost zinku lze podpořit pasivací, která se provádí chromsírovou směsí nebo kyselinou chlorovodíkovou.

Železo

Současná výroba železa

Železo je tvrdý modrobílý kov s vysokým bodem tání. Je málo ušlechtilé, tj. snadno se slučuje s kyslíkem a jinými nekovy, a již ve zředěných kyselinách se rozpouští za vývoje vodíku. Má schopnost snadno se slévat s uhlíkem a křemíkem, méně snadno s ostatními kovy. (Sloučeniny viz pigmenty obsahující železo.)

Železo se v přírodě nevyskytuje ryzí. Výjimku tvoří meteoritické železo s vysokým obsahem kobaltu nebo chromu, které se nachází uzavřeno ve sklovitě slynuté hornině. Tyto vzácně se vyskytující kusy byly zřejmě známy i starověkým národům, jak ukazuje neobvyklé některých artefaktů. Řada slavných zbraní opředených pověstmi obsahuje tento vzácný kov.

Výskyt sloučenin železa je v přírodě hojný. Rudy tvoří následující minerály: magnetit, oxid železnato-železitý Fe_3O_4 , hematit, oxid železitý Fe_2O_3 , limonit, hydroxid železnatý $\text{FeO}(\text{OH})$, pyrit, sulfid železnatý FeS a siderit, uhličitan železnatý FeCO_3 . Součástí rud tvoří rovněž křemičitany železa. Neoxidické rudy se převádějí na oxidy pražením a pak se redukují koksem. Redukční proces probíhá ve vysoké peci a jeho výsledkem je surové železo obsahující nečistoty manganu, fosforu, síry, křemíku a uhlíku. Tyto prvky s železem vytvářejí křehkou slitinu, kterou nelze kovat. Při jejich postupném odstraňování rafinací vzniká nejprve litina s obsahem uhlíku okolo 3% a se zvýšeným obsahem křemíku (celkový obsah příměsí 5-10%, bod tání 1200°C). Rafinací se získává ocel s 1-2% uhlíku.

Ocel je možno kovat a svářet obtížněji než kovářské železo, je také tvrdší a při normální teplotě není tažná, nýbrž pružná. Důležitou vlastností oceli je její dobrá kalitelnost.

Kujné železo má obsah uhlíku nižší než 1% a bod tání blízký se 1528°C . Kovářské železo musí být dobře kujné, obsahuje proto nejvýše 0.5% uhlíku. Je tažné a poměrně měkké. Způsobů zkujňování a zpracování oceli je celá řada, zde jsou uvedeny jen nejdůležitější:

Zkujňování v otevřené nístěži je nejstarší způsob přípravy kujného železa ze železa surového. Železo se taví s dřevěným uhlím za intenzivního dmýchání, při němž se oxidují všechny nečistoty a přecházejí do strusky. Křemík se oxiduje na křemičitan železnatý, uhlík na oxid uhličitý, fosfor na fosforečnan železnatý a mangan na oxid, případně křemičitan manganatý. Ke zkujnění je potřebné trojí tavení.

Pudlování neboli zkujňování v plamenné peci, které patentoval Henry Cort r. 1784, se neprovádí ve směsi s palivem, jako při zkujňování v otevřené nístěži, ale v ploché nádrži, pod kterou je výheň. Taveninou se intenzivně míchá, aby se provzdušnila a zoxidoval se přítomný uhlík. Ten se oxiduje na oxid uhelnatý, který vyprchá. Jak se uhlík ze slitiny odstraňuje, zvyšuje se bod tání slitiny a začnou se tvořit tuhé kusy prakticky čistého železa zvané dejly. Stavené dejly se nazývají svářkové železo, které obsahuje množství nehomogenit a vtroušených kousků strusky. Dále se dále rafinuje a homogenizuje tavením v kelímku (kelímková ocel).

Jiný typ rafinovaného železa, železo plávkové se zpracovává bessemerováním, thomasonováním nebo siemens-martinským způsobem. Na rozdíl od svářkového železa se získává v tavenině a je proto homogennější.

Bessemerování (patentováno r. 1855) se nazývá také zkujňování větrem nebo zkujňování v konvertoru. Při tomto postupu se železo plní do hruškovité, na užší straně otevřené nádoby, která je vyložena ohnivzdornou vyzdívkou. Hruška se sklápí kolem příčně zasazené osy a surové železo se do ní vpouští roztavené, když je nádoba ve vodorovné poloze. Potom se hruška postaví svisle a její dírkovanou podlahou se kapalným železem prohání vzduch. Přítomné příměsi se tak oxidují. Mohutným oxidačním teplem se železo udrží v tavenině, přesto, že se jeho bod tání začne zvyšovat odstraňováním uhlíku.

Thomasonování: Bessemerování surového železa bohatého na fosfor bylo umožněno teprve zavedením Thomasova postupu r. 1878. Konvertor je při něm vyzděn vypáleným dolomitem, který váže kyselinu fosforečnou (vzniklou z fosforu oxidací) v podobě fosforečnanu vápenatého.

Siemens-Martinský pochod je v podstatě konstrukčně lépe provedené pudlování. Využívá se při něm tepla spalín k přehřívání topné komory, což umožňuje dosáhnout teploty potřebné k tavení čistého železa a produktem je železo plávkové, nikoli svárkové.

Při kovářském zpracování železa a oceli se ke zvýšení tvrdosti používají různé postupy. Cementace či karburizace je povrchové obohacení uhlíkem přijatým z rozžhaveného dřevěného uhlí. Na povrchu vzniká velmi tvrdý a křehký cementit, karbid železa Fe_3C . Takto se již ve středověku utvrzovaly vrtáky, kleště a další nástroje.

Kalení je postup zvyšující tvrdost, při němž se železo obsahující 0.5-1% (ev. až 1.7%) uhlíku rozžhavené na 720-900°C (červený až bílý žár) prudce zchladí ve studené vodě či v oleji. Za horka vzniká austenit, krystalografická modifikace směsných krystalů Fe-C, která při prudkém schlazení přechází na velmi tvrdý martensit. Při pomalejším chladnutí vzniká měkčí a houževnatější perlit a čisté železo krystaluje jako ferrit. Prudkou změnou teploty se zafixuje pnutí na rozhraní jednotlivých krystalických fází a zakalená ocel je proto křehká. Zlepšit mechanické vlastnosti kalené oceli je možno popouštěním, opatrným déle trvajícím zahříváním na teplotu 250-300°C, při které se upraví mezifázové hranice a část napětí se uvolní. Čím prudší je zchlazení při kalení, tím větší procento martensitu vznikne. U historických zbraní lze martensit obvykle nalézt v břitech a hrotech, které se rychleji zchladily. U mečů bylo takové rozložení tvrdosti výhodné, neboť zatímco břit měl být co nejtvrdší, jádro si muselo zachovat jistou pružnost. Nestálost martensitu se projevuje rekrytalizací za zvýšené teploty, proto žíhané čepele ztrácejí schopnost podržet si ostří. K rekrytalizaci však může dojít i prostým stárnutím za normální teploty. Kalit je možno kovářské železo i ocel, u kovářského železa je ovšem efekt menší, neboť díky nízkému obsahu uhlíku vzniká jen malé procento martensitu. Na historických předmětech nacházíme proto kovářské železo před kalením povrchově obohacené uhlíkem, v menší míře ovšem, než u cementace.

Od poloviny 19. stol. se vyrábějí speciální oceli, které se legují přísadou desetin procenta až několika procent jiných kovů, které ovlivňují tvrdost, teplotu tání, odolnost vůči korozi, odolnost v otěru a další vlastnosti. Legující přísady jsou křemík, chróm, mangan, vanad, wolfram, molybden a titan. Slitiny pro speciální použití obsahují až 12% manganu, až 10% uhlíku nebo křemíku (ferrosilicium), niklu nebo chrómu. Velký význam mají nerez oceli, slitiny železa a niklu, železa a chrómu nebo všech tří kovů, přičemž obsah železa je minimálně 80%. Tyto oceli jsou velmi tvrdé, neboť austenit, tvrdá krystalická fáze Fe-C, která je u běžných ocelí stálá jen při zvýšené teplotě, je v přítomnosti niklu a chrómu stabilní i za normální teploty. Ni-Cr oceli se proto také nazývají austenitické. Další neobvyklou vlastností pojící se k tvorbě směsných krystalů Fe-Ni a Fe-Cr je skutečnost, že od určitého obsahu ušlechtilějšího kovu nabývají směsné krystaly odolnosti vůči kyselinám i povětrnostním vlivům srovnatelné s odolností niklu, resp. chrómu.

Historie výroby a zpracování železa¹³

Archeologové počítají dobu železnou v oblasti Malé Asie asi od 2. tis. BC. Rudy železa byly těženy již dříve, ale jen v malém množství, jako taviva při výrobě bronzů. Existují proto nálezy zbytků vyredukovaného železa v retortách ještě před počátkem doby železné. Záměrná výroba železa se vyvíjela pro technologické obtíže pomalu a četnější nálezy pocházejí až z doby 1200-1000 let BC. Vzácnost železa dokumentují drobné šperky, které byly prvními výrobky z nového kovu.

Z Malé Asie se umění výroby železa rozšířilo do Egypta a asi 900 let BC. do Řecka. Okolo r. 500 BC. bylo již železo v řeckém světě stejně běžné, jako bronz. Vedle výroby železných nástrojů a zbraní, se hojně používaly železné svorníky ke konstrukci staveb. Antická sídla jsou jimi doslova poseta.

Ve střední Evropě bylo střediskem metalurgie železa do 4. stol. BC. římské Noricum v dnešní Rakousku. V západní Evropě to byla od 4. stol. BC Katalánie. V raném středověku jsou již střediska výroby kvalitní oceli roztroušena po celé Evropě. V průběhu středověku bylo ceněno umění italských, německých a také arabských metalurgů, v novověku a během industriální revoluce byla vyspělou technologií pověstná Anglie a Švédsko.

Největším problémem, se kterým se metalurgie různým způsobem vyrovnávala až do 19. stol., je vysoký bod tání čistého železa. Teploty 1540°C bylo dosaženo až ve vysoké peci a do té doby se železo zpracovávalo při teplotě nižší. Byla-li již dříve připravena tavenina, byla to uhlíkatá litina, která taje již při 1200°C.

První pece, používané až do doby římské, se sestávaly z mísovité jámy s jílovou klenbou a otvorem pro odvod kouře na vrcholu. Ve spodní části pece byla umístěna jedna či dvě výfučny, jimiž se vzduch dmýchal koženým měchem. Vsázka obsahující rudu a dřevěné uhlí se uložila do jámy a zakryla jílovou klenbou, kterou bylo nutno po skončení tavby opět prolomit. Produktem tohoto procesu byly slinuté kusy železa promísené se struskou a zbytky paliva. Směs se nejprve roztloukala, přičemž se nekovové podíly rozdrtily, rozpadly a uvolněné hrudky železa se na kovářské výhni skovávaly do větších kusů. Při kování se oxidovala část nečistot, zvláště uhlík, a tak se železo stávalo lépe kovatelné. Struktura takto vyrobeného železa byla heterogenní a obsahovala oddělené fáze strusky a krystalů železa o různém složení. Proto jsou archeologické nálezy tak nepravidelně zkorodované.

Složení raných artefaktů je velice rozmanité a odpovídá kvalitě místní rudy. Nečistoty, jejichž obsah po dlouhá staletí nedokázali lidé ovlivnit, měly vliv na kvalitu oceli. Již starým Řekům bylo známo, že ocel z různých rud se hodí k různým účelům. Podle písemných zmínek ocel z Lakonie je dobrá na vrtáky a dráty, lydiská ocel na meče, stejně jako pozdější norická ocel, zatímco sinopská ocel se hodí na tesařské nářadí.¹⁴ Po celý starověk a středověk byl veden čilý obchod s různými ocelemi, jehož střediska byla např. v Innsbrucku, Kolíně, Norimberku nebo v Liège.

U těchto historických ocelí jsou běžné nečistoty uhlíku (1-4%) a setiny procent křemíku, fosforu, síry, manganu, chromu, mědi a niklu. O postupu výroby a původu rudy vypovídá složení strusky uzavřené mezi krystalitami a fyzikální struktura samotného železa. Na základě metalografických a rentgenografických zkoumání se například soudí, že nejstarším způsobem zvyšování pevnosti čepelí bylo kování za studena (při 600-700°C) a teprve u řeckých nálezů se nachází struktura martensitu typická pro kalenou ocel.

Ve starověkém Římě nastal prudký rozvoj výroby železa v souvislosti s požadavky armády a stavitelství. Objem výroby lze odhadovat z nálezů strusky, jejíž množství se v předrománských sídlech měří nejvýš na stovky kilogramů, zatímco římské manufaktury produkovaly již stovky tun. Došlo také ke větší specializaci dílen, zvláště těch které provozovaly samy legie. Je například známo, že se ve 4. - 5. stol. v městě Lucca vyráběly meče, zatímco v Cremoně špičky ke kopím. O rozměrech vojenského zásobování vypovídá archeologický nález armádního skladu ve Skotsku, který obsahoval na pět tun hřebíků různých velikostí. Římané dovedli technologických vynálezů využít ve výborně organizované výrobě, stavebnictví a civilní správě, a ty pak na velkoryse pojatých dílech vydaly plody jinde nevídané. Rozlehlá římská říše a celý romanizovaný svět se staly prostředím, ve kterém se nové poznatky bez překážek šířily, a jejich použití ztratilo lokální charakter. Na sklonku římského impéria byla řada technologií ve všeobecném evropském povědomí, které nedokázaly zahladit ani zmatky raného středověku.

V římské době se vedle mísovitých pecí začaly používat šachtové pece vysoké 1.5 m, v nichž bylo možno dosáhnout vyšší teploty a lepšího oddělení strusky a surového železa. Produktem byly opět neroztavené kusy svářkového železa, tekutou strusku však již bylo možno vypouštět otvorem na dolním konci pece. Otvor byl obvykle během tavby uzavřen jílovou zátkou s malým otvorem pro zasunutí výfučny měchu. Kusy surového železa se vyjímaly horem a zpracovávaly se kováním, které mělo za cíl železo homogenizovat a snížit obsah uhlíku.

Zajímavý je postup výroby mečů, který byl obvyklý ve 3. stol. AD. a udržel se až do středověku: Pás kovaného svářkového železa se zkroutil do spirály a pak se vykoval do plochy. Jak napovídají struktury mečů na radiogramech, kroucení a kování se mohlo opakovat, jindy se dvě zploštělé spirály kladly na sebe nebo vedle sebe. Ostří takto vykovaných mečů má při okrajích díky intenzivnějšímu kování vyšší tvrdost a nižší obsah uhlíku. Složení oceli u různých nálezů kolísá podle původu suroviny a jsou známy případy, kdy byla čepel vykována ze dvou kusů různého složení. Dost možná to bylo provedeno záměrně, aby se využilo vlastností různých ocelí.

Jak již bylo výše uvedeno, obsah uhlíku v kovářském železe byl natolik nízký, že bylo nutno pro potřeby kalení nebo povrchového utvrzování (kovářské nástroje) železo uhlíkem obohacovat. Theophilus popisuje, jak se vykované nástroje natřely sádlem, zabalily do pásů kůže a uzavřely vrstvou jílu. Nějakou dobu se pak vypalovaly ve výhni, nakonec se jíl a kůže rychle odstranily a nástroje se zakalily ve studené vodě. Tímto postupem se povrchová vrstva obohatila uhlíkem z karbonizovaného tuku a dusíkem z kůže. Vzniklý karbid (cementit Fe_3C) a nitrid železa jsou velmi tvrdé a takto upravené nástroje se hodí k řezání oceli, neboť v žáru neztrácejí pevnost. Vznik nitridů lze předpokládat také při kalení v moči nebo ve hnoji. Průběh kalení se sledoval vizuálně podle tvorby charakteristicky zbarvených oxidů, jak to popisuje rukopis z 16. stol.: 15 Železo se rozpálí tak, aby se na něm objevily malé zlatě zbarvené skvrnky. Pak se ponoří do vody a je-li po zakalení namodralá barva povrchu příliš intenzivní, nebude čepel dostatečně tvrdá a kalení bude třeba opakovat. Podle jiného předpisu je třeba železo rozpálit na barvu mezi žlutým a bílým žárem a pak zchladit ve vodě, oleji nebo rostlinné šťávě. Je-li po vytažení z vody povrch nafialovělý, je třeba předmět ještě ponořit, až dostane namodralou barvu.

Při postupném zahřívání mění vyleštěný povrch oceli barvy následujícím způsobem: Při 200-240°C se objevuje žlutá barva. Žlutě popouštěné předměty jsou tvrdé a křehké, např. břitvy. Při 270°C se objeví barva purpurová, při 285°C nafialovělá, při 295°C tmavomodrá. Tmavě modrý povrch má měkká pružná ocel na pilky a péra. Při 330°C se povrchová barva mění v šedozelenou. Na předmětech nepravidelně zahřátých se objevují barevné pásy připomínající duhu.

U kvalitních středověkých mečů s dobrým ostřím nacházíme také bohaté zdobení jinými kovy. Způsob vykládání mědí, zlatem a stříbrem, případně zdobení niello technikou, popisuje ve 12. stol. Theophilus. Takové výjimečné zbraně dostávaly jména a vyprávěly se o nich příběhy, jež se spolu se zbraněmi předávaly z generace na generaci. Ve 12. - 14. stol. bylo výrobou zbraní pověstné Milano, Brescia, Passau, Cromberg a Solingen

Vynálezem raného středověku je použití vodního dmyhadla. Zprávy o využití vodní síly k mletí pocházejí z 6. stol. AD. a předpokládá se, že vodní dmyhadlo bylo objeveno krátce po té. Písemné doklady však pocházejí až z 13. stol. a nejstarší zprávu o konstrukci takového dmyhadla podává Filaret¹⁶ v 15. stol. Intenzivní dmýhání a dostatečná výška pece (nejméně 2 m) umožnily dosáhnout teploty až 1300°C, která je potřebná k tavení uhlíkaté litiny i strusky, což poprvé umožnilo oddělit obě fáze v kapalném stavu. Vedle tavby litiny se udržela stará technologie výroby svářkového železa vylepšená o způsob snižování obsahu uhlíku způsobem připomínajícím pudlování, jak jej popsal Biriguccio¹⁷. Svářkové železo vyrobené v šachtové či mísovité peci se přidávalo do roztavené litiny. Vznikla nejprve homogenní uhlíkatá tavenina, ze které bylo možno odstranit strusku. Pak se oxidací při míchání snižoval obsah uhlíku, až se začaly vylučovat kusy relativně čistého železa.

V 7. stol. AD. začali obchodníci do Evropy dovážet orientální zbraně vyrobené z tzv. damascénské oceli. Evropské meče se dosud vyráběly kovářským zkroutením pásů, damascénská ocel však takovou dodatečnou homogenizaci nepotřebovala, neboť byla po první tavbě znovu přetavována do ingotů (způsob podobný výrobě kelímkové oceli). Tento způsob převzali Arabové z Indie, kde se takto vyrobená ocel nazývala wootz a její výbornou kvalitu znal již Alexandr Veliký. Ocel měla vyšší obsah uhlíku (až 1.6%) a obtížněji se kovala, byla však také tvrdší a lépe se kalila. Podle jiného způsobu homogenizace oceli používaného na Dálném východě se čepele po několik hodin

temperovaly na teplotu asi 900°C a díky urychlené difúzi se nečistoty v železe rovnoměrně rozptýlily.

V Číně a Japonsku oproti Evropě jednoznačně převažovala výroba uhlíkaté litiny (3-4% uhlíku) a ocel se nejprve dovážela z Indie, posléze se vyráběla dekarbonizací litiny. Čínskou zvláštností je časně využívání vysoce kvalitního uhlí (antracitu), kterého jsou v některých provinciích velké depozity. Existují doklady, že antracit byl převažujícím palivem již na konci 11. stol. AD.

V Evropě se v 16. a 17. stol. vyvíjí organizace manufakturní výroby a zdokonalování výrobních technologií. V 16. stol. již převažovala výroba litiny, která byla posléze rafinována na ocel. Pece používané v této době svým tvarem připomínají vysokou pec a jejich výška se pohybuje okolo 2.5 m. Plavená a pražená ruda se plnila do kelímků, v nichž se redukovala a tavila na ingoty. Později se u větších pecí s kontinuálním provozem ruda mísila s palivem a odpichovým otvorem ve spodní části pece vytékala tavenina uhlíkaté litiny a struska. Vzduch byl do pece přiváděn dvěma vodními dmychadly a pec byla vyzděna pískovcem. Postupně se dařilo zvládnout technologii kontinuálního provozu a na konci 17. stol. již bylo obvyklé, že pec pracovala bez přestávky dva měsíce a pak ji teprve bylo nutno odstavit, aby byla vyčištěna a opravena.

Velikost pecí se postupně zvětšovala, zvláště po té, co se na počátku 18. stol. začal používat koks (v Británii první pokusy při tavbě železa r. 1720, ve větším měřítku od r. 1750). V průběhu 18. stol. se litina začíná prosazovat nejprve při odlévání děl, posléze v konstrukci strojů i při odlévání drobných předmětů, jako je litinové cínované nádobí. Od poloviny 19. stol. se začínají prosazovat litinové architektonické prvky, tak typické pro secesi. Se zlepšující se kvalitou litiny to jsou nejprve dekorativní prvky a zábradlí, v průběhu 19. stol. pak stále složitější konstrukční prvky, až nakonec celé mostní a střešní konstrukce.

Provoz ocelářské huti kolem r. 1870 popisuje velmi přesně Jules Verne v románu *Ocelové město*: „... vstoupili do haly podobající se svými rozměry nástupišti obrovského nádraží. Na každé straně se zdvíhaly dvě řady mohutných válců, objemných a vysokých jako sloupy v chrámě svatého Petra v Římě. Byly to komíny padesáti pudlovacích pecí ... Při samotném pudlování byly zaměstnány skupiny polonahých kyklopů, vyzbrojených dlouhými prohrabovacími háky ... Litinové ingoty se nakladou do pece obložené vrstvou strusky a zahřejí se na vysokou teplotu. Abychom získali ocel, která je litině tak blízká, a přece se svými vlastnostmi tolik od svého sourozence liší, musíme počkat, až je náplň pece tekutá. Je třeba prudce zvýšit teplotu, aby podstatná část nečistot vyhořela. Pudlař koncem svého háku hněte a válí kovovou hmotu všemi směry, točí jí a obrací uprostřed plamene. Rozdělí ji, přesně ve chvíli, kdy čisté železo dosahuje v lázni litiny a strusky určitého stupně pevnosti, na čtyři kusy neboli houbovité lupy, které pak odevzdá kovářským pomocníkům. K dalšímu zpracování dochází přímo uprostřed haly. Před každou pecí stojí buchar poháněný parou a u něho je zaměstnán zvláštní dělník. Tento kyrysník průmyslu, ve vysokých botách a plechových kamaších, maskovaný kovovou mřížkou, uchopí koncem dlouhých kleští rozžhavenou hmotu a táhne ji k bucharu. Drcená vahou obrovské masy vytlačí ze sebe jako houba všechny nečisté látky, které obsahuje. Kyrysník ji pak odevzdá pomocníkům, aby ji vtáhli zpět do pece, kde se opět rozžhává. Pak se zpracovává znovu bucharem ... Tihle pudlovači jsou statní hoši! Hníst ve strašném vedru kus kovového těsta dvě stě kilogramů těžký, několik hodin upírat oči na žhavé, oslepující železo, to jsou kruté poměry, které za deset let člověka dokonale vysílí“

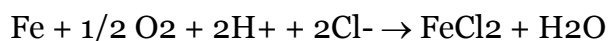
Koroze železa¹⁸

Snadnost, s jakou koroze železo napadá, závisí za normálních teplotních podmínek na přítomnosti vlhkosti. V suchém vzduchu totiž železo koroduje reakcí se vzdušným kyslíkem až při teplotách okolo 200°C. Ve vlhku probíhá koroze již za nízké teploty. Usnadňuje ji skutečnost, že oxidy železa nevytvářejí kompaktní vrstvu omezující přístup kyslíku a uzavírající reakce schopný kovový povrch, jako je tomu u zinku a hliníku, ale tvoří silně hydratovanou šupinatou a pórovitou krustu, která zadržuje roztoky a usnadňuje hloubkovou korozi.

V povrchově sorbované vlhkosti rozpuštěný kyslík se nejprve účastní vzniku hydratovaných oxidů a hydroxidů železa. Korozní produkty vytvoří katodu elektrolytického mikročlánku a anodou je rozpouštějící se železo. Přenos elektronů prostředkuje voda jako elektrolyt. Tato úloha korozních produktů vysvětluje, proč špatně očištěný povrch, na kterém zbyla korozní centra, se brzy znovu pokrývá rzi.

Oxidy železa se ve vlhku hydratují a přecházejí na hydroxidy. Hydroxid železnatý reaguje se vzdušným oxidem siřičitým za vzniku hydratovaného síranu železnatého, který tvoří v korozní vrstvě světlé skvrny a bývá uložen v hlubších vrstvách. V krustě vzniklé ve vlhku převažuje hydroxid železnatý, hydroxid železnatý a hydroxid železitý. Korozní produkty jsou různým způsobem hydratovány a při změně vlhkosti a teploty mění svůj objem. Vzniká pnutí a korozní vrstva praská.

