

Umělecké pigmenty

Vlastnosti pigmentů

- Plnivo
- Stálost pigmentu
- Zrnitost
- Absorpce oleje
- Kryvost
- Barevnost
- Vybarvovací schopnost
- Rozdělení anorganických pigmentů

Pigmenty obsahující měď

- Azurit
- Malachit
- Zelený a modrý verditer
- Měděnky a měďnatý rezinát
- Svinibrodská a Scheeleova zeleň
- Ceruleum
- Chryzokol
- Dioplas

Pigmenty obsahující kadmium

- Kadmiová žluť a červeně

Pigmenty obsahující rtuť

- Rumělka
- Jodová červeně
- Minerální turbith

Pigmenty obsahující baryum

- Barytová běloba

Pigmenty obsahující vápník

- Křída
- Skořápková běloba
- Sádra
- Kostní běloba
- Svatojánská běloba

Pigmenty obsahující hliník

- Ultramarín

Pigmenty obsahující titan

- Titanová běloba
- Nikl-titanová žluť

Pigmenty obsahující cín

- Cínová běloba

Pigmenty obsahující olovo

- Olůvko
- Masikot a klejt
- Minium
- Olovnatá běloba
- Olovnato-cínčitá žluť
- Neapolská žluť
- Patentní žluť
- Vlámská běloba

Pigmenty obsahující chrom

- Chromoxid tupý
- Chromoxid ohnivý
- Chromová žluť

Zinková žluť

Stronciová žluť

Baryová žluť

Molybdenová oranž

Pigmenty obsahující zinek

Zinková běloba

Lithopon a krycí běloba

Pigmenty obsahující mangan

Manganová hněď a černě

Manganové modři

Manganová violeť

Pigmenty obsahující železo

Jílové minerály s obsahem železa

Zem zelená

Volkonskoit

Jarosit

Modrý okr

Pruská modř

Pigmenty obsahující kobalt

Smalt

Kobaltová modř

Celinová modř

Kobaltová zeleň

Kobaltová violeť

Aureolin

Pigmenty obsahující arsen

Auripigment a realgar

Pigmenty obsahující antimon

Timonox

Antimonová rumělka

Syntetické (moderní) organické pigmenty

Tab. Redukovaná periodická tabulka

Tab. Barevnost a rozpustnost anorganických sloučenin

Tab. bílých pigmentů

Tab. žlutých pigmentů

Tab. červených pigmentů

Tab. modrých pigmentů

Tab. zelených pigmentů

Tab. hnědých a černých pigmentů

Tab. Druhy měděnek

Tab- Moderní organické pigmenty

Obr. Barevnost přírodních těžených pigmentů

Obr. Odstíny různě připravených měděnek

Obr. Barevnost staromistrovských pigmentů

Obr. Moderní anorganické pigmenty

Obr. Moderní organické pigmenty

Literatura

[Zpět na hlavní stranu](#)

Vlastnosti pigmentů

Pigmenty jsou nerozpustné práškové barvy, které se používají k malbě v nejrůznějších pojivech a technikách. Řada z nich se uplatňuje při vybarvování ve hmotě, jak je tomu u skla, umělých kamenů, modelovacích hmot a syntetických polymerů.

Vedle pigmentů se k barvení používají barviva, která jsou rozpustná v pojivu či v barvicí lázni. Jejich hlavní použití je při barvení látek a kůží. Při barvicím postupu se barvivo naváže přímo na vlákno nebo na mořidlo, která je ve vláknech vysrážena. V každém případě je třeba vyloučit pozdější migraci. Chceme-li barvivo využít v malbě, je nutno je rovněž znehybnit, opatřit jakousi kotvou. Podobně, jako se kdysi pro kotvení lodí využívaly kameny, tak se od starověku používají k uchycení barviv nerozpustná zrnka substrátu, na která je barvivo vázáno chemickou nebo fyzikální vazbou. Pod mikroskopem je takový útvar patrný jako pevně ohraničené zrno a na něm neurčitě umístěná barevná tečka, shluk molekul barviva. V případě, že barvivo není sráženo na substrát, migruje barevnými vrstvami i po zaschnutí pojiva (krvácí) a prorůstá podložkou.

Pigmenty se charakterizují řadou vlastností fyzikálního a chemického charakteru. Patří k nim chemické složení, plnivo, velikost zrn (zrnitost, jemnost tření), světlostálost, stálost v zásaditém prostředí (potřebná pro fresco a nástěnnou malbu), kryvost, vybarvovací schopnost, absorpce – oleje. U minerálů tvořících pigment se určuje index lomu, dvojlom, tvar zrna, tvrdost a další charakteristiky

Plnivo

Plnivo je nebarevná stálá látka, která se přidává pro zlevnění pigmentu, zesvětlení, případně pro úpravu textury. Používá se nejčastěji baryt, křída a křemičitá nebo jílovitá hlinka.

Stálost pigmentu

Světlostálost se určuje pro určité pojení (olej, tempera, akryl, alkyd). Zkouší se standardním způsobem v osvitové komoře, kde je pigment či barvivo vystavováno světlu se zvýšeným podílem UV, tak aby se simulovalo zrychlené stárnutí. Tato světlostálost se určuje čísly 1 (nejlepší), 2 (střední, ale uspokojivá), 3 slabá, 4 neuspokojivá. V textu se často uvádí stálost odhadem na základě zkušenosti, protože u pigmentů, které se dnes komerčně nevyužívají, se světlostálost nestanovuje. U moderních organických pigmentů je uvedena převážně světlostálost 1 a někdy dokonce stálost v zásaditém prostředí. Je třeba si uvědomit, že jde o hodnoty zjištěné simulovaným stárnutím a dlouhodobá stálost, jakou vyžaduje trvanlivost uměleckého díla, není vyzkoušena.

Někdy se mluví o stálosti jako takové a myslí se tím celková stabilita pigmentu. Jde o charakteristiku povšechnou s malou vypovídací schopností. Stálost je vždy ovlivňována prostředím, v jakém se pigment nachází, teplotou, vlhkostí a intenzitou osvětlení. Například olovnatá běloba je v olejomalbě stálá, je-li však málo pojena, jak je tomu v pastelu, černá kontaktem se sirnými sloučeninami obsaženými ve vzduchu. Pruská modř je ve všech pojivech stálá i na přímém slunci, v zásaditém prostředí však velmi rychle hnědne.

Zrnitost

Další charakteristikou je velikost zrna či zrnitost. Udává se v mikrometrech (10^{-6} m). Obvyklá velikost u syntetických pigmentů je 1-10 μ , u těžených až 70 μ . Pro každý pigment existuje ideální interval zrnitosti, kdy nejlépe vynikne jeho barva. Lazurní pigmenty jako azurit nebo ultramarín se třou hrubě, kryvá rumělka nebo minium se třou jemněji. Zrnitost je však mnohdy dána formou,

v jaké se pigment nachází v přírodě, nebo v jaké vzniká při výrobě. Tehdy slouží tření hlavně ke sjednocení velikosti zrn a aglomerátů, aby barva dobře stékala ze štětce, a k jejich smočení.

Tření pigmentů je v receptářích věnována velká pozornost. Provádělo se plochým třičem ze slinuté kameniny nebo zabroušeným oblázkem vsazeným do držátka. Podkladem byla deska z porfyru nebo mramoru, na které se prášek roztíral krouživými pohyby. Pigment se při tom smácel vodou, žlučí, octem nebo močí, podle toho, co nejlépe prospívalo jeho barevnosti. Pro olejomalbu se pigment sušil, měl-li být pojen vodou ředitelným médiem, vlhký se rovnou míchal s pojivem. Při přípravě malých množství barvy pro knižní malbu se nesrážené barvivo někdy třelo rovnou s kamencem nebo jiným substrátem a srážení v roztoku se vůbec neprovádělo. Právě tak se někdy přidávalo na třecí desku i pojivo a barva se hned používala nebo se uchovávala sušená v koláčcích jako dnešní akvarelové barvy.

Setkáváme se sice s radami, že pigment je třeba třít co nejdéle a co nejdůkladněji, je-li však příliš jemnozrnný, ztrácí barevnost a v malbě tmavne, díky příliš intenzivní solvaci pojivem. Spotřebuje pojiva příliš velké množství a jeho filmy praskají. Dále je třeba si uvědomit, že čím je pigment jemněji třen, tím je světlejší.

Absorpce oleje

Spotřeba oleje a pojiva vůbec souvisí se sorpční aktivitou a specifickým povrchem pigmentu, který se udává v m² na 1g materiálu. Největší spotřebu oleje mají zinková běloba, lampová čern (saze) některé okry a umbry. Běžně se absorpce olejového pojiva uvádí v hmotnostních procentech. Zjišťuje se tak, že se olej přikapává do třeného pigmentu tak dlouho, dokud nevytvoří soudržné těsto.

absorpce oleje = hmotnost oleje : hmotnost pigmentu

Kryvost

Kryvost je závislá na rozdílu indexu lomu pigmentu a prostředí, ve kterém se zrno nachází. Při přechodu paprsku ze vzduchu do krystalu, nastává změna rychlosti světla a zároveň směru paprsku. Čím je větší rozdíl v průchodnosti obou optických prostředí, tím větší je úhel zalomení paprsku. Optickou hustotu prostředí popisuje veličina zvaná index lomu, která je úměrná úhlu, ve kterém se paprsek zalomí při přechodu z vakua do daného prostředí.

$$n = \sin i : \sin r$$

Kryvost barevné vrstvy stoupá s úhlem zalomení paprsku při průchodu z pojiva do pigmentu. Stoupá tedy s rozdílem indexu lomu pigmentu a pojiva. Obecně je prostředí tím opticky hustší, čím je polarizovatelnější elektronový obal atomů, které je tvoří. Takové jsou rozsáhlé elektronové obaly těžkých prvků jako je olovo, kobalt nebo rtuť. Tento vliv je dobře patrný na vzrůstajícím indexu lomu olovnatých skel, který je závislý na vzrůstajícím podílu oxidu olovnatého ve sklářském kmeni. Podobně se projevuje stoupající množství kyslíku zabudované do oxidovaného olejového filmu. Starší a zoxidovanější filmy mají vyšší index lomu.

Z hodnot indexu lomu uvedených v tabulce je patrné, že některé pigmenty jsou transparentní v oleji, ale v tempeře jsou kryvé. U pastelu se na ztrátě transparentnosti podílí porozita malby, neboť pojivo neobaluje úplně zrna a lom světla nastává nejen na rozhraní pigment - pojivo, ale také pigment - vzduch.

Se změnou indexu lomu oleje souvisí průhlednění polokrycích vrstev. Postupnou oxidací oleje, která probíhá po celá desítiletí a staletí, se zvyšuje index lomu oleje a rozdíl hustoty optických prostředí na rozhraní některých zrn se snižuje. Je to jeden z aspektů způsobujících temnění barokní malby na bolusovém podkladě, neboť v barevném součtu jednotlivých vrstev se stále více

uplatňuje hnědočervené zbarvení podkladu. K průhlednění malby přispívá i již zmíněná povrchová solvatace zrn některých pigmentů. Vytváří se tak přechodová vrstva mezi pojivem a pigmentem, na jejíchž rozhraních je lom světla jen nepatrný.

Na kryvosti vrstvy se podílí také rozptyl světla na heterogenitách, jakými jsou hranice pigmentových zrn. Rozptyl světla nastává na částicích srovnatelně velkých jako vlnová délka světla. Jsou-li heterogenity menší, nastává tzv. ohyb světla a záření se překážce díky své sinusoidní dráze vyhne. Taková vrstva je navzdory svému heterogennímu složení průhledná. U větších heterogenit má vrstva opalizující charakter nebo je zcela neprůhledná. Příkladem rozptylu světla je vznik mlhy. Molekuly vodní páry rozptýlené ve vzduchu vytvářejí průhledné, opticky homogenní prostředí. Při ochlazení se vysrážejí kapénky, které jsou větší, než vlnová délka denního světla, a vznikne zákal - mlha. Přístroje pro vidění v mlze sledují obraz v infračervené oblasti spektra, které je lidskému oku nepřístupné. Toto záření má vlnovou délku větší, než kapénky mlhy, a prostředí je pro něj opět průhledné.

Index lomu některých prostředí

Prostředí	index lomu
vzduch	1
voda	1,33
olovnaté sklo	1,8-1,61
diamant	2,42
tragant	1,5
šelak	1,53
bílek	1,4
polyvinylacetát	1,45
zaschlý olej	cca 1,6
anorganické pigmenty	1,7-3,5
plniva	1,5-1,6
org. barviva	1,4-1,

Barevnost

Zatím jsme nechávali stranou stěžejní vlastnost pigmentů, totiž barevnost. Proč je vůbec něco barevné? Jak je známo, bílé světlo je směsí spektrálních barev. V okamžiku, kdy ve spektru některá barva (tj. některá vlnová délka) chybí, fyziologicky je světlo vnímáno jako barevné, a to v barvě doplňkové k barvě chybějící. Je-li absorbována například červená barva, jak je tomu u rostlin, vnímána je zelená.

Proč ale absorpce vlnových délek nastává? Odpověď na tuto otázku souvisí se skutečností, že určitým vlnovým délkám odpovídají určité energie, jichž je záření nositelem. Záření je třeba chápat jako proud energetických kvant. Část této energie se při průchodu materiálem spotřebovává na intenzivnější kmitavé pohyby chemických vazeb. Platí, že jsou absorbovány vlnové délky odpovídající energii chemické vazby. Vznikají tzv. absorpční pásy (části spektra se sníženou intenzitou), jejichž součet vytváří odstín sledované látky. Absorpční pásy pokračují i mimo viditelné spektrum a jejich sledování v ultrafialové a infračervené oblasti se využívá k identifikaci sloučenin a ke studiu jejich struktury.

U některých látek se liší barva absorpční, způsobující zbarvení procházejícího paprsku, a barva reflexní, projevující se u paprsku, který se odrazil od jejího povrchu. Příkladem je hematit, jehož absorpční barva je červená a reflexní je kovově stříbrná, nebo fuchsin, jehož absorpční barva je růžovo-fialová (zvaná magenta) a reflexní je kovová zeleno-černá. Na barevnosti pigmentu se podílí obě barevnosti a jejich podíl je dán zrnitostí pigmentu a pojením. Převážně se však uplatňuje barva absorpční.

Vybarvovací schopnost

Vybarvovací mohutnost pigmentu udává množství pigmentu schopného vybarvit do stanoveného odstínu určité množství nebarevné směsi. Obvykle se neudává číselně. Tato vlastnost pigmentu závisí převážně na intenzitě absorpce viditelného záření. Svůj podíl na ní však má také fluorescence, schopnost transformovat ultrafialové záření na záření viditelné. Velká část pigmentů má schopnost v UV fluoreskovat v barvě stejné nebo podobné barevnosti, jako ve viditelném světle. Tato vlastnost je zvláště nápadná u všech bělob, patrná je však i u kadmí, rumělky, kobaltových a jiných barev. Znamená to, že k barevnému účinku v denním světle se přidává barevné vyzařování, které do viditelné oblasti transformuje část energie neviditelného světla. V případě, že fluorescenční barva se od barevnosti v denním světle liší, je ji možno použít k identifikaci látky (pigmentu i pojiva), jak se to děje při zkoumání ve fluorescenčním mikroskopu.

Rozdělení anorganických pigmentů

Anorganické pigmenty jsou převážně oxidy a soli přechodných a některých nepřechodných kovů. Kovy tvořící pigmenty jsou vyznačeny v periodické tabulce.

Jako pigmenty se dají využít ty barevné sloučeniny, které se vyznačují nerozpustností a chemickou stálostí. Tabulka na konci kapitoly uvádí přehled barevnosti a rozpustnosti běžných anorganických sloučenin, z nichž ty, které se používají jako pigmenty jsou označeny rámečkem.

Další tabulka tamtéž je určena k zpřehlednění typické barevnosti sloučenin jednotlivých kovů. V dalším textu jsou pigmenty probírány v pořadí podle chemické příbuznosti, která se řídí příslušností prvků ke skupinám periodické soustavy:

1. skupina: měď, stříbro, zlato
2. skupina: barium, vápník, zinek, kadmium, rtuť
3. skupina: hliník
4. skupina: titan, cín, olovo
5. skupina: arsen, antimon, bismut
6. skupina: chróm
7. skupina: mangan
8. skupina: železo, kobalt, nikl, platina

Pigmenty okrajové důležitosti jako molybdenová modř, wolframová modř, platinová žluť, uranová žluť a Cassiův purpur (koloid stříbra) jsou uvedeny pouze v tabulkách a ve slovníčku.

Pigmenty obsahující měď

Sloučeniny mědi se v přírodě vyskytují v podobě produktů zvětrávání kovové mědi. Rudná ložiska jsou tvořena převážně oxidy (kuprit Cu_2O , tenorit CuO) a sulfidy (chalkosin Cu_2S , chalkopyrit CuFeS_2 , bornit Cu_3FeS_3). Dobře známé jsou polodrahokamy: zelený malachit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ a modrý azurit $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, zelený diopas $\text{CuSiO}_2(\text{OH})_2$ a chryzokol $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, které byly v minulosti využívány i jako pigmenty. Další drahokamy obsahující měď jsou křemičitany. Patří k nim zelený chryzokol a diopas.

Měď se ve svých sloučeninách vyskytuje v mocenství 1+ a 2+, přičemž 2+ je typické. S výjimkou oxidů jsou sloučeniny mědi zelené, modrozelené a modré, jak je možno pozorovat na různých

variantách měděnky (směs uhličitánů, hydroxidů, síranů resp. chloridů). Tato látka samovolně vznikající korozi mědi se od starověku používala jako pigment. Z užití ji nevyřadila ani relativní nestálost a rozpustnost, protože dlouhou dobu neexistovala její barevně rovnocenná náhrada. Měděnky připravované s močí reprezentují amokomplexy mědi (koordinační číslo mědi je 2 a 4, typické 4) vyznačující se temně modrým zbarvením s tónem do fialova. Tyto komplexy vznikají ze všech roztoků měďnatých iontů přilítím amoniaku.

Společnou vlastností měďnatých pigmentů je hnědnutí při zahřívání (vnik oxidu měďnatého) a černání vlivem sirovodíku a nestálých sulfidických pigmentů (vznik sulfidu měďnatého). Dalším společným rysem je katalytická aktivita měďnatých iontů uplatňující se při oxidačních reakcích. Díky katalýze olejové pojivo v jejich přítomnosti rychle schne. Pokračující oxidace však může působit poškození až rozpad pojiva nebo může poškozovat neizolovanou podložku malby. Rozpustné sloučeniny mědi jsou jedovaté.

Azurit

Složení: Azurit je tyrkysově až nafialověle modrý minerál, uhličitán měďnatý $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Používá se jako pigment i jako šperkařský kámen.

Výroba: azurit se v přírodě často nachází společně s malachitem vyskytují společně. Ve středověku se těžily v Arménii (jeden z názvů pro azurit je armenius lapis), od raného středověku do pol. 17. stol se těžilo v Maďarsku a v Německém Harzu, jak to popisuje Georgius Agricola. Na Dálném Východě se azurit a malachit těžil po celou historii, do Evropy se z těchto končin dovážel převážně v 19. stol. V současnosti jsou využívána naleziště v Zaire, Rhodesii, Chile a v Chessy ve Francii.

Při zpracování těženého minerálu je pigment nejprve zbavován nečistot plavením, potom drcen a třen na křídovitý prášek a tříděn podle velikosti zrna levigací. Používá-li se jen voda, je proces levigace zdlouhavý. Již ve středověku bylo proto k třídění částic používáno mýdlového roztoku, roztoku gum nebo louhu.

Vlastnosti: Azurit má index lomu 1.73-1.88, hustotu 3.8 gcm^{-3} , tvrdost 3.5-4 °M a pojí se se 100% oleje. Azurit je lazurní barva o nízkém indexu lomu, jejíž barevný tón vynikne lépe ve vodou ředitelném pojivu. V oleji však byl rovněž rozšířen.

Azurit jako nerost je modrý, s nádechem do zelena, často má však nafialovělý tón, který se blíží ultramarínu. Minerál lze proto s ultramarínem v některých případech zaměnit, azurit je však podstatně měkčí a při tření se tento rozdíl ihned projeví. Další s výhodou užívanou zkouškou je žíhání, jemuž azurit podléhá a ultramarín odolává. Fialový odstín se u pigmentu obvykle neuplatní a tón do zelena je tím výraznější, čím jemněji je pigment drcen.

Azurit je nerozpustný ve vodě, při rozpouštění v kyselině chlorovodíkové je možno pod mikroskopem sledovat vzrůst hnědých jehliček chloridu měďnatého, který v roztoku barví žlutě. Zároveň se vyvíjejí bublinky oxidu uhličitého, jako u všech uhličitánů, ty však nemusejí být pozorovatelné, zvláště je-li vzorek pojen v oleji. Při rozpouštění v kyselině octové lze mikroskopicky sledovat vznik jedovatě zelených krystalků octanu měďnatého. Zmíněné reakce se však do dokazování nepoužívají (viz identifikace). Zásadité prostředí nemá na azurit vliv, což umožňuje jeho použití ve freskové malbě. Je citlivý na kyselé prostředí, mírná acidita pojiva jej však neovlivňuje.

Azurit má schopnost na vzduchu přecházet na malachit absorpcí oxidu uhličitého ze vzduchu. Tento jev byl pozorován na italských freskách. Vlivem mořské soli unášené větrem v přímořských krajích může vznikat z azuritu zelený minerál atakamit, zásaditý chlorid měďnatý, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Zmíněné chemické změny u děl malovaných olejem a temperou nenastávají.

Azurit při žíhání nad 600°C nebo při tavení se sodou hnědne a černá za vzniku oxidů mědi. Chovají se tak všechny měďnaté pigmenty s výjimkou sklovitého cerulea, antické modři a chryzokolu.

Azurit je napadáný sirovodíkem a nestabilními sulfidickými pigmenty za vzniku černého sulfidu měďnatého. Výskyt této barevné změny je však poměrně řídký, neboť mu brání kompaktní krystalická struktura azuritu s malým reaktivním povrchem.