Oxidace železa je katalyzována chloridovými ionty:



Chloridové ionty se regenerují a znovu napadají elementární železo. Proto kontakt s mořskou vodou, kamennou solí z posypu chodníků a s chloridy obsaženými v půdě korozi urychluje. U archeologických nálezů je nutné, má-li být korozní vrstva stabilizována, odstranit chloridy vymýváním nebo elektrolyticky. I minimální koncentrace chloridů způsobuje další korozi a kontrola odstranění těchto iontů se obvykle provádí potenciometrickou titrací, neboť mikrochemické metody nejsou dostatečně citlivé.

Předměty vyzdvižené v mořského dna by podle tohoto zjištění měly být korozi zcela zničeny. Není tomu tak. Je-li předmět ponořen v dostatečné hloubce, je koncentrace kyslíku natolik snížena, že nárůst krusty postupuje jen pomalu. V okamžiku, kdy je předmět vyzdvižen na vzduch, přestane být rychlost koroze určována přísunem kyslíku a plně se uplatní katalytický vliv chloridových iontů. Reakce se prudce urychlí a konzervační zásah musí po vyzdvižení bezprostředně následovat. Podobná situace nastává u archeologických předmětů. Jejich krusty obsahují vedle oxidů a hydroxidů i chloridy, oxychlorid železitý, fosforečnan železnatý, fosforečnan železitý, siřník železnatý a uhličitan železnatý. Po vyzdvižení předmětů na vzduch se zvýší vlhkost a proměnlivost klimatu pak způsobuje objemové změny v krustě, což má za následek její rozpad. U objektů, jejichž tvar zachovává jen krusta (za úplně mineralizované předměty se považují nálezy s specifickou hmotností pod 2.9 gcm⁻³), to znamená úplné zničení.

Rozložení sloučenin v korozní vrstvě archeologických předmětů do jisté míry kopíruje zvětrávací zóny v rudných nalezištích. Vnější plášť je obvykle tvořen porézními křemičitany a chloridy železa. Následuje oranžová až hnědá žíhaná vrstva, která je směsí oxidů a hydroxidů. Tato vrstva začne na vlhkém vzduchu během několika dní bobtnat a měknout. Na samotném povrchu železa se vyskytuje zvýšená koncentrace chloridů.

Konzervace železa

Korozní krusta se z železa odstraňuje rozpouštěním v hydroxidech, kyselinách nebo komplexujících činidlech. Minerální kyseliny se používají většinou v technické praxi. Rozpouštějí i nezkorodovaný kov a je proto třeba předmět rychle a důkladně opláchnout. Pouze kyselina fosforečná vytvoří na povrchu nerozpustný fosforečnan, který slouží jako antikorozní ochrana. Kyselina fosforečná je součástí průmyslových odrezovačů, tzv. bezoplachových. Technické přípravky však obsahují chloridy, takže po jejich použití je třeba předměty stejně opláchnout. Jsme-li nuceni použít agresivní odrezovací lázně nebo, má-li být účinek zvláště šetrný, je výhodné požití tzv. úsporná mořidla. Jsou to sloučeniny schopné adsorbovat se na povrch čistého kovu a chránit jej před účinky kyselin, zatímco korozní produkty se rozpouštějí. K těmto látkám patří thiomocovina, pyridin, merkaptany, diethylamin, chinolin a dibenzylsulfoxid.

K uvolnění korozní vrstvy se užívají také organické kyseliny, z nichž některé tvoří komplexy s železnatými a železitými ionty, uvádějí je do roztoku a kov napadají minimálně. Jsou to chelatony, kyselina mléčná, kyselina vinná, tanin, kyselina ftalová, šťavelová a fluorovodíková.

Dříve se k odstranění chloridů z archeologických předmětů používalo značně destruktivní metody: předmět se rozžhavl do červeného žáru (900°C) a zchladil se v draselném louhu. Po opláchnutí a usušení se napustil voskem. Zahřívání mělo odstranit těkavé chloridy, předmět však byl vystaven značnému mechanickému namáhání.

V současnosti je snaha odstranit chloridy z krusty, aniž by se tato odstraňovala. Extrakce chloridů se provádí několikadenním vymýváním v destilované vodě, nebo elektrolyticky v silně zásaditých roztocích. Těkavosti chloridů se využívá při střídavém vymrazování a zahřívání.

K povrchové ochraně se používají hydrofobizační prostředky jako jsou vosky, silikonové oleje ev. silikonestery a antikoroziční nátěry: minium, strontiová žluť s hliníkovým práškem, zinková žluť a syntetické nátěry. Jako inhibitory koroze se používají merkaptobenztriazol a dicyklohexylamoniumnitrit.

Před nanesením povlaku je třeba kov odmastit. Odmašťování před povrchovou úpravou se provádí podle různých receptů, ve kterých obvykle figuruje hydroxid sodný a detergent (Alkon, Synalod). Hydroxid je možno částečně nebo zcela nahradit šetrnější sodou. Roztoky se používají horké a doba působení bývá od několika minut do půl hodiny, podle agresivity lázně.

Pokovení elektropozitivnějším kovem způsobuje, že katodou se stává nanesený kov a je vybrán tak, aby korozní produkty na něm tvořily kompaktní vrstvičku, která postup koroze po čase zastaví. Železo tvoří anodu a elektrochemický článek tak brání jeho oxidaci. Tohoto typu je ochrana pozinkováním.

Další možnost antikoroziční ochrany spočívá v pasivaci koncentrovanou kyselinou dusičnou, směsí kyseliny dusičné a sírové nebo sírové a fluorovodíkové, či roztokem kyselého fosforečnanu manganatého.

Cín

Vlastnosti cínu

Cín je nepříliš tvrdý a výborně tažný kov, ze kterého lze válcovat tenké folie (staniol). Má nízký bod tání a krystaluje z taveniny ve čtverečných krystalech.

Cín se vyskytuje v několika krystalografických modifikacích. Nad 161°C z tvárného kubického cínu rekrystaluje křehký kosočtverečný cín, který je možno roztlout na prášek. Pod 13°C je stálá prášková modifikace, tzv. šedý cín neboli cínový mor. Při dlouhém vystavení chladu se cínové předměty nevratně rozpadají přeměnou na tuto modifikaci. Vytvářejí se nejprve puchýřky a rekrystalizace rychle pokračuje na vytvořených krystalizačních centrech. Nejrychleji rozpad probíhá při -48 °C a podporuje jej přítomnost chlorcínitanu amonného (pinková sůl), zatímco příměs vizmutu a antimonu přeměnu zpomaluje.

Vůči vzduchu a vodě je cín velmi stálý. Obtížně a pomalu se rozpouští ve zředěných kyselinách a v koncentrované kyselině sírové, zatímco se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a se zředěnou kyselinou dusičnou prudce reaguje. V koncentrované kyselině dusičné se na povrchu vytváří pevná kyselina metacínčitá, která působí jako pasivační vrstva. (Sloučeniny viz pigmenty obsahující cín.)

Cín se dobře slévá a je součástí bronzů (viz měď), děloviny, zvonoviny, zrcadloviny, pájek, ložiskových kovů a liteřiny. Bronzy jsou tím tvrdší a křehčí, čím větší procento cínu obsahují. Rovněž slitiny s olovem vykazují stoupající tvrdost se zvyšujícím se obsahem cínu. Slitiny ovšem nejsou příliš pevné, neboť cín a olovo jsou nemísitelné, nevytvářejí směsné krystaly ale oddělené fáze. Při chladnutí taveniny vznikají nejprve hrubé krystaly kovu, jehož je přítomno větší množství.

Tak se převažující kov z taveniny postupně odstraňuje, až vzájemný poměr dosáhne tzv. eutektického složení (26.1% Pb, 73.9% Sn), které se vyznačuje jednotným bodem tuhnutí 183°C, tj. teplota nižší, než bod tuhnutí samotného olova a samotného cínu. Od tohoto okamžiku krystalují obě složky zároveň v drobných krystalcích, které vyplní zbylé prostory a tavenina rychle utuhne. I v této závěrečné fázi vznikají odděleně krystality olova a cínu, nikoli směsné krystaly. Pro zvýšení tvrdosti se do cínových slitin přidává v malých množstvích vizmut. Je-li jeho obsah vyšší, snižuje se bod tání a zvyšuje se křehkost slitiny až k nepoužitelnosti.

Výroba cínu

Cínové rudy jsou kassiterit, oxid cíničitý SnO_2 a stannit, sulfid cíničitý SnS_2 . Zpracovávají se redukcí koksem. Předem i po vytavení se zbavují hlavních nečistot: železa, arsenu, olova, síry a vizmutu. Některé rudy také obsahují kobalt a wolfram.

Zpracování cínových rud je závislé na typu rudy a obsažených příměsích. Zatímco naplaveniny mají poměrně vysokou čistotu a jejich zpracování není proto složité, rudy důlní jsou znečištěny křemičitými minerály, pyritem, arsenopyritem a je nutno je třdit plavením a před redukcí pražit. Během pražení vytéká arsen v podobě oxidu arsenitého a pyrit se převede na síran železnatý, který je možno odstranit promytím. Ani pyrit, ani arsenopyrit plavením nelze odstranit, neboť jejich specifická hmotnost je příliš blízká cínonosné rudě. Tento proces úpravy rud prováděli již staří Římané, jak o tom svědčí nálezy v blízkosti španělských cínových dolů. Čistota římského cínu byla téměř 100%, ovšem za cenu velkých ztrát při čištění rudy a při tavbě. Snaha středověkých metalurgů mířila především k lepšímu využití rudy a v 17. stol. se většina nečistot (5-8%) odstraňovala z cínu až dodatečnou rafinací. Do této doby měla na kvalitu cínu významný vliv čistota rudy. V tomto směru byla ceněna druhotná naleziště v náplavech vodních toků, kde se cínovec usazoval ze zvětralých výchozů rudních žil. Příčina dobré kvality cínu z rýžovišť spočívala v tom, že cínovcová ruda byla v náplavech zbavena přirozeným způsobem nežádoucích příměsí, především pyritu a arsenopyritu, které se vyskytovaly v primárních ložiscích spolu s cínovcem a které tehdejší hutník jen obtížně odděloval.

Rýžování je prastará metoda dobývání rudy z náplavů spočívající na principu oddělení těžkých rudních minerálů od lehčích částic proudem vody. Osou rýžovníckých prací byly přirozené vodní toky, protékající cínonosnými náplavami. Rýžovníci strhávali naplavený materiál pomocí špičáků a širokých motyk do koryt vodoteče. Zrychlený vodní proud odplavoval lehčí písek, hlínu a kořínky rostlin, zatímco těžší cínovcové krupky se usazovaly u dna. Větší kusy kořenů, větví a drnů rýžovníci odstraňovali vidlemi. Aby voda neodnášela drobná rudní zrna, býval tok přehrazován kameny, drny nebo borovým chvojím. Propíraný materiál se neustále čeřil sedmizubými hrabicemi, které se staly symbolem tohoto řemesla. Po určité době se přítok vody zastavil, usazené cínovcové kroupy se vybraly lopatou ze dna vodoteče a znovu několikrát propíraly na sítěch a v sudech s vodou. Po vytěžení nejbližšího okolí přirozeného toku se vyhloubily v odlehlejších částech ložiska umělé hlavní příkopy, do nichž ústily příčné kanály, přivádějící vodu z přirozeného toku. Rýžovací práce se pak prováděly stejným způsobem podél těchto umělých příkopů. Propraný rudní materiál se drtil ve stoupách a mlet v mlýnech. Pak se znovu promýval v důmyslné soustavě vodních žlabů a plachtových splavů, až byl konečně získán rudní koncentrát vhodný pro tavbu v cínových hutích. Cínovec takto získávaný byl považován za nejčistší rudu a cín z něho vyrobený byl označován zvláštní značkou revíru.

V průběhu středověku se vlastní tavba prováděla v šachtových pecích s jednou výfučnou, vysokých asi 3 m, zhotovených z pískovcových kvádrů spojených jilem. Nístěj byla během tavby otevřená a postupně do ní vytékal kov a struska. Cín se pak rafinoval a přetavoval do ingotů. Od počátku 18. stol. se k výrobě neželezných kovů začala používat plamenná pec, v níž již vsázka nebyla smíšena s palivem. V plamenné peci je nádrž na rudu a posléze na taveninu umístěna za ohništěm a horké

plyny spolu s plameny ji ohřívají cestou do komína, který je umístěn až za nádrží, takže pec má podélné uspořádání.¹⁹

Historie a zpracování cínu

Ložiska cínu jsou poměrně vzácná a od starověku byla cínová ruda žádaným obchodním artiklem. Nejstarší evropské cínové doly se nacházejí na řeckém ostrově Lesbu a těžba zde byla zahájena 3000 let BC. Takřka stejně stará (2800 BC.) jsou naleziště v náplavech Eufratu v blízkosti Uru a ve východním Egyptě (2300 BC.).

Řekové dováželi rudu z dnešního Saska (1800 BC.) a nazývali ji kaditeros, termínem odvozeným z keltského slova kentikov. Římané dováželi cín ze Španělska (Tartessus, 1700 BC. - 200 AD.) a Cornwallu (1000 BC.). O těžbě v Británii se zmiňuje Caesar, který pro cín používá termín plumbum album, bílé olovo. Ve středověku byla využívána ložiska v Sasku, Krušných horách, Cornwallu a střední Francii. Vrchol slávy českých cínařů sídlících v Podkrušnohoří (Cínovec, Krupka, Teplice) spadá do 16. stol. a končí třicetiletou válkou. Český vývoz pak nahradila anglická produkce a v 19. stol. dovoz z Indie a Dálného východu.²⁰

Použití cínu jako součásti bronzu je uvedeno v kapitole o mědi. Čistý cín se používal jednak k výrobě nádobí, jednak k cínování bronzu a železa. Bronz se povrchově cínoval namáčením do roztaveného cínu již od antických dob. U seker a dalších nástrojů měla tato technika za cíl zlepšit povrchovou tvrdost, u nádobí se tak předcházelo korozi a pocínované mísy vypadaly jako stříbrné. Od 15. stol. měli němečtí cínaři patent na výrobu cínovaných železných plátů, které byly velmi žádaným zbožím pro výrobu nádrží a dalších zařízení. Aby cínová vrstva dobře přilnula, máčely se železné desky po tři dny v kádích s fermentovanými otrubami. Vlastní cínování se provádělo v horké cínové lázni ponořením na 15-30 minut a druhá, silnější vrstva se nanášela v lázni zahřáté na teplotu blízkou tuhnutí cínu. Povrch cínové taveniny se před oxidací chránil vrstvou roztaveného loje.

Cínové nádobí se vyrábělo ze slitiny cínu a olova, v níž cín tvořil 15-98%. Kvalitní nádobí ovšem obsahovalo nejméně 90% cínu. Části, které byly soustruhovány, pájeny a zdobeny rytím, byly z měkčí slitiny obsahující olova více, ty které přicházely do styku s jídlem byly z co nejčistšího cínu. Slitina byla zkoušena na obsah jedovatého arsenu a puncována znakem mistra, jako záruka kvality. V 15. a 16. stol. byly používány také slitiny s mosazí, do kterých se přidával cín podle žádané barvy. Cínové poháry, korbele, mísy či svícny byly oblíbené v bohatých měšťanských domácnostech a tvořily co do ceny jakýsi mezistupeň mezi hliněným a stříbrným nádobím. Cínařské či konvářské cechy jsou známy od konce 13. stol. Rozkvět tohoto řemesla je kladen do 16. a 17. stol.

Renesanci zaznamenala řemeslná a tovární výroba v době historizujícího stylu v druhé polovině 19. stol. Z této doby je známo nádobí zvané silver pley ze slitiny cínu a stříbra, kterou je možno zpracovávat tažením a lisováním za studena.

Další slitiny olova a cínu se používaly k zalévání okenních tabulek, k přípravě psacího olůvka a k dalším účelům. Zvláštní slitina se používala k odlévání varhanních píšťal se sestávala se přibližně z 98% cínu a po jednom procentu mědi a vizmutu. K odlévání knihtiskařských literek se v 16. stol. používaly slitiny cínu a vizmutu, které o sto let později nahradily slitiny s převahou olova. Cínový plech se používal k rozličným dekoračním účelům, například jako podklad zlacení nebo imitace zlata (viz zlato).

Koroze a konzervace cínu²¹

Cín koroduje jen pomalu, koroze je povrchová a vrstvu tvoří převážně bílý oxid cíničitý a cínatý. Ve vlhkém prostředí se tvoří hydroxid cínatý a ten se reakcí se vzdušným oxidem siřičitým se mění na

siřičitan a posléze síran cínatý. U archeologických objektů dlouhodobě uložených v zemi může vznikat též siřník, chlorid a dusičnan, díky solím obsaženým v půdě.

Čištění povrchu se provádí ponořením do horké vody po dobu několika hodin a lze je urychlit přidávkou detergentu a ultrazvukem. Běžné je použití abrazivní pasty. Intenzivněji pracující lázně se připravují z 5% kyseliny chlorovodíkové a šetrícího mořidla (urotropin) nebo 5% kyseliny fosforečné, které dobře rozpouštějí sírany. Povrchové nátěry se obvykle neaplikují, cín je však možno elektrolytickou cestou povrchově pasivovat. Cín se patinuje směsí kyseliny dusičné a solné s dusičnanem vizmutitým a vinným kamenem.

Olovo

Vlastnosti: Olovo je těžký a měkký kov o nízkém bodu tání. Je velmi tažné a má malou pevnost. Je poměrně ušlechtilé, hloubkově nekoroduje a jeho očištěný povrch se pokrývá jen tenkou modrošedou vrstvičkou oxidu. Ve zředěných kyselinách se nerozpouští. V koncentrované kyselině sírové, fluorovodíkové a chlorovodíkové se rychle vytvoří povrchová vrstva soli, která brání dalšímu rozpouštění. Naproti tomu v kyselině dusičné rozpouštění probíhá bez překážek. Olovo a jeho sloučeniny jsou jedovaté a způsobují vleklé střádavé otravy. (Sloučeniny viz pigmenty obsahující olovo.)

Výroba: Nejrozšířenější rudy olova jsou galenit, sulfid olovnatý PbS , menší význam má cerussit, uhličitan olovnatý $PbCO_3$. Ruda se před redukcí praží za vzniku oxidu, redukuje se koksem a rafinuje se. K odstraňování síry ze sulfidických rud olova se již ve středověku používaly železné hobliny. Málo ušlechtilé železo se sírou snadno reaguje a olovo je odjímá.

Podle novějšího postupu se sulfidická ruda oxiduje na síran, který se pak různými způsoby rozkládá na olovo a oxid siřičitý. Surové olovo obsahuje příměsi vizmutu, mědi, antimonu, arsenu, síry, stříbra a někdy i zlata.

Historie²²: Olovo patří k nejdéle známým kovům, ale teprve antická civilizace je začala používat ve větší míře. Nejstarší doly na olovo a stříbro byly v Laurionu v Řecku, v době římské se olovo těžilo v Británii, Španělsku a v dnešní Francii.

Využívalo se jako složka měkkých bronzů (viz měď), které se daly rýt obrábět a leštit. Dále se používalo k plombování, technice spojování kamenů železnými svorníky, které se olovem zalévaly do otvorů v kameni. Olovený plech se používal k výrobě nádrží, vodovodních trubek a dalších stavebních součástí. Izolace cisteren se sestavovala ze zformovaných pásů litého olova, které byly na okrajích vytepany do tenka. Po té, co se pásy pokryla izolovaná plocha, zahřály se, tenké okraje se tím natavily a spojily se. Trubky se vyráběly z několikametrových úzkých pásů, které se srolovaly po délce, a podélný šev i spoje mezi trubkami byly provedeny páskem litého olova²³. Slitiny olova s cínem (viz cín) se používaly k výrobě nádobí, zalévání okenních tabulek a k dalším účelům.

Koroze: Olovo obvykle koroduje jen v tenké povrchové vrstvě, jsou však známy archeologické nálezy, u nichž koroze pokračovala do hloubky a vedla k úplné destrukci předmětu. Mezi korozními produkty olova na vzduchu převládá černý siřník olovnatý, při zahřívání hnědý až černý oxid olovičitý a žlutý nebo červený oxid olovnatý. Ve vlhkém prostředí vzniká bílý hydroxid olovnatý, který dále reaguje se vzdušným oxidem siřičitým na sírany, se vzdušným oxidem uhličitým tvoří zásaditý uhličitan. Ten vzniká také při uložení ve vápenatých půdách, jejichž zásaditost značně urychluje korozi. U archeologických předmětů se podle typu půdy nacházejí krusty chloridů, siřníků, i křemičitanů olova. Při styku s mastnými kyselinami, pryskyřicemi a huminovými kyselinami vznikají skvrny olovnatých mýdel, které pevně lpí na povrchu. S hydroxykyselinami tvoří olovo rozpustné komplexy, proto může být koroze způsobena přítomností kyseliny mléčné, citronové, máselné a vinné.

Výše zmíněná hloubková destrukce může nastat u slitin olova s ušlechtlejšími kovy (kadmiem, mědí, antimonem a vizmutem). Tyto kovy vytvářejí elektrolytické články podporující korozi olova. Vzniká porézní povrch zadržující vlhkost a vzniklé soli, které pak při změně vlhkosti na kov působí krystalizačními a hydratačními tlaky.

Konzervace: K odstranění korozní krusty je možno opatrně použít minerální kyseliny, které je třeba následně zneutralizovat. K šetrnějšímu čištění ultrazvukem se používají lázně velmi zředěných minerálních kyselin nebo roztok chelatonu.

Jako antikorozi ochrana se doporučuje pouze povrchová pasivace. Nátěry derivátů celulosy (nitrolaky) a pryskyřičné a olejové nátěry nejsou pro olovo vhodné. Olovnaté ionty jednak katalyzují jejich rozpad, jednak s nimi přímo reagují za vzniku mýdel. Nevzhledné skvrny tvoří také oleje, lůj a esterické vosky použité k leštění. Příпустné jsou jen uhlovodíkové vazelíny a vosky.

Měď

Vlastnosti mědi

Měď je červeně zabarvený kov, v tenkých plátcích zeleno-modře prosvítá, je tažná, kujná, dobře vede teplo i elektřinu. Její bod tání je 1083°C. Je to ušlechtilý kov a ojediněle se v přírodě nachází ryzí. Z roztoků solí jej lze vyredukovat méně ušlechtilými kovy. Tuto tzv. cementaci znali již španělští Maurové ve 13. stol. a ve středověkých rukopisech se vyskytuje se pod názvem „jak dělat z železa měď“. Byla považována za jeden z případů transmutace.

Měď se rozpouští v horké koncentrované kyselině sírové za vzniku síranů. Ve zředěné kyselině dusičné se měď rozpouští zprvu zvolna a díky autokatalýze později bouřlivě za vzniku dusičnanů. V jiných zředěných nebo slabých kyselinách se nerozpouští. Měď uvádějí do roztoku také alkalické kyanidy, díky schopnosti mědi tvořit kyanokomplexy. (Sloučeniny viz pigmenty obsahující měď.)

Současná výroba mědi

Měďnaté rudy jsou chalkosin, sulfid měďný Cu_2S , bornit, smíšený sulfid železito-měďný Cu_3FeS_3 , kuprit, oxid měďný Cu_2O a tenorit, oxid měďnatý CuO . Nejčastěji se při výrobě vychází ze sulfidických rud, které se nejprve pražením převedou na oxid a pak se redukuje uhlím. Měďnaté rudy bývají znečištěny železem, olovem, arsenem, antimonem, niklem a kobaltem, jak to odpovídá směsnému charakteru sulfidických rud, a je třeba je předem obohacovat a po vytavení čistit. Některé rudy obsahují takové množství stříbra, že se vyplatí je izolovat.

Slitiny mědi a cínu, k nimž lze pro zlevnění a úpravu vlastností přidat zinek, hliník nebo olovo, se nazývají bronz. Jsou to tvrdé, pevné, dobře odlévatelné kovy a do obsahu 10% cínu je lze kovat a razit. Příměs niklu zvyšuje odolnost bronzu proti korozi a příměs arsenu jeho pevnost. Tombak a mosaz jsou slitiny se zinkem, které lze rovněž kovat. Ozdobné předměty a příbory se zhotovují ze slitin se stříbrem. Jako náhrada stříbra se používá alpaka (tzv. nové stříbro), která je bílou slitinou mědi, zinku a niklu. Slitiny mědi a zinku se nazývají mosazi.

Historie výroby a zpracování mědi²⁴

Prvním údobím lidské civilizace pojmenované na základě zvládnutí technologie výroby kovů je chalkolit, doba v jejímž průběhu lidé zpracovávali měď tavením. Na chalkolit navazuje doba bronzová.

Historické měděné doly se nacházejí na mnoha místech starého světa. Ve starověku ji Římané těžili na Kypru a nazývali ji aes cuprum. Římské doly používané až do 19. stol. se nacházely ve Španělsku

na Rio Tinto a později v britském Walesu. Ty byly vytěženy v 17. stol., avšak asi o sto let později byla v jejich blízkosti nalezena ložiska nová.

Od etruských dob do 2. stol. BC. pracovaly doly v Toskánsku, kde se vedle mědi těžilo i malé množství cínu. V průběhu středověku se měď těžila také v Makedonii a v Portugalské provincii Huelva. Od 10. stol. jsou známy měděné doly v Sasku, Harzu a Tyrolích, přičemž v 15. - 16. stol. tvořila německá měď většinu evropské produkce. V 17. stol. převzalo prvenství Švédsko a v druhé polovině 18. stol. jižní Wales. U nás se měď těžila v 18. -19. stol. ve Slovenském Rudohoří.

Ryzí měď na sebe v přírodě upozorňuje výrazně zbarvenou patinou nebo leskem na čerstvém lomu, díky kterému si neolitický člověk povšiml nugget mědi a vyzkoušel jejich kameni vlastnosti, tolik se lišící od kamene. Za studena kované jehly a korálky pocházející z doby 9000 až 7000 BC. byly nalezeny v západním Íránu a v Anatolii. Nejstarší odlévané objekty nalezené na Středním východě a datované 6000 BC. byly vyrobeny tavením čisté mědi v tyglíku obsypaném dřevěným uhlím. Asi 4000 let BC. se začaly zpracovávat oxidické a karbonátové rudy mědi, jak tomu nasvědčuje složení strusky a příměsi niklu, arsenu a železa. Sulfidické rudy, jsou daleko běžnější, ale zpracovávají se obtížněji, proto nebyly dlouhou dobu využívány. Oxidická ruda byla smíšena s dřevěným uhlím, tavena a zároveň redukována. Dostatečná teplota tavení byl zajištěna, stejně jako u železa, dmýcháním vzduchu do pece. Tímto postupem se získávala viskózní tavenina, která se od strusky oddělovala jen nedokonale a struska se zbytky uhlí se z roztlučeného produktu odstraňovala vyplavením. Čistší produkt dokázali vyrobit Féniciáné asi 1000 let BC., když začali používat jako taviva oxidy manganu a železa, díky kterým se tekutější struska dokonaleji oddělila. Nevýhodou ovšem bylo současné znečištění mědi těmito kovy.

V římské době se začaly zpracovávat i sulfidické rudy, které bylo třeba nejprve pražit a pak se redukovaly ve směsi s palivem a tavivem v nízké šachtové peci. Surový kov obsahoval 0.5-2.5% železa a různé množství olova, proto jej bylo třeba rafinovat, jak to popisuje Theophilus. Provedení spočívalo v přetavování mědi v nevelkých kelímčích obsypaných dřevěným uhlím v oxidační atmosféře zajištěné dmýcháním vzduchu. Jako struskotvorná přísada zachycující zoxidované nečistoty se přidávala potaš resp. dřevěný popel.

Agricola v 16. stol. popisuje zpracování sulfidické rudy tzv. německým způsobem, tavením na kamínek. Ruda ve směsi s palivem se naplnila do předeřháté pece tavila se 12 hodin. V nížeji vymazané jílem smíšeným s dřevěným uhlím se pak shromažďoval roztavený kov a tavenina kamínku, směsi kovových sirníků. Kamínek se vracel do pece s novou vsázkou a postupně se obohacoval mědí a přimíšenými kovy - olovem a stříbrem. Nakonec se redukoval v likvační peci devítidenním pražením na slitinu, ze které se olovo se stříbrem oddělilo na základě nižšího bodu tání. Olovo a zbytky mědi se odstranily odháněním a zbylo stříbro. Odpadající oxidy se pak zpět redukovaly na kov. Měď se tímto způsobem vyráběla postupně ve stále větším množství, ovšem díky velké spotřebě paliva, kterou tento proces vyžaduje (20 t dřevěného uhlí na 1 t mědi), byla vždy relativně drahá.

Slitiny mědi s arsenem, nazývané také arsenové bronz, vznikaly náhodně ze směsných sulfidických rud a vyskytují se například v předdynastickém Egyptě. Jsou tvrdší, než čistá měď, a na tvrdosti získávají kováním, což mělo velký význam v technologii doby bronzové, kdy se výrobky odlévaly do přibližného tvaru a jemné tvarování, zvláště ostří, bylo prováděno kováním.

První bronz s nízkým obsahem cínu vznikaly opět náhodně tam, kde jsou měděné rudy smíšeny s kassiteritem, jak je tomu v jihozápadního Íránu (4000 BC.) nebo v Británii. Záměrně připravené bronz s obsahem okolo 8-10% Sn se objevují až 3500 let BC. v Mezopotámii. Výroba bronzu probíhala tak, že se do vytavené mědi přidávala ruda cínu a směs se znovu tavila. Z pozdější doby existují doklady, že se sléval i předem vytavený cín, ale nálezy cínových ingotů nebo dokonce cínových předmětů, jsou poměrně vzácné. K první tavně, při níž se zpracovávala měděná ruda na ingoty, docházelo na místě těžby, teprve slévání s cínem a odlévání finálních výrobků bylo prováděno v dílnách řemeslnických čtvrtí.

Vzácné nálezy tvoří řecké bronzы, které jsou považovány za nejkrásnější artefakty doby bronzové. Jsou to nože a zbraně bohatě zdobené niello technikou a drobné i velké plastiky. Rané řecké a krétské bronzы obsahují 4-18% cínu, přičemž nástroje i ozdobné předměty se přibližně shodují v poměru mědi a cínu podle svého určení a požadovaných vlastností. Je zřejmé, že v metalurgové této doby již věděli, jak připravit kov na mince vhodný k ražbě či tvrdý kov na břity mečů. Řeckým vynálezem jsou olovnaté bronzы (8% cínu, 5-10% olova) vyznačující se tekutější taveninou, která lépe kopíruje formu, a snazší opracovatelností. Slitina obsahující větší množství olova ztrácí pevnost, neboť jak bylo zjištěno metalografickým studiem, olovo tvoří oddělenou fázi, na jejímž rozhraní snadno vznikají poruchy. Olovnaté bronzы se nepoužívaly v případě, že se měl povrch zlatit v plameni, neboť olovo se rtutí snadno slévá a povrch se naleptá. Tento poznatek je zaznamenán v Theophilově rukopisu, ale byl s největší pravděpodobností znám již starým Římanům.

Bronz se zpracovává převážně odléváním. Menší předměty byly odlévány do dvoudílných forem s jádrem nebo bez jádra. Formy se zhotovovaly z keramického jílu nebo z mastku, kamene i bronzу. Kovové formy byly odlity z bronzу obsahujícího menší množství cínu a tedy s vyšším bodem tání, než odlévaná tavenina. Povrchové vyrovnávání nádob se provádělo tepáním zaobleným kladívkem proti stěně formy, podobně jako při výrobě keramiky.

K odlévání větších plastik se používalo metody ztraceného vosku, která je řeckým objevem, a používá se dodnes. Větší plastiky se odlévaly z jednotlivých dílů, které pak byly svařovány a nýtovány dohromady. Každý díl odléváný tímto způsobem měl jádro zhotovené z hlíny s větracím průduchem po celé délce. Na jádro se nanášel vosk v síle 1-2cm, do kterého se modeloval finální reliéf. Povrch se pak znovu zatmelil hlínou. Při odlévání se vosk vytavil a kov zaujal jeho místo.

Metoda odlévání do ztraceného vosku (*cire perdue*) byla od 4. stol. BC používána také pro přípravu dvoudílných forem s jádrem. Forma připravená běžným způsobem se zevnitř pokryla změkklými voskovými destičkami, které se přitlačily k reliéfu a kopírovaly ho. Zbývající prostor byl pak vyplněn hlínou a roztavený kov se opět lil pouze do prostoru vyplněného voskem. Aby při odlévání kov volně vtékal, byly z vosku vytvářeny můstky, které usnadnily vtok kupříkladu do složitých záhybů drapérií či pramenů vlasů a zůstaly pak patrné na vnitřní straně. Tento postup umožnil odlévat z forem tenkostěnné předměty, na jejichž vnitřní straně lze sledovat množství otisků prstů. Hlavním materiálem forem, od starověku a po celý středověk, byl jíl s vlákny lnu, konopí nebo s látkovými odstřížky. Odlévání do písku popisuje poprvé Biriguccio v 16. stol.

Zajímavý je způsob odlévání bronzových mečů, který se používali ještě v době stěhování národů (3. - 9. stol.) Vikingové. Tvar meče byl nejprve zhotoven ze dřeva a otištěn z jedné strany do bloku jílu udusaného v dřevěné bedně. Do vytlačeného obrysu se pak vytečkovala výrobní značka. Povrch jílu byl poprášen popelem a přitlačen horní tenší plát se zaformovanými dřevěnými deskami, aby jej bylo možno zvednout, aniž se by se deformoval. Dřevěný meč se pak z formy vyňal a po odstranění dřevěných součástí se forma vypálila. Měla-li být forma použitelná, musely se oba díly při vypalování stejně smrštít a nesměly se zdeformovat. Odlitý meč se dodatečně zpracovával kovářem, aby se utvrdilo ostří.

Odlévání zvonů je od středověku váženým uměním a pojednává o něm řada pramenů počínaje Theophilem. Shodně se udává složení kovu: 18-24% cínu, do 4% olova, do 2% zinku a zbytek měď. Theophilus popisuje odlévání zvonů následujícím způsobem: Vnější část formy udávající tvar zvonu byla zhotovena z dřevěného bednění vyztuženého železnými skružemi. Nejprve byla umístěna vodorovně (nikoli svisle jako zvon ve zvonici), na široké straně uzavřena a připevněna ke kuželové ose procházející osou zvonu. Pak byla forma naplněna polotekutou směsí jílu s hnojem nebo rašelinou. Forma se pak rotočila a jíl se tak pravidelně nanášel na stěny. Zbylá směs se vylila, forma se vysušila a podobným způsobem se nanášela vrstva roztaveného loje. Nakonec se vnitřek vytmelil jílem a forma obrácená širší stranou vzhůru se uložila do jámy a pečlivě se upěchovala ze stran hlínou, aby kov formu nerozvalil. Kov se pak lil na místo lojové vrstvy. Jámy po lití zvonů se u

některých kostelů ukazují dodnes. Nejstarší fragmenty takto odlitých zvonů pocházejí z počátku 10. stol.

Mosaz se začala vyrábět 1000 let BC. v Řecku. Měděné slitiny obsahující zinek se však vyskytují již dříve tam, kde jsou rudy zinku přimíšeny k měděným rudám, jak je tomu například na Kypru a v Palestině. Při výrobě mosazi se k mědi přidával kalamín (uhličitan zinečnatý), a tavba se prováděla v redukujícím prostředí pod vrstvou dřevěného uhlí. V průběhu zahřívání se nejprve, ještě před roztavením mědi, vyredukoval zinek, který do mědi difundoval a snížil bod tání slitiny na 900°C. Tento proces nazývaný také cementace umožňuje získat slitinu snadněji, než čistý zinek. Ten lze z rudy vyredukovat až při teplotě 1300°C. Další problémy, s nimiž se metalurgové potýkali, je malá ušlechtilost zinku a jeho těkavost (vře při 907°C). Důsledkem obou těchto vlastností bylo, že ztráty zinku při slévání a odlévání tvořily až 10% jeho hmotnosti a v horní, chladnější části slévací pece se usazoval tzv. zinkový květ, bílý oxid zinečnatý. Kovový zinek byl připraven až na sklonku 16. stol.

Výroba mosazi se ve starověku rychle rozšířila, protože bronz byl pro nedostatek cínu vždy relativně drahý. Z počátku byly připravovány tzv. pravé mosazi s obsahem 20-30% zinku, později byl zinek přidáván i do bronzů pro jejich zlevnění a vylehčení (tzv. dělovina). Z mosazi se v 16. stol. odlévalo kuchyňského nádobí a Biriguccio popisuje konstrukci vícedílné patrové formy, ve které bylo možno odlít najednou 120 hrnců.

Oblíbeným dekoračním materiálem se mosazi staly v průběhu 18. a 19. stol. Různé barevné slitiny měly názvy jako kov prince Ruperta (Glauber 1656), manheimské zlato (70-85% mědi), holandský kov nebo nízkotavitelný Muntzův kov (50-63% mědi). K ovlivnění barvy a lesku se používaly různé povrchové úpravy. Po ošetření povrchu kyselinou dusičnou nabývá mosaz jasně zlaté barvy, různých odstínů rudozlaté nabývá mosaz lakováním šelakem nebo dračí krví. Vzhled bronzu lze docílit ponořením do roztoku arseniku v kyselině chlorovodíkové a další odstíny se docílovaly namáčením do roztoku komplexního chloridu platičitého a chloridu rtuťnatého. Od r. 1865 se z jemně práškové mosazi připravují tzv. bronzky k imitaci zlata.

Mosazi a bronzky se od starověku používaly k výrobě zrcadel, nejprve jako vyleštěné desky, posléze i jako zadní strana skleněných zrcadel. Plinius udává, že nejvhodnější kov se skládá ze 2 dílů mosazi a 1 dílu cínu. Biriguccio udává 3 díly cínu na 1 díl mědi a neurčené množství arseniku, který slitině dodává bělejší barvu. Skleněná zrcadla s reflexní vrstvou z cínového amalgámu se vyrábějí od 16. stol.

Zvláštní skupinu kovových artefaktů tvoří mince. První mince ražené Féniciány 600 let BC. byly zlaté, řecké mince byly stříbrné, římské mince byly již slitinami stříbra a mědi, v nichž obsah stříbra postupně klesal (za republiky 90%, ve 4. stol. již jen 2%). Takovéto mince zhotovené převážně z mědi měly povrch obohacený stříbrem buď máčením v roztaveném kovu, nebo byl méně ušlechtilý kov naoxidován vyžiháním a odstraněn vroucím roztokem soli a potaše. Jsou známy i případy, kdy byl povrch mincí přeplátován stříbrným plátkem.

Postup výroby mincí obsahujících drahý kov byl po celém starém světě týž: Přesně odvážená množství zlata nebo stříbra se nasypala do hliněné formy tvořené řadou kotoučových prohlubní. Forma se pak zasypala dřevěným uhlím a žárem se kov roztavil. Vlivem povrchového napětí vznikl kotouček s mírně vypouklým povrchem, do kterého se pak razil reliéf. Bronzové a mosazné mince, které neobsahovaly drahý kov, se vysekávaly z plátů o přibližně stejné tloušťce, která se upravila při ražení. Při vlastní ražbě se kotouček vložil mezi dvě razidla, která se otiskla po úderu kladivem nebo palicí do horního z nich. Starší způsob používal jen jedno razidlo jako při puncování. Odlévaný reliéf mají některé velké bronzové římské mince, celkově se však tento způsob používal minimálně.

Koroze mědi²⁵

Na suchém vzduchu měď hnědavě nabíhá vznikem hnědočerveného oxidu měďného, při zahřívání černá černohnědým oxidem měďnatým. Tyto oxidy tvoří kompaktní vrstvu, pod kterou koroze nepokračuje. Ve vlhkém prostředí z oxidu měďného vzniká hydroxid měďnatý a ten se reakcí se vzdušným oxidem uhličitým mění na zásaditý uhličitán měďnatý, se vzdušným oxidem siřičitým na síran měďnatý.

Mechově zelená patina na starých předmětech tvořená uhličitany mědi je kompaktní a vedle svého estetického účinku má též ochranný charakter. Tato patina pozvolna vzniká v interiéru nebo v oblastech s nízkými srážkami a mírnými zimami bez mrazu. Mrznutí a rozpouštění adsorbované vody tvoří trhliny v krustě, v nich se zadržuje další voda a koroze pokračuje na obnaženém kovu.

Světlejší namodralá patina vznikající na současných plastikách ve městě obsahuje značné množství síranů a je agresivnější. Síraný jsou schopny přijímat velké množství krystalizační vody a v řádu stovek procent měnit objem se změnami vlhkosti. Do síranových krust se mohou zapojovat i vápenaté, hlinité a hořečnaté soli pocházející z omítek a tvořit řadu adičních sloučenin rekrytalizujících podle aktuálních klimatických podmínek. V přímořských místech bývá přítomen značný podíl chloridů, které jsou rovněž nebezpečné svou hygroskopicitou a katalytickou aktivitou (jako u železa). V těchto krustách se nachází zásaditý síran měďnatý známý jako minerál brochantit, případně zásaditý chlorid měďnatý, atakamit.

Černé depozity tvoří sirníky mědi. Na povrchu mědi a bronzů v přítomnosti sirovodíku a sloučenin sulfidické síry vzniká černý sirník měďný a měďnatý. Sirník měďný tvoří stabilní, tenký černý povlak, naproti tomu sirník měďnatý je hygroskopický a snadno se oxiduje na síran.

Při korozních pochodech se vytváří různé elektrolytické mikročlánky. Černé sirníkové produkty tvoří katodu a měď anodu (konzervuje se). Zelené síranové produkty však tvoří anodu a měď katodu (rozpouští se). Následkem toho pod zelenými skvrnami koroze pokračuje, zatímco černé skvrny konzervují. Obojí druh skvrn se může nacházet na stejném objektu a koroze pak postupuje nerovnoměrně. Z tohoto důvodu se obojí druh korozních krust odstraňuje.

Patina na bronzích obsahuje též oxid cíničitý. U archeologických nálezů se obvykle na kovovém jádře vytvoří tenká směsná vrstva oxidů mědi, následuje zelená patina uhličitánová, síranová či chloridová a předmět je obalen bělavou silnou vrstvou oxidu cíničitého.

Konzervace mědi

Korozní krusty se odstraňují v případě, že jsou nestabilní a hrozí hloubková koroze. U exponátů v exteriéru je to prakticky vždy, v muzejním prostředí je třeba konzervační zásah zvážit. Krusty se odstraňují v zásaditém prostředí. Sloučeniny cínu a zinku obsažené v krustách na bronzů a mosazích, se v zásaditém prostředí rovněž rozpouštějí, jejich uvolňování však probíhá pomaleji.

K šetrným postupům patří elektrochemická redukce korozních produktů zinkem. Předmět se zavěsí do porcelánové mísy s destilovanou vodou nebo s hydroxidem sodným a na dno se položí zinková deska. Zinek jako málo ušlechtilý kov se oxiduje (vytváří katodu) korozní krusta na mědi se redukuje (vytváří anodu) a uvolňuje se. Na tomto principu jsou založeny i čistící pasty s práškovým zinkem.

V různých zásaditých lázních se rozpouštějí snadněji měďnaté ionty, než ionty měďné. Je-li v krustě zastoupen oxid a sulfid měďný, je třeba přikročit k oxidaci krusty kyselinou sírovou (10%), která však má rasantní čistící účinky. Z těchto důvodů se využívá šetrnějšího peroxidu vodíku, zvláště při odstraňování sirníku měďného.

Oblíbené jsou komplexující lázně obsahující chelaton, které nejlépe pracují v zásaditém prostředí. Mají tu výhodu, že do roztoku přecházejí jen ionty kovu a kov samotný není napadán. Příslušnou

lázeň lze zahřát až na 80°C čištění menších předmětů je možno provádět v ultrazvukovém reaktoru. Další komplexující činidla jsou glycerin, kyselina citronová, thiomocovina, syntron a chelaton (EDTA). Používají se v zásaditém roztoku.

U archeologických předmětů je často snaha konzervovat korozní krustu, která podstatným způsobem zachovává původní tvar předmětu. Za těchto okolností, se krusta zbavuje pouze chloridových iontů, stejně jako u železa, aby koroze dál nepostupovala. Částečnou extrakci zajišťuje lázeň v 5% roztoku hydrogenuhličitanu sodného nebo vinanu sodno-draselného. Extrakce není úplná, ale póry se zaplní neškodným uhličitanem měďnatým. Úplné odstranění chloridů se provádí elektrolyticky. Předmět se zapojí jako katoda, anoda je platinová nebo zlatá a je zapojena přes ampérmetr. Po vložení malého napětí chloridové ionty putují k anodě. Jsou z běžně se vyskytujících iontů nejpohyblivější, proto migrují hned jako první, při napětí které pro objemné a pomalé uhličitanové anionty nedostačuje. Při extrakci proud protékající článkem zvolna vzrůstá, jakmile vzrůstat přestane, chloridové ionty jsou odstraněny a začíná se rozpouštět zbytek krusty. Kontrolu přítomnosti chloridových iontů je třeba provést v čisté lázni - neměl by za daného napětí protékat žádný proud.

Po zásaditém čištění se používají tyto inhibitory koroze: beta-naftol, furfurol a benztriazol. Benztriazol²⁶ je možno použít rozpuštěný v ethanolu a isopropanolu, případně v benzenu. Ve vodě je nerozpustný. Je slabě alkalický a tvoří s měďnatými, stříbrnými, zinečnatými, nikelnatými a kobaltnatými ionty nerozpustné komplexy, které mají polymerní strukturu a zapojují se do nich dokonce i síranové a chloridové anionty. Vytváří jednak bariéru vůči vnějším vlivům, jednak inhibuje vzniklé korozní produkty. Dá se proto pokusit stabilizovat jím korozní krustu. Je účinný v nátěru i v parách a přibaluje se proto do ochranných obalů v depozitářích a vkládá se do vitrín.

Měď, mosaz i bronz lze dobře patinovat i barvit, čehož se využívá v uměleckém řemesle. Před patinováním je třeba povrch odmastit horkým roztokem fosforečnanu se sodou nebo saponátem (Synalod). Hnědá patina vzniká při kontaktu s horkým zředěným roztokem sirníku draselného, černá patina vzniká působením amoniakálního roztoku sirníku draselného, zelená patina působením amoniakálního roztoku chloridu amonného s kyselinou octovou nebo roztokem modré skalice, kyseliny octové a dalšími činidly. Mosaz se patinuje roztokem síranu měďnatého s dusitanem sodným, bronz amoniakálním koncentrovaným roztokem uhličitanu měďnatého.

Jedním z antikorozních zásahů je hydrofobizace povrchu bronzů případně i jejich korozních krust, resp. patin, mají-li být zachovány. K hydrofobizaci porézních předmětů se obvykle používají silikonestery.

Bronzy očištěné až na čistý kov lze konzervovat vosky, parafinem nebo akrylátovým lakem (Paraloid B44), do kterého se přidává 1,5% benztriazolu²⁷. Je však třeba počítat s tím, že akrylátové laky časem podléhají síťování účinkem světla a kovových iontů a jejich pozdější odstranění je nutno provádět mechanicky po předchozím nabobtnání toluenem nebo jinými rozpouštědly. Pozdější rozpustnost laku je možno podpořit mícháním akrylátu se syntetickými deriváty celulosy. Ze stejného důvodu není vhodné používat ke konzervačním nátěrům vysychavé oleje, které vlivem měďnatých iontů a světla síťují, krakelovatí a zároveň velmi pevně lpí na povrchu díky vzniku měďnatých mýdel.

Jedna z konzervačních technik využívá této přílnavosti, aniž by počítala se silným nánosem olejového laku. Při této hydrofobizaci se vyčištěný a vysušený bronzový povrch natře směsí olivového oleje a kyseliny mravenčí. Toto ošetření se provede vícekrát v průběhu jednoho týdne a povrch se vždy do sucha vytře. Kyselina mravenčí podpoří hydrolyzu oleje a tím uvolnění mastných kyselin pro tvorbu mýdla. Zároveň uvolnění malé množství měďnatých iontů potřebných k reakci a nakonec vytěká.

Stříbro

Vlastnosti stříbra

Stříbro je bílý, ušlechtilý kov, taje při 1060°C, je velmi dobře tažné a vodivé pro teplo a elektrický proud. Na rozdíl od zlata se dobře rozpouští v kyselině sírové a dusičné, ne však v kyselině chlorovodíkové. Je rozpustné v roztocích alkalických kyanidů a ve rtuti. Stříbro na vzduchu neoxiduje, černý oxid stříbrný se na povrchu tvoří jen účinkem silných oxidačních činidel. Velmi snadno se naproti tomu slučuje se sírou za vzniku černého siřníku stříbrného, který je příčinou tzv. černání stříbra. K černání dochází kontaktem s elementární sírou, sirovodíkem, siřníky i např. s aminokyselinami obsahujícími sulfidickou síru. Též zbytky kyseliny sírové, nedokonale odstraněné po čištění stříbrných předmětů, se postupně redukují až na sulfid, který způsobí černání.

Stříbro se vylučuje z roztoků svých solí v černošedé koloidní formě, která postrádá kovový lesk. Halogenidy stříbra se na koloidní stříbro rozkládají vlivem světla, kterýžto jev se využívá v černobílé fotografii. Koloidní preparáty stabilizované kolagenem se používaly v lékařství k desinfekci a ze schopnosti stříbra ničit choroboplodné zárodky pramenila obliba stříbrných toaletních a lékařských potřeb.

Stříbro tvoří soli se všemi kyselinami a jeho hydroxid není znám. Má silný sklon k tvorbě amokomplexů, kyanokomplexů a thiosíranových a siřičitanových komplexů, které způsobují rozpustnost jeho solí v těchto činidlech. Koordináční číslo komplexních sloučenin stříbra je 2 a 6, typické 6. Sloučeniny stříbra jsou bezbarvé nebo černé, výjimkou je červených chroman.

Výroba stříbra v současnosti²⁸

Stříbro se nachází v přírodě ryzí nebo jako siřník, obvykle vtroušeno do olovnatých a měďnatých rud. Jeho rudy jsou minerály temnorudek, pyargarit AgSbS_2 a jasnorudek, proustit AgAsS_2 . Stříbrné rudy jsou dnes prakticky vytěženy a 80% světové produkce stříbra se získává rafinací olova parkesováním (od r. 1850).

Při parkesování se do taveniny přidává zinek, který se snadno slévá se stříbrem, ne však s olovem, a olovu stříbro odjímá. Zinko-stříbrná slitina tvoří na hladině pěnu, která se sbírá a dále zpracovává.