Historie a použití^{1,2}: Azurit byl velmi rozšířený od starověku (Egypt, Babylónie) do poloviny 17. stol. Byl nejrozšířenější modří do objevu smaltu, neboť byl levnější než ultramarín. Později, do počátku 19. stol. se vyskytuje jen sporadicky a ve 20. stol. již vůbec ne. Objevuje se ve všech technikách a navzdory hrubému tření i v knižní malbě. Při povrchním ohledání jej lze v nástěnné malbě snadno zaměnit s tyrkysově zbarvenou zásaditou měděnkou.

Hrubě třený azurit má díky lomu světla na krystalech zvláštní zářivost, která se do jisté míry ztrácí přidáním pojiva. Podle receptů i na základě nálezů víme, že ve snaze zachovat tento efekt, byla v některých případech barevná plocha natřena čistým pojivem a azurem jen posypána. Pro zpevnění pak byla přetřena lakem, který však často ztmavil nebo zčernal a původní efekt se ztratil. Na příčném mikroskopickém řezu je často vidět krásné modré krystaly azuritu, které vyčnívají z vrstvy pojiva a jsou zalité lakem. Jeho odstranění je v takovém případě velmi delikátní záležitostí, neboť porézní vrstvu modří lze snadno poškodit.

Azurit je, jako všechny modře, citlivý na žloutnutí oleje, které mění jeho tón do zelena. Třel se proto s ořechovým nebo makovým olejem, který však pomalu schne. Z téhož důvodu je někdy také klihem, ačkoli zbytek obrazu je pojen mastnou temperou. Pro zjasnění barvy se někdy při tření přidával levandulový olej³.

Malachit

Složení: Zelený minerál malachit je chemicky zásaditý uhličitán měďnatý $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$. Využívá se jako pigment a častěji jako šperkařský kámen. Díky krásné kresbě korozních vrstev se používal k vykládání nábytku, oltářů a dalších předmětů.

Výroba: Malachit se nachází na mnoha místech světa jako svrchní oxidizovaná zóna depozitů v rudních ložiscích mědi. Bývá asociován s azurem, který je po geologické stránce jeho předkem v procesu zvětvávání. Malachit se v průběhu středověku těžil například v Harzu, v Maďarsku a posléze v Chessy ve Francii. Od počátku 18. stol. byl do Evropy dovážen uralský malachit.

Vlastnosti: Vlastnosti malachitu se velmi podobají vlastnostem azuritu, s nímž je chemicky příbuzný. Používal se hrubě třený, má malou krycí a vybarvovací mohutnost, vyniká stálostí ve všech technikách včetně freska, příležitostně bývá napadán sirnými sloučeninami (vznik černého zbarvení způsobeného vznikem sulfidu). Rozpouští se již ve slabých kyselinách a při žhání hnědne.

Historie a použití: Malachit jako první používali Egypťané a Číňané, v jejichž vlasti se jeho ložiska nacházejí. V Evropě se malachit nikdy jako pigment v širokém měřítku neuplatnil. Můžeme jej nalézt na deskových malbách malovaných temperou, v níž se jeho barevnost neztrácí tolik, jako v oleji. Nejpopulárnější byl pravděpodobně v době renesance. V receptářích je však zmiňován jen málo.

Malachit se používal asi do r. 1500. Můžeme jej nalézt na středověkých nástěnných malbách, v Čechách však bylo častější použití zelené měděnky. Vyskytuje se jako umělá patina na předmětech uměleckého řemesla a jeho nálezy všeobecně nejsou příliš četné, neboť třením zesvětla a ceněné hluboce zelené tóny bylo lze získat jinými měďnatými barvami.

Zelený a modrý verditer

Složení těchto pigmentů by mělo odpovídat malachitu $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ a azuritu $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, ale vzhledem k množství adičních solí obdobné barvy, které měď tvoří, na to nelze spoléhat. Rozlišení těchto měďnatých pigmentů fyzikálně-chemickými metodami se zatím příliš nedaří,

odlišení umělých a přírodních měďnatých barev je však velmi snadné mikroskopicky na základě různé krystalinity. Přírodní minerály se vyznačují charakteristickými krystalitami, zatímco umělé měďnaté pigmenty jsou extrémně jemnozrnné.

Pokusy nahradit malachit a azurit syntetickými pigmenty téhož chemického složení (zelený a modrý verditer) se daly v 17. a 18. stol., pigmenty však byly velmi jemnozrnné, což mělo vliv na jejich nevalnou stabilitu (jemný prášek má velký specifický povrch a tudíž velkou reakční plochu).

Výroba vychází z modré skalice, která se sráží uhličitánem sodným. V roztoku přebytečné sody se nechá stát v chladu po dva dny a krystalická sraženina se pak promývá.

Za relativně stálý byl považován jen britský produkt, do kterého se někdy přidával kamenec. Zelený verditer měl navíc velmi světlou barvu, která bránila jeho širšímu využití.

Měděnky a měďnatý rezinát

Umělých měďnatých barev, měděnek byla vyráběna celá řada. Díky analytickým obtížím nebyl však výskyt jednotlivých druhů dodnes detailně popsán. Odstín těchto zelení a modří je dán typem měďnaté soli a solí přimíšených při výrobě. U některých typů měděnek se udává, že se vyráběly jen v 19. nebo v 18. stol. Jejich dřívější výskyt však nelze vyloučit, neboť jejich příprava se při alchymistických pokusech přímo sama nabízela.

Výroba⁴: Měděnka se stejně jako olovnatá běloba tradičně vyráběla ve vinařských krajích z kvašených vinných matolin odpadajících při lisování vína. Výpary obsahující ocet (kyselinu octovou) a oxid uhličitý, se nechaly působit na měděný plech. Po několika týdnech se měděnka oškrábala a proces pokračoval. Takto se získala směs bazické a neutrální měděnky, která se čistila rozpouštěním v destilovaném octě a z roztoku pak krystalovala neutrální měděnka. Bavor Rodovský⁵ ve své alchymistické příručce píše: „na stěně sklenice vystřelí se křišťálové zelení.“

Viride salsum, jak jistý druh měděnky označuje Theophilus⁶, se vyráběla působením octa nebo moči na měď potřenou medem s kamennou solí. Ze soli vznikal zelený chlorid měďnatý, který má jedovatě zelenou barvu. V receptáři Bavora Rodovského⁷ se přidává do octa za stejným účelem salmiak.

Viride rotomagense se podle Mappae Clavicula⁸ vyráběla tak, že se parám octa vystavil plech potřený mýdlem. Měděný plech se také mohl posypat hlinitým hydrátem, na který se vznikající měděnka adsorbovala. Snížila se tak její rozpustnost a zvýšila stabilita. Takovéto pokusy jsou zmiňovány v 17. stol. v Německu.

Řadu receptů na výrobu měďnatých barev uvádí DeMayerne⁹: Měďnatý rezinát se vyrábí například ze měděnky, benátského balzámu a terpentýnu. Směs se vaří a nakonec cedí přes plátno. Měď obsažená v měděnce přitom zreaguje s pryskyřičnými kyselinami rozpuštěnými v terpentýnu, zvláště s kyselinou abietovou, a vznikne pryskyřičné mýdlo.

Podíl amoniakálních komplexů způsobuje modrofialovou barvu měděnky připravené z chloridu amonného a měděnky v koncentrovaném roztoku vinného kamene. Může se přidat olovená běloba a s olejem se utře těsto, které se uhněte do bochánků a zahřívá se. Jinou možností je kaši nalít do uzavřené sklenice a zahřívát v troubě nebo v chlévské mrvě. Zdrojem amoniaku může být vedle chloridu amonného i moč.

Vlastnosti: Měděnka v temperovém pojivu dobře kryje, v oleji je lazurní (má index lomu 1.5-1.7). Její barva se pohybuje od tyrkysové přes zelenomodrou po sytě zelenou. Setkáváme se s upozorněním, že „měděnka kazí všechny barvy“ a je třeba na ni používat jiný štětec a jinou skleničku k praní štětců, než na práci s ostatními barvami. Prokazatelně způsobuje blednutí organických pigmentů, případně reaguje se sulfidickými pigmenty.

S olejem velmi rychle schne a přidávala se do některých černí jako sikativum. Tato její schopnost katalyzovat oxidaci se může posléze stát příčinou zkázy podložky, na kterou byl takovýto inkoust použit. Papír, plátno i kůže se v místě kontaktu s měďnatými ionty rozrušuje a rozpadá. Takovýto jev, který byl německy nazván Kupferfraß (mědižer), postihuje staré tisky, mapy, knihy a lze jej pozorovat i u nejrozličnějších předmětů uměleckého řemesla. Význam pro nastartování oxidativní destrukce má ultrafialové záření. Velký podíl těchto vlnových délek má sluneční světlo, intenzivní světlo reflektorů, jaké se používají při fotografování a filmování, horské slunce a xerox. Intenzivní ozáření má dlouhodobé důsledky a může se projevit až po několika letech.

V oleji měděnka podléhá hnědnutí (rozkládá se na oxid měďný), od podložky je však dostatečně izolována a rozpad olejové vrstvy nebyl popsán. Na obrazech postihuje změna barevnosti často vegetaci, nemusí být proto na první pohled patrná, neboť lesní porost pouze získá podzimní barvy. Nápadnější změny vzniknou zhnědnutím lazur na stabilnější podkladové barvě.

Měděnka se samovolně v pojivech rozpouští za vzniku oleátů a proteinátů, podobně jako zelený verditer, ale daleko rychleji. Takto vzniklý film je těžko k rozeznání od záměrně vyrobeného rezinátu. Na iluminacích z 9.-14. století byly nalezeny barvy připomínající rezináty, jde však pravděpodobně o proteináty vzniklé samovolně z měděnky¹⁰.

Používání rezinátu není zcela objasněno, neboť jsou potíže s jeho identifikací. V současnosti se jako doba jeho výskytu udává rozmezí 13. - 17. stol. Jeho spolehlivé určení je možné jen za použití fyzikálně-chemických metod a na otázku, zda vznikl záměrně či samovolně, může odpovědět jen detailní průzkum. Orientaci v tom, zda jde o rezinát či jemně třenou měděnku, může poskytnout již barevný tón. Zatímco rezinát bývá zbarvený jasně zeleně, v silnější vrstvě mechově zeleně až do černá, měděnka si zachovává modrozelený tón.

Na nástěnných malbách je možné pozorovat změny odstínu měděnky díky absorpci vody a oxidu uhličitého, případně tvorby podvojných solí. Změny bývají nerovnoměrné, ale nemusejí rušit celkový vzhled. Výjimkou není ani zčernání, které mají na svědomí sloučeniny síry pocházející ze vzduchu, pojiva, nebo sulfidických pigmentů. Mezi takovéto pigmenty patří železité hlínky s obsahem sulfidu železnatého nebo první kadmia z přelomu 19. a 20. stol.

Historie a použití¹¹: Měděnka se užívala od starověku. Po r. 1600 její výskyt začíná řídnout, v malířských příručkách jsou však o ní zmínky až do 19. stol. Měděnka se používala k docílení jasně zelených tónů v lazurních vrstvách nebo v kryjící směsi s olovnatou bělobou a žlutěmi, zvl. olovnato-cínčitou žlutí. Používala se hojně v deskové malbě, v nástěnné malbě, polychromii a knižní malbě. Přidávala se k pomalu schnoucím olejovým barvám jako sikativum a stejnou funkci měla u tiskařských inkoustů. Oblíbená byla rovněž k lazurování na zlatě.

Svinibrodská a Scheeleova zeleň

Složení: Scheeleova zeleň, meziprodukt výroby svinibrodské zeleně, je hydrogenarsenitan měďnatý CuHAsO_3 . Svinibrodská zeleň je podvojný octan a arsenitan měďnatý $\text{CuAc}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$

Výroba¹²: Při výrobě svinibrodské zeleně se měděnka rozpouští v octě a za varu se přidává suspenze arseniku. Vzniká špinavě zelená sraženina Scheeleovy zeleně. Ta se rozpustí v octě, povaří a vysráží. Při výrobě Scheeleovy zeleně je možno postupovat také tak, že se potaš rozpustí s arsenikem ve vodě a za varu se přidá síran měďnatý. Rozpustné soli se ze sraženiny vymyjí.

Vlastnosti: Obě zeleně jsou prudce jedovaté. Rozpouštějí se částečně ve vodě a kyselině octové. Jsou citlivé na kyselé prostředí, ve kterém se rozkládají. Dobře kryjí, jsou stálé na světle a obecně jsou stálejší, než měděnky. Černají se sirovodíkem a sulfidickými pigmenty za vzniku sulfidu měďnatého a arsenitého. Intenzivní zbarvení těchto dvou sloučenin způsobuje, že barvené výsledky reakce jsou patrné velmi brzy. Odstín svinibrodské zeleně je jasně smaragdový, Scheeleova zeleň má olivový tón.

Historie a použití: Scheeleovu zeleň objevil švédský lékárník Scheele r. 1775 při systematickém průzkumu sloučenin arsenu. Používala se jako pigment až do objevu Svinibrodské zeleně.

Svinibrodskou zeleň objevil r. 1800 Mitis a postup průmyslové výroby vypracovaný Rustem a Satlerem byl patentován r. 1814. Souběžně publikoval výrobní postup Justus VonLiebig a André Bracconot. R. 1822 byl postup výroby zveřejněn. Svinibrodská zeleň se používala až do r. 1920, kdy byla pro svou jedovatost konečně zakázána. Díky své jasné barvě byla oblíbena zvláště v dekorační malbě, uměleckém řemesle (nátěry kovů, tisk na tapetách, malba na látce) a používala i jako umělecký pigment. Skutečnost, že navzdory své známé jedovatosti se tato zeleň hojně používala v měšťanských interiérech, do značné míry ilustruje ducha doby, která byl vzhledu a vnějšímu dojmu ochoten obětovat mnoho z vlastní životaschopnosti.

Svinibrodská zeleň se pojí s 30% oleje a rychle schne. Pigment má modro-zelenou nebo žluto-zelenou barvu a je světlostálý. V oleji je díky velmi jemné zrnitosti polokrycí. Dály se pokusy používat jej v nástěnné malbě, ale pigment brzo černal.

Ceruleum

Ceruleum¹³ zvané egyptské sklo je křemičitan měďnatý CuSiO_3 o indexu lomu 1.61-1.64. Zapisuje se též $\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$. Ceruleum je částečně krystalické a vyskytuje se jen na starověkých uměleckých dílech, zvláště na nástěnných malbách starého Egypta, Kréty, Iránu a nejznámější je jeho výskyt na pompejských malbách. Používalo se i jako glazura. Jeho index lomu se uvádí.

Ceruleum se vyrábělo společným tavením měďnatých solí¹⁴, snad malachitu nebo chryzokolu s vápnem, křemičitým pískem a sodou. Recept na výrobu cerulea není znám z žádného písemného záznamu. Víme, že se vyrábělo ještě asi ve 2. stol. BC., pak však byl recept zapomenut a ve 20. stol. zpětně vydedukován. Při jeho výrobě se mísí vápenatá složka (uhličitan, síran nebo hydroxid), měďnatá složka (oxid nebo uhličitan) a křemenný písek či silikagel v následujícím poměru: 4 SiO_2 : 1 CaO : 1 CuO . Směs se žihá při 800-900°C po dobu 10-100 hodin. Podle něho se v současnosti vyrábí mistrovská barva nazývaná pompejská modř. Tento pigment se však dnes používá minimálně a většinou se nahrazuje kobalto-cínčitou celinovou modří. Antické sklo je ve starších pramenech mylně uváděno jako kobaltové sklo. V některých nálezech byl sice kobalt objeven, ale hlavní barvicí složkou je měď. Ceruleum je velmi stabilní a za celá staletí dobře odolalo povětří a slunečnímu svitu. Nerozpouští se v kyselinách ani v zásadách a odolává zvýšené teplotě.

Chryzokol

Chryzokol je křemičitan měďnatý $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Jeho název je odvozován od řeckého výrazu pro zlato a lep. Používal se totiž stejně jako malachit jako adhezivum při pájení zlata. Jeho index lomu je 1.45-1.55, hustota 2.2-2.4 gcm^{-3} a tvrdost 2.5°M. Je amorfní nebo kryptokrystalický. Na světle je stálý a není rozpustný v kyselinách. Je lazurní a jeho barva vynikne zvláště ve vodou ředitelném pojivu.

Byl nalezen na středověkých asijských nástěnných malbách, v Evropě se používal v Anglii v akvarelové technice 16.-17. stol pod názvem cedrová zeleň. V 16. stol. byl těžen v Harzu v Německu. Barva chryzokolu se mění podle naleziště od zelené a modrozelené po temně modrou podobnou azuritu. Chryzokol je korozním produktem měděných rud a nachází se proto často společně s azuritem a malachitem. Název chryzokol se ve starší literatuře používá též pro malachit. V současnosti existují snahy znovu jej uvést na trh jako umělecký pigment.

Dioplas

Dioplas je modro-zelený křemičitan měďnatý $\text{CuSiO}_2(\text{OH})_2$. Nachází se jako svrchní oxidizovaná vrstva měďnatých depozitů. Je výsledkem impregnace malachitu křemičitými vulkanickými vodami. Má hustotu 3.3 g cm^{-3} a tvrdost 5°M. Vyvinuté krystaly se používají jako šperkařské kameny. Výskyt dioplasu jako pigmentu je doložen z Jordánska, kde byl použit k polychromii neolitických soch. V evropské malbě nebyl používán až do současnosti, kdy je v posledních deseti letech dovážen z Karagandy v Kirgizské stepi a prodává se jako umělecký pigment. Dioplas má tón podobný malachitu, je však namodalejší, kryvější, má hedvábný lesk a hodí se například k nasazování světél na základním tónu malovaném zemí zelenou. Je to krásná zeleň vhodná pro malbu v tónech přírodních pigmentů. Prodává se světlý, střední a tmavý, přičemž světlost je dána jemností tření. Zdá se, že je to stálý pigment použitelný ve všech technikách, nejsou s ním však velké zkušenosti. Doporučuje se zvláště pro vodou ředitelná pojiva a je slabě toxický.

Pigmenty obsahující kadmium

Kadmiová žlutá a červená

Složení: Základ kadmiových pigmentů tvoří sulfid kademnatý CdS . Žlutá kadmia obsahují do 20% sulfidu zinečnatého, červená kadmia obsahují 12-40% selenidu kademnatého. Nahnědlé, tzv. kaštanové pigmenty obsahují 11-26% sulfidu rtuťnatého a oranžové odstíny obsahují kademnaté polysulfidy CdS_{1-5} .

Výroba¹⁵: Kovové kadmium je sekundárním produktem při výrobě zinku a získává se při jeho čištění a destilaci. Při mokrému způsobu se vychází z kadmia nebo jeho sloučenin (oxid kademnatý, uhličitan kademnatý), které se slučují se sírou při 300°C.

Mokrý proces spočívá ve srážení rozpustných solí kadmia (chlorid, síran, jodid, dusičnan, bromid) rozpustnými sulfidy (sirovodík, sulfid sodný). Odstín závisí na teplotě, aciditě prostředí, výchozích látkách a na tom, zda jsou přimíšeny soli zinku, rtuti nebo rozpustné selenidy (sloučeniny selenu obdobné sulfidům). Srážení probíhá často v přítomnosti sulfidu barnatého, který se síranem kademnatým sráží na sulfid kademnatý a síran barnatý (lithoponové kadmium). Běžné je plnění síranem barnatým (až 50%) a oxidem zinečnatým, jehož příměsí se docílí světlejších tónů.

V minulém století se za výchozí látku používal oxalát kademnatý, který se však obtížně odstraňoval z reakční směsi a jeho zbytky způsobovaly blednutí barev. Nedokonalé čištění mělo v téže době za následek rezidua síry, která ochotně reagovala s kovovými ionty jiných pigmentů a působila jejich černání. Nedokonalý způsob výroby prvních kadmii měl na svědomí jejich špatnou pověst, která byla vytrvalejší než technický pokrok. Stopy této špatné pověsti můžeme najít i v klasické Slánskému učebnici restaurování, ač v padesátých letech již byla vyráběná kadmia stabilní.

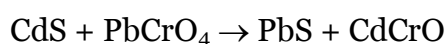
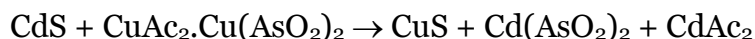
Vlastnosti¹⁶: Kademnaté barvy jsou stálé v zásaditém prostředí, dobře kryjí (index lomu okolo 2.5), a novodobá kadmia jsou řazena mezi stálé pigmenty. Jsou jen málo jedovatá, na schnutí oleje nemají vliv a pojí se s 14-40% oleje a může se přidávat trocha vosku. Nejméně oleje spotřebují lithoponová kadmia, pak žlutá a největší spotřebu mají oranžová a červená. Ve vlhku a vlivem světla se mění sulfid kademnatý sorpcí oxidu siřičitého z atmosféry na bezbarvý síran a barva bledne. Z tohoto důvodu se kadmia nepoužívají k nástěnné malbě.

Sulfid kademnatý se rozpouští ve zředěné kyselině chlorovodíkové a koncentrované kyselině dusičné za vývoje sirovodíku. Voda, slabé kyseliny, alkálie a teploty do 300°C na kadmium nepůsobí. Díky tomu je možno kademnaté pigmenty použít i na nízkotavitelné glazury a potisky užitkové keramiky. Nad uvedenou teplotu se sirník kademnatý rozkládá oxidací vzdušným kyslíkem na oxid siřičitý a síran kademnatý.

Je-li kovové kadmium znečištěno železem, mědí, olovem nebo arsenem, pigment z něj připravený tmavne přeměnou těchto kovů a jejich sloučenin na sulfidy. Změna je pozorovatelná již při velmi nízké koncentraci (0.1% mol).

Vliv na stabilitu má rovněž krystalinita pigmentu. Nejstarší žluti bývaly amorfní (např. na Manetových obrazech) a náchylné k migraci barevnou vrstvou. Navíc snadno podléhaly výše zmíněným reakcím. Krystalický sulfid kademnatý se vyskytuje v modifikaci kupické a hexagonální, z něhož kubická je stabilnější, proto je snaha dosáhnout při výrobě převahy kubického produktu. Přispívá k tomu řada přísad, např. baryt.

Sulfid kademnatý má schopnost reagovat přímo se solemi kovů na barevné sulfidy. Tato reakce probíhá díky stabilním modifikacím novodobých kadmii jen výjimečně a jen ve vodou ředitelných pojivech. Příkladem je reakce se svinibrodskou zelení a chromovou žlutí:



V příručkách malby se často uvádí, že kadmia nelze míchat s olovnatou bělobou právě z důvodu této reakce síry s olovem. Dle výrobce by k tomu nemělo docházet, z opatrnosti je však možno olovnatou bělobu nahradit zinkovou či titanovou bělobou.

Historie a použití: Kovové kadmium objevil r. 1817 Stromayer jako žlutou sulfidovou příměs v zinkoxidu. Žlutá kadmia byla uvedena na trh r. 1851, někdy se uvádí r. 1846. Mezi stálé barvy se řadí cca od r. 1930. Od r. 1910 se vyrábějí selenidové oranže a červeně, později byla objevena polysulfidická kadmia naoranžovělých tónů. Červeně se prodávají od r. 1922. Od r. 1948 se vyrábějí tmavě červená a kaštanová merkadmia s obsahem rtuti.

Pigmenty obsahující rtuť

Elementární rtuť se v přírodě vyskytuje v podobě kapének vtroušených v cinabaritu, sulfidu rtuťnatém. Největší evropské naleziště ve španělském Almadénu je využíváno již od starověku. Stejně dlouho je známa a užívána rumělka, sulfid rtuťnatý. Měla vedle výtvarného užití také magický význam, v babylonské alchymii odvozovaný od její schopnosti uvolňovat při žhání rtuť. Kapka rtuti chápána jako symbol života se uvolňovala při usmrcení látky ohněm. Zdálo se tedy, že rumělka v sobě chová princip znovuzrození a byla proto považována za významný mezistupeň při výrobě elixíru mládí. Z Babylónie pochází také učení, podle něhož se všechny kovy rodí ze spojení rtuti a síry. Díky alchymistickým pokusům byly proto brzy známy i další sloučeniny rtuti. Chlorid rtuťný, kalomel čili sladká rtuť, byl používán jako projímadlo. Chlorid rtuťnatý, prudce jedovatý sublimát, se používal například k impregnaci dřeva a v neposlední řadě jako jed.

Rtuť se vyskytuje v mocenství 1+ a 2+, přičemž ve rtuťnatých sloučeninách (2+) se vyskytují vždy ionty rtuti Hg_2^{2+} (např. chlorid rtuťný Hg_2Cl_2). Rtuťné sloučeniny jsou na rozdíl od rtuťnatých špatně rozpustné a proto i méně jedovaté. Ze všech solí se snadno vylučují černé koloidní roztoky rtuti. Rtuťnaté kationty mají silnou tendenci k tvorbě komplexních sloučenin s koordinačním číslem 2 a typickým 4.

O těžbě rtuti referuje římský architekt Vitruvius (1. stol. BC.): „Rumělka byla podle ústního podání poprvé objevena na kilbianských polích Efesanů. Je velmi podivuhodná co do své podstaty i co do svých účinků. ... Při kopání vypouští pod ranami železného náčiní hojně slz rtuti, které důlní dělníci ihned sbírají. Nasbírané hroudy se házejí pro svůj velký obsah vlhkosti v hutích do pece, aby vyschly. Jakmile se kouř, který z nich oheň svým žářem vyvolal, usadí na spodku pece, nachází se tam kapky rtuti. Po vyjmutí hrud z pece nelze kapky, jež se tam usadily, pro jejich maličký obsah sebrati. Smetají se proto do nádoby s vodou, tam se spojují dohromady a slévají se v jeden celek. ... Rtuť se hodí k použití v mnoha případech, neboť ani stříbro, ani bronz se nedá bez ní správně pozlatiti. Nebo je-li v šatech vetkáno zlato a obnošených šatů není možno již pro jejich stáří slušně

nositi, vkládají se kusy látky z nich do hliněných nádob a spalují se nad ohněm. Popel se vhodí do vody a přidá se tam rtuť. Když se voda slije a rtuť nalitá do soukenného pytlíku se rukama promačkává, proniká puze tlakem mezerami v látce ven a uvnitř se najde čisté zlato.“

Rtuť získávaná oxidačním pražením nebo redukčním pražením s železem či páleným vápnem, byla známa již starým Řekům, kteří ji používali ke zlacení v plameni. Dokonce objevili i těžbu zlata amalgamací rud. Rtuť tvoří amalgám se zlatem, stříbrem, platinou, olovem, cínem (pomalu) a zinkem (pomalu).

Rumělka

Složení: Sulfid rtuťnatý HgS se vyskytuje v černé a červené krystalografické modifikaci. Šesterečná modifikace zbarvená červeně má mineralogický název cinabarit, černá kubická modifikace se nazývá metacinabarit.

Výroba:¹⁷ Rumělku těžili Římané u Almadénu, jak bylo již výše řečeno, a středověké doly v Idrii byly otevřeny koncem 15. stol. Od nejstarších dob se používala plavená těžená rumělka i rumělka uměle vyrobená. Těžená rumělka bývá smíšena s jinými minerály a rtutí, proto se v malbě dávala přednost rumělce vyráběné. Malé množství kvalitní rumělky používané jako pigment se dodnes těží v Monte Amiata v blízkosti Sieny (fa Kremer Pigmente).

Nejstarší známý recept¹⁸ pochází z Arábie. Existuje domněnka, že výroba rumělky byla objevena v Číně, neboť tamní zmínky o ní pocházejí z 2. stol. BC. Podle tohoto receptu se rtuť smíchá s roztavenou sírou a vznikne černá hmota zvaná mohr nebo etiopský minerál. Ten se rozdrtí a zahřívá se v retortě tak, aby sublimoval (při cca 580 °C). Kondenzoval pak u hrdla sublimační láhve či na chladném kusu železa umístěném v retortě ve své červené modifikaci. Obdobný recept existuje ve známém alchymistickém spise z 15. stol. nazvaném *Rosarium philosophorum* a na mnoha jiných místech. Rumělka k malířskému použití se promývala koncentrovaným louhem, aby se odstranila volná síra. Tento postup se používal ještě v 17. stol. v Amsterdamu, odkud se rumělka vyvážela do celé Evropy.

Výrobu rumělky v 11. stol popisuje Theophilus takto: „Vezmi jeden díl rtuti a díl bílé síry, množství prvního nechť je shodné s množstvím druhého. Dej to do skleněné láhve dokonale obalené jilem. Tuto vlož do mírného ohně a hubici přikryj dlaždicí. Když vidíš, že z láhve vychází žlutý dým, tak ji uzavři a nechej ji tak, dokud neuvidíš, že škvírami proniká červený, téměř rumělkový dým. Tehdy ji sundej z ohně, a rumělka je hotova.“

Mokrý proces výroby rumělky našel r. 1687 Gottfried Schulz, který zjistil, že mohr lze na červený pigment převést zahříváním v roztoku sulfidu amonného nebo draselného. Tento způsob, zvaný anglický či německý, se rychle rozšířil.

Další způsob zvaný Dobreinerův umožňuje vyrobit červenou rumělku přímo ze rtuti zahříváním s pentasulfidem draselným (K_2S_5). Nicméně dodnes je možno na evropském trhu koupit těžanou rumělku, například z Nikitovky v Doněcké oblasti¹⁹.

Vlastnosti:²⁰ Rumělka má index lomu 3.4–3.8, hustotu 8 g cm^{-3} , tvrdost 2–2.5°M a pojí se s 1–7% oleje. S olejem schne jen pomalu a tvoří tvrdé pevné filmy. Dobře kryje v každém pojivu, vyniká brilantní barevností a je jedovatá.

Pod vlivem světla má tendenci rekrystalovat na stabilnější černou modifikaci. Povrchové barevné změny byly pozorovány v temperovém pojivu a rumělkové plochy zašednutím ztratily tak svou brilanci.^{21,22} Častá je obdobná změna barevnosti v nástěnné malbě, jak to poznamenává Vitruvius²³: „Jako mnoho jiných chtěl i písař Faberius míti svůj dům na Aventinu krásně vymalovaný a dal položit všechny stěny peristylu rumělkou, jež však po třiceti dnech dostala nepěknou barvu a skvrny. Musel proto později dát položit na první barvu barvy jiné. V případě však, že by někdo, kdo je důkladnější, rád dosáhl, aby rumělkový nátěr svou barvu podržel, ať dá na stěnu po jejím

vymalování a po vyschnutí nanést štětkou punský vosk rozpuštěný nad ohněm a promíchaný s troškou oleje. Pak ať nahřívá vosk i stěnu uhlím v železné nádobě, přivede vosk do potu a rozpustí jej tak, že se rovnoměrně rozteče. Nato se vosk uhladí horkým železem a čistými hadříky tak, jak se to dělá u mramorových soch. Říká se tomu řecky ganosis.“

Rumělka odolává hydroxidům i kyselině chlorovodíkové, rozpouští se jen v kyselině dusičné. V olejomalbě i v temperě je velmi stabilní a neobsahuje-li volnou síru, ostatní pigmenty s ní netmavnou.

Historie a použití: Rumělka se používá jako pigment od starověku. Výslovně je v receptech zmiňovaná ve směsích tělového tónu (inkarnátech) a pojená bílkem se užívala k malbě knižních iniciál. Nacházíme rovněž recepty na její čištění od černých částic vzniklých zřejmě při delším skaldování. Při analýzách se s ní setkáváme ve všech technikách četně nástěnné malby. Jakožto krycí barva bývala k malbě základního barevného tónu, který byl odstíněn karmínovými lazurami (košenila, kraplak). Někdy je možno na příčném řezu pozorovat, jak tyto lazury chránily červen před tmavnutím, které způsobuje světlo. Zatímco pod lazurou si rumělka zachovala původní svěží barvu, mimo lazuru je povrchově ztmavlá. Vzhledem k tomu, že černají jen jednotlivé částice, není výsledný změněný tón vyloženě černý, ale nahnědlý či tmavě červený.

V polovině 20. stol. byla rumělka nahrazena pro svou jedovatost kadmii. Názvem rumělka se v současnosti označují pigmenty příslušného barevného tónu, ale odlišného chemického složení. Můžeme se proto setkat s etiketkou uvádějící, že tuba obsahuje rumělku bez rtuti.

Jodová červen

Jodová červen²⁴, jodid rtuťnatý HgI_2 se vyráběl ve Francii po krátkou dobu po r. 1811. Tato rumělka se vyráběla společným třením jódu a rtuti. Srážecí reakce v roztoku není v tomto případě použitelná, protože srážením rtuťnatých solí jodidem draselným vzniklá jodová červen se hned zase rozpouští v roztoku jodidu draselného za vzniku komplexního terajodortuťantanu draselného. Pigment se pod názvem šarlatová červen používal v olejomalbě a akvarelu.

Minerální turbith

Minerální turbith, zásaditý síran rtuťnatý $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$, má citrónově žlutou barvu a užíval se ojedinele jako pigment na konci 18. stol. Přípravuje se tak, že rtuť se rozpustí v horké kyselině sírové. Vzniká bezbarvý síran, který při rozpouštění v přebytku vody přejde na červenou zásaditou sůl. Paracelsus tuto sůl uvádí pod názvem turpethum minerale, neboť odstínem připomíná turpethum, barvivo z jalapového stromu (povíjice počistivá).

Pigmenty obsahující baryum

Barytová běloba

Složení: Baryt je sedimentární minerál, síran barnatý BaSO_4 . Vyskytuje se jako zpevněná hornina, tmel pískitých hornin nebo jako nezpevněný sediment. Ve stejnorodých vrstvách se vyskytuje poměrně vzácně. Velké množství barytu se těží v USA, v Evropě je ložisko např. u Meggen v Německu.

Vlastnosti: Baryt má index lomu 1.63-1.65, hustotu 4.3-4.6 gcm^{-3} , tvrdost 3-3.5°M. Pojí se se 7-13% oleje. Baryt je bezbarvý minerál, který se vyznačuje minimální rozpustností ve vodě i v kyselinách a zásadách. Má zároveň nízký index lomu, proto se používá jako inertní a zdravotně nezávadné plnivo. Má vysokou absorpci rentgenova záření, díky čemuž se používá jako přísada do

absorpčních omítek rentgenových komor. Jako pigment se používá v technické praxi ve směsi se zinečnatými bělobami.

Výroba²⁵: Přírodní baryt je nutno pro většinu použití čistit. Bývá znečištěn síranem strontnatým, vápenatým a barevnými příměsemi oxidů železa, fluoridem vápenatý, oxidem hlinitý a křemičitým, to vše do 10% hmotnosti těženého minerálu. Baryt se čistí se přesrážením tak, že se nejprve redukuje pražením s koksem na sulfid barnatý, ten se rozpustí ve vodě, čistí se a nakonec se vysráží síranem sodným. Druhý způsob vychází z uhličitanu barnatého, který se těží jako minerál witherit. Rozpouští se v kyselině chlorovodíkové a sráží se kyselinou sírovou, která těkavou kyselinu vytěsňuje.

Historie a použití²⁶: Nerost baryt je zmiňován již v 16. stol. Agricolou, nazývá ho lapis solaris. Nic však nenaznačuje tomu, že by se byl v té době používal jako pigment nebo substrát. První pokusy s použitím barytu k malbě se děly až koncem 18. stol. a průmyslová výroba barytu se datuje od r. 1820. Pokusy nahradit barytem jedovatou olovnatou bělobu nebyly úspěšné, ale ujal se jako nastavovadlo a rozšířil se v poslední třetině 19. století. Ve výzkumu zaměřeném na jeho výskyt byl baryt identifikován na dílech z rozmezí let 1820 - 1900 v 60% podkladů a v 20% pigmentů. Obsah v benátské bělobě se udává 50% barytu a 50% olovnaté běloby, hamburská běloba obsahuje 66% barytu a holandská 75% barytu.

V současnosti se baryt používá jako plnivo do nejrůznějších materiálů od malířských barev a papíru po syntetické laky a hmoty. Má použití i jako substrát barviv a nastavovadlo tiskařských barev. Z barytu se vyrábí pigmenty pro technické použití jako je blancophon 70% BaSO₄ + 30% CaCO₃ a lithopon 30-60% ZnS + 70-40% BaSO₄. Samotný baryt se uplatnil jako lazurní běloba jen v křidlovém a kaseinovém pojivu.

Pigmenty obsahující vápník

Křída

Složení: Hlavní složkou křídly je kalcit, uhličitan vápenatý CaCO₃. Některé sedimenty obsahují křemičité a jílové příměsi (tzv. horská křída) nebo určité procento dolomitu MgCO₃.

Křída je tvořena nezpevněnými sedimenty, které je možno považovat za zvláštní odrůdu kalových vápenců a vápenců vzniklých z drobných úlomků vápenatého materiálu organického původu. Je to v ruce rozmělnitelná hornina bílé barvy, vysoké chemické čistoty (90-98% uhličitanu vápenatého), o velikosti částic 2-5 mikrometrů. Většina kříd vzniká v mořském prostředí (útesy kanálu La Manche, severní Německo), ale je známa i jezerní křída. Obsahuje četné úlomky mikrofosilií, zejména dírkovců. Tyto tzv. kokolity jsou velké asi 1-10 mikrometrů a lze je spatřit v optickém mikroskopu až při zvětšení okolo 1000x. Poprvé byly spatřeny r. 1836 T.H. Huxleym, jejich detailní vzhled je však rozlišitelný jen v elektronovém mikroskopu.

Tzv. horská křída je produktem srážení uhličitanu vápenatého z roztoků. Obsahuje vedle uhličitanu zrnka křemene nebo hydratovaný oxid křemičitý.

Vlastnosti: Křída má index lomu 1.5-1.66, hustotu 2.71-2.94 gcm⁻³ a tvrdost 3°M. Uhličitan vápenatý je velmi málo rozpustný ve vodě, v roztocích obsahujících oxid uhličitý však přechází na hydrogenuhličitan vápenatý, který se rozpouští několikanásobně lépe. Sůl je pak schopná transportu s migrující vlhkostí a opět se z roztoku vysráží jako normální uhličitan. Křída má slabě zásaditý charakter a rozpouští již ve slabých kyselinách za živého vývoje oxidu uhličitého.

Historie a použití²⁷: Křída se používá odedávna jako součást podkladu maleb, polychromie a substrát barviv. Zmiňuje se o ní Plinius a uvádí ložiska v Egyptě, Cyrene a na Krétě. Velmi kvalitní křída se těžila na ostrově Mélos, nazývala se melinium. Současná největší ložiska jsou u Doweru v Anglii, v Belgii a za nejkvalitnější se považuje křída z kraje Champagne ve Francii. Od raného středověku se používala jako podklad malby deskových obrazů a polychromie plastik. Tento

podklad se používal zvláště v zemích severní Evropy, zatímco v Itálii byly častější podklady sádrové.

Jako náhražka křídly se používá srážený kalcit, který vzniká jako vedlejší produkt při řadě výrob. V Anglii se vyrábí od r. 1850 jednak srážením chloridu vápenatého sodou, jednak reakcí oxidu uhličitého s vápenným mlékem. Srážený kalcit je bělejší než křída, má drobné stejnoměrné částice rozlišitelné až při zvětšení 1000x a tvoří agregáty, které je možno si splést s kokolity. Používá se ho pro jemnost jako nastavovadla a substrátu tiskařských barev.

Skořápková běloba

Skořápková běloba se připravovala šetrným pálením vaječných skořápek. Používala se jako běloba v knižní malbě, zejména k míchání s auripigmentem a realgarem, ke kterému nebylo možno použít olovnatou bělobu, a dále jako substrát organických barviv. Skořápkové vápno je v receptech často zmiňováno ve směsi s brazilem nebo vratisluní (tzv. foliem), jejichž barevnost ovlivňuje směrem k modravým a fialovým tónům. S organickými barvivy vytváří vápenaté ionty komplexní sloučeniny, které ovlivňují barevnost. Například brazil srážený na vaječné vápno má namodralejší odstín, než brazil srážený na hlinitý hydrát.

Sádra

Složení: Horniny obsahující sádrovec (selenit) patří mezi sedimenty vzniklé vypařováním roztoků. Těžený nezpevněný sádrovec (boloňská křída), mletý sádrovec nebo hašená sádra je dihydrát síranu vápenatého $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Přepálená sádra (analin) nebo těžený minerál anhydrit je bezvodý síran CaSO_4 . Pálená sádra je hemihydrát $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, který s vodou tuhne na dihydrát. Alabastr je jemnozrnná odrůda sádrovce, stejně jako zcela průhledné mariánské sklo. Známá jsou ložiska sádrovce v Itálii, Francii, Španělsku a Velké Británii, v Čechách se nacházejí u Opavy a Spišské Nové Vsi.

Vlastnosti: Index lomu sádrovce je 1.52-1.53, hustota 2.3 gcm^{-3} , tvrdost 1.5-2°M. Sádrovec je měkká hornina, kterou lze opracovávat nožem. Snadno podléhá erozi, proto se jeho použití omezuje na interiéry. Špatně vede teplo, proto se při doteku zdá teplý a liší se tím od mramoru. Sádra je určena také převážně pro použití v interiéru, některé její druhy jsou však vůči zvětrávání odolnější (viz sádra jako stavební pojivo).

Historie a použití²⁸: Sádra je známa od starověku především jako stavební pojivo. Od 12. stol. se používala k přípravě podkladů pro deskovou malbu, zvláště v Itálii, Španělsku a Řecku. Spodní vrstva podkladů nazvaná gesso grosso je tvořena analinem, lenzinem nebo boloňskou křídou pojenou kličovou vodou, zatímco gesso sottile tvořící druhou vrstvu obsahuje hašenou sádro.

Přípravu sádrového podkladu pro deskovou malbu popisuje Cennini²⁹ takto: Nejprve se připraví klich z ovčího pergamenu³⁰. Deska se jím naklíží a namočí se do něj lněné plátno, které se nalepí na desku. K naklížování a sádrování doporučuje Cennini větrné a suché počasí a připomíná, že v zimě je lépe používat silnější klich.

Po vyschnutí desky je možno přistoupit k přípravě podkladu zvaného gesso grosso. Mletý sádrovec nebo sedimentární sádrovec typu boloňské křídly se tře na třetí desce s vodou do podoby husté kaše a smíchá se pak s kličovou vodou. Po nahřátí na vodní lázni se rozplyne. Po ploše obrazu se roztírá špachtlí nebo hebkým širokým štětinovým štětcem. Na řezby a rámy se směs nanáší až ve čtyřech vrstvách, na plochu méně. Cennini připomíná, že je potřeba třeň sádry připravit dostatečné množství, aby byl podklad stejnorodý a všude stejně klížený. Po třech dnech schnutí se podklad vyrovná škrábáním kovovou škrabkou a nožičkem se opraví modelace řezeb.

Materiál k přípravě gessa sottile není u Cenniniho popsán zcela přesně, proto sáhneme k rukopisu mnicha Dyonisia³¹: Kvalitní lesklý sádrovec se nadrobno roztluče kladivem a dá se pálit do pece rozpálené dřevěným uhlím. Topivo se pečlivě vymete a pak se teprve vloží sádra a pec se uzavře. Vše se musí provádět rychle a pec je třeba izolovat jílem, aby teplo nikudy neutíkalo. Tři dny se nechá sádra pálit a je-li dobře vypálená, měla by se snadno rozpadat. Rozetře se pak na třecí desce, přesije a nasype do vody. Voda má být vlažná a zatímco jeden opatrně přisypává sádro, druhý intenzivně míchá rukama, aby se sádra neslepila. Do 5 dílů vody se mají přisypat nanejvýš 2 díly sádry. Za tři dny je sádra vyhašená, ale Cennini ji doporučuje nechat ve vodě celý měsíc.

Cennini pokračuje: Hašená sádra se vyždímá v plátěném pytli a tře se na třecím kameni s vodou. Pak se znovu vyždímá. K těstovité mase se pak přidá klišová voda o trochu slabší, než pro gesso grosso, a hněte se ve vláčné, nedrobivé těsto. Toto těsto se na vodní lázni opět zahřeje, aniž by se vařilo, rozplyne se a nanáší štětcem až v osmi vrstvách, to vše v jednom dni. Po dvou dnech je možno desku škrábáním vyrovnat. Cennini doporučuje poprášit plochu uhlem, aby bylo při škrábání vidět, kde jsou prohlubně.

Sádrové podklady polychromie plastik jsou známy od z raného středověku opět z oblasti středomoří. Ve střední a severní Evropě se jejich používání rozšířilo na konci 18. stol., kdy začala být dostupnější boloňská křída. Setkáváme se s nimi často v druhé vrstvě starých, znovu polychromovaných plastik. Podklad z boloňské křídly je daleko pružnější, než podklad křídový, a dobře se na něm zlatí.