Stříbro se získává též z rud mědi. Od r. 1841 se v Mansfeldské huti využívá loužení pražené sulfidické rudy, při kterém přechází do roztoku rozpustný síran stříbrný. Stříbro se z něj pak získá redukcí.

Stříbro se slévá s mědí pro zvýšení tvrdosti, a to až do 50% obsahu mědi, která v tomto množství nemá vliv na barvu stříbra. Šperkařské stříbro obsahuje 80% stříbra a značí se vyraženým číslem 800. Znamená to 800 dílů stříbra v 1000 dílech slitiny. Slitiny se zlatem viz zlato.

Historie výroby a zpracování stříbra

Nejstarší evropské doly na stříbro a olovo se nacházejí v řeckém Laurionu. Těžba v nich pobíhala již v období Mykénské kultury a jejich největší rozkvět spadá do 6. stol. BC. V Sasku (těžba od 10. stol.) a Švédsku (od 12. stol.) se stříbro nacházelo společně s mědí a bylo nutno je extrahovat (viz zlato). V Čechách se ve středověku těžilo ve Stříbře od r. 1131, v Jáchymově, v Kutné Hoře od r. 1240, na Slovensku v Banské Štiavnici a Kremnici od 13. stol.

V 16. stol. se těžilo stříbro amalgamací např. v Itálii blízko Vicenzy a ve velké míře v Bolívii. Tento tzv. patio proces popisuje Alonzo Barba²⁹: Vycházelo se při něm z postupu použitého poprvé římskými metalurgy při těžbě zlata v Hispánii (1. stol. AD.). Ruda se namlela, smísila se 5%

roztokem soli a pak se vylila na kamennou podlahu (patio), kde ji rozdupalý muly. Pak se přidala trocha pyritu a soli, které usnadnily uvolnění stříbra ze sirníku, a velké množství rtuti, ve které se ruda loužila šest týdnů a muly směs znovu rozšlapávaly. Během této doby se vytvořil tekutý amalgám, který se od hlušiny oddělil protlačením přes kůži. Rtuť se pak oddestilovala a jímala se k dalšímu použití. Stříbro se čistilo od olova odháněním a pak se případně izolovalo zlato. V mechanizované podobě se tento proces začal používat v Evropě na konci 18. stol. Byl však závislý na dostatku levné rtuti, neboť měla-li být směs tekutá, musela obsahovat jen třetinu amalgámu a zbytek tvořila samotná rtuť. Přesto, že se rtuť recyklovala, nastávaly ztráty vypařováním a reakcí se solí, takže spotřeba rtuti byla srovnatelná s hmotností vyrobeného stříbra.

Daleko běžnější bylo získávání stříbra z olova odháněním, jak to prováděli Řekové v Laurionu. Do taveniny se dmýchal vzduch a méně ušlechtilé olovo se oxidovalo na klejt. Podrobný popis tohoto postupu lze najít v průběžských knihách z 16. stol. Při odhánění olova bylo důležité odhadnout, kdy v kuplovací misce postavené v muflové peci u ústí měchu, zůstává olova prostá tavenina. K tomu sloužila přesná pozorování tvorby klejtu na povrchu taveniny a sledování lesku. V okamžiku, kdy tavenina přestala být matná a zazářila jako zrcadlo, bylo odhánění skončeno.

R. 1833 tento postup zdokonalil Pattison. Surové olovo se nechávalo zvolna chládnout, přičemž se nejprve tvořily krystaly čistého olova a tavenina se obohacovala stříbrem. Směsné krystaly olova a stříbra se totiž začnou tvořit až při 2% obsahu stříbra. Obohacená tavenina se pak slila do pánve vysypané kostním popelem a zahřívala se na teplotu asi 1000°C. Vzduch se dmýchal zhora do taveniny a oxidací vzniklý klejt se z větší části sbíral z povrchu. Zbytek byl absorbován kostním popelem. V tavenině zbývalo čisté stříbro, případně ve slitině se zlatem.

Stříbro se tradičně používalo ve šperkařství, k ražbě mincí, výrobě nádobí (vždy ve slitině s mědí, proto se stříbře objevuje měděnka) a od poloviny 19. stol. se velké množství stříbra spotřebuje ve fotografii. Postříbřování se provádí způsoby zcela analogickými pozlacení (viz zlato). Stříbření se však používalo daleko méně než zlacení, neboť povrchově zachází a černá. Stříbření je někdy, navzdory povrchovému lakování, kompletně zčernalé, že je lze rozeznat jen na příčném řezu podle tenké vrstvy polimentu na spodní straně, nebo chemickou analýzou. Stříbro se proto často nahrazovalo cínem a v současnosti platinou.

Postříbřování skla se používalo ke stříbření reflexní vrstvy zrcadel. Při tomto postupu se vychází z alkalického roztoku dusičnanu stříbrného, z něhož se stříbro vyredukuje glukózou nebo formaldehydem.

Koroze a konzervace stříbra

Hlavní korozní produkt tvořící znečištění povrchu stříbra je černý sirník stříbrný. Oxid stříbrný vzniká jen při žhání a má černou barvu. Na archeologickém stříbře se vytváří povlak chloridu stříbrného, který se ve vlhku na světle rozpadá za vzniku černě zbarveného koloidního stříbra.

Korozní produkty jsou odstranitelné činidly tvořícími se stříbrem rozpustné komplexy: s amoniakem, thiomčovinou, thiosíranem sodným a kyanidem draselným, kteréžto sloučeniny rozpouštějí jen korozní krustu a nenapadají samotné stříbro. Chlorid stříbrný je odstranitelný amoniakem a kyselinou octovou.

Archeologické stříbro lze čistit v lázni 5-25% kyseliny mravenčí, octové, citronové nebo vinné, či ve směsi mravenčanu amonného a amoniaku. Další možností je elektrochemická redukce v uvedených lázních s vložením kousku železa nebo zinku. Méně ušlechtilé kovy se oxidují a vyredukuje zpět zkorodované stříbro, které se vyloučí v černé koloidní podobě a je třeba je z povrchu oprášit.

Archeologické předměty zcela zkorodované, bez stříbrného jádra, lze díky snadné redukovatelnosti stříbra elektrolyticky znovu přeměnit na kov, který si ponechá tvar korozních produktů. Elektrolýza se provádí ve zředěném hydroxidu sodném.

Poměrně novým redukčním způsobem je metoda plazmové redukce³⁰, která se používá zejména k šetrné redukci stříbra (např. daguerrotypie), ale i archeologických předmětů ze železa³¹. Principem je redukce korozních produktů vodíkem ve stavu plazmatu. Částice vodíku putují v elektromagnetickém poli a bombardují konzervovaný předmět zahřátý na 400°C, na jehož povrchu dochází k chemické reakci. Oxidické sloučeniny se mění na kov a vodu, chloridy na kov a chlorovodík, siřníky na kov a sirovodík a podobně. Celý systém je uzavřen v evakuované nádobě. Plazmová redukce se v Česku provádí na konzervačním pracovišti Středočeského muzea v Roztokách u Prahy.

Silné korozní krusty siřníku stříbrného na zlatě lze odstranit agresivní směsí kyseliny sírové, chlorovodíkové a chlornanu sodného. Šetrný způsob čištění velmi zašlých slitin stříbra se zlatem je tzv. odzlacování. Do odzlacovací lázně, která obsahuje kyanid draselný a žlutou krevní sůl, se za zvýšené teploty ponoří předmět a zapojí se jako anoda. Odzlacování, během něhož přechází zlato do roztoku, trvá několik sekund. Tradičně se čištění provádělo leštěním křídou a vídeňským vápnem, které má ve směsi s lihem výborné odmašťovací účinky. Ztráty materiálu leštěním jsou nepatrně větší, než při odzlacování.

Stříbro lze elektrolyticky pasivovat vyloučením oxidů jiných kovů (oxidu hlinitého, berylnatého, titaničitého, hořečnatého a chromového), přičemž se vždy nepatrně mění jeho barva. Snadno se patinuje roztoky siřníků s uhlíčanem amonným za horka nebo postupným namáčením předmětu do roztoku chloridu železitého, hydroxidu sodného a síranu olovnatého. Bronzový odstín se získává ponořením do roztoku kyseliny octové se síranem měďnatým a chloridem amonným.

Zlato a klenotnické materiály

Vlastnosti zlata

Zlato je poměrně měkké, má bod tání 1063°C, je výborně tažné a dá se tence vytepat. Z minerálních kyselin se rozpouští se jedine v čerstvě připravené lučavce královské. Čerstvá lučavka totiž obsahuje chlor ve stadiu zrodu, který zlato napadá a reaguje s ním na komplexní kyselinu zlatitou. Oxychlorid obsažený v ustáté lučavce je neúčinný. Zlato se dále rozpouští stejně jako stříbro a měď v kyanidech a rtuti. Na vzduchu ani ve vlhku nekoroduje, zato se slučuje s plynným chlorem. Tvoří výhradně komplexní sloučeniny, v nichž se vyskytuje v mocenství 3+, koordinační číslo má 3 a typické 4. Tzv. chlorid zlatitý je ve skutečnosti komplexní kyselina chlorozlatitá $\text{H}(\text{AuCl}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a zlatá sůl je chlorozlatitan sodný $\text{Na}(\text{AuCl}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kyanid zlatitý má vzorec $\text{K}(\text{Au}(\text{CN})_4)$.

Zlato lze připravit v koloidním roztoku, v němž je vysráženo tak jemně, že prochází filtrem a nemá kovový lesk. Rentgenovou difrakcí však byla prokázána krystalická struktura i u těchto malých částíček. Koloidní zlato se sráží z roztoku komplexního chloridu redukčními činidly (glukóza, formaldehyd) a tvoří purpurově červené až modré či černé koloidy. Použití koloidního zlata jako červeného pigmentu nazvaného Cassiův purpur je objevem počátku novověku. Andreas Cassius, hamburský lékárník, objevil v polovině 17. stol., že sráží-li se chlorid stříbrný některou cínatou solí, vyredukuje se purpurový koloidní roztok zlata. Používal se k malování na porcelán (po vypálení se objeví zlatá barva) a je natolik stálý, že jej lze vysušit a znovu uvést do roztoku čpavkovou vodou. Na konci 18. stol. se užívalo Cassiova purpuru k malbě miniatur, tehdy se však připravoval rozpouštěním zlata v lučavce královské a vlitím toto roztoku do velkého přebytku vody.

Také výroba zlatého rubínového skla je založena na zabarvení ve skle koloidně rozptýleného zlata. Tato technika byla známa již v polovině 14. stol. Podle pověsti byla objevena zhrzeným sklářem, jemuž dala nevěsta košem, a on ve vzteku zahodil do pece snubní prstýnky. Když pak sklovina zrudla jako krev, nedal nic na řeči o rejdech ohnivých duchů, a dalšími pokusy se dobral nové technologie. Jeho vynález měl báječný úspěch a nevěsta poznala, že prohloupila.

Podle tradičního postupu se k roztavenému sklářskému kmeni se přidá malé množství zlaté soli a sklo se tím zbarví do žluta nebo zelena. Při novém zahřátí se teprve objeví rudá barva, neboť koloidní částičky dosáhly vhodného stupně aglomerace. Zahřívá-li se příliš dlouho, změnění se opět v šedavý zákal.

Výroba zlata

Zlato se vyskytuje ryzí jako žilky v křemenných horninách, nebo uvolněné erozí v říčních náplavech. Zlatinky se z aluviálních ložisek dobývají rýžováním, které je daleko jednodušší, než důlní těžba. Ryzí zlato vytváří v hornině stromečkovité (dedritické) krystaly, které sváděly k představě, že vyrůstá pod zemí jako rostliny. Tento vzrůst se díky teorii babylonské alchymie spojoval s účinkem slunečních (u stříbra měsíčních) paprsků a existují zprávy, že se horníci vrátili do vytěžených dolů s nadějí, že zlato opět vyrostlo³².

O amalgamačním postupu vyluhování zlata z horniny bylo již pojednáno v kapitole o stříbře. Jiný vyluhovací postup objevený r. 1886 využívá rozpustnosti zlata v alkalických kyanidech a z roztoků se redukuje práškovým zinkem. Tento dodnes používaný způsob s sebou nese velkou ekologickou zátěž, neboť kyanidy jsou prudké jedy (viz dodatky).

Zlato se používá obvykle ve slitinách, je totiž velmi drahé a také velmi měkké. Od starověku se používaly různé slitiny zlata, stříbra a mědi, z nichž proslul tzv. korintský bronz, který obsahoval všechny tři složky, nebo karthaginské elektrum, bledě zbarvená slitina zlata a stříbra. U některých zlatých předmětů z doby bronzové se objevuje příměs mědi pouze tehdy, je-li přítomna příměs stříbra. Má se za to, že bylo-li zlato díky obsahu stříbra příliš bledé, přidávala se měď pro zlepšení barvy.

Zlato slévané s mědí nad 50% slitiny je tzv. červené zlato, žlutou barvu mají slitiny se stříbrem a tzv. bílé zlato se slévá s niklem, platinou či paládiem. Ryzost slitiny se udává v karátech, tj. v dílech zlata na 24 díly slitiny. Zlato mající 24 karátů je ryzí, běžnější je osmnáctikarátové nebo čtrnáctikarátové zlato a na drobné šperky se používá sedmikarátové zlato. Nověji se ryzost uvádí v tisícinách, v počtu dílů zlata na tisíc dílů slitiny.

Zlatnický způsob určování ryzosti³³ je založen na črtání na prubířském kameni - buližníku. Jsou k tomu potřebné zkušební jehly o známé ryzosti, které dodává státní zkušebna. Na črty zkušebními jehlami a zkoušeným předmětem se nakape zředěná směs kyseliny dusičné a chlorovodíkové a porovnává se reakce (črta zmizí, zhnědne nebo se nezmění). Připravují se roztoky různé koncentrace, které rozpouštějí črty do určité ryzosti a nad určitý obsah zlata jej nechávají nedotčený.

Pájení zlata je známo od starověku a tehdy používané pájky dodnes nedoznaly zásadní změny složení. Povrch kovu se čistil boraxem či salmiakem, pod názvem borax však nebyl míněn jen tetraboritan disodný, ale různé směsi solí s čistícím účinkem. Jako studená pájka se někdy používal zlatý a stříbrný amalgám. Další specifický způsob popisuje Cellini³⁴. Při tomto postupu se spoj poprášil uhličitanem měďnatým s tavivem a zahříval se pak v redukujícím plameni na dřevěném uhlí. Vyredukovala se měď a působením povrchového napětí se tence roztekla po povrchu spoje.

Historie výroby a zpracování zlata

Nejstarší zlaté nálezy se objevují přibližně ve stejné době jako měď. Největšího objemu dosáhla těžba ve starověkém Egyptě, v jehož kultuře mělo věčné zlato hluboký sakrální význam. V antickém starověku se zlato těžilo z náplavů v Thrácii a Makedonii, v Malé Asii (Trója), v Británii a na dalších místech evropského kontinentu. Produkce byla nízká, až do zahájení římské těžby v Baskicku. Zde však nešlo o náplavy, ale o kompaktní křemennou horninu, kterou bylo nutno mlít v mlýnech podobných antickým lisům na olej. Těžké částice zlata se pak oddělovaly plavením. Rudný prach se

pak v malých tyglíkových pecích a složení produktu bylo ovlivněno příměsemi v rudě. Britské zlato obsahovalo měď, baskické stříbro a odlišovalo se proto barvou.

Již v antickém starověku se zlato a stříbro izolovalo z jiných kovů, zvláště z olova. Olovo bylo nejprve odstraněno odháněním a zůstala slitina zlata a stříbra. Stříbro se oddělovalo rafinací sírou, kdy přecházelo do strusky v podobě sulfidu, nebo solí, kdy se vyluhovalo v podobě chloridu. Od 16. stol. se stříbro odstraňovalo rozpouštěním v kyselině dusičné. Slitina se k tomuto účelu vytepala do tenka, plátky se stočily do kornoutků a vařily se pak kyselině. Stříbro se v kyselině rozpustilo, zlato nikoli, avšak obsahovala-li slitina příliš mnoho zlata, nerozpouštěla se a bylo ji nutno stříbrem zředit. Jde o projev již dříve zmíněného principu, podle kterého se při určitém obsahu ušlechtilějšího kovu ve směsných krystalech (nikoli v oddělených fázích), stane se celá slitina odolnější vůči chemickým činidlům (srov. nerez ocel). Za nejvhodnější složení slitiny k rafinaci byly považovány dva díly stříbra k jednomu dílu zlata. Za těchto okolností bylo získáno porézní čisté zlato v soudržných kouscích. Na závěr je třeba poznamenat, že stříbro se z odpadajících produktů recyklovalo.

Postup získávání zlata a stříbra z mědi vyvinuli Římané v 1. stol. BC. při zpracování španělské rudy. Je známo, že stříbro i zlato se lépe rozpouští v olovu, než v mědi. Surová měď se proto několikrát tavila s trojnásobkem olova, do kterého drahé kovy přešly. Slitina se zlatem tající při nižší teplotě se oddělila likvací a zpracovávala odháněním olova a výše popsanou rafinací. Důvodem extrakce byla skutečnost, že měď se svou ušlechtilostí blíží drahým kovům, a její odstranění odháněním by bylo daleko obtížnější, než u olova.

Pozlacování

Zlacení v plameni je vynálezem antického starověku. Zlato se rozpustí ve rtuti, která se nanese štětcem na zlacený povrch a rtuť se pak odpaří v plameni (vše při 420°C). Podle jiného postupu se na zlacený povrch nanese samotná rtuť a na ni se klade plátkové zlato. Zlato se částečně rozpustí, dokonale přilne a difuzí pronikne i do pórů základního kovu. Již v antické době bylo známo, že v plameni nelze zlatit slitiny s olovem, neboť olovo vytváří příliš ochotně amalgám, čímž se poruší povrch kovu a zlato se s olovem smísí. Mírnou tendenci tvořit amalgám má také cín, není však známo, že by to při zlacení bronzů působilo potíže.

Pozlacování skla a porcelánu se provádělo buď zlatou solí, Cassiovým purpurem či později roztokem kyanidu. Zlatá barva se ve všech případech objeví až po vypálení. Zlacení z roztoku se provádí tak, že se předmět ponoří do lázně z louhu a zlaté soli. Jako redukční činidlo se přidá glukóza nebo formalín a zlato se vyloučí na skleněném povrchu.

Nejběžnější způsob zlacení dřevěných řezb, deskových obrazů a štuk je zlacení plátkovým zlatem. Plátkové zlato se po celý středověk připravovalo tepáním zlaté mince mezi dvěma jemnými zlatotepeckými kůžemi nebo aršíky papíru. Theophilus uvádí pergamen natřený lešticí červení v bílkovém pojivu. Zlatotepec postupně rozkoval minci nebo kousek zlata na tenkou fólii, kterou nařezal na kousky, proložil koženými čtverci, navrstvil a tepal celý štůsek tak dlouhou, až okraje zlatých přesáhly okraje kůže. Lístčky se pak znovu nařezaly a proces se opakoval. Plátky byly velké asi 9x9 cm a Cennini udává, že z jednoho dukátu lze vyrobit 100-145 lístků. Přepočteme-li hmotnost dnešních zlatých plátků, vytepává se nyní z dukátu 1000-1200 tenounkých lístků, což pozlacovačům práci nikterak neulehčuje.

Polimentové zlacení dostalo svůj název podle polimentu, tenké barevné vrstvy, která se nanáší na vybroušený sádrový či křídový podklad (viz vápenaté pigmenty). Zlaté plátky se kladou na navlhčený poliment jehož pojivo poslouží jako lep pro zlacení. Poliment je nejčastěji červený, používá se velmi jemně plavený bolus nebo jiná železitá hlinka. Má-li mít zlacení chladnější barvu, používá se havraní stříbro nebo jemně plavená zem zelená. Pro zlacení v knižní malbě se používají tzv. asisa či asiety, které jsou směsí sádry, rumělky, minia, šafránu, aloe a dalších přísad modifikujících jejich barevnost, pružnost a lepivost. Pojivem byl rybí či pergamenový kliš nebo

bílkové pojivo. U knižního zlacení se přidávala fíková a gumovníková šťáva, arabská guma a kandovaný cukr. Oblíbené bylo též pojivo z rozvařeného česneku.

Samotné pokládání zlata zevrubně popisuje Cennini: Když je poliment zaschlý, obraz se položí vodorovně a podklad se nožičkem uhladí. Do sklenky se připraví voda a rozmíchá se v ní trocha bílku. Zlatý plátek se pinsetou položí na aršík papíru tak, aby o kousek přečníval, a uchopí se do levé ruky. Štětcem drženým v pravé ruce se rovnoměrně navlhčí poliment. Levou rukou se plátek přisune tak, aby se okrajem přichytil vlhkého povrchu a papír se hned odtáhne. Na plátek zlata se dýchne a hned se pokládá další plátek tak, aby první o kousek přesahoval. Při navlhčování podkladu vlhkost nesmí přijít na již položené zlato. Jakmile se položí tři plátky, přitlačí se smotkem vaty a ukáže se, jestli nepotřebují opravit.

Tehdy se plátek položí na pozlacovačský polštářek a nožem se nakrájí tak velký díl, jaký třeba na opravu. Pozlacovačský polštářek se dělá z rukavičkářské kůže nebo sametu, který je přibitý na prkénko a vycpaný vlnou. Vadné místo se potře tenkým veverčím štětečkem vodou s bílkem a naslíní se násadka, na kterou se pak přichytí zlatý plátek a položí se rovnou na opravované místo.

Když je plocha vyzlacená, přikryje se lněným šátkem, aby pomalu vysychala a aby se na ni neprášilo. V zimě je možné zlato pokládat a leštit kdykoli, v létě se to dělá nejlépe hned hodinu po položení, nebo až přijde vlhké počasí. Je-li příliš sucho, je možné položit přes něj plátno a na něj vyždímaný hadřík. Pak se dá zkoušet, jestli se dá hladit, aniž by se trhalo a podklad se drolil. Protože za horkého počasí dílo po odkrytí rychle vysychá, je dobré zlatit ve vinném sklepě. Když je zlato zaschlé natolik, že se netrhá, omete se od všeho prachu veverčím ocáskem může se leštit. Je dobré se hmatem přesvědčit, nežůstalo-li na zlacené ploše nějaké to zrnko. Pak je možno leštit, ne malým, ne velkým tlakem.

Leští se hematitem, achátem nebo zubem některého masožravého zvířete. Čistý hematit bez žilek se obrousí do oblého tvaru, vyhladí se smirkovým práškem a nakonec po zasazení do držátka se brousí uhelným práškem na porfyrové desce. Až se bude používat k leštění, nesmí být ani trochu vlhký a musí být zahřátý na tělesnou teplotu.

Olejové zlacení se od polimentového liší svým leskem i trvanlivostí. Používalo se zejména na zdi, kde by poliment zničila vlhkost, a setkáváme se s ním na polychromovaných plastikách, zvláště barokních a pozdějších. Ranější zlacení bývá prováděno na poliment. Olejový lep se používal také při zlacení na již dokončenou malbu. Lesk olejového zlacení je dán kvalitou podložky, protože po položení se již neleští. Neleštěné polimentové zlacení je proti němu matnější, leštěné však má vyšší lesk. Olejový lep či mixtion se pokládá na vybroušenou podložku a je tvořen vysychavým olejem, sikativem a případně lakem. Někdy se používá jen hustý pryskyřičný lak.

Jeden takový mixtionový lep popisuje Cennini: Olej zahuštěný na slunci se smíchá s olovnatou bělobou nebo měděnkou a uvaří se. Nechá se pak odpočinout a nanáší se v ploše nebo v žádané kresbě tenkým veverčím štětečkem. Když zavadne tak, že při doteku lepí, pokládá se zlato. Do druhého dne se nechá lep zaschnout a přečnívající části zlatého plátku se peroutkou opráší. Má-li mixtion zrást osm dní, dává se do něj jen olovnatá běloba. Má-li být zralý za čtyři dni, přidá se trocha měděnky. Má-li lepit již za den, přidá se hodně měděnky a trocha bolusu. Pod takový mixtion je možno na zdi reliéfně upravit svatozáře. Na hotový podklad se nanese do kruhu vykresleného kružidlem husté vápno a vytvaruje se tak, aby zvenčí bylo v silné vrstvě a do vytracena se ztenčovalo směrem k hlavě. Do polotuhého se pak vykreslí paprsky.

Zlacení se provádělo často na cínovou fólii, která se přilepila na zeď nebo deskovou malbu. Cennini popisuje, jak lze předem cínový plech vytvarovat do reliéfu vytesaného v kameni tepáním dřevěnou palicí přes vrstvu koudele. Výduť se pak vyplní sádrou s klišem a pilinami a líc se pozlatí. Zlacení cínu se provádělo na mixtion nebo na bílkový lep, jak to uvádí Jehan LeBégue³⁵: Šlehaný bílek se nechá usadit a houbou se pak nanese na cínovou fólii. Na zavadlý povrch se klade zlato a po důkladném vyschnutí se leští.

Florírování³⁶ (musírování) je výraz pro techniku využívající efektu matného zlacení na lesklém nebo pro ornamentální malbu na zlatě. Přípravu jedné z barev pro florírování uvádí manuskript *Aquae conficiendae*³⁷: Rozetřená amoniová guma se namočí přes noc do octa, aby změkla. Ocet se slije a guma se pak tře s vodou tak, aby dobře splývala ze štětce. Maluje se jí pak na vyleštěné zlato. Stejně je možno malovat lososí žlučí s kapkou octa nebo zlatým okrem třeným s roztokem arabské gumy či musivním zlatem.