Kostní běloba

Kostní běloba obsahuje převážně fosforečnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2$ a uhličitan vápenatý CaCO_3 . Získává se pálením zvířecích kostí, které se následně roztlučou v hmoždíři, prosijí a trou s vodou na třecí desce. Cennini píše, že jak najde pod stolem nějakou kuřecí kost, hned ji hodí do krbu a když oheň vyhasne, kost je bělejší než popel a taková se dá použít.

Kostní běloba je málo kryvá, používala se na zdrsnění papíru a zvýšení opacity pergamenu, zvláště k psaní olůvkem. Jako běloba se používala do směsi s auripigmentem a realgarem. Přidávala se také do organických lazurních pigmentů, aby lépe vynikla jejich barevnost a mírně se zvýšila jejich kryvost. Další vlastností kostní běloby je, že v oleji dobře schne a přidávala se proto do lazur jako mírné sikativum.

Svatojánská běloba

Svatojánská běloba je pigmentem italských renesančních mistrů freska. Je to jemně krystalický uhličitan vápenatý připravený z páleného vápna. Uhličitan vápenatý těžený jako vápenec se pálením převedl na oxid, pálené vápno, jak je tomu při zpracování omítkového pojiva. Podle jedněch pramenů se tento oxid hnětl s malým množstvím vody do tvaru bochánků a nechal odležet ve vlhké sklepní místnosti. Pomalou absorpcí vzdušného oxidu uhličitého vznikl jemně krystalický uhličitan vápenatý, který má větší kryvost, než obyčejné vápno. Svatojánská běloba se pak používala třená s vodou k malbě na vlhkou omítku, jako jiné pigmenty ve fresku, nebo se pojila žloutkem v technice secco. Jiné prameny uvádějí, že samotné pálené vápno bez vody se umísťovalo ve vlhkém sklepe, kde díky své hygroskopicitě pohlcovalo vodu a pomalu se samo vyhasilo. Vznikl krystalický hydroxid, který pozvolna přecházel na uhličitan, dílem již v bochánku, dílem až na zdi, a používal se shodně s předešlým.

Pigmenty obsahující hliník

Hliník patří k nejrozšířenějším prvkům v zemské kůře. V mocenství 3+ vystupuje jak v aniontech kyselin (hlinitany, hlinitokřemičitany), tak jako kovový kation (hydroxid hlinitý, hlinité soli). Je amfoterní a rozpouští se jak v kyselinách, tak zásadách. Soli hliníku odvozené od silných kyselin jsou všechny ve vodě rozpustné, omezeně rozpustný je fosforečnan, boritan a křemičitan. Všechny hlinité soli se ve vodném roztoku hydrolyticky štěpí (tvoří kyselý roztok), což odpovídá slabé zásaditosti hydroxidu hlinitého. Zvláště výrazné štěpení nastává u hlinitých solí slabých kyselin.

Síran hlinito-draselný (kamenec), zvaný též alumen nebo římský kamenec, se používal od starověku jako substrát barviv při barvení látek. Látka se ponoří do roztoku kamence a ten se pak vysráží ve vlákně přidáním alkálie za vzniku hydratovaného oxidu hlinitého. Tento tzv. hlinitý hydrát má velmi reaktivní povrch a je schopen vázat organická barviva. Podobně lze připravit organické laky přímým vysrážením kamence v roztoku barviva. Sorpční vlastnosti si kamenec zachovává i po vypálení na oxid hlinitý (pálený kamenec).

Kamenec se ve starověku těžil na Sicílii a na ostrově Milos. Arabské prameny uvádějí tzv. jemenský alumen, který se připravoval z těženého kamence rozpouštěním v moči a následnou krystalizací, jejímž produktem byl přečištěný síran hlinito-amonný. Okolo r. 1450 byla na Řeckých ostrovech objevena ložiska alunitu, zásaditého síranu hlinito-draselného, ze kterého se kamenec získával tak, že se nakopaná hornina vypálila, vyvařila ve vodě a kamenec pak krystalizoval z roztoku. Takto se kamenec získával i v 17. stol. v Německu, jak o tom píše Agricola. Po pádu Byzance do rukou Turků se kamenec vyvážel z Itálie, kde byla jeho těžba papežským monopolem. Čištění kamence, zvláště od nečistot železa a manganu, se provádělo několikanásobnou krystalizací.

Novodobý způsob výroby kamence vychází z hlín nebo tzv. kamencových břidlic, které se praží a pak vyluhují kyselinou sírovou. Další použití má kamenec jako činidlo v koželužství (bílé usně) a slouží zároveň jako substrát při barvení kůží. S koželužstvím má souvislost použití kamence jako tzv. utvrzovadla bílkovin. Hlinité soli jsou schopny síťovat molekuly bílkovin tvorbou příčných vazeb mezi funkčními skupinami a způsobují tak jejich nerozpustnost a zvýšení pevnosti. Ve výtvarné praxi se toho využívá při upevňování podkladů malby pojených želatinou.

Ultramarín

Složení: Ultramarín se získává z kamene lapisu lazuli, který se skládá z modrého kubicky krystalujícího lazuritu a žilek vápence. Určení lazuritu není zcela jednoduché, neboť existuje řada podobných nerostů řady lazurit-sodalitové, se kterými lze lazurit zaměnit³². Po chemické stránce je lazurit hlinitokřemičitan sodný patřící mezi zeolity, jehož barevnost je způsobena polysulfidickou sírou vmezeřenou do hlinitokřemičitanové mřížky. Sumární vzorec je $\text{Na}_{8-10}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_{2-6}$.

Výroba: Přírodní ultramarín se získává extrakcí z lapisu lazuli. Pigment bylo možno připravit jeho pouhým nadrcením, obsahoval tak ale příliš mnoho bezbarvého materiálu, který znehodnocoval jeho nádherně temnou barvu připomínající noční nebe. Takový pigment byl nalezen na byzantských manuskriptech z 9.-12. stol.

Po roce 1200 se ujala metoda extrakce, o které referuje Cennini, Anselm DeBoodt³³, DeMayerne³⁴ a další autoři. Minerál se drtil a vzhledem k tomu, že je velmi tvrdý, žíhal se předem v ohni a zchlazoval octem, aby se lépe rozpadal. Pak se na několik dní naložil do vody. Nadrcený minerál se zapracoval do těsta zvaného emplastrum, jehož složení se lišilo případ od případu. Hlavní složky byly benátský balzám, borová pryskyřice, kalafuna, mastix, lněný nebo olivový olej, kadidlo a případně vosk. To vše se roztavilo na mírném ohni a ke zchlazení nalilo do vody. Minerál se pak hnětl v těstě v několika dávkách vlažné vody a naposledy v louhu. Při hnětení modrá zrnka sedimentovala na dně misky, zatímco vápenec zadrželo těsto a úspěch extrakce byl závislý na správné lepivosti těsta. Lázeň se měnila třikrát a získával se stále méně kvalitní pigment s větším podílem bezbarvých částic. Poslední dávce našedlého pigmentu obsahujícího nejvíce bezbarvého

materiálu se proto říká ultramarínový popel. Oddělený pigment se nakonec promýval v louhu, aby se odstranila mastnota z emplastra, a někdy se přibarvoval do fialova dračí krví. Skvělejší barvu bylo možno získat promýváním volskou žlučí.

Cennini praví: „Nechej si to pro sebe, protože je to vzácná znalost, umět to pořádně vyrobiti. Věz, že je to spíše umění pěkných mladíc, nežli mužů, neboť ony se neustále zdržují doma a mají na to něžnější ručky. Starých žen se však vystříhej.“

Surovinami pro výrobu umělého ultramarínu (od r. 1830) jsou kaolin, sodná sůl (soda nebo síran sodný), křemičitý písek a síra. Jako redukční činidlo se přidává uhlí. Při výrobě je třeba dbát, aby suroviny neobsahovaly železo, neboť ultramarín by pak byl znečištěn žlutým sulfidem železnatým.

Při nepřímém postupu se uhlí, křemen, soda a kaolin žíhají několik hodin za nepřístupu vzduchu. Získá se zelený ultramarín, který se promyje, smísí se sírou, pak se znovu žíhá na 500 °C.

Varem modrého ultramarínu se solí lze pak získat fialový a fialovo-růžový tzv. červený ultramarín. Tyto odstíny se nověji připravují působením plynného chloru.

Vlastnosti: Krycí schopnost přirozeného ultramarínu není velká. Jeho vybarvovací schopnost je lepší, než u azuritu a smaltu, novodobým ftalocyaninovým barvivům a pruské modři se však nemůže rovnat. Je stálý na vzduchu, na světle i v zásaditém prostředí. Pojí se středně velkým množstvím oleje a tvoří pružný pevný film.

Reaguje již se slabými kyselinami za ztráty barevnosti, neboť sulfidická síra, nositelka barevnosti, zreaguje na sirovodík a vyprchá. Kyselina octová napadá ultramarín poměrně pomalu, proto bylo možno čistit ultramarín od vápence octem. Práce však musela probíhat rychle a nebyl-li pigment dobře promyt, bledl. K blednutí ultramarínu dochází i v kyselé atmosféře městských exhalací a na kyselém papíře.

Sulfidická a polysulfidická síra obsažená v ultramarínu může reagovat s olovnatými a měďnatými pigmenty na černé sulfidy. K takovým změnám však dochází jen je-li barva málo pojena nebo dostane-li se do kyselého prostředí. Výjimečně může být původcem zbytek síry ve špatně vyčištěném syntetickém ultramarínu.

Umělý ultramarín má jemnější zrno a není-li plněn, neobsahuje bezbarvé částice. Lépe kryje a má větší vybarvovací schopnost, než přírodní produkt. Má však také větší povrch a proto jej snadněji atakuje kyselé prostředí. Fialový a zelený ultramarín jsou obdobně stálé a mají nízkou vybarvovací schopnost.

Historie a použití: Ve středověku se ultramarín dovážel výhradně z Perského Shar Shakhu v Badakhshanu (přes moře, odtud ultramarín) a z Benátek pak cestoval s obchodníky po celé Evropě. Již v Itálii byl velmi drahý a přímo se vyvažoval zlatem, natož na severu v zaalpských zemích. Však se také na raně středověkých malbách z těchto oblastí častěji setkáváme s levnějším azuritem nebo s ultramarínem na azuritové podmalbě. Ložisko lapisu lazuli na jezeře Bajkal (Malobystrinskoe) bylo objeveno až v r. 1851. Druhé ruské ložisko leží ve vysokých horách Pamiru. Americká ložiska se nacházejí v Chilských Kordillerách a v Coloradu.

Lapis lazuli se k dekorativním účelům užíval již ve starověkém Egyptě. Jako pigment byl nalezen na nástěnných malbách pocházejících z 6. stol. BC., nejsou však zmínky, že by jej Řekové či Římané užívali jako pigment. Nejranější výskyt pigmentu je kladen do 9. stol. AD na perských nástěnných malbách. V Indii a Číně je jeho používání doloženo od 10. stol. V Evropě je zmiňován od 12. stol a největšího rozšíření dosáhl ve 14. a 15. stol. v Itálii a v oblibě se pak udržel až do poloviny 18. stol. Nacházíme jej na malbě nebe, na drapériích, u deskových obrazů zejména na rouchu Krista a Panny Marie. Fialových tónů se docilovalo mícháním s kraplakem, dračí krví nebo lazurováním karmínem. Pro zvýšení kryvosti se ultramarín míchal s bělobou nebo se pojil temperovým pojivem, a to i byly-li ostatní barvy pojeny olejem. Aby se modrý tón neměnil žloutnutím ve lněném oleji, pojily se olejové barvy olejem makovým. Při přípravě modrých olejových barev v tubě se makový olej používá dodnes.

Výroba umělého ultramarínu se datuje od r. 1830. První zmínka o náhodném vzniku ultramarínu v pecích na kalcinování sody pochází od Goetha z roku 1787, kdy se s ním setkal na Sicílii³⁵. Tento modrý kámen vznikl jako depozit v místních pecích na kalcinaci kamence a byl výsledkem náhodné směsi nečistot a redukčního pálení. Snahy o jeho záměrnou výrobu však dlouho selhávaly. Průmyslový postup vypracoval až r. 1828 J.B.Guimet v Paříži a nezávisle na něm C.G.Gmelin v Tübingen. Roku 1830 začal umělý ultramarín vyrábět Guimet ve Fleurieu-sur-Saone ve své vlastní továrně, zatímco Gmelin v Míšni jako vedlejší produkt tamní porcelánky. Výroba ultramarínu se rychle rozšířila, ale jen část byla použitelná jako umělecký pigment. Díky tomu, že je zdravotně nezávadný, přidával se umělý ultramarín i do cukru, aby zvýšil jeho optickou bělost. Ve starších kuchařských knihách se připomíná, že takový cukr se nehodí k zavařování, neboť se účinkem kyselin z ovoce uvolňuje smrdutý sirovodík.

Zelený a fialový ultramarín mají především technické použití. Fialový ultramarín začal být vyráběn v Německu v rozmezí let 1870-1880 a bývá smíšen s modrým ultramarínem. Snáší stejně jako modrý ultramarín zásadité prostředí, proto je jednou z mála violetů použitelných ve vápenném pojivu. Pro svou nízkou krycí schopnost se v olejomalbě využívá minimálně, v temperě je to však obvyklá barva.

Pigmenty obsahující titan

Titanová běloba

Složení: Titanová běloba nazývaná také rutilová běloba je oxid titaničitý TiO_2 v čtverečné modifikaci. Méně kryvou modifikací je anatas.

Výroba: Vyrábí se z minerálu ilmenitu FeTiO_3 (metatitanát železnatý), který se rozpouští kyselinou sírovou za vzniku hydroxidu titaničitého. Vyžháním z něj vznikne oxid titaničitý. Rozpouští se velmi obtížně, pouze varem s kyselinou sírovou.

Vlastnosti: Titanová běloba má index lomu 2.01 a pojí se s 30% oleje. Dobře kryje, je stálá na světle, ve vlhku i v zásaditém prostředí. Samotná má v oleji tendenci ke žloutnutí, zvláště v tubových barvách, ve směsích je ale tento sklon potlačen. S olejem špatně schne, proto se míchá s olovnatou bělobou.

Komerční titanová běloba obsahuje obvykle 75% oxidu titaničitého, zbytek tvoří jiné běloby. Čistá titanová běloba zasychá s olejem v podobě porézního filmu, který je pro umělecké použití nevhodný. Přestože zinková běloba tvoří křehké filmy a titanová běloba filmy houbovité, směs obou zasychá uspokojivým způsobem. Tyto tzv. titano-zinkové běloby obsahují vždy převahu oxidu titaničitého.

Titanová běloba má chladný tón ležící někde mezi teplejší olovnatou bělobou a chladnější zinkovou bělobou. Má dobrou vybarvovací schopnost, je středně kryvá.

Historie a použití: Titanová běloba byla objevena r. 1821, ale průmyslově se začala vyrábět až r. 1909 v Norsku a od r. 1924 v Německu. Od r. 1921 se vyráběla v USA pod názvem permalba. Je stálá ve všech směsích a ve všech technikách. Používá se také jako přísada do glazur a jako substrát organických barviv v barvířství.

Nikl-titanová žluť

Tato moderní žluť, titanát nikelnatý NiTiO_3 , se vyrábí žháním oxidu nikelnatého a oxidu titaničitého. Tato chladná žluť slouží jako stabilnější náhrada baryové žlutě, která má malou vybarvovací schopnost. Při použití v exteriéru se jí také nahrazuje citrónové kadmium, neboť nikl-titanová žluť má lepší stabilitu. Je světlostálá, má nízkou absorpci oleje, schne pomalu až středně rychle a tvoří tvrdé a velmi pružné filmy. Je minimálně toxická.

Pigmenty obsahující cín

Cínová běloba

Cínová běloba, oxid cíničitý SnO_2 se vyskytuje v přírodě jako cínovec. Tato cínová ruda je tmavě zbarvená a není jako pigment použitelná. Čistý bílý oxid cíničitý se proto vždy připravoval z cínu. Octové páry se nechaly působit na plech, podobně jako při výrobě olovnaté běloby a měděnky, a bílý prášek se pravidelně stíral.

Oxid cíničitý je nerozpustný ve vodě i v kyselinách a loužích. V rozpustnou formu se dá převést tavením s hydroxidem sodným za vzniku cíničitanu. Má vysokou tvrdost, proto se používá k leštění oceli, skla a mramoru pod názvem cínový popel.

Rozšířené je jeho použití do glazur, zvláště majoliky, a smaltů, neboť má schopnost tvořit amorfní skla. Cínová běloba dobře kryje, není však zcela stálá a časem šedne. Používala se do počátku 17. stol. v akvarelu a údajně s ní experimentoval v olejomalbě VanDyck³⁶.

Oxid cíničitý tvoří, stejně jako oxid hlinitý, substrát organických barviv, zejména karmínů (viz barviva). Při barvení látek se sráží ve vlákně namořeném tzv. pinkovou solí, chlorocíničitanem amonným $\text{NH}_4\text{SnClO}_2$. Srážení probíhá v alkalické lázni za vzniku pevného oxidu cíničitého, zatímco vedlejší produkty (chlorid sodný a amoniak) se odstraňují s lázní.

Musivní zlato³⁷

Musivní zlato je sulfid cíničitý SnS_2 . Tato žlutá, nerozpustná látka se vylučuje působením sirovodíku na cíničité soli v kyselém roztoku. Starší způsob využívá zahřívání tenkého cínového plechu (staniolu) se sírou a salmiakem. Musivní zlato se používalo k imitování mušlového zlata na malbě drapérií, případně k musírování na zlatě (matná zlatá malba na leštěném zlatě). Jeho barva je hnědo-žlutá a středověké rukopisy v popisech jejího nádherného vzhledu poněkud přehánějí.

Purpureum je známo nejméně od 13. stol a je pravděpodobně téhož složení, jako Cenniniho porporina. Recepty na jeho výrobu udávají, že je nutno smísit rtuť, síru, salmiak a cín, tavit je a pak přebytek síry vyplavit. Zbytek rtuti se měl patrně odstranit sublimací, nicméně Cennini varuje, že nesmí přijít do kontaktu se zlatem, sic vznikne amalgám („zlato se zkazí“).

V receptu na přípravu porporiny v rukopise Jehana LeBégu se praví: „Vezmi rtuť a cín a společně roztav. Pak vezmi sulphur vivum a salarmiak, společně rozetři a míchej s tím výše zmíněným třením na kameni. Pak tím naplň skleněnou láhev tak, aby nebyla úplně plná, dobře ji oplácej blátem a vstav na oheň neuzavřenou. Zahřívej ji, dokud hrdlem uniká dým. Pak ji nechej zchladnout, rozlom a uvnitř najdeš nádhernou zlatou barvu použitelnou k iluminování knih a na pergamen.“

Musivní zlato je velmi stabilní a rozpouští se jen v hydroxidu sodném, lučavce královské a thiosulfidu amonném.

Pigmenty obsahující olovo

Nejběžnější rudou olova je galenit, sulfid olovnatý PbS , méně rozšířený je cerusit, uhličitan olovnatý PbCO_3 . Olovo se ve sloučeninách vyskytuje v mocenství 2+ a 4+, přičemž 2+ je typické. Olovo je amfoterní, proto se soli olovnaté v přebytku hydroxidu rozpouštějí za vzniku olovnatanů $(\text{PbO}_2)^{2-}$. Olovnaté soli tvoří v mírně zásaditém prostředí zásadité varianty, např. zásaditý chroman olovnatý $\text{Pb}(\text{CrO}_4) \cdot \text{PbO}$. Sloučeniny olova jsou omezeně rozpustné ve vodě s výjimkou dusičnanu a octanu, které se rozpouštějí dobře. Sloučeniny olova jsou bezbarvé, žluté nebo červené a všechny

jsou jedovaté. Olovnaté soli jsou stejně jako olovo elementární nejlépe rozpustné v kyselině dusičné. Všechny olovnaté barvy v oleji rychle schnou, neboť vytvářejí olovnatá mýdla se schopností katalyzovat oxidaci (sikativy). Teto jejich vlastnosti se využívá při přípravě fermeže a olejových lepů (mixtionů). Olovnaté pigmenty černají se sirovodíkem a nestálými sulfidickými pigmenty za vzniku sulfidu.

Olůvko

Předchůdcem tužky je olovené písátko zvané též plumbago nebo ceruska (později název pro tužku). Olůvko se připravovalo sléváním 1 dílu cínu případně antimonu a 2 dílů olova, aby mělo vhodnou tvrdost. Kresba olůvkem se ve srovnání s tužkou vyznačuje silnějšími, méně kontrastními čarami.

Tuha začala nahrazovat olůvko v polovině 16. stol, kdy se začala v Anglii těžit. Na kontinent se začala dovážet kolem r. 1570. Na pergamen se však stále používalo olůvko, které se na kůži lépe otíralo, jak to píše DeMayerne. Hovoří o tom, že přípravná kresba se vytváří černou křídou na papíře, přenáší se přes list poprášený dřevěným uhlím na pergamen, pak se obtahuje olůvkem a nakonec šrafuje perem. Olůvko chválí jako nejlepší kreslířský nástroj a doporučuje ho i na papír, který je třeba předem upravit popráškem křídou nebo kostní běloby, aby se písátko dobře otíralo.

Masikot a klejt

Složení: Masikot a klejt jsou dvě krystalografické modifikace oxidu olovnatého PbO . Sírově žlutý masikot krystaluje v kosočtverečné soustavě, červený klejt je čtverečný. Obě modifikace se liší svou stálostí - klejt je stálejší - i podmínkami vzniku. Ve středověkých slévarenských příručkách můžeme číst, že při odhánění olova vznikala na povrchu stříbřité taveniny červený klejt, zatímco na chladnějších místech odháněcí pánve žlutý masikot.

Výroba: Historický způsob výroby masikotu vychází z olovnaté běloby, která se žihá na 300 °C. V některých případech vzniká amorfni produkt, který se k malbě nehodí. Nověji se oxid olovnatý připravuje srážením olovnatých solí louhem a vysouší-li se sraženina při teplotě do 100 °C vzniká masikot, klejt při teplotě vyšší.

Červený klejt se běžně získává pražením olova a vzniká jako vedlejší produkt při odhánění rudního olova.

Vlastnosti: Klejt má index lomu 2.7, masikot 2.51, hustotu 9.56 gcm⁻³ a tvrdost 2°M. Masikot dobře kryje a rychle schne. Je nestálý v zásaditém prostředí, protože má tendenci přecházet na bezbarvý olovnatan. Je-li pojen olejem nebo temperou, dobře vzdoruje vlhkosti. Vlivem světla a zvýšené teploty má tendenci přecházet na stabilnější klejt. Snadno se rozpouští v silných i slabých kyselinách za vzniku olovnatých solí.

Historie a použití³⁸: Masikot se používal po celý středověk a řadí se k tzv. staromistrovským pigmentům. Byl používán k nasazení světla na zbroji a na brokáttech. Bývá zaměňován s neapolskou žlutí, ale v severní Evropě je masikot nepoměrně častější. Klejt se jako pigment používal na Dálném východě, v Evropě sloužil především jako tavivo glazur, smaltů i skla, a jako sikativní přísada do fermeže a olejových lepů.

Minium

Složení: Minium je oxid olovnato-olovičitý Pb_3O_4 .

Výroba: Minium se jako minerál nachází v přírodě na mnoha místech. Obvykle je smíšen s galenitem, cerusitem, limonitem a masikotem. Podle některých zpráv se starověké minium těžilo v Egyptě, již Vitruvius však píše, že uměle vyrobené je kvalitnější.

Antické minium se vyrábělo pražením olovnaté běloby a tento způsob se udržel až do středověku, jak o tom referuje Theophilus: „Abys připravil cerusu, nechej si vytepat pláty olova a ulož je do dutiny ve dřevě, jak jsem napsal o mědi, a nalij do ní teplý ocet nebo moč. Po měsíci dutinu otevři, oškrábej všechnu bělobu a vrať tam plech jako poprvé. Máš-li běloby dost a chceš si připravit i minium, utři tuto bělobu na kameni bez přidání vody, nasyp ji do dvou nebo tří nových hrnců a postav na prudký oheň. Mícháš, dokud není minium dostatečně červené.“

V 15. stol. v Německu se vycházelo z kovového olova, které se nejprve pražením oxidovalo na klejt a dále při teplotě 450 °C na minium³⁹. Dodnes se tohoto způsobu užívá u tzv. retortového minia, které vždy obsahuje mezi 5-15% klejtu. Ten lze vymýt kyselinou octovou, u malířských barev se však neodstraňuje. Historický recept na čištění minia uvádí, že klejt lze vymýt cukrovou vodou. Obzvláště jemný prášek se získává spalováním olova v elektrickém oblouku.

Vlastnosti: Minium je jemnozrnný pigment dobré kryvosti a slabé vybarvovací schopnosti. Má oranžovo-červenou barvu, jemnozrnné minium má odstín světlejší. Jeho index lomu je 2,4, hustota 8,9-9,2 gcm⁻³, tvrdost 2,5°M a pojí se s 15% oleje. Minium je zásadité povahy a tvoří s mastnými kyselinami mýdla. Tato mýdla způsobují dobré přilnutí barevného filmu ke kovovým povrchům, neboť jejich molekuly se orientují svým kovovým koncem ke kovu a organickým koncem zůstávají v olejové vrstvě. Vytvářejí tak spojovací vrstvu mezi oběma fázemi.

Je-li minium málo pojeno, hnědne až černá. Může to být způsobeno reakcí se sirovodíkem, nebo přeměnou na čokoládově hnědý oxid olovičitý, který je silným oxidačním činidlem a napadá organické pojivo i barvy. Tuto výjimečně nastávající změnu podporuje vlhkost, světlo a zásadité prostředí⁴⁰.

V některých případech bylo popsáno světlání minia a tvorba křídovitého povrchu. Je to vysvětlováno reakcí se vzdušným oxidem uhličitým za vzniku olovnaté běloby.

Dobová zpráva však vysvětluje ztrátu barevnosti tvorbou síranu: „..nastávají nemilé reakce, z nichž vyplývají sulfidy kovů ohyzně zbarvené a konečně jest na úkor barev i novější složení atmosféry, která následkem četných závodů industriálních tolik sirných sloučenin obsahuje, že ponenáhlu nekryté barvy jimi trpí. Plakáty miniem popsané zbělely následkem kysličníku siřičitého v továrním městě belgickém.“⁴¹

Podobné světlání minia popisuje DeMayerne a nedoporučuje ho používat na podmalby, protože „kazí ostatní barvy“. Možná má na mysli odbarvování organických barviv, obecně je však minium považováno za málo náchylné ke změně.

Minium se rozpouští ve zředěné kyselině dusičné, v kyselině chlorovodíkové jen obtížně, v hydroxidu sodném rozpustné není.

Historie a použití: Minium se používá v Evropě od starověku, na Dálném východě je známo nejméně od 5. stol. BC. Používalo se v knižní malbě ke zvráždění iniciál, stejně jako rumělka a často se s rumělkou míchalo. Bylo rozšířené v tempeře, oleji a používalo se i v nástěnné malbě.

Používalo se příležitostně do mixtionu, podkladu olejového zlacení, a obsahuje je například hmota pastiglií, plastických dekorativních dezénů na středověkých deskových obrazech⁴². Hlavní pojivou složkou těchto plastických prvků je lněný olej, jehož schnutí v mase materiálu s omezeným přístupem vzduchu, umožňuje katalytický účinek minia. Miniu byla pravděpodobně dána přednost před lepem vařeným z oleje a klejtu, neboť schnutí bylo pomalejší, rovnoměrnější a nedocházelo k praskání vlivem objemových změn. Problémem katalyzované oxidace totiž je, že schnutí oleje je urychleno stejnou měrou, jako jeho pozdější oxidativní degradace.

Minium se nachází v některých barokních olejových bolusových podkladech, kde mělo kromě vlivu na barevnost, obdobnou funkci jako v pastigliích. V 17.-19. stol. bylo minium rozšířeno v dekorativní malbě a od pol. 19. stol se používá v antikorozi ochraně kovových povrchů. Používalo se jako sikativní přísada do tiskařských barev, tavivo a pigment glazur. Ve sklářství má podobné

užití jako klejt. V současnosti se minium jako umělecká barva nepoužívá a nahrazuje se oranžovými kadmii.

Olovnatá běloba

Složení: Historická olovnatá běloba je zásaditý uhličitán olovnatý $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, současná olovnatá běloba má složení $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbO}$. V přírodě se nachází obdobný minerál PbCO_3 nazvaný cerussit.

Do technické běloby se přidávají další bílé sloučeniny olova, které slouží jako nastavovadlo: síran olovnatý, chlorid olovnatý, hydroxid olovnatý. Jako nečistota může být v nekvalitní bělobě obsažen octan olovnatý, který je ve větším množství rozpoznatelný podle octového pachu. Způsobuje žloutnutí barvy.

Výroba: Olovnatá běloba se vyráběla od starověku působením octových par na olovený plech. Je tím dáno, že čistota olovnaté běloby závisela na čistotě zpracovávaného olova. Vzhledem k tomu, že olovo se běžně slévá s cínem, nacházíme v některých historických bělobách velké procento oxidu cíničitého, který zřejmě pochází z olovených plechů. Zdali tato příměs byla záměrná, je otázkou.

Spirálovitě stočené olovené plechy se vystavily působení par kyseliny octové v hrncích, které byly uloženy v mrvě nebo ve vinných matolinách. Proces tlení poskytoval teplo nutné k pozvolnému odpařování kyseliny octové a zároveň atmosféru nasycenou kyslíčnickem uhličitým, který potřebuje primárně vzniklý zásaditý octan olovnatý k přeměně na zásaditý uhličitán olovnatý. Část octanu ovšem v bělobě zůstává a musí se odstranit důkladným promytím.

Od 18. stol. se používá tzv. německý způsob, při němž se olovené desky se zavěsí do komor, do kterých se zavádějí páry kyseliny octové a kyslíčnick uhlíčitý vyráběný spalováním koksu. Tato běloba se nazývá komorová. Značka kremžská běloba se užívá od r. 1938.

Francouzský způsob je založen na tvorbě zásaditého uhličitánu olovnatého při uvádění oxidu uhličitého do roztoku zásaditého octanu olovnatého. Zásaditý octan se získá rozpouštěním oxidu olovnatého ve vroucím roztoku octanu olovnatého.

Variantou tohoto roztokového způsobu je anglický způsob, v Rusku zvaný židovský, při němž jsou všechny komponenty zpracovány v těsto s trochou vody a k reakci dochází při hnětení.

Vlastnosti:⁴³ Olovnatá běloba dobře kryje. Pojí se s 7-16% oleje a tvoří tvrdé a odolné filmy, proto se může přidávat do podkladů. Ze všech bělob má nejteplejší barvu.

Je o ní známo, že přírodní organické pigmenty a laky s ní smíchané brzy blednou. Tento jev je způsoben katalytickou aktivitou olovnatých iontů, které urychlují oxidativní destrukci barviva iniciovanou světlem. Znamená to, že blednutí organických barev je výsledkem působení světla na barvivo a vzdušný kyslík za přítomnosti olovnaté běloby. Z tohoto důvodu barevné vrstvy, které nebyly intenzívně osvětleny, žádné změny projevovat nemusejí. Schopnost katalyzovat oxidaci se projevuje i rychlým schnutím olejových vrstev.

Pigment je světlostálý, ale je-li málo pojen, černá reakcí se sulfidickou sírou, což omezuje jeho použití v technikách, kde není před vlivem atmosféry dostatečně chráněn pojivem. Teoreticky je olovnatá běloba nemísitelná s barvami, které síru obsahují, ve skutečnosti nebezpečí hrozí jen u nestálých barev nevhodně připravených a při slabém pojení. Speciálně s rumělkou je běloba stálá, jak je možno pozorovat na malbě středověkých inkarnátů. Uvádí se nestálost s nekvalitním kadmii a hlinkami, u současných pigmentů však toto nebezpečí nehrozí. Doloženo je černání s auripigmentem a realgarem, který obdobně reaguje se všemi olovnatými a měďnatými barvami. V zásaditém prostředí je běloba omezeně stálá a nelze ji použít k freskové malbě.

Olovnatá běloba se rozpouští v koncentrovaných i zředěných kyselinách za slabého vývoje bublinek, které nemusejí být pouhým okem patrné. Snadněji se rozpouští v kyselině

chlorovodíkové, dusičné, méně snadno v kyselině sírové, ve které vzniká omezeně rozpustný síran olovnatý.

Historie a použití: Olovnatá běloba je nejběžněji používanou bělobou. Pro její jedovatost a nestálost existují snahy nahradit ji bělobou zinkovou a titanovou, což se v technickém použití skutečně podařilo. V průběhu 19. stol. se vyráběly míchané běloby také pro umělecké účely, převážně zinková běloba s bělobou olovnatou, které byly méně jedovaté, levnější a zároveň díky obsahu olova dobře schly. V době mezi světovými válkami se začala používat též běloba titanová, která však rovněž v oleji pomalu schne a málo kryje a byla proto také míchána s olovnatou bělobou.

Olovnatá běloba se pravidelně objevuje v olejomalbě a temperě na malbě inkarnátů, pro zesvětlení a zvýšení kryvosti se míchá do ultramarínu, pruské modři a dalších lazurních barev. Pro zjasnění a urychlení schnutí se přidává do křídových podkladů. K malbě imprimitury se používala tzv. španělská běloba (17. stol.) složená z 1 dílu křídly nebo sádry a 1 dílu olovnaté běloby. Míchání olovnaté běloby s křídou doporučuje již Heraclius (10. stol.) s odůvodněním, že pak v temperě méně černá. Pro olejomalbu se olovnatá běloba pojí makovým a ořechovým olejem, aby nežloutla, a tvoří velmi tvrdé a odolné filmy, které se špatně rozpouštějí. Pro "zkrácení" barvy při pastózní malbě se přidává kasein⁴⁴.

Olovnato-cínčitá žluť⁴⁵

Běžný typ olovnato-cínčité žluti je oxid olovnato-cínčitý $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$. Tzv. typ II. používaný ve sklářství a odtud převzatý do olejomalby má složení $\text{PbO} \cdot 2\text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, jde v podstatě o fritu tavenou s křemičitým pískem. Tento sklářský pigment byl nalezen na nemnoha dílech benátské a české provenience, tedy obrazů z oblastí s rozvinutým sklářstvím. Oba typy je možno zapsat též jako cínčitan Pb_2SnO_4 a $\text{PbSn}_2\text{SiO}_7$.

Nejstarší a jediný známý recept na přípravu olovnato-cínčité žluti pochází z Boloňského rukopisu⁴⁶: oxid olovnatý, minium nebo oxid olovičitý se žihá s oxidem cínčitým (podle novodobých testů při teplotě 650-800°C). Sklářská varianta se připravuje z této směsi spolu s křemičitým pískem tavením na 900°C.

Vzniká žluté sklo s částečně krystalickou strukturou, které se používá mleté jako fritu. Oba typy dobře kryjí, mají spotřebu oleje 15-25% a považují se za stále vůči světlu a jsou trvanlivé v alkalickém prostředí. Rozpouštějí se jen v horké lučavce královské.

Olovnato-cínčitá žluť se používala v rozmezí let cca 1300-1750. Obzvláště oblíbená byla v 15.-17. stol., dnes se nahrazuje neapolskou žlutí. Olovnato-cínčitá žluť byla identifikována ve směsi s měděnkou, azuritem, olovnatou bělobou a žlutými laky v temperovém i olejovém pojivu a na nástěnných malbách. Požití v knižní malbě není známo.

Neapolská žluť

Složení: Neapolská žluť je podvojný antimonitan a antimoničnan olovnatý, $\text{Pb}(\text{SbO}_2)_2 \cdot \text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$. Vyrábí se uměle, ale existuje vulkanický minerál bindheimit, který se nachází například na Vesuvu. Odtud dostala žluť své jméno.

Výroba: Vyrábí se tavením antimonité a olovnaté soli s chloridem sodným. Nejstarší známý recept na její přípravu pochází od Dossieho⁴⁷: 12 uncí olovnaté běloby, 2 unce sulfidu antimonitého, 1/2 unce páleného kamence, 1 unce salmiaku. Vše se rozetře na prášek a dobře promíchané se naplní do hliněného tyglíku, který se uzavře a zamaže hlínou. Zahřívá se v ohni nejprve pomalu a pak stále více, až je kelímek rozpálen středně do ruda. Takto se žihá 5 hodin. Přidá-li se více sulfidu

antimonitého a salmiaku, je výsledná barva oranžovější. Získaný pigment se rozetře s vodou na porfyrové desce a uschová k použití.

Vlastnosti: Má index lomu 2.01-2.28, hustotu 6.6 gcm⁻³ a tvrdost 3.6°M. Odstín pigmentu je od oranžovo-žluté po sírově žlutou podle zastoupení olova a antimonu ve výchozí směsi. Rozpouští se jen v horké lučavce královské. Neapolská žluť výborně kryje a používá se ve všech technikách včetně freska. Patří k nejstálejším pigmentům. Pojí se s 15% oleje a dobře schne a tvoří houževnaté pružné filmy. Nejkrásnější barvu má když je jen lehce třená, neboť již při výrobě vzniká jemnozrný produkt.

Historie a použití⁴⁸: Neapolská žluť se používá od poloviny 17. stol. Ještě v 18. stol. byla velmi oblíbená, ale pak postupně upadla v zapomnění. Znovu se vyrábí od r. 1941. Je známa jako glazura na keramiku a jako taková byla identifikována již na starověkých nálezech. Jde-li o umělý pigment nebo použití přírodního minerál, není známo. V současnosti se pod názvem neapolská žluť kromě pravé minerální žluti často prodávají organické pigmenty téhož tmavě žlutého odstínu, nebo dokonce kadmia a směs zinkové žluti s železitou červení. Pravá neapolská žluť bývá u renomovaných výrobců řádně označená a je poměrně drahá.

Patentní žluť

Patentní žluť je zásaditý chlorid olovnatý PbCl₂·5-7PbO. Byla objevena Scheelem r. 1770, v Británii byla patentována Jamesem Turnerem r. 1781 a nazývá se proto také Turnerova žluť. Používala se v I. pol. 19. stol., než byla vytlačena chromovými žlutěmi. Rychle schne, dobře kryje, ale je nestálá na světle a černá vlivem sirovodíku a sulfidických sloučenin. Historický recept na její přípravu doporučuje 2 díly oxidu olovnatého rozpustit s 1 dílem chloridu sodného nebo amonného a nechat stát 24 hodin. Podle jiného postupu je směs třeba vařit. V přírodě se patentní žluť vyskytuje jako minerál matlochit. Jiná zásaditá sůl PbCl₂·Pb(OH)₂ se používala v 19. stol jako pigment pod názvem patentní běloba.

Vlámská běloba

Vlámská běloba je zásaditý síran olovnatý PbSO₄·Pb(OH)₂. Rozpouští se jen v silných kyselinách a loužích. Vlámská běloba se používala v 19. stol, ale zmínky o ní se sporadicky vyskytují i dříve. V české sbírce receptů⁴⁹ ze 16. stol. je popsána její výroba. Olověný prášek se vyžháním převedl na oxid a vařil se v roztoku hlinitého kamence mnoho hodin, až vznikl bílý síran olovnatý.

Pigmenty obsahující chrom

Chrómový objevil Vaquelin r. 1794 v sibiřském nerostu krokoitu (chroman olovnatý PbCrO₄). Ten byl popsán již r. 1766 Lehmanem jako sibiřské červené olovo, jeho chemické složení však vysvětlit nedokázal. Vaquelinovi se podařilo připravit elementární chróm i celou škálu jeho sloučenin včetně chromových žlutí a červení. V současnosti se chróm získává z chromitu FeO·Cr₂O₃. Název chrómu je odvozen od jeho schopnosti tvořit barevné sloučeniny.

Chrómový vystupuje ve svých sloučeninách v mocenství 3+ a 6+, v nestálých solích se v mocenství 2+. Chrómový tvoří soli chromité Cr³⁺ (zelené a fialové), chromové Cr⁶⁺ (červené), chromany CrO₄²⁻ a dvojchromany Cr₂O₇²⁻ (žluté, oranžové a červené). Chromové soli a zvláště oxid chromový CrO₃ jsou silnými oxidačními činidly. Chromany jsou slabá oxidační činidla a mají tendenci se na světle redukovat na zelený oxid chromitý, který způsobuje šednutí až zelenání barev. Mají mírný sklon k hydrolýze. V amoniakálních roztocích vznikají amokomplexy trojmocného chrómu, které mají barvu od žluté po červenou až fialovou. Všechny chromany přecházejí v kyselém prostředí na oranžové dvojchromany a v zásaditém prostředí zase zpět na chromany. Při dlouhé expozici v

zásaditém prostředí se tvoří červené zásadité soli $\text{CrO}_4^{2-} \cdot \text{MeO}$. Redukci podporuje vlhkost a zásadité prostředí.

Barevnost sloučenin chromu

Název pigmentu	složení
Chromová žluť	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$
Chromová červen	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$
Prvosenková žluť	50% PbCrO_4 + 50% PbSO_4
Citronová žluť	65% PbCrO_4 + 35% PbSO_4
Střední žluť	87% PbCrO_4 + 13% PbSO_4
Oranž	50% PbCrO_4 + 50% PbO
Červen střední	30% PbCrO_4 + 70% PbO
Červen tmavá	20% PbCrO_4 + 80% PbO

Chromoxid tupý

Chromoxid tupý je oxid chromitý Cr_2O_3 . Přípravuje se několika způsoby. Žíháním chloridu chromitého, redukcí chromanů za žáru uhlím nebo rozkladem chromanu amonného žárem. Chromoxid tupý je jeden z nejkryvějších pigmentů a má velkou vybarvovací schopnost. S olejem velmi dobře schne, tvoří tvrdé filmy a pojí se s 30% oleje. Má olivově zelenou barvu. Jeho hustota je 4.8-5.2 g cm^{-3} . Je nerozpustný v kyselinách a zásadách a jeho rozpuštění lze dosáhnout jen převedením na chroman oxidačním tavením.

Chromoxid tupý i ohnivý jsou velmi stálé pigmenty, nemění se vlivem světla, vlhkosti, jsou stálé v zásaditém prostředí a nereagují se sulfidickými sloučeninami. Chromoxid tupý byl objeven r. 1809 a průmyslově se vyrábí asi od r. 1830, v Německu od r. 1862. Rychle se rozšířil v malířské praxi a pro svou stálost se užívá i k venkovním technickým nátěrům. Užívá se ho jako tiskařské barvy v litografii, při malbě na sklo, porcelán a barví se jím sklo.

Chromoxid ohnivý

Chromoxid ohnivý je hydrát oxidu chromitého $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Chromoxid ohnivý se vyrábí tavením dvojchromanu alkalického kovu s kyselinou boritou při 620 °C. Tavenina se vylouží horkou vodou. Podle jiného postupu se šedozelený hydrát oxidu chromitého zahřívá v autoklávu na 250 °C. Takový produkt je amorfni.

Chromoxid ohnivý zvaný též viridian kryje o poznání méně, než chromoxid tupý, řadí se k lazurním barvám a jeho vybarvovací schopnost je slabá. Pojí se s 60-90% oleje a dobře s ním schne. Má index lomu 1.76-2.1, hustotu 4.8-5.1 g cm^{-3} . Tvoří tvrdé a středně tvrdé filmy.

Je rozpustný v kyselině dusičné za vzniku dusičnanu chromitého, který mění barvu podle stupně hydratace od modrofialové přes červenou k zelené. Dále je rozpustný i v silných hydroxidech za vzniku chromitanů. Žíháním ztrácí chromoxid ohnivý vodu a přechází na chromoxid tupý. Jako pigment je velmi stabilní.

Chromoxid ohnivý byl objeven r. 1838 Pannetierem v Paříži a Guignet jej začal vyrábět r. 1859. Rychle se rozšířil a vytlačil nestálé měďnaté pigmenty. Je použitelný ve všech technikách, jeho využitelnost v technické praxi je však omezena malou kryvostí. Chromoxid ohnivý se používá ve směsi s barytem pod názvem permanentní zeleň a ve směsi s kadmiovou žlutí pod názvem kadmiová zeleň.

Chromová žluť

Složení: Chromová žluť je chroman olovnatý krystalující podvojně se síranem olovnatým $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$.