Lazurování na zlatě a stříbře je častou ozdobou polychromovaných plastik, objevuje se však i na deskových obrazech, obrazových rámech, oltářní architektuře a na dalších předmětech. Pojivo barevných lazur je v zásadě identické s pojivem olejo-pryskyřičných lazur, obsahuje nejčastěji benátský terpentýn, olej a roztok laku (sandarak, kopál, damara) v terpentýnu. Jako pigment byla oblíbena měděnka, šafrán, kurkuma, různé žluté vývary z kůry, gumiguta, dračí krev, benátský lak, červený šelak, brazil a indigo nebo boryt.

Zlaté sgrafito je efektní technika založená na proškrabání barevné vrstvy kryjící zlato, podobně jako u nástěnného sgrafita. Barevná vrstva pojená žloutkem, nebo lépe pergamenovým kličem, se lehkými tahy nanese na zlato. Vzor nebo záhyby drapérie, v nichž se mělo odkrýt zlato, se vyznačí proprašovací šablonou a vyškrábaly dřevěným nebo kostěným písátkem. Díky malé soudržnosti vrstev však na řadě obrazů barevná vrstva úplně opadala a zbyla jen nerozlišená zlatá plocha.

Puncování je způsob zdobení zlacené plochy ražením či vytečkováváním jednoduchých ornamentů. Provádělo na silnějším křídovém nebo sádrovém podkladě, který nebyl ještě zcela zaschl. K tečkování se používala zaoblená špice, k ražení měl pozlacovač vyrobeny malé raznice ze železa nebo z bronzů s různými vzorky. Nejběžnější byly kroužky a body různých velikostí, lístky, hvězdičky, kvítky a trojtečky. Někdy byly do zlata kresleny vzory volně od ruky. Tímto způsobem byly z jednoduchých prvků skládány nádherné a složité vzory.

Pastiglia tvoří plastický dekor zlaceného pozadí středověkých deskových obrazů. Připravovala se ze směsi mouky, hašené sádry a mixtionového lepu (směs oleje a minia), je popsáno také těsto z nabobtnalého tragantu a olovnaté běloby nebo bolusu³⁸. Hmota se lisovala do forem, lepila na pozadí a pak se pokrývala zlacením. Podobný dekor může tvořit pozlacená cínová folie zpracovaná ražením, jak je popsána výše.

Chrysografie znamená psaní zlatem. Knižní iniciály se zlatily pokládáním plátkového zlata na písmo provedené podkladem a zbytek se po zaschnutí odprášil. Používalo se však také práškové, tzv. mušlové zlato v pojivu, které po vyleštění budí dojem jednolitě zlaté plochy. Spotřeba zlata je však daleko vyšší, než při plátkovém zlacení, a slavné raně středověké kodexy, psané zlatým inkoustem na pergamentu barveném královským purpurem, udivují svou vahou. Náklady na jejich zhotovení musely být obrovské, dokonce pohoršlivé, jak míní sv. Jeroným, když praví: „Stránky se barví purpurem, zlato se taví na písma, vazba se skví gemami a opuštěný Kristus stojí nahý u našich dveří“.³⁹

Cenou materiálu však náklady nekončily, neboť příprava mušlového zlata je velmi pracná. Theophilus⁴⁰ ji popisuje takto: Mušlové zlato se připravuje ve speciálním mlýnku ulitém z tří dílů mědi a jednoho dílu cínu. Zlato se napiluje do hmoždíře a prosype salmiakem nebo solí, aby se neslepilo, a přidá pár kapek vody. V hmoždíři se otáčí palička připevněná na dřevěnou hřídel a opatřená vodorovným kolem s drážkou. Na toto kolo se navíjí střídavě v obou směrech řemínek, za nějž řemeslník tahá a pohání tím paličku. Vreční část hřídele je upevněna v dříku horního odstranitelného prkna, které spočívá na dvou sloupcích. Celá konstrukce je upevněna na lavici pevně přichycené k zemi, na které sedí pracovník a mlýnek má mezi kolena. Jednu dávku mele 2-3 hodiny. Zlato se z hmoždíře vylije i s vodou do mušle, po usazení se voda slije a zlato se znovu propírá. Podobně se mele stříbro, bronz a měď, ale zlato je třeba mlít opatrněji a často prohlížet, neboť je měkkší než jiné kovy, a mohlo by ulpět na paličce.

Mušlové zlato se pak pojilo bílkem nebo arabskou gumou s různými přísadami usnadňující plynutí barvy z pera a její roztékání. Po zaschnutí bylo možno zlato vyleštit do vysokého lesku a vzhledu kompaktního kovu. Není však výjimkou, že bylo mušlové zlato ponecháno neleštěné a má potom vzhled žlutého pigmentu s chvějivým leskem, který se používal při malbě brokátů k nasazení světla na žlutém podkladu. Navzdory vysoké ceně takového pigmentu, neobjevuje se tento způsob jen na iluminacích, ale také v deskové malbě, zvláště v Itálii v 15. stol., a posléze v olejomalbě.

Zlato se imitovalo cínem a stříbrem pokrytými různými žlutými lazurami. Používal se šafrán namočený v bílkovém pojivu a řada směsí pryskyřice, oleje, aloe, dračí krve, sandaraku, benzoe, amoniové gumy a různých žlutých výluhů z kůry. K imitaci mušlového zlata sloužila porporina připravovaná z cínu, síry a rtuti pojená arabskou gumou nebo rozetřený krystalický markazit (pyrit, sirník železnatý). Další návody doporučují leštit film kamence pojeného arabskou gumou nebo dokonce malovat usušeným šnečím slizem.

Hrubou náhražkou zlata je plátková mosaz, která však nemá tenkost stříbrných a zlatých plátků a rychle zachází. Od poloviny 19. stol. se vyrábějí práškové mosazi, tzv. bronzы používané místo mušlového zlata a od konce 19. stol. barvené hliníkové bronzы. Všechny tyto náhražky rychle zacházejí, korozní produkty mědi napadají okolní barvy. Hodí se spíše pro kašéřskou práci, než pro práci restaurátora.

Drahé kameny a jejich vlastnosti

Při konzervaci a klenotů se restaurátor setkává s drahými kameny, které patří do všech tříd mineralogického systému a vyznačují se rozličnými vlastnostmi, zejména co se týče stálosti vůči teplu, kyselinám, zásadám, komplexonům a mechanickému namáhání. Rozeznávání drahých kamenů je úkol pro odborníka a následující text udává jen základní orientaci, která patří ke vzdělání restaurátora nebo poučeného milovníka.

Drahé kameny se vyznačují se neobvykle krásným zbarvením, čírostí nebo dokonalým tvarem krystalů. Nejdražší drahokamy vynikají tvrdostí a odolností, zvětrávají pomaleji než matečná hornina, ve které se vyvinuly, a nacházejí se proto uvolněné v náplavech vodních toků, stejně jako zlato. Jinými nalezišti jsou pegmatity, různé přeměněné horniny, rudní žíly nebo dutiny mandlovců.

Různé zbarvení nerostů je dáno barevností chemické sloučeniny, která je tvoří, nebo stopovými příměsemi kovů ve vlastním bezbarvém minerálu. Příkladem zbarvení stopovými příměsemi jsou různé druhy křemene. U takovýchto nerostů je vryp obvykle bílý, zatímco u prvního typu barevnosti má vryp podobnou barvu, jako minerál. Vryp se zkouší črtáním na drsné destičce z nepolévaného porcelánu a u broušených kamenů se jen lehce otírají hrany, aby se nerost nepoškodil.

Lesk vzniká odrazem části paprsků od povrchu nerostu. Podle intenzity a vzhledu se rozeznává vysoký lesk diamantový, jaký mají průhledné nerosty s vysokým indexem lomu (diamant, zirkon, beryl), nejběžnější je lesk sklený, který mají i nerosty poloprůhledné. Mastný lesk mají nerosty s hojnými uzavřeními (opál) a hedvábný lesk je typický pro vláknité struktury (sokolí oko, tygří oko).

Štěpnost je jev odlučnosti uvnitř krystalu, který umožňuje odštípnout destičky v určitém krystalovém směru. Tato štěpnost se často projevuje drobnými, sotva patrnými trhlinami uvnitř broušených kamenů, které se vytvářejí při broušení nebo mechanickým poškozením ve šperku. Štěpností je ovlivněn tvar výbrusů dobře štěpných kamenů, například diamant je štěpný podle ploch osmistěnu, výbrus se tedy musí přizpůsobit tomuto tvaru, který se ze surového diamantu vyštípe.

Tvrdost je další důležitou vlastností. Pro jednotlivé nerosty je určena stupnicí tvrdosti dle Mohse, v níž za sebou následují nerosty podle toho, zanechává-li jeden v druhém vryp. Vždy snáze rýpatelný

kámen má nižší hodnotu tvrdosti. Stupnici tvoří tyto nerosty: 1°M mastek, 2°M sádrovec, sůl, jantar, dá se rýpat nehtem, 3°M vápenec, kalcit, dá se rýpat mědí, 4°M kazivec, měď, dá se rýpat sklem, 5°M apatit, sklo, dá se rýpat nožem, 6°M živec, dá se rýpat pilníkem, 7°M křemen, ocel, rýpe sklo, 8°M spinel, 9°M korund, safír, 10°M diamant, widia, karborundum.

Další metody identifikace drahých kamenů vycházejí z optických vlastností krystalů (index lomu, dvojlom) a měří se mikroskopickými metodami.

Zpracování drahých kamenů

Drahé kameny se opracovávaly již v nejstarších dobách, práce brusičů se však obvykle omezovala na odstranění kazových částí, leštění a vrtání. Teprve v novověku je možno hledat vyspělejší zpracování drahých kamenů spočívající především v broušení ploch do podoby zákonitého výbrusu, které umožnil objev broušení diamantovým práškem. Moderním brusným prostředkem je syntetický korundový prášek (elektrit) a karborundum (karbid křemíku). K leštění se používá leštící červeň (hematit) a plavená křemičitá hlinka (trypl).

Průhledné kameny se při broušení opatřují hladkými ploškami rozloženými podle určitých pravidel, tzv. fazetami, nebo se jim dává bezfazetový vypouklý tvar tzv. čočkovce (mugle). Pro bezbarvé a některé jasněji zbarvené kameny se hodí brilantový výbrus (diamant, zirkon, morganit, akvamarin, křišťál, citrin, rubín, topaz), jehož rozložení faset dává vyniknout hře barev. Horní šikmé plošky výbrusu působí jako hranol rozkládající světlo a fasety spodní části jsou zpracovány pod úhlem, který způsobuje úplný odraz, a odražené paprsky pak vycházejí horní ploškou. Čím větší je u drahého kamene schopnost rozkládat světlo (disperze), tím izolovaněji vystupují paprsky jednotlivých barev. Menší nebo méně dokonalé diamanty a některé méně průhledné drahé kameny (např. granáty) se často brousí do tvaru routy (růžice), která je starším výbrusem než brilant. Zatímco brilant se objevuje až roku 1660, routy byly broušeny od počátku 16. stol. Základní typy fazetových výbrusů jsou tabulkovec, používaný pro málo průhledné kameny (onyx, karneol, jaspis, hematit, lazurit), stupňovec a již zmíněný čočkovce čili mugle.

Opracování drahokamu není možno provádět libovolně, ale pouze v určitých směrech, které jsou dány štěpností. To platí zejména pro dobře štěpné drahokamy, jako je diamant. Štípáním připravený kámen se pomocí kovového tmele připevní na tyčku zvanou tmelka, která udržuje kámen při broušení. U diamantu se brousí na železném vrubovaném kotouči potřeném pastou diamantového prášku, u jiných kamenů se používají karborundové kotouče. Málo kdy drží brusič tmelku přímo rukou, obvykle se upevňuje do tzv. kvadrantu, který určuje sklon tmelky k brusnému kotouči. Po vyleštění se kámen z tmelky sesmekne a přitmelí se obráceně, aby bylo možno vybrousit i spodní fasety.

Neprůhledné kameny se také zpracovávají rytím (glyptika). Rytina může být, jak je tomu u pečetní kamenů, vyhloubená - tehdy se hovoří o intaglii, v případě, že z kamene vystupuje, nazývá se kamej. Toto umění je velmi staré a jsou známy ryté gemy z Egypta, Babylonie a ze staré Číny. Slavné antické gemy se zasazovaly stále znova, proto se nacházejí i na středověkých špercích. K rytí se používají různé druhy achátu a chalcedonu, jaspis, nefrit, jadeit, křišťál a lapis lazuli.

Druhy drahých kamenů⁴¹

Achát je vrstevnatě strukturovaná odrůda chalcedonu, semikrystalického hydrátu oxidu křemičitého. Vrstvičky achátu bývají soustředně uspořádané, pestře zbarvené a jednotlivé proužky zpravidla kopírují tvar dutiny, ve které se srážel původní křemičitý gel. Vprostřed vyplněných achátů často nacházíme krystaly křišťálu, záhnědy nebo ametystu. Podle barvy a kresby dostaly acháty svá jména: achát obláčekový, okatý, zříceninový, mechový a hvězdový. Černě proužkovaný achát se nazývá onyx, sardonix je achát, který má proužky zbarveny

červenohnědě a bíle. Některé acháty jsou jemně pórovité a umožňují umělé přibarvování, jako je tomu u achátů brazilských. Podle historického postupu se tyto acháty máčely nejprve v medu a pak v koncentrované kyselině sírové. Med vnikl do pórů se karbonizoval a některé vrstvy se zbarvily černě, jako u onyxu. Z chalcedonu se podle tvrdosti a zbarvení zhotovují brože, řezané gemy, knoflíky, pečetní prsteny, používal se k vykládání a k mnoha různým účelům. Z achátů, které se nehodí pro kamenářské zpracování se pro vyrábění třecí misky, lešticí acháty pro zlacení, bříty laboratorních vah, ložiska a další technické součásti vyžadující tvrdý materiál odolný vůči otěru.

Akvamarín viz beryl.

Alexandrit viz chryzoberyl.

Almandin viz granát.

Amazonit je hlinitokřemičitan draselno-hlinitý, má tvrdost 6-6.5°M, krystaluje v trojklonné soustavě, má dokonalou štěpnost, zelenou či modrozelenou barvu a je neprůhledný. Používá se jako šperkařský kámen, brousí se do tvaru čočkovce, tabulkovce nebo kuličky. Při zahřátí hnědne a praská.

Ametyst orientální viz korund.

Ametyst viz křemen.

Apatit je fosforečnan vápenatý s příměsí fluoru a chloru, který se vyskytuje snad ve všech barvách s výjimkou červené. Drahokamové zelené apatity (chřestovce) pocházejí ze Švýcarska.

Aragonit je modifikace uhličitanu vápenatého CaCO_3 . Tvoří vrstevnaté hnědě a žlutě limonitem zbarvené útvary ve vřídelních usazeninách. Je znám jako tzv. vřídelní kámen, železný květ, zlatý onyx nebo onyxový mramor a používá se k vykládání a zhotovování ozdobných předmětů. Známý je vrstevnatý vřídlovec a zrnitý hrachovec.

Avanturin viz křemen.

Azurit je uhličitán měďnatý $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, má tvrdost 3.5-4°M, krystaluje v jednoklonné soustavě, má dokonalou štěpnost a modrý vryp. Je průhledný až opakní, má sklený až matný lesk. Používá se jako pigment, k vykládání a vsazuje se do levnějších šperků. V žáru hnědne a je citlivý na všechny kyseliny.

Balasrubín viz spinel.

Beryl, křemičitan hlinito-berylýnatý $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ je po korundu a diamantu nejdražším drahokamem. Beryl má tvrdost 7.5-8°M, krystaluje v soustavě šesterečné, má nezřetelnou štěpnost a bílý vryp. Je průhledný až průsvitný a má skelný lesk. Je znám od starověku, jeho složení však vyjasnil až Vaquelin na konci 18. stol. Jeho odrůdou je zelený smaragd, který má nádhernou zelenou do modra hrající barvu a vysokou tvrdost, jeho nevýhodou však je, že na vzduchu zakaluje a objevují se v něm drobné prasklinky. Často obsahuje drobné uzavřeniny, které způsobují jeho citlivost na jakýkoli náraz a na teploty nad 100°C. Další velmi ceněné odrůdy jsou oxidem cesným zbarvený zelenozlatý heliodor a růžový morganit. Vodově modrozelenou barvu má akvamarín, který žloutne při zahřátí nad 400°C. Tyto kameny se nejčastěji brousí do tvaru obdélníkového stupňovce zvaného smaragdový výbrus, akvamarin a heliodor též do brilantového výbrusu. Beryl se nejčastěji vyskytuje v žulových pegmatitech, nalézá se však také v hrubozrnných. Nejkrásnější drahokamové odrůdy pocházejí z vápenců u Muso v Kolumbii. Zde je těžili nejprve Aztékové a později Španělé. Beryl se místy nachází v gigantických krystalech dlouhých i 1 m. Tyto krystaly však nejsou průhledné a nemají drahokamovou jakost, jsou ale známy drahokamové smaragdy o délce několika centimetrů a akvamariny dokonce o délce desítek centimetrů. Kromě Kolumbie a Horního Egypta jsou bohatá naleziště smaragdů na Urale, akvamariny se těží v Brazílii v Minas Geraís a heliodory a morganity v Kalifornii a na Madagaskaru.

Cejlanit viz spinel.

Citrin viz křemen.

Cymofán viz chryzoberyl.

Diamant je krystalický uhlík, má tvrdost 10°M, krystaluje v krychlové soustavě, má dokonalou štěpnost, je nerozpustný a žáruvzdorný. Je čirý, nažloutlý, namodralý, černý, průhledný s diamantovým leskem. Je to šperkařský kámen, ale má i technické použití. Je citlivý na kyselinu chromsírovou, na prudké změny teploty a na náraz. Diamant je jedním z nejvzácnějších drahých kamenů. Jeho tvrdost byla známa již Římanům, kteří však znali jen diamanty velmi malých rozměrů. Složení diamantu nebylo dlouho známo, až v 17. stol. vyslovil Isaac Newton domněnku, že jde o krystalovou modifikaci uhlíku. Největší známé diamanty byly nalezeny v průběhu 17. stol. v Indii a v 19. stol. v jižní Africe. Další naleziště diamantů jsou na Sibiři, v Ghaně a Brazílii. Diamant je nejtvrďší známou látkou, blíží se mu jen uměle vyrobený karbid uhlíku (karborundum) a wolframu (widia). Diamanty se brousí diamantovým práškem a nejznámější brusírny jsou v Amsterdamu a Antverpách. Technické diamanty se používají k výrobě speciálních nožů, vrtáků a hlavíc vrtných souprav.

Dioplas je uhličitán měďnatý $\text{CuSi}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, má tvrdost 5°M, krystaluje v soustavě šesterečné, má dokonalou štěpnost. Rozpouští se v kyselině chlorovodíkové a v amoniaku, není tavitelný. Je smaragdově a modravě zelený, průsvitný se skelným leskem. Používá se jako šperkařský kámen.

Fenakit je křemičitan berylnatý Be_2SiO_4 . Má tvrdost 7-8 °M, krystaluje v soustavě jednoklonné a má zřetelnou štěpnost. Je bezbarvý, žlutý nebo růžový, průhledný se skelným leskem. Používá se jako šperkařský kámen.

Fluorit je fluorid vápenatý CaF_2 . Má tvrdost 4°M, krystaluje v krychlové soustavě, má dokonalou štěpnost a bílý vryp. Je bezbarvý, růžový, žlutý, nachový, průhledný až průsvitný se skelným leskem. Používá se k řezbě drobných plastik a špatně se brousí. Je citlivý na tlak a náraz

Démantoid viz granát.

Andradit viz granát.

Melanit viz granát.

Topazolit viz granát.

Granát je hlinitokřemičitan s obsahem hořčíku, železa, manganu a vápníku. Jeho tvrdost je 6.5-7.5°M, krystaluje v krychlové soustavě, není štěpný, vryp má bílý. Je průhledný se skelným leskem, používá se jako šperkařský kámen. Brousí se do brilliantového a routového brusku a čokovce, z méně kvalitních granátů se připravuje brusný prášek. Při zahřátí granát praská a mění barvu. Odrůd granátu se vyskytuje celá řada, z nichž nejdůležitější jsou sytě červený pyrop (jiskřík) zvaný též český granát, nafialovělý almandin, oranžový hesonit, oranžový nebo červenohnědý spessartin a olivově zelený grosulár. Jako poddruh granátu se uvádí také andradit, jehož variety jsou zelený démantoid, tmavý melanit a citrónově žlutý topazolit. Granáty tvoří kulovité dvanáctistěny či čtyřicetistěny a bývají velmi drobné. Nacházejí se v krystalických břidlicích, v rulách, hadcích a dalších přeměněných horninách. V Čechách se granáty těží z tzv. pyropových štěrků na úpatí Českého středohoří, kde jsou kameny uvolněny zvětřáním z matečné horniny. Jen část nalezených granátů má šperkařskou kvalitu a větší kousky jsou poměrně vzácné a proto drahé. České granáty se zasazují do zlata nebo pozlaceného stříbra vždy ve větším množství. Světově nejběžnější granátovou odrůdou jsou almandiny.

Grosulár viz granát.

Heliodor viz beryl.

Heliotrop viz chalcedon.

Hematit je oxid železnato-železitý Fe_2O_3 . Má tvrdost 5-6°M, krystaluje v soustavě šesterečné, není štěpný a má červený vryp. Jeho stříbřitá odrůda se nazývá hematit, červená spekularit. Má kovový lesk. Používá se jako pigment, vsazuje se do levnějších šperků, zhotovují se z něj pečetidla a ryté gemy. Je rozpustný v kyselině chlorovodíkové a v žáru se stává magnetickým.

Hesonit viz granát.

Spekularit viz hematit.

Karneol viz chalcedon.

Sardit viz chalcedon.

Jaspis viz chalcedon.

Chalcedon vzniká částečnou krystalizací opálu spojenou s úbytkem vody. Má vláknitou kryptokrystalickou strukturu. Má tvrdost 6,5°M, není štěpný a má bílý vryp. Vsazuje se do levnějších šperků, používá se k vykládání a k řezbě drobných plastik. Při zahřátí puká, leptá jej kyselina fluorovodíková a hydroxidy. Ve starověku byl ceněn stejně jako průhledné kameny, neboť je jej možno zpracovávat na ryté gemy. V přírodě tvoří obvykle bělavě zakalené vrstvy s ledvinitým povrchem, skleným až mastným leskem a tříštivým lomem. Vyskytuje se často s příměsí opálu, křemene a rozmanitých nerostných pigmentů, jako je hematit, limonit, zelené chlority a další. Karneol je červeně zbarvený křemem a těžil se ve starověku v Arabské poušti, v Egyptě a od středověku v Čechách na Kozákově. Odrůdou karneolu je oranžový sardit pocházející z Malé Asie. Plazma je zelený chalcedon zbarvený chloritickými příměsemi. Kašolong je křídově bílá směs chalcedonu a opálu. Jablečně zelený chryzopras je zbarven hydratovanými oxidy niklu a vyvážel se ve středověku z Polska. Zeleně, žlutě, červeně nebo i jinak zbarvená směs chalcedonu, křemene a opálu se nazývá jaspis. Proslulá jsou naleziště jaspisů na Urale, jejichž balvany o váze mnoha set kilogramů byly zpracovávány na různé umělecké předměty. Známé jsou též jaspisy ze Saska a Porýní. Zelená odrůda chalcedonu s pravidelnými červenými skvrnami se nazývá heliotrop. Nachází se v Čechách, v Tyrolsku, Indii a na Urale. Chalcedon je mechanicky odolný, nesnáší však žár a je jemně porézní.

Chryzoberyl, hlinitan berylnatý je velmi vzácný žlutý či žlutozelený kámen a je třetím nejtvrdějším nerostem. Nachází se na Cejlonu. Jeho tmavě zelená odrůda zvaná alexandrit objevená na Urale a pojmenovaná podle ruského cara Alexandra II. má anomální schopnost v umělém světle měnit barvu z tmavě zelené do hnědo-červená. Další chryzoberylovou odrůdou je cymofán s uzavřenými vlákny azbestu, na nichž se objevuje kolébavý lesk popisovaný jako efekt kočičího oka. Cymofán je ovšem mnohem dražší, než křemenné kočičí a tygří oči. Jeho tvrdost je 8,5°M, krystaluje v soustavě rhombické, štěpnost má prismatickou, je nerozpustný a má bílý vryp. Je žluto-zelelený, zeleno-žlutý, průhledný se skelným leskem. Používá se jako šperkařský kámen. Je křehký a při zahřátí může změnit barvu.

Chryzokol je křemičitan měďantý. Má tvrdost 2-4°M, krystaluje v soustavě jednoklonné, není štěpný a má zelený vryp. Je zelený, opakní, někdy černý až modrý, má sklený lesk. Používá se jako pigment a vsazuje se do levnějších šperků.

Chryzopras viz chalcedon.

Chryzolit viz olivín.

Indigolit viz turmalín.

Jadeit je křemičitan sodno-hlinitý $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$. Má tvrdost 6-7°M, krystaluje v soustavě jednoklonné, má dobrou štěpnost, je nerozpustný a má bílý vryp. Má barvu zelenou, bílou, nařezaně zelenou, hnědou a žlutou. Je průsvitný s mastným leskem. Používá se jako šperkařský

kámen a k řezbě ozdobných předmětů. Jadeit je velice houževnatý a zpracovával se šperkařsky a na ozdobné předměty, které byly oblíbeny zvláště v Číně. V žáru měkne a poškozují jej louhy.

Jaspis viz chalcedon.

Karneol viz chalcedon.

Kašolong viz chalcedon.

Padparacha viz korund.

Korund, chemicky oxid hlinitý Al_2O_3 , se v přírodě nachází jako pískem znečištěný smírek, korund a drahokamovou kvalitu má chrómem červeně zbarvený rubín, titanem a železem zbarvený modrý safír. V přírodě se vyskytují i jinak zbarvené drahokamové odrůdy korundu, např. bezbarvý a dokonale čirý leukosafír, jímž se často imituje diamant, žlutý korund tzv. žlutý safír, oranžová padparacha i vzácný korund fialový zvaný orientální ametyst. Má tvrdost 9°M, krystaluje v soustavě šesterečné, není štěpný, má bílý vryp. Je průsvitný s diamantovým leskem. Používá se jako šperkařský kámen. Korundy jsou velmi vyhledávanými a drahými kameny. Nacházejí se většinou v metamorfovaných horninách jako sloupcovité či soudečkovité krystaly, zelené safíry i ve větších kusech. Ve středověku se rubíny těžily na Srí Lance, v Kašmíru a Barmě a do Evropy je dováželi Arabové. Nejstarší písemná zmínka o těžbě rubínů pochází z 6. stol. AD. z Mogoku v Barmě, ale rubíny se zde těžily jistě již mnohem dříve, stejně tak jako na Cejlonu a v Thajsku. Nově známá ložiska se nacházejí v Kambodži, Tanzanii, Austrálii a v USA. Dříve se safíry používaly hlazené do tvaru muglí, v současnosti se korundy používají do šperků výhradně broušené a nejznámější brusírny se nacházejí v Londýně, Paříži a v Idar-Obersteinu v Německu. U některých rubínů a safírů se vyskytuje zajímavý úkaz: V kamenech vybroušených do čočkovce se objeví v odraženém světle zářící hvězda. Tzv. asterismus vzniká na mikroskopických uzavřeních a je patrný jako tří nebo šestiramenná hvězda na rubínech a safírech vybroušených do tvaru čočkovce. V případě, že je uspořádání uzavření narušeno, objeví se po vybroušení neúplná hvězda nebo jen světelný bod. Dlouhou dobu byl asterismus rozpoznávacím znakem přírodních kamenů, v současnosti je však možno ho dosáhnout i u syntetických korundů. Bezbarvé safíry je možno uměle barvit na modro povrchovou difuzí železa a titanu. Safír obklopený směsí oxidu titaničitého a železitého se zahřívá po několik set hodin na teplotu blízkou 2000°C (bod tání korundu je 2050°C). Přírodně zbarvené safíry jsou obvykle zbarvené nerovnoměrně a bývají kalné. Žíháním se barevné částice rovnoměrně rozptýlí a safír se průzračně vybarví. Tento postup zmiňuje již Plinius a arabský popis je znám z 13. stol. Oba však upozorňují, že se při nešikovném zacházení se safír odbarví a dokonce zakalí. Rubíny jsou vůči zvýšené teplotě stále, safíry obsahující uzavření praskají.

Křemen je krystalický oxid křemičitý, jeden z nejčastějších minerálů v zemské kůře. Má tvrdost 7°M, krystaluje v soustavě šesterečné, není štěpný a má bílý vryp. Je průsvitný a má skelný lesk. Jeho drahokamové odrůdy jsou tyto: průzračný a bezbarvý křišťál, žlutý citrin, fialový ametyst růžový růženín, zelený zrnitý prasem, černý morion a hnědá záhněda. Avanturin je zbarvený zeleně a obsahuje třpytivé šupinky slídy, malajské tygří oko nebo sokolí oko obsahuje zarostlá vlákna amfibolu částečně přeměněná v zlatohnědý limonit. V Evropě se křišťál nachází v Alpách a na mnoha jiných místech. Křemen je tvrdý, odolný vůči zvětrávání a v žáru přechází na krystalovou modifikaci o větším objemu, což způsobuje jeho trhání. Barevné odrůdy opatrným žíháním ztrácejí barvu - ametyst a záhněda žíháním žloutnou a mohou pak být vydávány za topazy či citríny. Jejich barvy pak však blednou na slunci. Všechny odrůdy křemene se používají jako šperkařské kameny, řezané gemy a jsou-li větších rozměrů i jako součásti uměleckých předmětů. Leptá jej kyselina fluorovodíková, je křehký a citlivý na tlak.

Křišťál viz křemen.

Labradorit je hlinitokřemičitan sodno-vápenatý. Má tvrdost 6-6.5°M, krystaluje v soustavě trojklonné, má dokonalou štěpnost a bílý vryp. Vyznačuje se irizací barev, je zrnitý, průsvitný se skleným leskem. Používá se k vykládání. Je křehký, citlivý na zvýšenou teplotu - ztrácí irizaci, a kyselina chlorovodíková jej leptá.

Lazulit je fosforečnan hořečnat-železito-hlinitý. Má tvrdost 6.5-6°M, krystaluje v soustavě jenoklonné, štěpnost má nezřetelnou, v žáru uvolňuje vodu, má modrý vryp. Je průsvitný až opakní a má matný lesk. Vsazuje se do levnějších šperků a používá se k vykládání ozdobných předmětů.

Lazurit je hlinitokřemičitan. Má tvrdost 5.5-6.5°M, krystaluje v soustavě krychlové, štěpnost má nedokonalou, vryp modrý. Je modrý, průsvitný a má matný lesk. Používá se jako pigment, šperkařský kámen a k vykládání. Je citlivý na kyseliny (ztrácí barvu) a náraz, v žáru matní.

Leukosafír viz korund.

Malachit je uhličitan měďnatý CuCO_3 . $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Má tvrdost 3.5-4°M, krystaluje v soustavě jednoklonné, má dokonalou štěpnost, v žáru tmavne (hnědne) a vryp má zelený. Je zelený, neprůhledný a má diamantový lesk. Používá se jako pigment, ke zhotovování levnějších šperků, k vykládání a k řezbě drobných plastik. Je citlivý na náraz a tlak, rozpouští se v kyselinách a amoniaku. Není ani příliš tvrdý, ani příliš chemicky stálý.

Morganit viz beryl.

Morion viz křemen.

Nefrit, křemičitan vápenato-hořečnat-železnatý a má velmi podobný vzhled i použití jako jadeit, je však méně ceněn. Po celém světě (s výjimkou Evropy) se nalézají různě zbarvené odrůdy, z nichž je opět nejceněnější zelená, krásné jsou však i odrůdy bílé a hnědé či červeně skvrnitě. Nefrit je ještě houževnatější, než jadeit a od starověku se z něj v orientě zhotovovaly náhrdelníky, šperky a ozdobné předměty. Má tvrdost 6-6.5°M, krystaluje v soustavě jednoklonné má bílý vryp a není štěpný. Barvu má zelenou, bílou, šedou, nažloutlou, narůžovělou, hnědou a bývá skvrnitý. Je neprůhledný a má mastný lesk. Používá se k řezbě drobných plastik a brousí se do čočkovce a tabulkovce. Je křehký, v žáru měkne, je citlivý na kyseliny.

Olivín (chryzolit) je křemičitan hořečnat-železitý a má, jak již naznačuje název, olivově zelenou barvu. Již v dávných dobách se dovážely krásné olivíny z Egypta a podle naleziště - ostrova Topasos v Rudém moři - se mu říkalo topasios. Starověké ložisko upadlo v zapomnění a prakticky po celý středověk se používaly české olivíny z Kozákova u Turnova. Bájný ostrov, sopečný ostrůvek Zerbiget (St. John's), byl znovu objeven r. 1900 při egyptském pobřeží. Na tomto území převládají silně metamorfované olivínovce, v jejichž dutinách se nacházejí zcela průhledné sloupcovité krystaly olivínu o váze až 40 g. Obliba olivínů kolísala podle módy a jeho cena se v různých dobách velmi různila. Má tvrdost 6.5-7°M, krystaluje v soustavě kosočtverečné, má nedokonalou štěpnost a bílý vryp. Je olivově zelený, průhledný až průsvitný. Je křehký, v žáru se zakaluje a puká, citlivý na kyseliny sírovou. Používá se jako šperkařský kámen.

Onyx viz achát.

Opál je amorfní hydrogel oxidu křemičitého, který postupně ztrácí vodu a mění se v chalcedon. Vyznačuje se zvláštní hrou barev zvanou opalizace, která vzniká interferencí světla odraženého od drobných nehomogenit gelu v nitru průhledného materiálu. Má mastný lesk a není štěpný. Opály jsou průsvitné, průhledné i neprůhledné a mají barvu červenou, modrou a černou barvu se záblesky jiných barev. Opál vzniká hydrolýzou křemičitanů. Usazuje se z křemičitých horkých pramenů nebo vzniká rozkladem křemitých fosilních schránek. Ne všechny opály jsou stálé a ke zhotovení šperků se hodí jen tzv. drahé opály. Asi do r. 1920 se

těžily v Dubníku u Prešova a svou krásou a tvrdostí byly proslulé. Ohnivě červené opály se těží v Mexiku, naleziště modrých a černých opálů jsou v Austrálii. Opály se dají stejně jako chalcedony barvit a nazývají se pak chameleony. Nesnášejí zvýšené teploty, ztrácejí pak lesk a praskají. Poškozují je všechny kyseliny. Opál má tvrdost 5.5-6.5°M, je amorfni, není štěpný a má bílý vryp. Je průhledný až opakní, lesk má skelný až voskový.

Pleonast viz spinel.

Prasem viz křemen.

Pyrit (markazit) je sirník železnatý FeS_2 . Má tvrdost 6-6.5°M, krystaluje v soustavě krychlové, vryp má černý do zelena, štěpnost nedokonalá. Pyrit je mosazně žlutý, neprůhledný, má diamantový lesk. Brousí se do drobných rout, aby vynikl diamantový lesk, hustě se vsazuje do levnějších šperků. Ve vlhku větrá.

Pyrop viz granát.

Rodochrozit je uhličitan hořečnatý MgCO_3 . Má tvrdost 4°M, krystaluje v soustavě klencové, má bílý vryp a dokonalou štěpnost. Má růžovou až červenou barvu, někdy s tmavšími proužky (zonální), lesk je sklený až perleťový. Používá se na levnější šperky. Je citlivý na náraz, v žáru ztrácí barvu, je citlivý na kyseliny. Zvětráváním černá.

Rodonit je křemičitan cesno-hořečnatý $\text{CaMn}_4\text{Si}_5\text{O}_{15}$. Má tvrdost 5-6.5°M, krystaluje v soustavě trojkonné, má dokonalou štěpnost a bílý vryp. Je růžový, červený a černý, průhledný nebo neprůhledný, tmavěji žilkovaný, má skelný a perleťový lesk. Brousí se do čočkovce nebo kuličky. Zasazuje se do levnějších šperků a hlavně se používá k výrobě a vykládání ozdobných předmětů. Zvětráváním šedne.

Rubelit viz turmalín.

Rubín viz korund.

Růženín viz křemen.

Safír viz korund.

Sardit viz chalcedon.

Sardonyx viz achát.

Skoryl viz turmalín.

Smaragd viz beryl.

Sodalit je hlinitokřemičitan $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{Cl}_2\text{O}_{24}$. Má tvrdost 5-5.5°M, krystaluje v soustavě krychlové, má dokonalou štěpnost a bílý vryp. Je modrý, nažloutlý, načervenalý, průhledný s mastným leskem. Používá se ke zhotovování levnějších šperků a k vykládání. Je citlivý na kyseliny. Je velmi podobný lazuritu (lapisu lazuli) a liší se od něj méně brilantní barvou. Je modrý, neprůhledný, prostoupený žilkami vápence, je však méně ceněn, než lapis lazuli. Brousí se do tvaru čočkovce nebo kuličky a používá se k vykládání.

Spessartin viz granát.

Spinel je hlinitan hořečnatý MgAl_2O_4 , či podvojný oxid hlinito-hořečnatý. Obecně se spinely nazývají podvojnými oxidy dvojmocného a trojmocného kovu, v užším slova smyslu je míněn tento minerál, jehož červená drahokamová odrůda připomíná rubín, je však měkčí a daleko levnější. Spinely různých barev se vyrábějí synteticky. Má tvrdost 7.5-8°M, krystaluje v soustavě rhombické, má nedokonalou štěpnost a bílý vryp. Odrůdy: rubínspinel je červený, balasrubín růžový, fialový, žlutý, oranžový, modrý, cejlanit je tmavě zelený, pleonast černý. Spinel je průhledný až opakní a má skelný lesk. Používá se jako šperkařský kámen. Na teplotu je citlivá pouze modrá odrůda.

Tanzanit je křemičitan vápenato-hlinitý. Má tvrdost 6.5-7°M, krystaluje v soustavě kosočtverečné, má bílý vryp a dokonalou štěpnost. Je průhledný, modré až fialové barvy. Je citlivý na náraz (štěpný), při zvýšené teplotě se odbarvuje.

Topaz je křemičitan železnato-hlinitý. Má tvrdost 8°M, krystaluje ve rhombické soustavě, vyznačuje se dokonalou štěpností, je nerozpustný, netavitelný a má bílý vryp. Je bezbarvý nebo oranžový, hnědý, modravý, zelenavý, nachový a růžový. Je průhledný až průsvitný se skelným leskem. Používá se od starověku jako šperkový kámen. V Brazílii se od r. 1760 těží žluté topazy, které zahřátím získávají nádhernou růžově červenou barvu s vysokým světelným lomem. Žluté topazy jsou nejceněnější odrůdou a mnohé jiné žluté kameny se s nimi zaměňují. Dalším nalezištěm je Ural a dnes již vyčerpané ložisko v Sasku. Barva topazů není nikdy příliš výrazná a některé druhy na světle blednou (uralský topaz). Topaz je díky dokonalé štěpnosti citlivý na náraz a škodí mu kyselina sírová. Průhledné odrůdy se brousí do stupňového brusu, bezbarvé do brilantového.

Topazolit viz granát.

Turmalín je hlinítokřemičitan železnato-hořečnato-vápenato-boritý. Má tvrdost 7-7.5°M, krystaluje v šesterečné soustavě, má nezřetelnou štěpnost a bílý vryp. Používá se jako šperkařský kámen a k vykládání. Při zvýšené teplotě mění barvu, je citlivý na tlak (štěpný). Turmalín je v Evropě znám od počátku 18. stol., kdy jej dovezli holandsští mořeplavci z Cejlonu. Krystaluje ve štíhlých sloupcích s trojúhelníkovitým průřezem. Nejběžnější jsou kouřově zbarvené krystaly, které vykazují různé tmavou barvu ve směru kolmém a rovnoběžném s osou krystalu (pleochroismus). Černý turmalín bohatý železem se nazývá skoryl, vyskytují se však také zelené, modré (indigolit), růžové (rubelit), červené a fialové variety. Tyto barevné krystaly mohou být zakončeny černou špičkou a vyskytují se také odrůdy přecházející z fialové či růžové do zelené (zonální turmalín). Tím však výčet zvláštních vlastností turmalínu nekončí. Již staří autoři si povšimli toho, že zahřátý turmalín přitahuje z ohniště částčky popela. Turmalínový krystal se totiž působením tepla nebo tlaku elektrostaticky nabíjí a tento tzv. piezoelektrický jev se technicky využívá. Ke klenotnickému zpracování se nejčastěji používá rubelit, ale také jinak barevné odrůdy. K uměleckému zpracování přímo vybízejí zonálně zbarvené turmalíny oblíbené zvláště ve 20. stol. Nejkrásnější rubelity pocházejí z Kalifornie. Z Brazílie se vyvážejí především zelené turmalíny pod názvem brazilské smaragdy, různobarevné turmalíny pocházejí z ostrova Elby, Uralu a Madagaskaru.

Tyrkys je fosforečnan měďnato-hlinitý $\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Jeho tvrdost je 5-6°M, krystaluje v trojklonné soustavě, má dobrou štěpnost a bílý vryp. Je zeleno-modrý, zrnitý, opakní s voskovým leskem. Používá se do levnějších šperků. Je velmi citlivý na zvýšenou teplotu - ztrácí barvu, dále je citlivý na náraz, tlak a kyseliny. Odbarvuje se i působením ethanolu. Má nazelenalou barvu, jasnější než lazulit.

Vltavín neboli Moldavit je amorfnní křemičité sklo meteorického původu. Nachází se v náplavech v jižních Čechách a na Moravě v okolí Oslavan. Obdobné kameny se nacházejí i jinde ve světě jako australity, javanity, v severní Americe bedasity, georgianity a ivority, souhrnně nazývané tektity. Vltavíny mají zrnitý povrch, oválný tvar a zelenou, případně nahnědlou barvu připomínající lahvové sklo. První zprávy o vltavínech pocházejí z 80. let 18. stol. s tím, že jde patrně o sopečná skla. Později došla sluchu hypotéza, že jde o horninu přeměněnou zahřátím při pádu meteoritu do atmosféry. Této teorii nasvědčuje i skutečnost, že ve vltavínech byly objeveny bublinky s velmi nízkým tlakem plynů. Vltavíny se náhodně sbíraly po polích a od 19. stol. se používaly jako drahé kameny. Zájem o ně vrcholil na konci minulého století (byly vystavovány na Jubilejní výstavě), kdy se brousily a vsazovaly do zlata. Vybroušené připomínají sklo, kterému i svým složením a tvrdostí odpovídají. Mají také na drahokam nízký lesk. Do módy se vltavíny opět dostaly po druhé světové válce, nebrousí si již a v surovém stavu se opět zasazují do zlata.

Záhněda viz křemen.

Zirkon je křemičitan zirkoničitý ZrSiO_4 . Nalézá se v různých barvách, které jsou patrně způsobeny radioaktivním ozářením, respektive poruchami v krystalové mřížce zářením způsobenými. Odstín lze měnit novým ozářením nebo zahřátím, nemusí pak však být stálý a někdy barva vybledá působením ultrafialového záření. Zirkon má vysoký index lomu a silný rozptyl světla. Bezbarvé zirkony se proto velmi podobají diamantům. Zirkon pochází z Dálného východu a ve šperkařství se používá od počátku 20. stol. Lze jej vyrobit i uměle.

Imitace a syntetické kameny

První, synteticky vyrobené drahé kameny, byly korundy a dodnes jsou pro své vynikající vlastnosti důležitou technickou, ale i šperkařskou surovinou. Roku 1895 začal Francouz Michaud vyrábět syntetické rubíny z krystalizačních jader pravých rubínů, ke kterým přidával korundový prášek, taval je a rekrystalizaci rubíny zvětšovaly velikost.

V současnosti se syntetické rubíny a safíry vyrábějí krystalizací taveniny oxidu hlinitého po dobu asi půl roku při vysoké teplotě, nebo plamenovým postupem, kterým se vyrábějí krystaly pro lasery. V plameni tavený oxid hlinitý v kapénkách skapává na zárodečný krystal a vytváří monokrystal. Poprvé tímto způsobem vyrobil syntetické safíry r. 1905 Vermeuil. Obdobně se vyrábějí i syntetické spinely různých odstínů.

Rozlišování pravých a syntetických rubínů a safírů je mnohdy nesnadné, protože mají tytéž fyzikální a chemické vlastnosti. Je proto třeba v mikroskopu zjistit způsob růstu krystalu podle růstových vrstviček, které jsou u přírodního kamene tvořeny v rovinách, zatímco u syntetického kamene jsou obloukovité. Přírodní kameny obsahují také mikroskopické vyrostlice a uzavřeniny, které nejsou v syntetických kamenech běžné. V těch se naopak spíše vyskytují drobnohledné bublinky plynu. Přírodní smaragdy se odlišují od syntetických luminiscencí v ultrafialovém světle a jiné náhražky lze odlišit chováním v polarizovaném světle a sledování disperze.

Synteticky se v současnosti vyrábějí korundy a yagy (yag syntetický yttritový granát) všech barev, jimiž se imitují jak přírodní korundy, tak jiné kameny. Další syntetický drahokam vynikajícího vzhledu je syntetický rutil, oxid titaničitý, který má slabě nažloutlou barvu, diamantový lesk, jeho nevýhodou je však nízká tvrdost (6.5°M). Pro průmyslové účely se připravují v taveninách oceli syntetické diamanty, které však nemají šperkařské použití. Další syntetické kameny se nazývají galiant, fabulit a různá kubická zirkonia.

Klasické příklady imitací drahých kamenů pocházejí z období baroka, kdy požadavky na velké množství různě zbarvených drahých kamenů předčily nabídku a proto se často i v nejdražších špercích používaly skleněné imitace.

Za diamant bývá vydáván bezbarvý topaz, leukosafír, fenakit, přírodní zirkon nebo vypálený hyacint, syntetický spinel a yag. Hojně byl diamant imitován drobnými krystaly křišťálu, ve střední Evropě zvláště rumunskými a ukrajinskými tzv. marmarošskými diamanty. Skutečný diamant se od nich nejlépe odliší disperzí pozorovatelnou jako duhová hra barev a tvrdostí. Skleněné napodobeniny diamantu se zhotovují z olovnatého skla a nazývají se například štras (podle Vídeňského klenotníka Strassera), nebo Cleyovy diamanty a jinak. Spodní strana tzv. simili se pro větší lesk opatřuje kovovou fólií. Sklo je poměrně měkké a obsahuje-li vysoký podíl oxidu olovnatého, časem se nažloutle zakaluje a náhražky nejsou příliš trvanlivé.

Rubíny se imitují spinelem, případně rubelitem nebo i červeným fluoritem. Poměrně drahý žlutý topaz se imituje citrínem nebo vypáleným ametystem (tzv. madeirský topaz). Postupem připomínajícím výrobu syntetických kamenů se připravují imitace tyrkysů. Směs fosforečnanů se pod tlakem lisuje i s napodobením kazů a získává se hmota, která má vzhled, nikoli však fyzikální vlastnosti, přírodního tyrkysu.

Jiným způsobem imitování jsou dublety, kameny které vznikly spojením ze dvou kusů. Dublety se vyráběly již velmi dávno, zejména v Orientě. Nejjednodušším případem jsou tzv. pravé dublety získané spojením dvou pravých kamenů mastixem nebo jiným balzámem. U polopravých dublet je jen svrchní část z pravého kamene, spodní je z levnějšího kamene nebo i ze skla. Polopravé dublety se dělají zejména u diamantu, smaragdu a rubínu a před první světovou válkou byly oblíbeny dublety almandinu. V jejich případě nešlo o imitaci v pravém slova smyslu, neboť sytá červenofialová barva almandinu způsobuje, že větší kusy se jeví skoro černé. Je-li kámen ztenčen, jeho barva krásně vynikne. Dublety napodobující smaragd mají svrchní část z křišťálu, spodní ze zeleného skla a překvapivě se podobají pravému smaragdu, jinak těžko napodobitelnému. Rozpoznání dublet je snadné u volného kamene, ne však je-li kámen již zasazen.

Šperkařský materiál organického původu

Perly jsou tvořeny krystalky uhličitanu vápenatého v krystalografické modifikaci aragonitu a bílkovinou konchiolinem. Tvoří se v plášti perlorodky, která perletí obaluje vnesená cizí tělíska. Perly mají barvu bílou, namodralou, narůžovělou, nazelenalou i černou. Přírodní perly jsou různého tvaru a nepravidelné se nazývají barokní perly. Snadno se poškrábou, rozpouštějí se v kyselinách, působením zvýšené teploty ztrácejí lesk a mohou i puknout, zvláště jde-li o perly pěstované. Klasické upevnění perly na šperk je upevnění do misky na nýtek s vyříznutým závitem, který se do navrtané perly vlepi.

První pokusy s pěstováním perel se v Číně prováděly před staletími, zatímco Japonsku se uměle očkované perly začaly pěstovat ve velkém až na počátku 20. stol. Původně se do pláště perlorodky vkládaly perleťové půlkuličky, které se po potažení perletí vyňaly a doplnily druhou perleťovou půlkuličkou. Tyto tzv. japonské půlperly se používaly např. jako knoflíky. První umělé perly se vyráběly ze skleněných kuliček potažených výtažkem z rybích šupin, v současnosti se potahují syntetickým lakem.

Pěstované perly se od přírodních, tzv. divokých perel dají odlišit různým způsobem. Perly, jejichž jádro je tvořeno skleněnou kuličkou, jsou značně těžší, než perly přirozené a v kapalině o hustotě asi 2.7 gcm⁻³ ihned klesnou ke dnu. Perly s perleťovým jádrem se však takto odlišit nedají.

V divoké perle jsou krystalky aragonitu uspořádány v soustředných kulových plochách, zatímco v perleťovém jádře probíhají v rovině a pouze povrchová vrstva je uspořádána středově symetricky. Pěstovaná perla zavěšená do magnetického pole se proto otáčí, aby uspořádala dipóly krystalů rovnoběžně se směrem magnetického pole. Přírodní perla zůstává v klidu, neboť její struktura je souměrná. Zkoušku je třeba opakovat, aby se vyloučila možnost, že napoprvé byla umělá perla zavěšena tak, že vrstvy perletí odpovídaly směru magnetického pole. Další možností rozlišení divokých a pěstovaných perel je rentgenový snímek.