Výroba⁵⁰: Chromové žluti se vyrábějí srážením chromanů či dvojchromanů suspenzí octanu, dusičnanu či chloridu olovnatého v neutrálním nebo zásaditém prostředí. Souběžně probíhá srážení síranu dodávaného nejčastěji v podobě síranu hlinito-draselného. Dříve se používalo i šťavelanů, které však bylo obtížné beze zbytku odstranit a které působily blednutí žlutí, i barev s nimi smíchaných. Ke stabilizaci barev se přidává síran olovnatý, uhličitan vápenatý, síran vápenatý, soli antimonu, hydroxid hlinitý, oxid titaničitý, oxidy vzácných zemin, azbest o oxid křemičitý. Žlutě z počátku století, jmenovitě americké, obsahovaly jako stabilizátor síran sodný a oxid hlinitý.

Vlastnosti: Chromová žluť dobře kryje a má velmi dobrou vybarvovací schopnost. Její index lomu 2.29-2.66. Odstín je určen velikostí částic a aditivity. Jemnější částice mají světlejší barvu a větší kryvost, s obsahem síranu kryvost klesá. Chromanové barvy, zvláště žluti velmi světlých odstínů, podléhají světlem iniciované hydrolyze, při níž se žlutá mění v šedou až zelenou. Zvláště rychle tento proces, při němž vzniká zelený oxid chromitý a oxid olovnatý, probíhá na nástěnných malbách, byl však pozorován i v oleji. K barevné změně přispívá také absorpce oxidu siřičitého ze vzduchu, při které se chroman olovnatý mění na síran olovnatý a oxid chromitý.

Bylo zjištěno, že změně podléhá kosočtverečný chroman olovnatý, zatímco jednoklonný je stálý. Obě modifikace jsou v průmyslovém pigmentu smíseny a je snaha dosáhnout při výrobě většího podílu stabilní modifikace. Žluti obvykle obsahují kosočtverečného chromanu více, a proto bývají méně stabilní.

Chromové žluti v zásaditém prostředí (v roztoku sody, na omítkách a ve vodním skle) červenají přechodem na zásadité soli. Ke změně barvy dokonce stačí dlouhodobý kontakt s křídou. Chromové žluti se rozpouštějí v silných kyselinách a zásadách, slabším kyselinám, jako je kyselina octová, odolávají. V kyselém prostředí přecházejí na oranžové dvojchromany.

Historie a použití: Ačkoli se chroman olovnatý vyskytuje v přírodě jako nerost, jako pigment se uplatnil až po objevu chrómu. Chromová žluť byla objevena r. 1804 a továrně se začala vyrábět ve Francii r. 1820. Nejčastěji se chromanové žlutě a červeně používají v temperě a akvarelu. V oleji jsou více méně stálé, pro fresku jsou nepoužitelné. V současnosti jsou rozšířeny jako levnější studiové barvy.

Chromová červeně

Chromová červeně je zásaditý chroman olovnatý $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$. Získává se srážením horkých koncentrovaných roztoků chromanů v zásaditém prostředí. Červeně a oranž kryje o něco méně, než žluť, má ale velmi dobrou vybarvovací schopnost. Odstín červeně je naoranžovělý. Chromová červeně má index lomu 2.42-2.7, hustotu 5.96-6.02 gcm⁻³ a tvrdost 2.5°M. Chromové červeně v kyselém prostředí žloutnou přeměnou na chromové žlutě. V zásaditém prostředí stejně jako chromové žlutě šednou a zelenají, používají se proto jen v temperě a oleji a to jako levnější studiové barvy. Továrně se vyrábějí cca od r. 1880.

Zinková žluť

Složení: Zinková žluť je zásaditý chroman zinečnatý. Historická forma je $\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$, novodobá forma je $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{ZnCrO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Výroba: Všechny používané postupy výroby jsou založeny na srážení chromanů nebo dvojchromanů, právě tak jako je tomu u chromových žlutí a červení.

Vlastnosti: Pigment má nazelenale žlutý tón, kryvost a vybarvovací schopnost je obdobná jako u chromové žluti. Index lomu je 1.84-1.94. Zelené směsi s pruskou modří se vyznačují brilantní barevností, jsou málo kryvé, ale mají velkou vybarvovací schopnost díky obsahu pruské modři. Zinková žluť šedne a zelená na přímém osvětlení a v zásaditém prostředí vznikem oxidu chromitého, jako je tomu i u jiných chromanů. Barevné změny způsobují u zelených směsí ztrátu brilantního odstínu.

Snadno se rozpouští v silných kyselinách, zásadách i v amoniaku. Dříve používaná zinková žluť byla částečně rozpustná ve vodě, proto se o ní píše, že není vhodná jako umělecká barva. Novodobá žluť není ve vodě rozpustná, ale ve vlhku snadno podléhá hydrolyze.

Historie a použití: Zinková žluť byla objevena r. 1809 a vyrábí se od r. 1850, je tedy starší než chromová žluť a zmínky o nestálosti chromanů na starších obrazech se týkají hlavně této barvy. Používá se v temperě, oleji a zvláště v akvarelu. Zinková žluť má stejně jako některé další chromany antikoroziční účinky a její nátěry mají schopnost dobře přilnou ke kovu díky mýdlům, které tvoří olej se zinkem (srov. zinková běloba). Tvoří tvrdé křehké, místy hrbolaté filmy.

Stronciová žluť

Stronciová žluť, chroman strontnatý SrCrO_4 , se nazývá též žlutý ultramarín nebo citrónová žluť. Má velmi světlou barvu a málo kryje, jen o málo více než baryová žluť. Používá se jako aditivum do jiných žluti a v současnosti jako antikoroziční nátěr. Ochranné nátěry se míchají s hliníkovým práškem, který žlutý tón zcela překrývá. V oleji a temperě se používá od poslední třetiny 19. stol. Od používání v akvarelu bylo brzy upuštěno, protože málo pojená žluť šedne. Žluť se částečně rozpouští ve vodě a zředěných silných kyselinách i v kyselinách slabých jako je kyselina octová.

Baryová žluť

Baryová žluť BaCrO_4 chroman barnatý se nazývá také žlutý ultramarín nebo citrónová žluť. Je podobná zinkové žluti, má rovněž chladný tón, je jen o trochu světlejší. Je poměrně stálá a pojí se s 30% oleje. V temperě a akvarelu je stálejší, než v oleji. Tento pigment se používal hlavně kolem poloviny 19. stol., ale pro malou vybarvovací a krycí schopnost a nevyhovující stabilitu (šedne až zelená vlivem vlhkosti a světla) byl na nějakou dobu opuštěn. V současnosti se jej daří vyrábět ve vyhovující stabilitě.

Používá se jako zeleno-žlutý pigment k malbě na porcelán. Kryvost baryové žluti je ještě menší, než stronciové žluti, vybarvovací schopnost je rovněž slabší. Vyrábí se srážením chromanu nebo dvojchromanu chloridem barnatým. V neutrálním prostředí se tvoří světle žlutá, v kyselém světle oranžová sraženina. Baryová žluť je ve vodě nerozpustná, ale rozpouští se v koncentrovaných i ředěných kyselinách a alkáliích.

Molybdenová oranž

Molybdenová oranž $7\text{PbCrO}_4 \cdot 2\text{PbMoO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$ je směsný chroman, molybdenan a síran olovnatý. Má vysokou vybarvovací schopnost a drobné zrno, je na světle středně stálá. Je známa asi od r. 1930. Používá se jako tiskařský inkoust ve směsi s 25% toluidinové červeně, se kterou dává brilantní rumělkový odstín.

Pigmenty obsahující zinek

Zinková běloba

Složení⁵¹: Zinková běloba je oxid zinečnatý ZnO. Čistota běloby záleží na čistotě zinku, ze kterého se vyrábí. Běloba vyrobená francouzským způsobem (kovová běloba) obsahuje 99% oxidu, americká obsahuje 98% oxidu a olovnatý zinkoxid obsahuje 90% oxidu zinečnatého a 10% oxidu olovnatého nebo síranu olovnatého. Nejvyšší kvalita běloba je označena bílou pečeti, méně kvalitní druhy mají zelenou pečeť a technická kvalita je označena červenou pečeti. Možné nečistoty jsou oxid olovnatý, síran olovnatý, sulfid zinečnatý, sulfid kadmiový, oxid železitý, uhličitán zinečnatý, kovový zinek, olovo a chlorid zinečnatý.

Výroba: Ve starověku byl oxid zinečnatý vedlejším produktem při výrobě mosazi. Vznikal pražením kalamínu při tavení a usazoval se v horních částech pece jako tzv. zinkový květ. V současnosti se zinková běloba vyrábí několika způsoby.

Francouzský způsob vychází z přečištěného zinku, který se spaluje a vzniká technický produkt. Americký způsob vychází z oxidických rud, z nichž pražením téká oxid zinečnatý někdy znečištěný síranem olovnatým. Zcela čistý oxid zinečnatý se získává vyluhováním zinkové rudy kyselinou sírovou za vzniku síranu zinečnatého. Ten se sodou reaguje na uhličitán zinečnatý. Teprve z něho se pražením získává čistý oxid zinečnatý.

Vlastnosti: Zinková běloba je v oleji poměrně málo kryvá. Zprávy o tom, jak rychle schne a je-li stálá, se různí. Záleží to na její čistotě, neboť příměs kovového zinku způsobuje šednutí, olovo černání, železo růžovění a kadmium žloutnutí. Dalším důležitým faktorem je velikost částic. Oxid zinečnatý, tak jemný, že jeho krystalická mřížka je jen fragmentární, má polovodivé vlastnosti. Poruchy v krystalické mřížce se účastní přenosu elektronů a struktura je schopná působit jako heterogenní katalyzátor oxidace. Oxid zinečnatý v tomto tzv. aktivním mezistavu bývá produktem tepelného rozkladu uhličitánu zinečnatého. Tato skutečnost vysvětluje, proč některé typy zinkové běloby schnou velmi rychle, působí však destruktivně na malbu i na textil, který se jím moří před barvením. Organická barviva se oxidem zinečnatým v aktivním mezistavu blednou, odstín mění pruská modř a šelak červená. Většina komerčních produktů ale jako katalyzátor nepůsobí a s olejem schne velmi pomalu.

Účinkem sirovodíku zinková běloba nečerná, neboť sulfid je rovněž bílý a dobře kryvý. Ve vodě je nerozpustný a rozpouští se jen v kyselině dusičné. Při žhání přechodně žloutne. V zásaditém prostředí oxid zinečnatý tvoří zinečnatany a ztrácí kryvost. Zinková běloba se nehodí k venkovnímu použití, neboť absorpcí vody, oxidu uhličitého a siřičitého vzniká málo kryvý uhličitán a síran zinečnatý a malba zvětřává.

Zinková běloba spotřebuje 20-24% oleje, což je příčinou její malé kryvosti, neboť index lomu má podobný jako olovnatá běloba. Má chladně bílý tón a schopnost intenzivní zelenožluté fluorescence. Absorbovaná energie UV záření je vydána v podobě viditelného světla a neúčastní se fotooxidace. Díky tomu nepolovodivé typy zinečnaté běloby v oleji velmi špatně schnou a je třeba je míchat s olovnatou bělobou.

Zinková běloba tvoří zinečnatá mýdla (bez katalytických účinků na oxidaci), která krystalují. Způsobují tvrdost a křehkost olejových filmů a objemové kontrakce při schnutí. Stejně krystalicky tvoří zinečnaté rezináty a tyto silně dvojlomné klastry lze pozorovat polarizačním mikroskopem. Tato mýdla dobře lnou ke kovovému povrchu a jejich účinky jsou antikorozi.

Schnutí je pomalé, zvláště je-li pigment třen s makovým olejem, který je tradičním prostředkem k pojení bělob a modří, protože nežloutne. Schnutí se urychluje přidáním trochy damarového nebo mastixového laku. V olejomalbě je běloba stálá se všemi barvami, jen v akvarelu bylo pozorováno, že syntetické organické pigmenty s ní ztrácejí svou barevnost. Je-li olovnatá běloba užitá v oleji samostatně, tvoří křehké tvrdé filmy, které během několika let krakelují. Pro přípravu podkladu, imprimatury nebo podmalby je proto třeba míchat ji s jinou bělobou nebo plnivem.

Čistá zinečnatá běloba má proto použití hlavně v pojivech, které zasychají vypařováním rozpouštědla. Nehodí se sice k fresco technice, ale v klišovém a dextrinovém pojivu je v interiérové nástěnné malbě uspokojivě stálá. Jisté známky nestálosti byly pozorovány v pojivech obsahujících vyšší podíl organických kyselin (arabská guma, albuminové pojivo), se kterými reaguje na bezbarvá zinečnatá mýdla. Při této reakci pojivo proniká do aglomerátů pigmentu a snižuje jeho kryvost. Pigment není stálý v zásaditých pojivech, neboť se v nich rozpouští za vzniku zinečnatanů. Ve fresku se proto rychle rozkládá, průhlední a silně krakelovatí.

Historie a použití: Oxid zinečnatý je znám již od starověku. Užíval se v medicíně na zásypy, do líčidel a pudrů, ne však jako pigment. To navrhl až r. 1782 Guyton DeMorveau ve snaze nahradit jedovatou olovnatou bělobu. Jako umělecký pigment je zmiňován teprve r. 1810, vyrábí se v Anglii od r. 1834, ve Francii od r. 1850. Rozšířil se v poslední třetině 19. stol. V olejomalbě se zinková běloba samotná neujala pro výše zmíněnou malou kryvost a pomalé schnutí, ale používá se ve směsi s olovnatou bělobou. V akvarelu se však zinková běloba uplatnila dobře a úspěšně nahradila černající olovnatou bělobu. Oxid zinečnatý se přidává do různých barev pro zesvětlení odstínu a zvýšení světlostálosti. Ve 20. století byla zinková běloba do jisté míry nahrazena bělobou titanovou, ale užívá se stále. Oxid zinečnatý se jako plnivo a antioxidant přidává do kaučuku, plastů a nátěrových hmot. Používá se i jako substrát pro srážení organických barviv při barvení látek.

Lithopon a krycí běloba

Krycí běloba je název pro sulfid zinečnatý ZnS . Používá se jako běloba v akvarelu i pro technické použití. Dobře kryje a je součástí lithoponu $\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$.

Sulfid zinečnatý se rozpouští jen v kyselině dusičné a při žhání žloutne jako oxid zinečnatý. Fluoreskuje se stopami stříbra modře, se stopami železa a olova červeně, čistý zeleno-žlutě. Je-li sulfid zinečnatý znečištěn stopami manganu nebo železa a vyžhán, je schopen po ozáření fosforeskovat. Takto připravený sulfid se nazývá Sidotovo blejno.

Některé druhy lithoponu jsou na světle nestálé ze stejných důvodů jako zinková běloba. Při použití na vnější nátěry vystavené slunečnímu svitu se sulfid zinečnatý oxiduje na rozpustný síran, je schopen migrace s vlhkostí a krupičkovatí. Obě běloby mají převážně technické použití, v malbě se využívají k přípravě podkladů.

Pigmenty obsahující mangan

Oxid manganičitý (burel) je znám od starověku. Byl pro svůj vzhled považován za nemagnetickou či tzv. ženskou odrůdu magnetovce, oxidu železnato-železitého. Byl proto nazýván pseudomagens, falešný magnetovec. Náзор, že burel je železnou rudou, se udržel až do r. 1774, kdy Scheele objevil mangan a Gahn jej téhož roku připravil. Mangan se původně jmenoval mangesium podle magnetovce, ale protože docházelo k záměně s hořčíkem - magnesiem, byl název pozměněn na mangan.

Mangan patří spolu s železem mezi nejrozšířenější těžké kovy. Nalézají se v podobě oxidů a uhličitanu přimíšen v mnoha nerostech, např. v železitých hlinkách. Ve sloučeninách se vyskytuje v mocenství 2+, 3+, 4+, 5+ a 6+. Zatímco dvojmocný mangan tvoří slabý hydroxid, šestimocný mangan tvoří silnou kyselinu manganistou. Od ní je odvozen manganistan draselný KMnO_4 tvořící černo-fialové krystaly a červeno-fialové roztoky používané k desinfekci. Je silným oxidačním činidlem. Používá k bělení bavlny, hedvábí, papíru a olejů, moří se jím dřevo, aby ztmavlo a má desinfekční účinky. Oxidační účinky má rovněž oxid manganičitý.

Dvojmocný mangan katalyzuje oxidaci stejně rasantně, jako dvojmocná měď. Je součástí sikativů, v některých případech se přidává do fermeže, jeho účinky na stárnutí organických látek však jsou destruktivní.

Manganová hněd' a čern'

Odstín manganové hnědi a černi závisí na obsahu oxidu manganitého Mn_2O , oxidu manganičitého MnO_2 a jejich hydrataci. Oxid manganičitý se vyrábí zahříváním dusičnanu manganatého, nebo se těží jako minerál burel. Oxid manganitý se připravuje oxidací chloridu manganatého chlorovým vápnem a následným srážením vápennou vodou. Pigment je velmi jemný až koloidní, bezvodý je šedý, hydrát je černý.

Burel je silné oxidační činidlo a zvláště aktivní je hydrát, který se používá k výrobě fermeže. Urychluje schnutí oleje a tvoří tvrdé, křehké a praskající filmy. Nehodí se proto pro olejomalbu, přesto že je světlostálý a dobře kryje. V teple je stálější. Za vhodné lze považovat jen jeho použití v nástěnné malbě a v technické praxi, kde se uplatnil pod názvem Zementschwarz. Umělý se používá od počátku 19. stol., těžený burel a další modifikace oxidu manganatého a manganičitého se používaly od starověku k malbě na keramice a k dalším účelům.⁵² Vzhledem k tomu, burel je všeobecně rozšířený minerál a bývá přimíšen k železitým hlinkám, neměl by jeho nález překvapovat ani na středověkých obrazech.

Manganové modři

Manganové ceruleum je manganan barnatý $\text{BaMnO}_4 \cdot \text{BaSO}_4$. Tato modř je polokrycí, má blankytný tón a na světle je zcela stálá. Objevena byla r. 1907 a vyrábí se od r. 1935. Znečištěný manganan barnatý má zelenou barvu a pod názvem Bottgerova zeleň se vyráběl v druhé polovině 19. stol. Obě barvy jsou stále v zásaditém prostředí a je možno použít je ve všech technikách. Pod názvem manganová modř se prodává také fosforečnan manganitý MnPO_4 .

Manganová violeť

Manganová violeť je dvojfosforečnan manganito-amonný, $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Připravuje se společným tavením burelu a fosforečnanu amonného. Fialová tavenina se pak vaří s kyselinou fosforečnou tak dlouho, až se dosáhne žádaného odstínu. Tato violeť je tmavší než kobaltová, je světlostálá a nemění se žářem. Rozkládá se v silně kyselém a i v silně zásaditém prostředí a není použitelná ve vápenném pojivu. Poprvé ji připravil Leykaur r. 1868 a v Anglii se vyrábí asi od r. 1890. Je středně kryvá, stabilní, používá se v oleji, teple, pastelu, enkaustice a v akvarelu. V oleji rychle schne.

Pigmenty obsahující železo

Železo je jedním z nejhojněji se vyskytujících kovů v zemské kůře. Nachází se v podobě rud (magnetit Fe_3O_4 , hematit Fe_2O_3 , limonit $\text{FeO}(\text{OH})$, pyrit FeS a siderit FeCO_3) a v řadě dalších minerálů.

Železo se vyskytuje v mocenství 2+ a 3+, mocenství 2+ je typické. Tvoří jak kationty solí, tak železnatanový anion FeO_4^{2-} . Železnaté sloučeniny jsou žluté a mají mírně redukční vlastnosti, železité jsou červené a mají mírně oxidační vlastnosti. Hydroxidy železa se nacházejí obvykle hydratované až do podoby koloidních gelů, hydroxid železitý je však schopen tvořit krystalickou strukturu goethitu (rzivé skvrny na plastikách) a je těžce rozpustný. Ionty železa katalyzují oxidaci, proto železnaté pigmenty v oleji dobře schnou.

Železo je schopno tvořit komplexní sloučeniny, mezi něž patří duběnkové inkousty, pruská modř, žlutá a červená krevní sůl a další. Jsou to především tanáty, kyanidy a prussidy, v nichž je okolo centrálního atomu železa koordinováno 6 skupin.

index lomu železitých hlinek je 2-2.6, hustota 3.8-5.17 gcm⁻³, hematit má hustotu 5 gcm⁻³ a goethit 4.1 gcm⁻³. Hematit má tvrdost 5.5-9.6°M, goethit 5-5.5°M. Hlinky se pojí většinou se 40-60% oleje, siena až se 180%.

Barevnost sloučenin železa

Sloučenina	barevnost
Hydroxid železnatý Fe (OH) 2	zelený až černý (podle hydratace a zrnitosti)
Hydroxid železitý Fe(OH) 3	červenohnědý
Oxid železnatý FeO	žlutý až žlutohnědý
Oxid železitý Fe ₂ O ₃	oranžovočervený, červený,
Oxid železnato-železitý Fe ₃ O ₄	černý
Železnaté soli Fe ²⁺	žluté až hnědožluté
Železité soli Fe ³⁺	červenohnědé
Železnatany FeO ₂ -	zelené

Jílové minerály s obsahem železa

Výroba: Těžené hlinky se čistí plavením. Materiál v přírodním stavu se rozmíchá ve vodě a zatímco na povrch vyplave hlína a humosní příměsi, u dna se usadí písek a větší zrna. Jemná suspence barevné hlinky se slije a nechá usadit. Toto čištění je možno provádět několikrát a podle váhy nerostů získat různě odstíněné šarže. Tento postup je používán od raného středověku.

Vlastnosti: Hlinky se používají již od starověku, patří k nejstálejším barvám, výborně kryjí, v oleji rychle schnou díky přítomnosti železa a někdy i manganu, jsou světlostálé a použitelné ve všech technikách. Při použití v nástěnné malbě se projevuje jejich velký sorpční povrch a při absorpci velkého množství vody krupičkovatější. Oxidy železa se rozpouštějí v kyselině chlorovodíkové, žluté, hnědé a červené křemičitany železa až při opakovaném rozpouštění v kyselině chlorovodíkové a dusičné. Zůstává bezbarvý křemičitý a křemičitanový zbytek, který se rozpouští jen v kyselině fluorovodíkové.