Korál je vnější schránkou mořských polypů. Skládá se převážně z uhličitanu vápenatého, ostatní soli (siřičitany, jodidy, chloridy) jsou přimíšeny jen v malém množství. Má keříčkovitý vzhled a vyskytuje se v barvách červené, růžové, bílé, černé a modré. Jejich barevnost způsobená organickým barvivem na světle bledne, což se projevuje u starých šperků. Povrch korálů je podélně nebo šroubovitě zbrázděn a bývá dírkován. Z korálů se zhotovují špeky a ozdobné předměty od starověku a brousí se do tvaru kuličky nebo čočkovce. Často se lze setkat s jeho napodobeninami, které se od středověku vyráběly z kosti nebo sádry, vosku, porcelánu, později z celulóidu nebo galalitu. V současnosti je oblíbenou napodobeninou tzv. rekonstruovaný korál, který je podobně jako rekonstruovaný jantar (ambroid) či tyrkys zhotoven slisováním úlomků za tepla. Zvýšená teplota způsobuje zmatnění povrchu a zblednutí barvy. Leptají jej všechny kyseliny i lidský pot a agresivní detergenty.

Jantar je fosilní pryskyřice zlatavé, mléčně bílé, hnědé až černavé barvy (viz pryskyřice). Používá se od starověku a v Evropě se s ním čile obchodovalo. Známý je baltický jantar, existují však naleziště na Sicílii i jinde. Jantar se brousí do tvaru čočkovce nebo kuličky, často se však pouze leští.

Poškozuji jej teploty nad 100°C, měkne při 170°C a taví se (depolymeruje) nad 250°C. Snadno jej lze připálit a oxidujícími kyselinami se karbonizuje. Jako každá organická látka těžko snáší UV záření a porušuje se při delší expozici na slunci. Během stárnutí matní a praská, čemuž se někdy odpomáhá dlouhodobým opatrným varem v řepkovém oleji.

Gagát je černá, sametově lesklá odrůda hnědé uhlí. Snadno se brousí a leští. Byl znám již starým Řekům, kteří jej těžili při pobřeží Malé Asie. Používal se k řezbě, ke vsazování do šperků a největší obliby dosáhl v druhé polovině 19. stol. ve viktoriánské Anglii. Lze jej rozeznat, stejně jako jantar, podle schopnosti získávat při tření elektrostatický náboj. Gagát má tvrdost 2.5-4°M. Je amorfní, má hnědý vryp, je černý, opakní a má skelný lesk. Používá se jako šperkařský kámen pro levnější šperky, vyřezávané přívěsky a ryté gemy. Je citlivý na kyseliny, snadno hoří.

Tab. Výskyt kovů v přírodě

Kov	prvek	oxidy a hydroxidy	sulfidy	uhličitany	křemičitany	jiné formy
Železo	-	hematit magnetit limonit goethit	-	siderit	chamosit thuringit	-
Chrom	-	chromit	-	-	-	-
Mangan	-	pyrolusit psilomelan	-	rodochrosit	rhodonit	-
Titan	-	rutil ilmenit	-	-	-	-
Nikl	-	-	pentlandit	-	garnierit	arsenidy
Kobalt	-	-	kobaltin	-	-	arsenidy
Měď	měď	kuprit	chalkopyrit tetraedrit chalkosin bornit covellín	malachit azurit	-	-
Olovo	-	-	galenit	cerusit	-	sírany
Zinek	-	zinkit franklinit	sfalerit	smithsonit	hemimorfit (kalamín)	-
Hliník	-	gibbsit boehmit diaspor	-	-	-	-
Cín	-	kassiterit	stannin	-	-	-
Molybden	-	-	molybdenit	-	-	-
Wolfram	-	-	-	-	-	wolframan y
Rtuť	rtuť	-	cinabarit schwazit	-	-	-
Arsen	arsen	-	realgar auripigment arsenopyrit	-	-	-
Antimon	-	-	antimonit	-	-	-
Vismut	vismut	bismut	bismutin	-	-	-
Zlato	zlato elektrum (směs s Ag)	-	-	-	-	teluridy
Stříbro	stříbro	-	argentit pyragarit proustit freibergit	-	-	-
Platina	platina	-	braggit	-	-	arsenidy
Kadmium	-	-	greenockit	-	-	-

Tab. Historické zpracování kovů

Antimon	Příprava kovového antimonu a jeho použití ve slitinách od konce 16.stol. Popis jeho vlastností a přípravy uvádí Johann Thölde (Basileus Valentinus r. 1604 ve spise Vítězný vůz antimonu)
Arsen	Kovový arsen znám od 13.stol (Albertus Magnus), jeho přípravu popisuje Pantheus (1530) a J. Schroeder (1641)
Cín	Používán od cca 3000 BC, obvykle jen jako součást bronzu.
Hliník	Objev prvku 1774 (Maggraf), izolace 1807 (Davy) ev. 1827 (Wohler), průmyslová výroba od r. 1855 (Deville)
Chrom	Objev prvku a příprava čistého chromu r. 1794 (Vaquelin), průmyslová výroba od r.1894 (Goldsmith)
Kobalt	Objev prvku a izolace r. 1735 (Brandt)
Mangan	Objev a izolace r.1774 (Gahn)
Molybden	Objev prvku r.1778 (Scheele), izolace r.1782 (Hjelm)
Nikl	Objev prvku r. 1751 (Cronstedt), připraven r. 1804 (Richter), průmyslová výroba od r. 1865 (Wharton)
Olovo	Známo stejně dlouho jako cín, ve větší míře používáno až v antice
Platina	První zmínky o platině pocházejí z r. 1557, kdy byly nalezeny jako nerozpustný kov v Mexických stříbrných dolech. Do Evropy přivezena r. 1735 (Antonio DeUlloa), ve větší míře využívána až 19.stol. k technickým účelům.
Rtut'	Známa od starověku, těžena v antickém středověku, používala se k pozlácování v plameni a od 16.stol. v amerických dolech k získávání zlata a stříbra amalgamací.
Stříbro	Nejstarší evropské doly 2000 BC, získávání z olova odháněním 2000 BC, patissonováním od r.1833, parkesováním od r.1850. Těžba cca 2000-300 BC Laurion (Řecko), Jáchymov od r. 1516, Guadalcanal (Španělsko) od r. 1551, Konsberg (Norsko) od r. 1623
Titan	Objev prvku r.1795 (Klaproth), připraven čistý r.1825 (Berzelius), průmyslová výroba od r. 1937 (Kroll)
Vanad	Objev prvku r.1830 (Sefstöm), připraven čistý r.1870 (Roscoe), průmyslová výroba od r.1934 (Döring)
Vismut	Zmiňuje se o něm Basileus Valentinus (1604), Agricola aj., jeho přípravu objasnil až Bergmann v 18.stol.
Wolfram	Objev prvku r.1781 (Scheele), izolace r.1784 (D'Elhuyara)
Zinek	Použití jako součást mosazi od 1000 BC (Řecko), připraven v 16.-17.stol., čistý připravován na Dálném Východě od 23.stol., v Evropě izolován a popsán r. 1721 (Henckel), průmyslová výroba čistého zinku od r. 1740 (Champion), pozinkované nádobí od r. 1836, od r.1833 používán k patissonování.
Železo	Vodní dmychadlo asi 600 AD, použití koksu od pol. 17.stol (industriální revoluce 1720-1850 je definována podle extenzivního využití koksu a páry), pudlování od r.1839 vysoká pec I. pol. 19.stol, bessemerování od r. 1856, thomasonování od r. 1876, siemens-martinská pec 1862, legované oceli (Si, Mn, W, Cr) od cca r.1865, manganová ocel od r. 1877, niklová ocel od r. 1889, chromová nerez ocel 1905, chrom-niklová nerez ocel 1912,

Tab. Slitiny železa

Nález další přísady (v %)	C%	Mn%	Si%	P%	S%	Fe
Spička kopí, Luristán, 600 BC 0.21% Ni	0-0.6	-	-	-	-	Cca 99
Meč, Luristán, 700 BC 0.02 Sn, 0.03 Ni, 0.04 Cu, 0.02 Cr	0.3	0.17	-	stopy	-	Cca 99
Filištínský meč, 1100 BC 0.05 As, 0.10 Ni, 0.01 Cu	0-0.8	0.01	0.01	0.01	-	Cca 99
Kus nezpracovaného železa, Noricum, 400 BC	0.12	0.02	-	0.02	0.01	Cca 99
Kus nezpracovaného železa, Porýní, 400 BC	-	0.04	0.24	0.37	0.03	Cca 98
Sloup v Delhi (Indie), 300 AD	0.08	stopy	-	0.11	0.01	Cca 99
Litina, Afghánistán 10. stol. AD	4.25	stopy	-	0.11	stopy	Cca 94
Litina, Čína, 900 AD	3.58	0.25	0.04	0.01	0.02	Cca 96
Krbová mříž, Liège, Belgie, 16. stol.	3.59	1.58	1.14	0.62	0.03	Cca 93
Kotel, Saugus USA, 17. stol.	3.67	0.37	0.77	1.21	0.09	Cca 95
Surové železo vyrobené redukcí koksem, Horsehay, Británie, 1756	3.28	0.56	1.57	0.57	0.09	Cca 94
Surové železo vyrobené redukcí koksem, Coalbrookdale 1779	3.63	1.09	1.40	0.52	0.07	Cca 94
Svédká ocel připravená pudlováním, 18. stol.	0.08	stopy	0.11	0.06	0.01	Cca 99
Ocel připravená Bessemer- Thomasovým postupem, 19. stol.	0.06-0.02	0.1-0.06	0.03-0.01	0.06	0.06	Cca 99,8
Křemíková ocel (tvrdá pružná ocel)			1-2.5			Cca 97
Manganová ocel (pružná a pevná ocel)		do 2				Cca 98
Invarová ocel (má malou teplotní roztlačnost) 36% Ni						Cca 64
Rychlořezná ocel (podrží se tvrdost za červeného žáru) 4%Cr, W,V						Cca 96
Nerez ocel 12-15% Cr nebo 18% Cr, 8% Ni						85 - 74

Tab Slitiny mědi

Nález	Minoritní součást	Cu%	Sn%	Pb%	Ni%	Zn%	Sb%	Fe%	As%
Sekera, Egypt, 3500 BC		Cca 98	-	0.17	1.28	-	-	-	0.49
Dláto, Irán, 3800 BC		Cca 97	-	0.05	0.01	-	0.1	-	1.7
Sekeromlat, Praha, 3000 BC		Cca 98	-	-	0.02	-	0.77	-	0.77
Nádoba, Irák, Ur, 2900 BC		Cca 99	-	-	stopy	-	-	-	0.65
Čepel, Irák, Ur, 2500 BC		Cca 97	2.4	-	-	-	-	stopy	
Kladivo, Irák, Tel Asmar, 2500 BC		Cca 97	2.63	-	-	-	-	-	0.15
Kladivo, Anglie, Idmiston, 1700 BC		Cca 95	1.54	-	-	-	-	-	2.9
Zvon, Winchester 10. stol.		Cca 77	18.75	4.35	-	0.1			
Zvon, Cheddar, 12. stol.		Cca 80	20	-	-	-			
Zvon, Thurgarton, 12. stol.		Cca 66	22-26	3.5-6	-	0.5-2			
Nádoba, Skandinávie, 12. stol.		Cca 74	14.1	12.1	0.01	stopy			
Kotel, Downpatrick, 14. stol.		Cca 79	7.08	13.47	-	-	0.5	-	0.54
Deska, Flandry 15. stol.		Cca 65	3.0	3.5	-	29.5			
Pamětní medaile, 15. stol.		Cca 67	1.16	7.14	-	24.2			
Pamětní medaile, 15. stol.		Cca 67	2.56	2.13	-	28.5			
Dělo, Londýn 15. stol.		Cca 80	10.2	-	-	-			
Dělo, Turecko, 16. stol.		Cca 86	12.3	2.2	-	-			
Dělo, Švédsko, 16. stol.		Cca 89	7.6	2.6	-	0.4			
Dělo, Francie 17. stol.		Cca 93	4.1	0.9		1.4			
Alpaka, od 19. stol.		50-70	do 1	do 1	12-35	13-25	-	do 1	-
Sochařský bronz		80-90	5-8	-	-	0-10	-	-	-
Bronz strojový		80-90	8-16	-	-	2-5	-	-	-
Bronz mincovní		95	4	-	-	1	-	-	-
Tombak		80	do 1	do 1	-	18	-	do 1	-
Dělovina		80	10	-	-	10	-	-	-
Mosaz červená		80		-	-	20	-	-	-
Mosaz žlutá		do 50	do 1	do 1	-	do 50	-	do 1	-
Mosaz bílá	5% Al	10	-	-	-	85	-	-	-

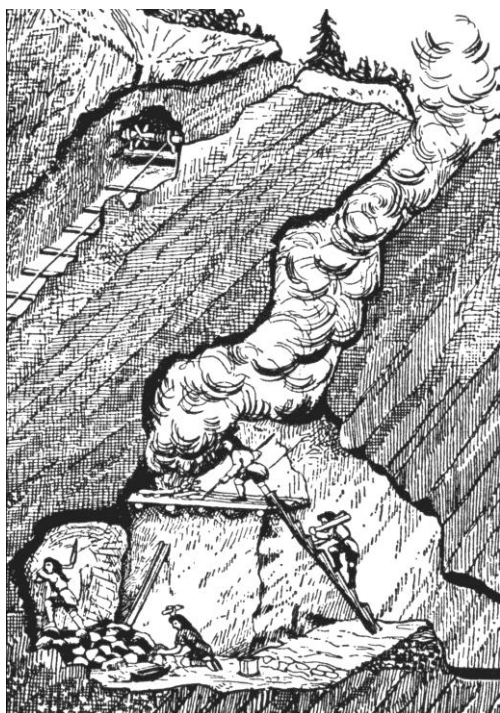
Tab. Slitiny cínu

Nález	Sn%	Pb%	Bi%	Sb%	Cu%	Zn%
Cínové nádoby římské	70	30	-	-	-	-
Cínové nádoby středověké	15-85	15-85	do 1%	-	-	-
Nádoby z cínové mosazi	75	-	do 1%	-	17-20	7-10
Varhanní píšťaly	98	-	do 1%	-	1-2%	-
Moderní liteřina	20-25	50-60	-	19-25	-	-
Liteřina podle Biriguccia (16.stol.)	92	4	-	4	-	-
Pájka	69	36	-	-	-	-
Britania (19. stol)	90	-	-	8	2	-

Tab. Slitiny drahých kovů

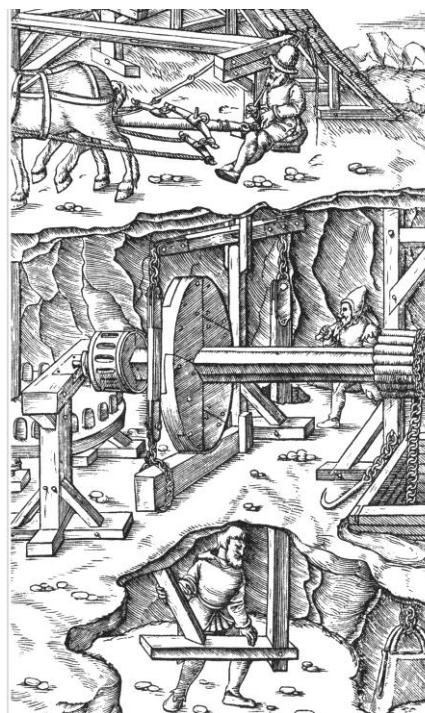
Typ slitiny další příměsi	Ag%	Au%	Cu%
Stříbro šperkařské	80	-	20
Stříbrná pájka měkká 10-15% Zn	56-70	-	20-35
Stříbrná pájka tvrdá 0.5% Al, + 9-10% Zn, + 4.5-5% Sn	80	-	4-6
Zlato 14ti karátové	Zbytek do 100%	59	Zbytek do 100%
Zlato 18ti karátové	Zbytek do 100%	75	Zbytek do 100%
Zlato 24 karátové	-	100	-
Zlato tmavožluté	23	58.5	18.5
Zlato červené	0.7	58.5	36.4
Zlato bílé 8% Zn, nebo 15% Pd	18.5	58.5	-
Zlatý mincovní kov (20.stol.)	10	90	-

Obr. Středověký důl



Rekonstrukce měděného dolu v Mittenbegu v Tyrolích, 1600-800 B.C. (Singer-Holmyard, History of technology). Žár ohně způsoboval pukání skály a snazší ražení štol.

Obr. Středověký důl



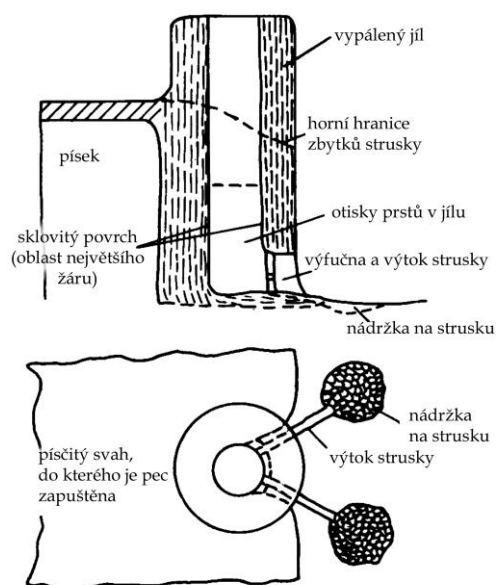
Středověký důl podle Agricoly.

Obr. Prubířská dílna



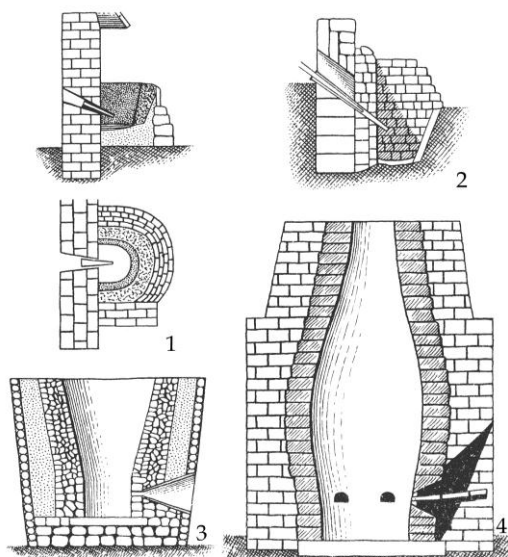
Prubířská dílna. B. deska s důlky na odběr zkoušených slitin, D.láhev k přípravě kyseliny sírové, E. zjišťování složení slitiny zlata a stříbra podle hustoty. Podle Lazara Eckera, 1574.

Obr. Šachtová pec



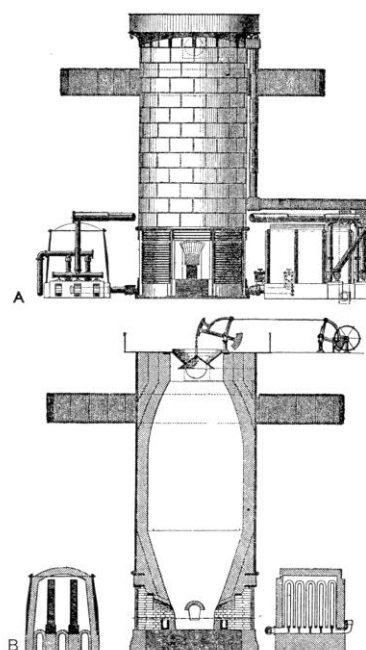
Šachtová pec na tavení železa rozšířená v raném středověku ve východní Evropě. Podle Tylecota.

Obr. Pec na tavení železa



Vývoj pece na tavení železa. 1., 2 Jedinými stabilními částmi starověké pece jsou dvě opěrné zdi. Oválná část pece se vyzdila vždy znovu při vložení nové vsádky - velkých kusů rudy a dřevěného uhlí. Vytavené železo smíšené s kusy strusky se vyjímalo po zbourání okrouhlé zdi a kovářím se oddělovala struska od kovu. 3. Středověká permanentně používaná pec. 4. Přechůdce vysoké pece. Převzato z knihy R.F. Tylecota,

Obr. Vysoká pec



Vysoká pec, Británie, 19. stol.

Obr. Řeční kováři

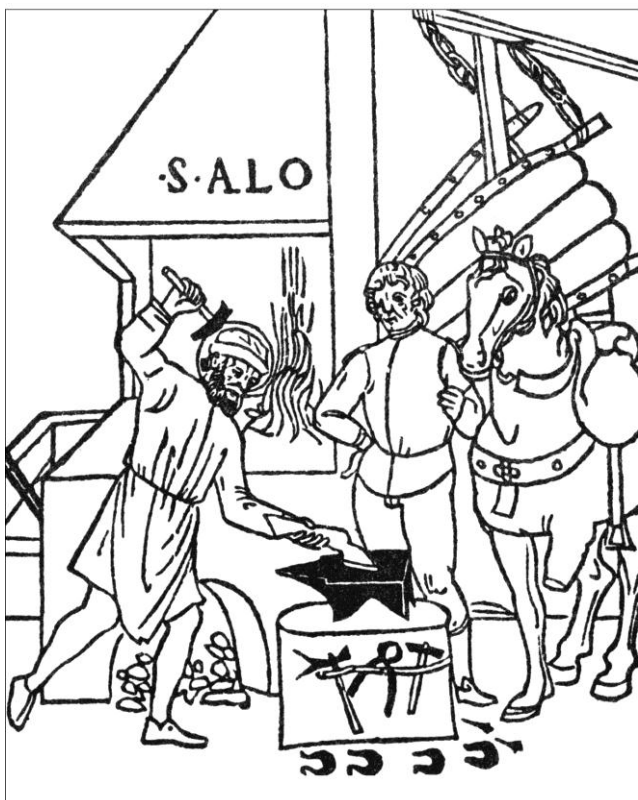


Pec na tavení železa na attické váze z 6. stol. B.C

Obr. Hutníci na řecké váze

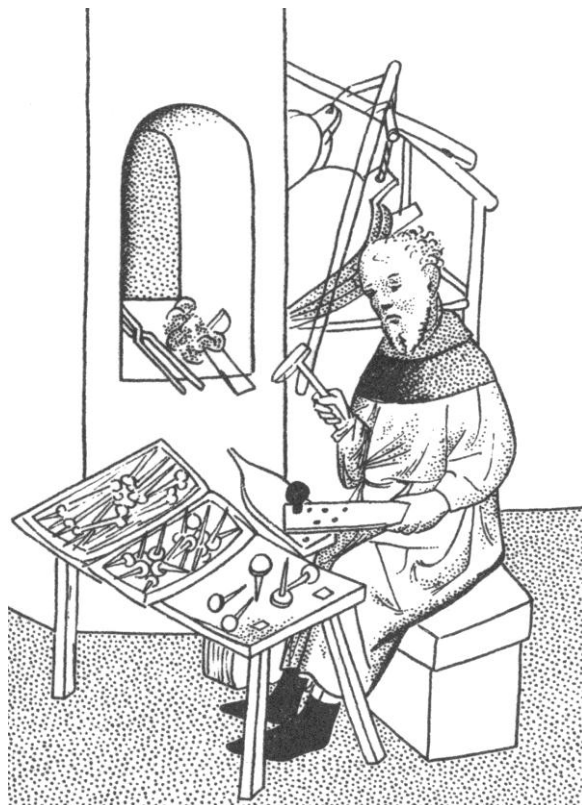


Obr. Středověký kovář



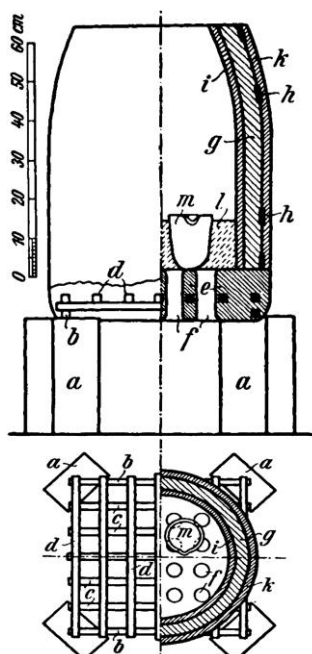
Sv. Eligius, vyobrazení z Benátského tisku, 1492. Patron kovářů a zlatníků, posléze franský biskup (6. stol.) Na obr legendární příběh, jak si poradil se vzpurným koněm.

Obr. Výroba hřebíčků



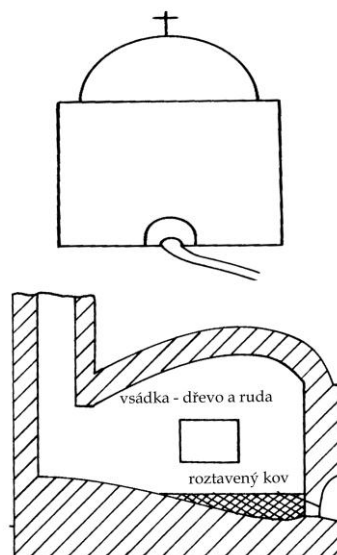
Výroba hřebíčků. Z německého rukopisu, 15. stol.

Obr. Kelímková pec



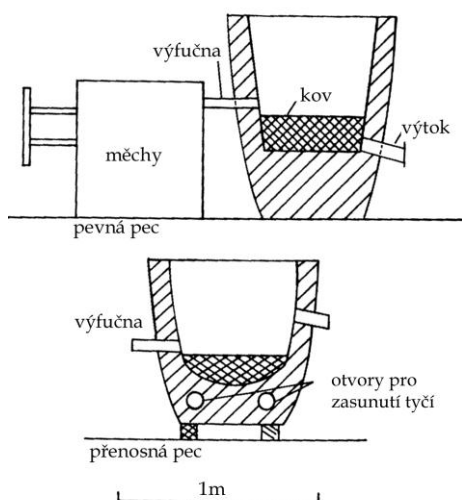
Kelímková pec na tavení mědi podle Theophila. Rekonstrukce Hawthorne a Smith.

Obr. Šachtová pec



Šachtová pec na tavení mědi a bronzu ze 14. stol. Rekonstrukce podle malby na okně chrámy v Yorku.

Obr. Čínská pec na tavení bronzu



Čínská pec na tavení bronzu z období dynastie Ming. Převzato z knihy R.F. Tylecota, *A history of metallurgy*, London 1992.

Obr. Egyptská pec na tavení bronzu



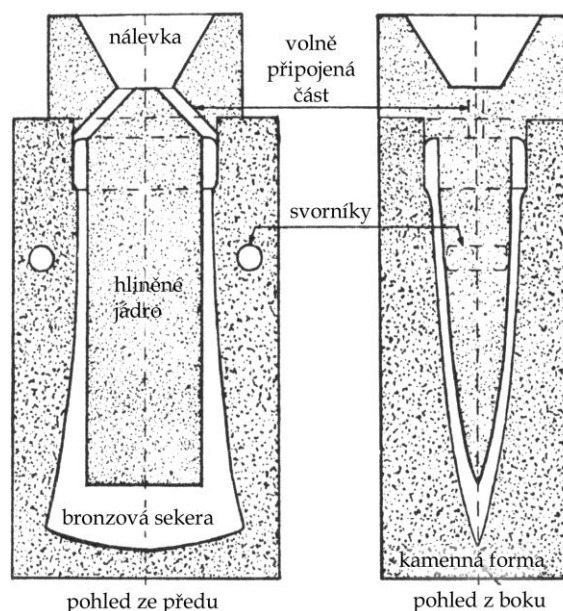
Egyptská kelímková pec na tavení mědi. 1. Muž pohánějící měchy šlapáním. 2. Pec. 3. Kelímek naplněný rudou. Malba na tumbě, Théby, kolem r. 1500 B.C.

Obr. Tavení mědi



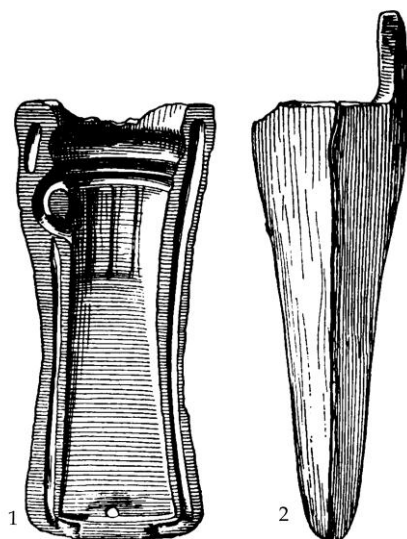
Tavení mědi. A., D. pece ke slévání měděné rudy v kelímcích (H). C. roztlučená ruda, E. měchy, F. dmychadlo páry používané místo měchů, G. příprava taviva, podle Lazara Eckera, 1574.

Obr. Forma na lití bronzu



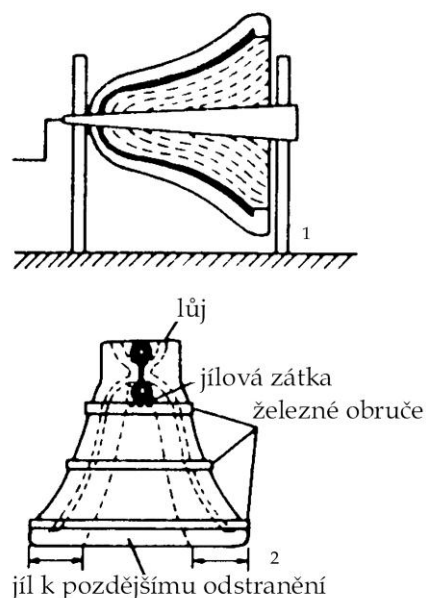
Forma na lití bronzových seker s kamenným pláštěm a hliněným jádrem. Rekonstrukce Singer-Holmyard, *A History of Technology*

Obr. Forma na lití bronzu



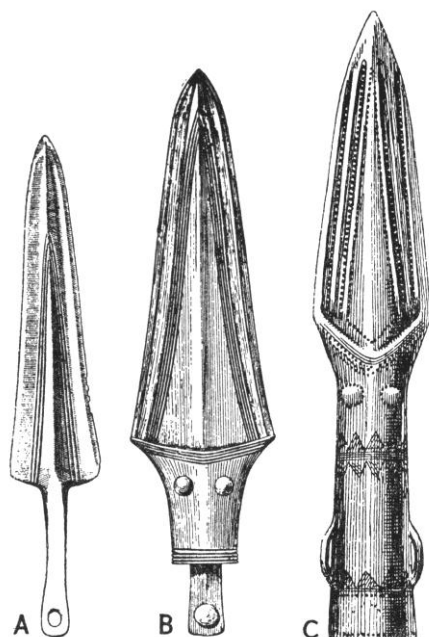
Bronzová forma s jádrem. 1. Průřez formou s licími kanálky, 2. jádro vkládané do formy. Forma byla zhotovena z bronzu tajícího při vyšší teplotě, než odléváný kov.

Obr. Lití zvonu



Příprava formy k lití zvonů podle Theophila. 1. Dřevěná forma vymazaná jílem se otáčí na dřevěné ose. Roztavený lůj při otáčení rovnoměrně tuhne na stěnách a vymezuje budoucí stěnu zvonu. 2. Schéma formy. Zbýlý prostor uvnitř formy je zaformován jílem. Při lití se lůj taví, nahrazuje jej bronz. Po zatuhnutí se dno odstraní. Nákres podle Tylecota.

Obr. Bronzová kopí



Bronzové hroty kopí, Británie, doba bronzová. Singer-Holmyard, A History of Technology

Obr. Bronzové sekery



Maďarské bojové bronzové sekery, doba bronzová. Singer-Holmyard, A History of Technology.

Obr. Likvační pec



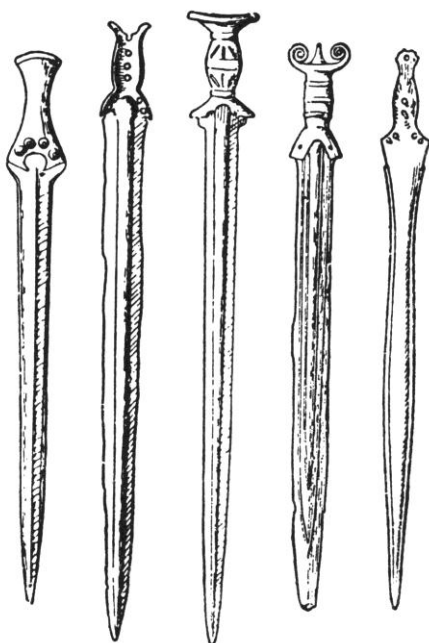
Likvační pec na extrakci olovnaté slitiny s vysokým obsahem stříbra (C. likvační koláče). Vyobrazení podle Lazara Eckera, 1574.

Obr. Mincovna



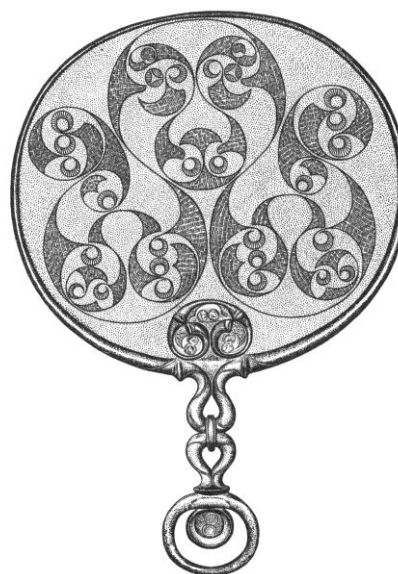
Mincovna z počátku 16. stol, ilustrace z životopisu císaře Maxmiliána.

Obr. Bronzové meče



Bronzové meče, Británie, doba bronzová.

Obr. Bronzové zrcadlo



Bronzové keltské zrcadlo zdobené emailem. Británie, 3. stol. A.D.

Obr. Řecké mince



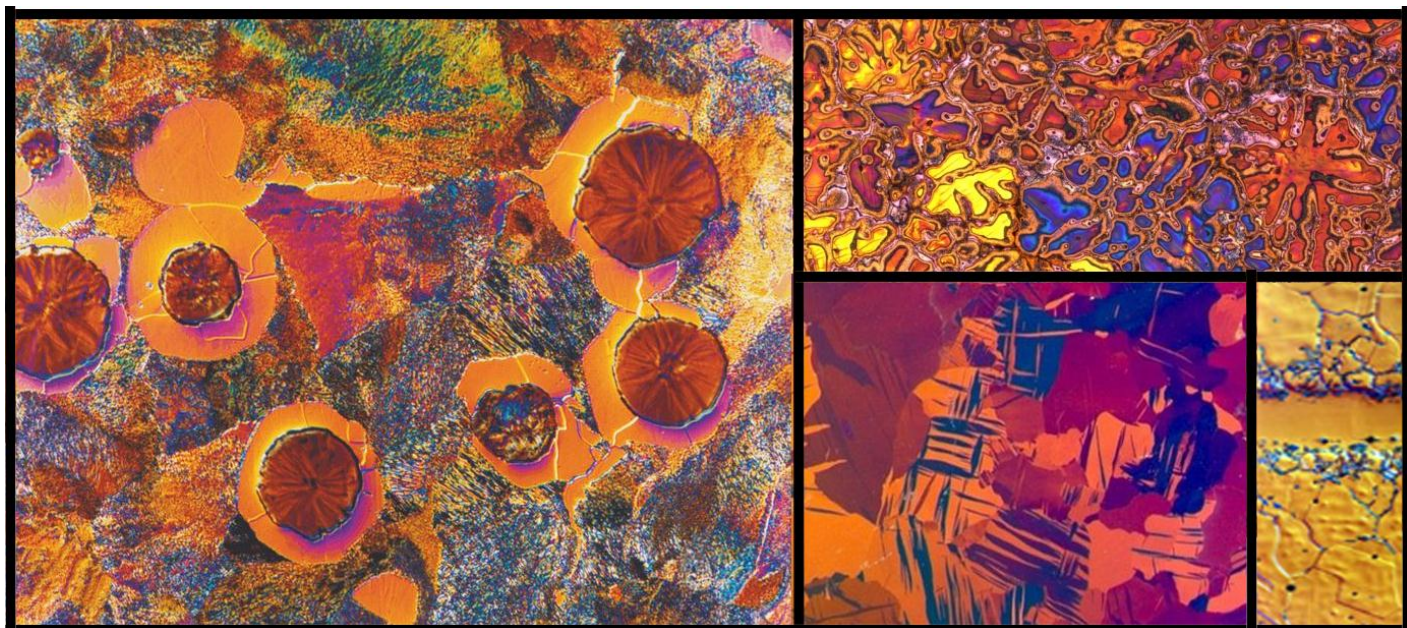
Řecké stříbrné mince ze 4. stol. B.C.

Obr. Ražení mincí



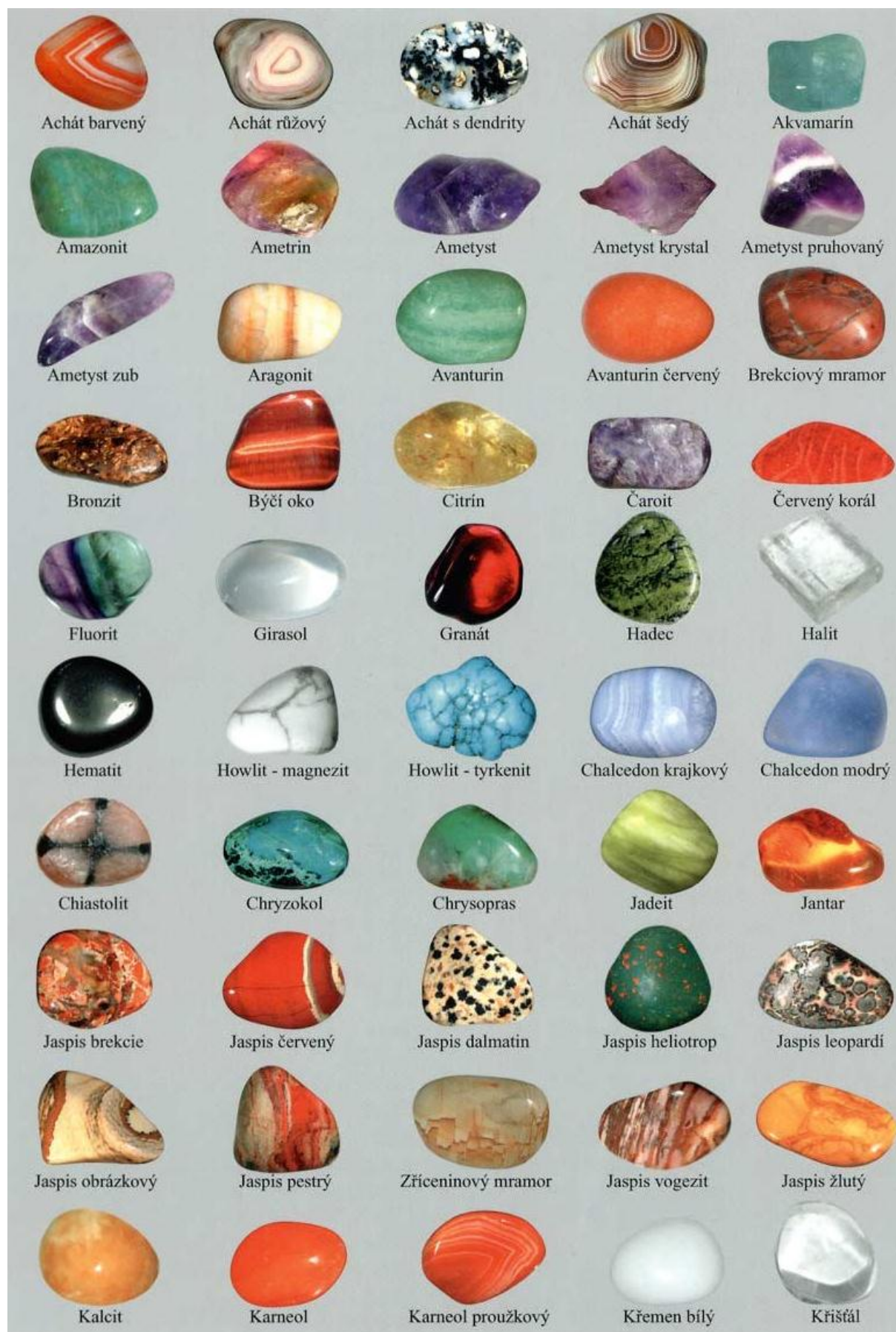
Razič mincí z 12. stol. Hlavice sloupu kostela Saint_Georges de Bocherville v Normandii.

Obr. Metalografické výbrusy v polarizačním mikroskopu

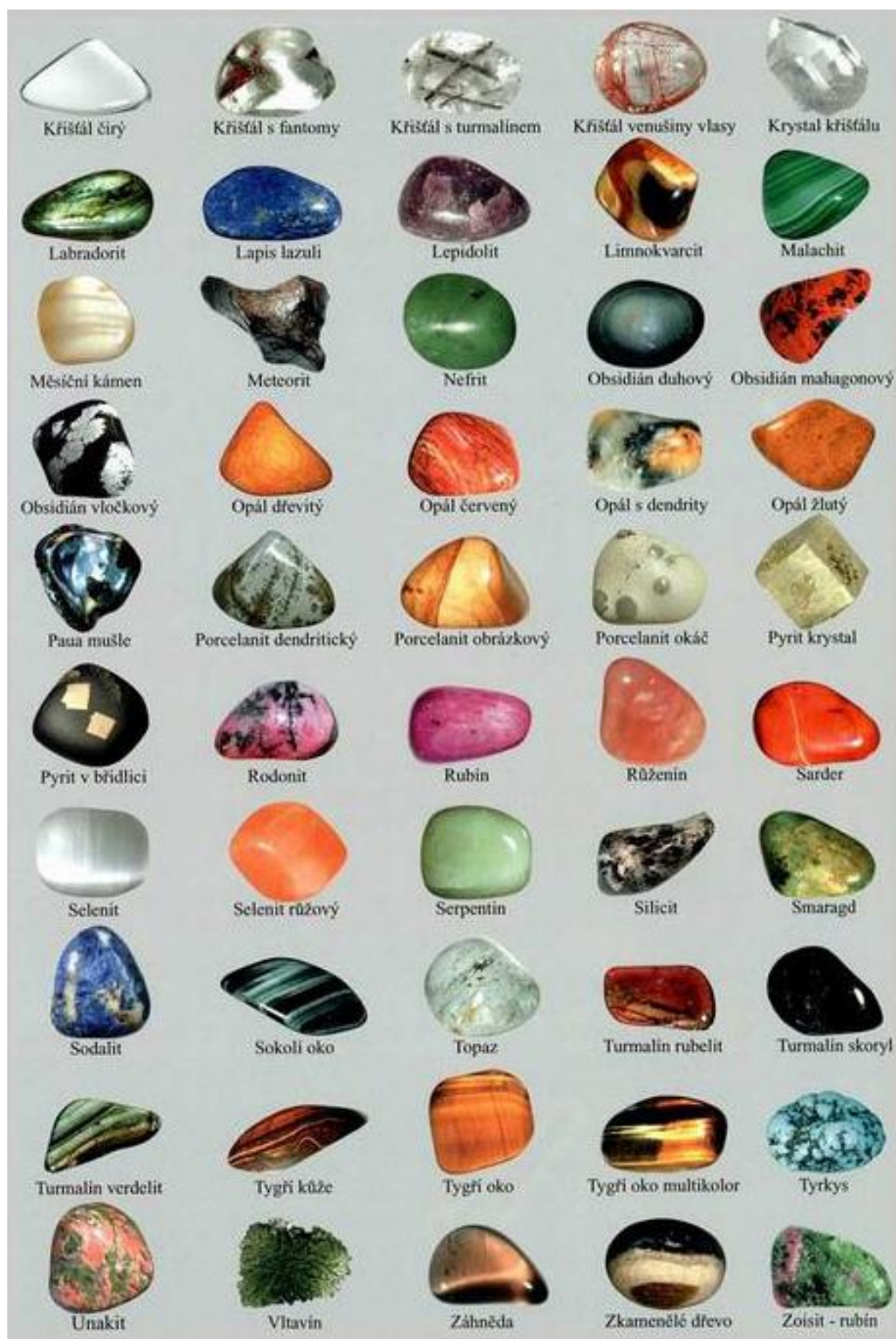


Snímky zobrazují krystalickou strukturu různých slitin. Jednotlivé fáze metalických a intermetalických krystalitů jsou barevně odlišeny.
K odlišení různých zón se používá také leptání a barvení.

Obr. Drahé kameny



Obr. Drahé kameny



Literatura

- ¹ Tylecote R.F.: A history of metallurgy, London 1992.
- ² Lucas A. : Ancient Egyptian Materials. London 1926. 2. vyd. : Ancient Egyptian Materials and Industries. London 1962
- ³ Alexander S.M., Towards a history of art materials part I., II. and III. In: AATA IIC 1969-1970
- ⁴ Vitruvius Marcus Pollius: Deset knih o architektuře (1. stol. BC). A. Otoupalík (ed. podle kritického vydání K. Krohna, Lipsko 1912) Praha 1953
- ⁵ Plinius, Gaius Secundus: Historia naturalis (1. stol.). Bailey K. C. (ed.): The Plinys Chapters on Chemicals Subjects, London 1929. Též: Mayhoff K. (ed.) Stuttgart 1967, 1970 Též: Rackham N. (ed.), London 1958
- ⁶ Ecker, Lazarus: Beschreibung allerfürnemsten mineralischn Erzt- und Berckwecksarten (Prague, 1574). A. G. Sisco, C. S. Smith (eds.). University Press, Chicago 1951. Též čes. překlad Technické muzeum Praha 1970
- ⁷ Holmyard
- ⁸ Probierbüchlein. (Magdeburg 1524) A. G. Sisco, C. S. Smith (eds.): Bergwerk- und Probierbüchlein. American Institute of Minig and Metallurgical Engineers, New York 1949
- ⁹ R.J.Forbes: The short history of the art of distillation. Leiden 1948.
- ¹⁰ Forbes R.J., Chemical Arts, In: Singer Ch., Holmyard E.J, Hall A.R, The History of Technology I.-IV., Oxford Clarendon Press, 1962, 1967, vol. I. 238-299.
- ¹¹ Smith C. S. , Forbes R. J. : Metallurgy as a science. In: Ch. Singer, E. J. Holmyard (eds.): A History of Technology III. Oxford 1967
- ¹² MacLeod I. D., Stabilization of corroded aluminium, Studies in Conservation 28 (1983), s. 1
- ¹³ Tylecote R.F.: A history of metallurgy, London 1992.
- ¹⁴ Forbes R. J. : Metals in the Greco-Roman world. In: Ch. Singer, E. J. Holmyard (eds.): A History of Technology II. Oxford 1967
- ¹⁵ Staehel und Eysen kunstilich weych und hart zu machen (Mainz 1532). H. W. Williams (ed.) Technical Studies in Fine Arts 4 (1935), s. 64.
- ¹⁶ Filarete, Antonio Averlino: Trattato di architettura (1451). W. von Oettingen (ed.) in: Quellenschriften für Kunstgeschichte und Kunsttechnik des Mittelalters und der Neuzeit III. Wien 1890. Též Berger E. : Quellen für Maltechnik während der Renaissance und deren Folgezet (16. a 17. stol.). München 1901, 2. vyd. Walluf-nendeln 1973 (Beiträge zur Entwicklungsgeschichte der Maltechik IV.)
- ¹⁷ Biriguccio Vanoccio: Pirotechnia (Venice 1540). Smith C. S, Gnudi M. T. (eds.). New York, Basic Books 1959
- ¹⁸ Stambolov T., Bleck R.D., Eichelmann N.: Korrosion und Konservierung von Kunst aus Metall I.-II. Weimar 1987
- ¹⁹ Tylecote F.R.: A history of metallurgy, London 1992.
- ²⁰ Holmyard
- ²¹ Stambolov T., Bleck R.D., Eichelmann N.: Korrosion und Konservierung von Kunst aus Metall I.-II. Weimar 1987
- ²² Singer Ch., Holmyard E.J. (eds.) : A History of Technology I.-V. Oxford 1957, 1965

- ²³ Holmyard
- ²⁴ Tylecote R.F.: A history of metallurgy, London 1992.
- ²⁵ Stambolov T., Bleck R.D., Eichelmann N.: Korrosion und Konservierung von Kunst aus Metall I.-II. Weimar 1987
- ²⁶ Sease B. : Benzotriazol, a review for conservators. *Studies in Conservation* 23 (1978)
- ²⁷ Merk L. E.: The effectiveness of benzotriazol in the inhibition of the corrosive behaviour, *Studies in Conservation* 26 (1981), s. 73
- ²⁸ Singer Ch., Holmyard E.J. (eds.) : A History of Technology I.-V. Oxford 1957, 1965
- ²⁹ Barba, Alvaro Alonzo: *Arte de los metales* (Madrid 1640). R. E. Douglass, E. P. Mathewson (eds.). Wiley, New York 1923
- ³⁰ Daniels V. : Plasma reduction of silver tarnish on Daguerreotypes. *Studies in Conservation* 26 (1981), s. 45
- ³¹ O'Shea C., Davides B., Kendell K., Aked S., The Use of Hydrogen Reduction of Iron. In: *Sborník AIC 1982*, Washington, s. 126-138
- ³² Eliade M.: *Kováři a alchymisté*, Praha 1980
- ³³ Taubl a kol.: *Zlatnictví klenotnictví stříbrnictví*. SNTL Praha 1989
- ³⁴ Cellini
- ³⁵ LeBégue, Jehan
- ³⁶ Straub R. E. : *Tafel und Tüchleinmalerei des Mittelalters*. In: *Reclam Handbuch der Künstlerischen Techniken I*. Stuttgart 1984
- ³⁷ *Aquae conficiendae ad emperandos omnes colores* (15. století), ms. Leidenské univ. knihovny Voss. Chym. Oct. 6. Arie Wallert (ed.): *Technologia Artis III*. (1993), s. 134-146
- ³⁸ LeBégue
- ³⁹ Thomson
- ⁴⁰ Theophilus Presbyter (Rugerus von Helmershausen): *Schedula diversarum artium* (12. století). Dodwell C. R (ed.). London 1961, 1970. Též: Hawthorne J. G. (ed.): *Diversiarum artium schedula*. Chicago 1963
- ⁴¹ Bouška V., Kouřimský J. : *Atlas drahých kamenů*. SPN Praha 1979.
- Bouška, Kouřimský, *Drahé kameny kolem nás*, Praha 1972.