Okry Nejčistší středověké okry se těžily ve Francii a v německém Harzu. Patří k nim amberská žluť (Amberg). Americké okry pocházejí z Georgie a Pennsylvanie.

Marsovy pigmenty jsou umělé pigmenty, jejichž název se odvozuje od alchymistického názvu železa. Příprava umělých železitých pigmentů byla známa v 17.stol (DeMayerne), průmyslově se však začaly vyrábět až v první třetině 19. stol. Anglický patent na výrobu Marsovy žluti je datován r. 1780 a v katalogu firmy Windsor a Newton se objevuje až r. 1836. Příprava Marsovy žluti se děje smícháním roztoku síranu železnatého s roztokem sody, potaše či vápenného mléka a se suspenzí oxidu hlinitého. Při kontaktu se vzduchem se sráží žlutý oxid železnatý. O výrobě Marsovy červeně referuje v 17. stol. DeMayerne. Uvádí, že se používala do glazur, k malování skla a miniatur. Průmyslově se v Anglii vyrábí od konce 18.stol, kdy byly patentovány různé odstíny. Marsova červen se vyráběla žiháním síranu železnatého (zeleného vitriolu) nebo octanu železnatého, který se připravoval máčením železných pilin v octě. Jinou možností je žihání odparku železa rozpuštěného v lučavce královské. Rozpuštěné soli byly nakonec odstraněny vypráním.

Siena je lazurní hněd' chladného odstínu, obsahuje 50-70% oxidu železitého Fe₂O₃ a proměnlivé množství oxidu manganičitého. Siena pálená má hnědočervený odstín. Pojí se 70-200% oleje, se kterým vytváří gel. Pálená siena má tmavší barvu díky odštěpení nasorbované vody a oxidací sloučenin dvojmocného železa na sloučeniny železa trojmocného. Barevnou složku přírodní sieni tvoří goethit a hematit. Název pigmentu je odvozen od italského města Sieny, kde se těžil

nejznámější druh. Další historické naleziště jsou v Toskánsku a v Hartzu v Německu. V současnosti se pigment zvaný siena těží v Moskevské oblasti (Chudinovskoe) a nedaleko Rjazaně (Uchlovskoe).

Sinopie je tmavý, narůžovělý okr nazývaný ve Florencii terra rossa. Pojí se se 40-60% oleje a míchaný s bílou dává chladné odstíny. Používal se hojně v italské nástěnné malbě ve středověku a používal se k podmalbě na závěsných obrazech. Dobře kryje. Původní sinopie se těžila v antických dobách v blízkosti punského města Sinope a pravý produkt byl označován pečeti. Od středověku se takto označují nejružnější červené okry.

Existuje celá řada červených hlinek. Sinopie a Terra rossa jsou nazývány také červenými okry a mají odstín do růžova, světlý a červený tón má benátská červen a Marsova červen, chladnější nafialovělý odstín má indická červen, Marsova violet a Caput mortuum

Umbra se prodává přírodní a pálená, přičemž pálená má teplejší odstín. Má červenohnědou barvu, tmavší než siena a má vyšší obsah sloučenin manganu, proto schne rychleji a ještě více krakelovatí. Obsahuje asi 50% většinou amorfního hydroxidu železitého $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a oxidy manganu. Umbra má tón nažloutle hnědý nebo nazelenale hnědý. Kyperská umbra obsahuje 16% oxidů manganu, německá umbra 1-2%, anglická umbra 7% a ukrajinská umbra 4%. Pro své sikativní vlastnosti se přidávala do obtížně schnoucích barev. Pojí se 80% oleje a do tubových barev se přidávají 2% vosku jako prevence tvrdnutí. Některé umbry mají nazelenalý odstín a v oleji mají tendenci tmavnout, jako celá řada jemnozrnných pigmentů tmavých odstínů. Tato tendence je ještě silnější u novodobých tubových barev, které jsou příliš jemně třené. K nástěnné malbě se neuzívá, neboť v exteriéru mění svou barevnost a tvoří tupé teplé tóny. Je možno ji míchat se všemi pigmenty s výjimkou organických laků, které díky katalytické aktivitě sloučenin manganu urychleně oxidují a ztrácejí barvu. Pálená umbra je velmi stálá ve všech technikách. Pálená umbra se obvykle žihá na 300°C a získává tak tmavší, intenzivnější barvu s červeno-hnědým tónem. Při žihání až na 600°C se významně zvýší podíl hematitu a získává se načervenalá černo-hnědá barva. U levnějších barev je možno se setkat s falšováním odstínu pigmentu přidáním anilinové červeně. Tuto přísadu lze odhalit zakápnutím trochy pigmentu ethanolem a syntetická barva přejde do roztoku.

Kaput mortuum je hnědo-fialový syntetický oxid železnato-železitý. Vyrábí se žiháním síranu železnatého a je znám asi od 16. stol., kdy byl oblíben vlámskými malíři. Na průběhu žihání závisí výsledný odstín. Nazývá se též Marsova violet.

Marsova červen nebo železitá červen je rovněž oxid železnato-železitý Fe_3O_4 . Používá se mletý magnetit nebo Marsovo barvivo připravené žiháním (od r. 1920). Červen rychle schne, je nerozpustná v alkáliích a obtížně rozpustná v kyselině chlorovodíkové.

V posledních letech je možno setkat se na trhu s železitými pigmenty, jejichž přírodní původ je zdůrazněn názvy jako hematit, limonit nebo goethit. Může jít o mleté zpevněné sedimenty nebo hlinky z netradičních ložisek. Obvykle to jsou, stejně jako tradiční těžené pigmenty, směsi různých minerálů.

Zem zelená

Složení: Zem zelená je hlinitokřemičitan s obsahem iontů dvojmocného a trojmocného železa $(\text{K},\text{Na})(\text{Fe}^3,\text{Al},\text{Mg})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Pigment je směsí několika nerostů: Glaukonitu, seladonitu, chloritu, montmorillonitu, případně malachitu (?) a kalcitu.

Výroba⁵³: Zem zelená se těží na mnoha místech. Nejznámější ložisko země zelené leží v blízkosti Verony, kde se těžila až do druhé světové války. Jiná ložiska se nacházejí v pobaltských republikách (odtud zřejmě prochází většina pigmentu používaných ruskými malíři ikon), v Čechách, na Kypru, ve Francii, Maďarsku, Polsku, Sasku, v Tyrolích, v oblasti Mendip Hills. V Rusku jsou nalziště v moskevské oblasti, v blízkosti Saratova a v Baškírii.

Čistí se plavením a eventuelní organické nečistoty se odstraňují promýváním kyselinou. Barevný tón se zjasňoval již ve starověku přidáváním měďnatých pigmentů a od 19. stol. se přidává olovnato-cínčitá žluť, pařížská modř a žlutý okr, v poslední době syntetická zelená barviva (tzv. zkrášlování). V současnosti se dodává i pigment nazvaný glaukonit, který je mletý a nepochází z tradičních nalezišť.

Vlastnosti: Zem zelená má šedozelenou barvu s tónem do modra či do žluta. Pálená má tón do hněda nebo je teple hnědá. Má index lomu blízký oleji, proto v olejomalbě špatně kryje a v silné vrstvě vytváří tmavý tupě barevný tón. Má malou vybarvovací schopnost a pojí se se 70-100% oleje. Index lomu má 1.6-1.7, hustotu 3.25-3.33 gcm⁻³ a tvrdost 2-3°M.

Zem zelená je stabilní v kyselém i zásaditém prostředí a není známo, že by vlivem atmosféry a záření měnila barvu. Pouze v oleji dochází časem k tmavnutí a průhlednění fyzikálním procesem, při němž olej proniká do aglomerátů pigmentu, solvatuje jej a mění jeho optické vlastnosti. Částečně se rozpouští v silných kyselinách a šumí, je-li obsažen uhličitán (křída, vápenec). Částečně se rozpouští i v alkáliích, přičemž do roztoku přecházejí hlavně ionty železa.

Žíháním zem zelená hnědne oxidací dvojmocného železa na trojmocné železo. Prodává se jako zem zelená pálená, je polokrycí (kryvější než zem zelená) a má teple hnědý tón.

Historie a použití: Zem zelená se používá od starověku. Byla identifikována na krétských malbách a od raného středověku se používala i v knižní malbě. Theophilus (11. stol.) o ní píše: „Prasinus je pigment, který vypadá jako měděnka smíchaná s černou. Nepřipravuje se třením na kameni, ale rozmíchá se ve vodě a pak se cedí přes látku. Můžeš ji použít na novou zeď a bude mít pěkný tón.“

V Dionysiově Hermenei, která zachovává tradici byzantských ikon, se popisuje použití země zelené při výstavbě inkarnátů v nástěnné malbě: „... tak namícheáš proplasmus: Vezmi zem zelenou, tmavý okr, vápennou bělobu a čern. Toto vše utři a udělej s tím podklad všude tam, kde chceš malovat pleť. ... Vezmi umbru nebo čern a stejný díl kaput mortuum. Dobře to promíchej a naskicuj oči, nos, ruce a nohy... Pak vezmi vápennou bělobu, okr z Thassu (a bolus. Pečlivě je utři na mramorové desce a obdržíš krásnou pleťovou barvu. Vezmi něco z této pleťové barvy, smíchej to s proplasmem a máš glykasmus. Glykasmem pak maluj pleť, jaks to viděl u krásných tváří na dobrých obrazech.“

V manýristické malbě se někdy vyskytuje jako podklad na plátně. V oleji byla pro malou kryvost nahrazována měďnatými pigmenty a později chromoxydy, nikdy však nevymizela a používá se jí často jako lazurní vrstvy na světlém podkladě. Pro stabilitu v alkalickém prostředí se uplatnila ve freskové malbě.

Volkskoit

Volkskoit je zelený hlinitokřemičitý minerál o složení $\text{Ca}_{0,3}(\text{Cr}^{+3}, \text{Mg}, \text{Fe}^{+3})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Tento jílovitý minerál patří ke smektitům. Má hustotu 2 gcm⁻³ a tvrdost 2-2.5°M. Velké ložisko tohoto nerostu s minimem příměsí se nachází v Permské oblasti, a odtud se v posledních letech vyváží do Evropy jako přírodní pigment. Barva pigmentu variuje mezi olivově zelenou a smaragdově zelenou a je lazurní. V historii malby se tento pigment vyskytuje minimálně. Existují domněnky, že byl příležitostně užíván v době renesance a je známo, že jej měl v době mezi válkami v oblibě Pablo Picasso. Picassův pigment se již tehdy dovážel z Ruska. Volkskoit je stálý a nejsou známy žádné negativní reakce probíhající při míšení s jinými pigmenty. Má střední až vyšší absorpci oleje a rychle schne. Je světlostálý. Jeho zvláštností je lepivost, díky které se obtížně tře. Z tohoto důvodu se při mletí přidává malé množství křemenného písku.

Jarosit

Jarosit je další z přírodních materiálů, které byly na konci 20. stol. uvedeny na trh s uměleckými barvami jako protiváha stále přibývajících syntetických organických pigmentů. Lomená barevnost přírodních pigmentů a jejich výborná stabilita se staly příčinou jejich úspěchu v některých oblastech malby.

Jarosit $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ pojmenovaný podle naleziště Barranco Jaroso ve Španělsku je žlutý až hnědý, okrově zbarvený minerál krystalující v drobných rhomboedrálních krystalech. Tento minerál se zřídka nachází čistý, daleko častěji se druzí k dalším horninám železa. Další velká naleziště se nacházejí v Coloradu v USA, v Kalifornii a v Rusku v Permské oblasti (Žuravlinskoje).

Jarosit je určen pro použití v oleji, jehož spotřebuje střední množství. Dobře schne a tvoří tvrdý a pružný film.

Modrý okr⁵⁴

Modrý okr se získává drcením nerostu vivianitu, fosforečnanu železnatého $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, který doprovází cínové rudy a vyskytuje se v Cornwallu. Modrý okr byl identifikován na římských malbách a byl nalezen na německých malbách z 12. stol. Používal se v 19. stol. v anglické temperové i olejové malbě také pod názvem přírodní pruská modř. Středně kryje a je světlostálý.

Pruská modř

Složení: Pruská modř nebo také berlínská modř je hexakynoželeznatan železitý $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$, nebo moderní hexakynoželeznatan železito-amonný $\text{Fe}_3(\text{NH}_4)(\text{Fe}(\text{CN})_6)$. Část iontů železitých může být nahrazeno ionty měďnatými, což má za následek změnu barevného tónu do fialova. Jsou-li všechny železité ionty nahrazeny, vzniká Hatchettova hněď $\text{Cu}_2(\text{Fe}(\text{CN})_6)$

Výroba: Historický způsob výroby vycházel z volské krve (do konce 18. stol.), která se žíhala s potaší za nepřístupu vzduchu. Vznikla tak žlutá krevní sůl, tzv. pruské livium, která se vyloučila. Roztok se pak smísil se síranem železitým a hliníovým za vzniku pruské modře.

Novodobý postup vychází ze síranu železnatého, který se oxiduje kyselinou sírovou a dvojchromanem draselným na síran železitý. Ten pak reaguje se žlutou krevní solí a síranem amonným na pruskou modř druhého typu.

Vlastnosti: Pruská modř má malou krycí mohutnost ale extrémně velkou vybarvovací schopnost. Má tmavě modrou barvu s tónem do zelena a černa, starší modři mívají tón do fialova. Odstín pruské modři barevně odpovídá směsi přírodního ultramarínu s černí a rozlišení je možné pouze pod mikroskopem. Není vhodné uvádět vizuální odhad pigmentu, protože to může mít matoucí vliv na dataci obrazu.

Pruská modř se pojí se 70-120% oleje, relativně rychle s ním schne a je světlostálá. Nesnáší však zásadité prostředí, ve kterém se mění na hnědočervený hydroxid železitý. Provádí-li se tato barva na mikrosklíčku, lze hydroxid působením kyseliny chlorovodíkové opět převést na modrý produkt. Žíháním pruská modř hnědne za vzniku oxidu železitého, tzv. pruské hnědi.

Pro malou krycí schopnost se pruská modř míchá s bělobou a je známo, že bývala nastavována škrobem namodřeným jódem. Bez běloby má v oleji tendenci černat. Tato změna tónu se objevuje i u umělého ultramarínu a kobaltové modři, u pruské modři je však nejvýraznější. Souvisí se solvatací, která u jemně zrnitého pigmentu pokračuje i po zaschnutí malby.

Pruská modř je světlostálá, byl však popsán neobvyklý způsob jejího blednutí ve směsi se zinkovou bělobou ve vodou ředitelném pojivu. Při prudkém osvětlení v této kombinaci bledne, ve tmě však

plně obnovuje svou původní barevnost. Mechanismus tohoto jevu pravděpodobně souvisí se změnou oxidačního stavu železa a s polovodivými vlastnostmi zinkové běloby⁵⁵.

Historie a použití⁵⁶: Pruská modř byla objevena r. 1704 Diesbachem v Berlíně a jako pigment je zmiňována od r. 1710. Do r. 1724 však byla její výroba chráněna patentem a plně se rozšířila až v padesátých letech 18. stol. Pruská modř se používá v oleji, temperě, akvarelu, ne však v nástěnné malbě. Vzhledem k přesné dataci a rychlosti jejího rozšíření se tato modř používá jako pomocné kritérium při určování stáří maleb.

Pigmenty obsahující kobalt

Sloučeniny kobaltu jsou v Evropě známy od 15. stol. V Číně se kobaltová modř používala k malování porcelánu již v 11. stol. Název kobalt pochází od německého Kobolde, jména hornického skřítka, který měl na svědomí různé záhadné jevy spojené s těžbou jedovaté rudy. Smaltin CoAs_2 a kobaltin CoAsS se těžil od 16. stol. v německém Harzu. Z Agricolových zpráv víme, že horníci se před arsenidovým prachem chránili koženými maskami a nepropustným oděvem. Navzdory obtížím při dolování však byla kobaltová ruda poměrně levná, protože se jednalo o domácí surovinu. Barvení skla na modro kobaltem je známo od 15. stol, kovový kobalt však byl izolován až r. 1735 švédským chemikem Brandtem.

Kobalt se vyskytuje v mocenství $2+$ a $3+$, přičemž $2+$ je typické. Kobaltnaté sloučeniny jsou modré, červené, fialové a žluté. Jejich odstín se mění se stupněm hydratace. Trojmocný kobalt tvoří komplexní sloučeniny s koordinačním číslem 6.

Oxid kobaltnatý má schopnost tvořit velmi těsně uspořádané podvojně oxidy s jinými dvojmocnými a trojmocnými kovy. Tyto směsné oxidy vyznačující se malou vzdáleností kovových iontů v krystalové mřížce se nazývají spinely a popisují se též jako hlinitany, cíničitany a zinečnatany kobaltu. Vedle nich existují podvojně oxidy bez této spinelové struktury.

Barevnost sloučenin kobaltu

Sloučenina	barevnost
$\text{CoO.K}_2\text{O.SiO}_2$	modrý smalt, má křemičitanovou strukturu
$\text{CoO.Al}_2\text{O}_3$	kobaltová modř, má spinelovou strukturu
CoO.SnO_2	celinová modř, má spinelovou strukturu
CoO.ZnO	kobaltová zeleň, má spinelovou strukturu
$\text{CoO.ZnO.Al}_2\text{O}_3$	kobaltová modř, smíšený oxid
$\text{Cr}_2\text{O}_3.\text{CoO.Al}_2\text{O}_3$	tyrkysový kobalt, smíšený oxid
$\text{CoO.Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	kobaltová hněd' nebo čern,

Smalt

Složení: $\text{CoK}_2(\text{SiO}_4)_2$ jiný zápis $\text{CoO.K}_2\text{O.SiO}_2$, 2-18% CoO. Zápis popisující smalt jako křemičitan odpovídá jeho struktuře, zápis vyjadřující smalt jako směs oxidů je starší, ale přehlednější, používaný pro schematické vyjádření složení skel. Nečistoty tvoří hlavně měď a arsen, dále stříbro,

vizmut, mangan a nikl. V některých smalttech se vyskytuje oxid hlinitý, který může způsobit záměnu s modrým kobaltem novodobým. Tato příměs se uvádí u smaltu vyráběného v I. třetině 16. stol. v Sasku, jde však zřejmě o příměs náhodnou.

Výroba⁵⁷: Kobaltová ruda s křemičitým pískem byla tavena na tzv. saflor či cafru. Tento polotovar měl červenou barvu, odtud jeho název podle organického barviva safloru. Při jeho přípravě se uvolňoval arsenik, proto se dýmy z pece vedly kouřovodem daleko mimo lidská obydlí. Arsenik se v kouřovodu usazoval a sbíral se. Saflor se dále zpracovával tavením s potaší, tavenina se pak polévala vodou, drtila a třídila plavením. Za nejkvalitnější byla považována sytá tmavá modř s odstínem do fialova, nejlevnější byl blankytný jemný prášek.

Vlastnosti: Smalt je lazurní barva o malé vybarvovací schopnosti. Třením ztrácí na barevné intenzitě, proto se používal hrubozrnný a pro zvýšení kryvosti se mísil s bělobou. S olejem středně rychle schne a je většinou stálý. Bylo však popsáno postupné blednutí díky vzniku organických komplexů.⁵⁸ Vlivem světla mění kobalt svůj oxidační stav z 2+ na 3+. Pro vyšší oxidační stav je charakteristická tvorba komplexních sloučenin s organickými ligandy. Tyto bezbarvé komplexy vznikají na povrchu zrněk smaltu a postupně pronikají do nitra, což lze sledovat elektronovým mikroskopem na řezu zrnem.

Smalt je stálý v zásaditém prostředí a používá se v nástěnné malbě, polychromii, tempeře a oleji. Je nerozpustný v kyselinách i zásadách a žíháním do 600°C se nemění.

Historie a použití:⁵⁹ Znalost barvení skla kobaltem přišla do Evropy ze Středního východu v 15. stol., ale objev kobaltového pigmentu pochází patrně z Číny. Těžba rud kobaltu v Evropě je zmiňována poprvé r. 1470 v Míšni a způsob těžby popisuje Agricola a Charles Lehman v 17. stol. V Evropě se používání smaltu jako pigmentu rozšířilo po r. 1500 a v 17. stol. byl smalt neobyčejně oblíben. Přestal být používán kolem r. 1800, kdy jej nahradily jiné pigmenty.

Kobaltová modř

Složení: kobaltová modř je podvojný oxid kobaltnatý a hlinitý $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, spinelové struktury. Obsah oxidu kobaltnatého je asi 30%

Výroba: Modrý kobalt se vyrábí společným žíháním oxidu kobaltnatého a oxidu hlinitého nebo žíháním hlinitých solí ovhčených roztokem dusičnanu kobaltnatého.

Vlastnosti: Modrý kobalt má střední krycí mohutnost (index lomu 1.9-2), dostačující vybarvovací schopnost, s olejem rychle schne za vzniku ne příliš tvrdých filmů a pojí se s 90-140% oleje. Nerozpouští se ani v kyselinách ani zásadách, a ve vodě je zcela nerozpustný. Je stálý na světle i v zásaditém prostředí a bez omezení je mísitelný se všemi barvami. Nemění se ani vysokými teplotami. Patří k nejstálejším pigmentům, je však drahý jako všechny kobaltové pigmenty.

Kobaltová modř má v lazuře intenzivní tón, ale v pastózních nánosech získává tupý odstín, který přechází až do černa. Tomu lze zabránit přimísením malého množství běloby. Barevný tón kobaltu je, stejně jako tón jiných modří, citlivý na žloutnutí lněného oleje, proto se tře s olejem makovým. Světlé odstíny obvykle obsahují zinkovou bělobu. Díky rychlému schnutí se na kobaltových vrstvách objevuje někdy krakeláž, neboť může proschnout rychleji, než vrstvy, na které byl položen.

Historie a použití: Modrý kobalt byl podle německých pramenů objeven r. 1775 Leithnerem ve Vídni, podle francouzských a anglosaských pramenů r. 1803 Thénardem v Paříži. Leithner svůj pigment vyrobil tavením arsenidu kobaltnatého s oxidem hlinitým a tento pigment začal r. 1795 vyrábět ve velkém. Byl však méně stálý a pravděpodobně jiné než spinelové struktury. Thénardova modř se vyrábí ve Francii již od roku svého objevení, v Anglii se vyrábí od r. 1815, kdy započala těžba anglických kobaltových rud. V polovině 19. stol. byl již běžný. Kobaltová modř se používá ve všech technikách včetně freska i jako glazura na keramiku a porcelán.

Celinová modř

Celinová či nebeská modř se nazývá též ceruleum či cerulean. Je to oxid kobaltnato-cínčitý $\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$. Vyrábí se srážením chloridu kobaltnatého s cínčitanem draselným. Mísí se pak s oxidem křemičitým a síranem vápenatým a žihá se⁶⁰. Původně se vyráběla zahříváním roztoku chloridu nebo dusičnanu kobaltnatého s oxidem cínčitým. Je to velmi stabilní pigment, nemá na něj vliv světlo a nerozpouští se ani v silných kyselinách a zásadách. Modř má střední vybarvovací schopnost a je polokrycí.

Tento pigment uvedl na trh Höpfner r. 1821, nezaznamenal s ním však velký úspěch. Nový pokus podnikl až r. 1860 George Rowney v Anglii a uspěl. Cerulean je nazelenalá modř, je světlého a čistého tónu a hodí se k míchání atmosferických tónů. O příbuznosti této modři s egyptskou modří (měďnaté sklo) se vedla řada diskusí. Na počátku byl Laurieho omyl ve ztotožnění smaltu a egyptského skla. Tuto informaci uvedly na pravou míru první chemické analýzy, které však byly následně zpochybněny některými nálezy, u nichž se v analyzované modré fritě nacházela jak měď, tak kobalt. Otázka původu suroviny a záměrnosti či náhodnosti této směsi zůstává nevyjasněna.

Kobaltová zeleň

Složení: $\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$ podvojný oxid kobaltnato-zinečnatý spinelové struktury, nebo $\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, smíšený oxid kobaltnato-zinečnatý-hlinitý. Tyrkysový kobalt je $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, smíšený oxid chromito-kobaltnato-hlinitý a může obsahovat i fosforečnan chromitý CrPO_4 . Další kobaltová zeleň je kobalt-titanát či oxid kobaltnato - titaničitý $\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$.

Výroba: Kobaltová zeleň se vyrábí společným tavením oxidu kobaltnatého a zinečnatého nebo tavením oxidu zinečnatého ovlhčeného roztokem dusičnanu kobaltnatého. Podle teploty žhání vzniká amorfni látka nebo krystalický spinel nebo, při žhání nad 1000°C , směsné krystaly obou oxidů. Provádí-li se tavení s přebytkem oxidu kobaltnatého (více než 70%), získává se hnědá až černá barva.

Vlastnosti: Kobaltová zeleň má vlastnosti obdobné kobaltové modři. Je o něco lazurnější (index lomu 1.7), a její vybarvovací schopnost je dosti slabá. Je však neobyčejně stálá na světle i v kyselém a zásaditém prostředí. Barva zeleného kobaltu variuje v různých odstínech nažloutle zelené a modro-zelené, podle obsahu kobaltu.

Historie a použití: Kobaltová zeleň byla objevena r. 1780 Rinmanem, jako malířský pigment je však zmiňována až r. 1835. Velmi populární se stala v polovině 19. stol., kdy byly v oblibě lazurní barvy. Vyráběla se v široké škále odstínů a bývala míšena se žlutými a zinkovou bělobou. V současnosti se častěji používá kryvější chromoxid, kobaltová zeleň je však stále vyráběna jako akvarelová barva.

Kobaltová violeť

Fosforečnan kobaltnatý $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ je zmiňován poprvé Salvétatem r. 1857. Vyrábí se srážením kobaltnatých solí hydrogenfosforečnanem sodným či draselným. Podle způsobu přípravy má odstín do červena nebo do modra. Index lomu je 1.65-1.79. Tato violeť bývá nazývána německá, na rozdíl od světlejšího arseničnanu, který se v téže době začal vyrábět ve Francii. Arseničnan kobaltnatý $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$ se prodává pod stejným názvem a častá je i směs obou kobaltnatých solí. V současnosti se obvykle nahrazuje ultramarínem míchaným se sráženými organickými barvivy.

Oba pigmenty se vyznačují stálostí, slabší vybarvovací schopností a nízkou kryvostí. Úspěšně se jimi nahrazují rostlinné fialové lazury, jejich použití je však limitováno vysoko cenou. Světlá violeť má tendenci tmavnout v oleji, ve spojitosti s jeho žloutnutím.

Aureolin⁶¹

Složení: Starší typ je hexanitrokobaltitan draselný $K_3(\text{Co}(\text{NO}_2)_6) \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$, novější typ je hexanitrokobaltitan sodno-draselný $K_2\text{Na}(\text{Co}(\text{NO}_2)_6)$.

Výroba: Kobaltnatá sůl se v roztoku okyseleném kyselinou octovou sráží dusitanem draselným. Získaný pigment se musí důkladně vyprat od zbytků kyseliny octové, jinak je nestálý.

Vlastnosti: Pigment je lazurní, má slabší vybarvovací schopnost a jeho stálost není velká (světlostálost 2). Pojí se s 60% oleje, rychle schne a tvoří hrbolaté filmy. Index lomu má 1.72-1.76, tvrdost 2,64°M. Starší prameny uvádějí, že s olejem hnědne, rozkládá organické pigmenty a je nestálý v zásaditém prostředí. Je tím stálejší, čím méně je pojen. Vzhledem ke schopnosti trojmocného kobaltu tvořit komplexy s organickými sloučeninami, je výměna ligandů za změny barvy velmi dobře možná a lze jí vysvětlit i hnědnutí organických pigmentů.

Je částečně rozpustný ve vodě a horká voda jej rozkládá za vývoje oxidu dusnatého. V alkáliích tvoří červený roztok a rozpouští se v koncentrovaných kyselinách, s nimiž za varu dává růžové roztoky. Se sirovodíkem nereaguje, zatímco se sulfidem sodným tvoří černý sulfid kobaltantý. Žiháním na 200 °C modrá vznikem oxidu kobaltnatého.

Historie a použití: Aureolin objevil r. 1831 Fischer, průmyslově se vyrábí v Německu od r. 1848, v Anglii od r. 1861, ale pro vysokou cenu se nikdy příliš nerozšířil. Pro zvýšení kryvosti se do aureolinu přidávaly chromové žlutí, kadmiové žlutí a baryt. Používá se jako glazura na sklo, email a porcelán, která po vypálení zmodrá. Díky tomu, že modrý oxid kobaltnatý vzniká přesně při 200 °C, používá se k indikaci teploty v keramické peci.

Pigmenty obsahující arsen

“Mému jménu říkají z hutí dejm, jsem jedovatý a zlý šmak ... mohu metalům mnoho posloužiti, lidi i hovada kulírovat i nemoc přivést. Ustoj mě dobře a měj pozor, aby ses ke mně dobře choval, sice jsem jed a zůstanu jed.”⁶²

Tento citát shrnuje podstatné vlastnosti arseniku, nejběžnější sloučeniny arsenu, jak byly známy v 16. stol. Historické zprávy o sloučeninách arsenu se však datují již od Aristotela, který popisuje, jak se pražením auripigmentu a realgaru získává arsenik. Ačkoli o tom nemáme písemné zprávy, byl určitě znám již v době bronzové, neboť se při pražení a tavení se uvolňuje z rud mědi kontaminovaných arsenidy. Albertem Maghem (13. stol.) byl arsen považován za základ všech kovů, patrně díky tomu, že s mědí dává bílou slitinu podobnou stříbru⁶³. Starý předpis na domnělou transmutaci mědi ve stříbro zní: “Vezmi arseniku bieleného funt, vezmi sanytru půl funtu a vajněstajnu dobře stlučeného půl funtu ... Potom vezmi toho prachu a vrstvu mědi, zamaž tegl dobrú hlinú, ať nikudy pára ven nemůž ... a to vstav v uhle dýmy ... tak dokonáš stříbro čisté, měkké na kování.”⁶⁴

Arsen se vyskytuje v různých modifikacích, z nichž má jen jedna kovové vlastnosti. Arsen vyredukovaný při výrobě kovů z arsenidů znečišťuje surové kovy a obvykle zvyšuje jejich tvrdost a křehkost (olovo, měď, cín). Jedovatý je sám kov i jeho rozpustné či omezeně rozpustné sloučeniny (svinibrodská zeleň, arsenik, realgar).

Arsen se ve svých sloučeninách vyskytuje v mocenství 3-, 3+ a 5+ a tvoří obvykle anionty, chová se tedy jako nekov. Díky fyzikálním vlastnostem elementárního arsenu se však přesto řadí mezi kovy. Vyskytuje se v přírodě jako arsenopyrit FeAs_2 , FeS_2 , smaltin CoAs , kobaltin CoAsS , nikelin NiAs a další arsenidy, které se obvykle druzí k sulfidovým rudám a znečišťují z nich připravené kovy. Oxid arsenitý As_2O_3 , minerál arsenolit zvaný také otrušík, je bílá krystalická látka podléhající sublimaci. Vzniká při pražení arsenidů a z roztoků krystaluje v oktaedrických isotropních krystalech za zřetelné chemiluminiscence.

Auripigment a realgar

Složení: Auripigment je zlatožlutý sulfid arsenitý As_2S_3 , realgar je červenooranžový sulfid arsenitý As_4S_4 . Oba krystalují v jednodílné soustavě a nacházejí se v přírodě jako stejnojmenné minerály.

Výroba: Auripigment a realgar se nacházejí v přírodě často společně, hojnější však je samotný auripigment. Realgar se nachází v dutinách kalcitických a dolomitických depozitů v podobě krásně vyvinutých krystalů oranžovo-červené barvy. Auripigment se nachází v malých množstvích po celé světě. Je to depozit vznikající vulkanickou sublimací. Má vláknitou strukturu dodávající minerálu hedvábný lesk, který připomíná zlato. Ve středověku se dovážel z Malé Asie, v 19. stol. z Dálného východu (Čína, provincie Hu-nan). Těžený auripigment se přečišťuje sublimací za přítomnosti přebytku síry.

Uměle se oba pigmenty vyrábějí od počátku 18. stol. tavením síry s arsenem nebo s arsenikem. Takové pigmenty však vždy obsahují zbytkový arsenik a jsou amorfní. Realgar se získává také v hutích pálením pyritu FeS_2 s arsenopyritem FeAsS . Z reakční směsi se oddestiluje. Auripigment lze získat rozpouštěním arseniku v kyselině solné a následným srážením sirovočím.

Vlastnosti: Auripigment má index lomu 2.4-3.0, hustotu 3.4-3.5 gcm^{-3} a tvrdost 1.5-2°M. Realgar má index lomu 3 a hustotu 3.4-3.6 gcm^{-3} . Oba pigmenty se nerozpouštějí ve vodě ani v koncentrovaných minerálních kyselinách, pouze v lučavce královské. V roztoku sulfidu amonného se mění na rozpustné thioarsenitany. Realgar i auripigment hoří modrým plamenem za vzniku arseniku a oxidu siřičitého.

S třením auripigmentu jsou spojeny nesnáze jednak díky nebezpečí vdechnutí jedovatého prachu, jednak díky jeho soudržné vláknité struktuře. Z těchto důvodů se často používal poměrně hrubý. Pomůckou při jeho tření bývalo ve středověku olovnaté sklo, které posléze urychlovalo schnutí v oleji. Obě barvy dobře kryjí a s olejem velmi pomalu schnou. V případě slabého pojení mohou působit černání olovnatých, měďnatých ev. železitých barev vznikem sulfidů. Všeobecně se je nedoporučuje míchat s jinými pigmenty, zvláště ne s olovnatou bělobou. Do směsí se používala kostní běloba, která urychluje jejich schnutí. V 18. stol. se daly pokusy míchat je se zinkovou bělobou, ale s ní ztrácí, jmenovitě auripigment svou krásnou barevnost a přechází do tupé světle hnědé.

Historie a použití⁶⁵: Auripigment a realgar se používaly od starověku, zmiňuje se o nich Plinius i Vitruvius. Nejstarší nález realgaru jako pigmentu pochází ze 14. stol. BC. z maleb na egyptském sarkofágu. O použití v knižní malbě se zmiňuje Valentin Boltz VonRuffach a výskyt je doložen na perských miniaturách z 11.-13. stol. V evropské deskové malbě se používal zřídka a Cennini ho uvádí jako pigment pro nástěnnou malbu. Auripigment se používal k imitování zlata na cínovém plechu a posléze jako skvělá žluť v olejomalbě a tempeře. V 16.-17. stol. byl oblíben, stejně jako realgar, benátskými mistry.

DeMayerne o něm píše: „Pan rytíř VanDyck používá auripigment, nejkrásnější žluť, jakou je možno mít, která však schne velmi pomalu a kazí jakoukoliv jinou barvou, s níž je smísená. Aby vysychal auripigment lépe, má se přidat trocha tlučeného benátského skla. Pro použití se má nanášet samotný po té, co je drapérie již položena jinými žlutými barvami. Po vyschnutí této podmalby se mají světlá místa nasadit auripigmentem. Na tento způsob bude dílo dokonalé.“ Na jiném místě uvádí, že auripigment je možno míchat jen se žlutým okrem a ke stínování je lépe použít jinou barvu, nikoli směs. Štrasburský ms.⁶⁶ uvádí tyto stálé směsi: auripigment s šafránem, auripigment s miniem a auripigment s indigem.

V průběhu 18. stol. zájem o oba pigmenty upadl a syntetický realgar se používal výhradně v pyrotechnice. Smíšený s dusičnanem draselným a se sírou se až donedávna používal k přípravě bílého bengálského ohně. Těžený pigment se objevil znova až v 19. stol., kdy se začal dovážet z Číny. K dostání je i dnes ve speciálních obchodech s pigmenty.

Pigmenty obsahující antimon

Černý antimonit, sulfid antimonu Sb_2S_3 , byl od starověku znám jako líčidlo. Jeho amorfní modifikace je oranžová a používala se jako pigment. Římané antimonit nazývali stibium, pozdější středověký název antimonium je pravděpodobně původu arabského. Tento název se přenesl na kov z antimonitu získávaný.

Přípravu antimonu a jeho použití jako zpevňovací přísadu slitin popisuje v 15. stol. benediktýnský mnich Basileus Valentinus ve spise Vítězný vůz antimonu. Kov se získával redukcí z rud, buď tavením s železem, nebo pražením s uhlím. Rudou je minerál antimonit Sb_2S_3 . Valentinus Basileus jmenuje řadu jeho sloučenin užívaných v lékařství, např. vinan antimonito-draselný tzv. dávivý kámen, který se připravoval stáním vína v cínovém poháru⁶⁷.

Timonox⁶⁸

Oxid antimonitů Sb_2O_3 je jako minerál zván antimonový květ a používá se od r. 1920 pod názvem timonox jako běloba. Je poměrně kryvý a vyskytuje se v kubické a orthorhombické modifikaci. Absorbuje 11% oleje. Pigment je světlostálý, málo pojený černá sirovodíkem a jako nečistoty může obsahovat arsenik, neboť sloučeniny arsenu tvoří příměsi v antimonových rudách. V umělecké malbě se tento pigment uplatnil málo.

Antimonová rumělka

Antimonová rumělka je podvojná sloučenina $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ a připravuje se reakcí thiosíranu sodného s chloridem antimonitým. Barva rumělky se mění od oranžové do tmavě červené podle obsahu oxidu a sulfidu. Tento amorfní pigment se vyráběl se v Anglii od r. 1842, v Čechách je zmiňován jako běžný pigment v Riegrově slovníku naučném (1895). Antimonová rumělka není zcela stálá, černá při žhání a rozpouští se v silných alkáliích i kyselinách. Požívala se zejména v technické praxi, jako umělecký pigment však také, někdy v podobě aditiva do rumělky. Hnědo-žlutý odstín má samotný oxid antimonitů Sb_2O_3 zvaný surma, který byl nalezen na některých starověkých malbách.

Syntetické (moderní) organické pigmenty a barviva

Anilinová barviva. Výroba dehtových barviv byla umožněna objevem benzenu v černouhelném dehtu r. 1845. První syntetické barvivo začal vyrábět r. 1857 W.H. Perkin v Anglii a byl to červenofialový mauvein. Fuchsin (magenta), růžovofialové barvivo se začal vyrábět r. 1863 a přes nevelkou stálost se používalo v akvarelu. Další barviva odvozená od fuchsinu (triarylmethanová barviva) následovala: imperiální violet, anilinová modř, genciánová violet, rhodamin, anilinová čern, methylová violet, anilinová žluť, naftylaminová žluť, naftolová žluť, heliooranž, kyselá oranž, safranin a aurin. Tato barviva se vyznačovala nevalnou stálostí a toxicitou

Červen anthrachinonová má dobrou světlostálost (1) v silnější vrstvě, jako tiskařská barva je však stálá jen středně. Je odolná vůči povětří a bývá používána v akrylovém pojivu. Dlouhodobě není dostatečně stálá a patří k levnějším uměleckým barvám. Chemicky příbuzné perylenové červeně mají nažloutlý či namodralý červený tón. V oleji jsou stálé, jsou transparentní a mají velmi dobrou vybarvovací schopnost. Mají nízkou absorpci oleje, středně rychle schnou a tvoří tvrdé pružné laky. Nejsou toxické

Červen azo (kondenzovaná červen, chromoftalová červen BRN, šarlat R) je lazurní, světlostálá, absorbuje malé množství oleje, pomalu schne, není toxická.

- Červeň benzimidazolová zvaná též maroon je tmavý žlutočervený pigment s vysokou transparentností. Patří mezi monoazo barviva. Má dobrou odolnost vůči, světlu (1), povětří, je však částečně rozpustná v organických rozpouštědlech. Nepodléhá migraci a je ji proto možno přemalovávat. Nehodí se k dlouhodobé expozici v exteriéru. Má střední až nízkou absorpci oleje a tvoří tvrdé, pružné filmy.
- Červeň diketo-pyrrolová se vyznačuje velkou stabilitou vůči zvýšené teplotě. Patří mezi heterocykly. Její odstíny jsou středně transparentní až opakní podle velikosti zrna. Používá se jako náhrada přírodního kraplaku.
- Červeň chinakridonová zvaná též magenta nebo Thalo červeň je transparentní stálý pigment se silnou vybarvovací schopností. Je stabilní na světle (1), použitelný v zásaditém prostředí včetně freskové techniky a je odolný i za zvýšené teploty. Používá se k náhradě méně stabilních přírodních lakových červení. Má využití v textilním průmyslu. Vykazuje nízkou absorpci oleje, schne středně rychle a olejové filmy jsou tvrdé a pružné. Není toxický. Používá se od 60. let 20. stol., stejně jako příbuzné barvy shodných vlastností: Chinakridonové oranže a chinakridonová violeť.
- Červeň isoindolinová má tón připomínající rumělku a je kryvá. Časem ztrácí brilanci, tmavne a bledne.
- Červeň naftolová byla poprvé připravena r. 1921. Odstíny: Naphthol AS-TR, Naphthol Crimson Red F4RH, Permanent Red FGR, Naphthol AS-D, Naphthol Carbamide, Naphthol Red AS. Tyto pigmenty s nafialovělým, namodralým či nažloutlým odstínem jsou chemicky výborně stálé, neblednou ani ve směsi s olovnatou bělobou. Světlostálost tiskařských barev je různá (1-2). Jsou rozpustné v některých organických rozpouštědlech. Tyto pigmenty mají nízkou až střední absorpci oleje, středně rychle schnou a tvoří tvrdé pružné filmy. Nejsou toxické.
- Červeň thioindigová má nafialovělý odstín. Je světlostálá (1) a částečně rozpustná v organických rozpouštědlech. Má nízkou absorpci oleje a tvoří tvrdé pružné filmy. Není toxická.
- Červeň toluidinová se vyrábí od r. 1905 (byla vynalezena v Německu). Má dobrou světlostálost i při použití v exteriéru a v zásaditém prostředí. Je nerozpustná ve vodě a rozpouští se v horkém ethanolu. Používá se jako přísada do levnějších barev.
- Modř ftalocyaninová je jasně zbarvená modř s tónem do zelena (beta forma) nebo do fialova (alfa forma), je opakní a světlostálá (1). Epsilon forma má odstín výrazně fialovo-modrý. Lze je použít ve všech technikách včetně freska. Nahrazuje pruskou modř a ve výrobě inkoustů kobaltové modře. Pigment srážený na hlinitý hydrát má hluboce modrou barvu, samotné krystalické barvivo bronzově opalizuje. Pigment má nízkou absorpci oleje, olejové filmy schnou středně až pomalu, tvoří tvrdé a pružné filmy. Je mírně zdravotně závadná. Odstíny: Thalo blue, Monastral blue, Winsor blue, heliogenová modř, klášterní modř. Ftalocyaninová barviva byla objevena r. 1927 ve Švýcarsku a v Americe se vyrábějí od r. 1946. Odolávají kyselinám i alkáliím s výjimkou kyseliny sírové a fosforečné. Jsou stabilní za vyšších teplot a to i vůči působení oxidačních a redukčních činidel.
- Modř indanthrenová patří mezi anthrachinony či indigoidní barviva. Vyrábí se od r. 1901. Je to tmavá modř s nafialovělým tónem podobná indigu. Má výbornou stabilitu (1) a vybarvovací schopnost, je lazurní. Vůči světlu a vlivu povětří je ještě stálější, než ftalocyaninové pigmenty, zvláště ve světlých odstínech. Srážený pigment se nerozpouští v organických rozpouštědlech. Pigment je použitelný ve fresco technice a odolává teplotě do 180°C. Díky své stabilitě se v průmyslu využívá jako tiskařská barva, například k tisku bankovek. Vykazuje střední až nízkou absorpci oleje, schne středně rychle a tvoří tvrdé a pružné filmy. Není toxická.
- Oranž dibrom-anthranthronová je transparentní oranžový pigment, má čistý žluto-šarlatový tón, dobrou stabilitu v exteriéru. Má poměrně malou vybarvovací mohutnost, dobrou světlostálost (2), je stálá i ve fresco technice a částečně se rozpouští v organických rozpouštědlech. Má

nízkou absorpcí oleje, filmy schnou středně rychle a jsou tvrdé a pružné. Pigment není toxický.

Thioindigo je syntetické fialovo-modré barvivo používané v akvarelu.

Violeť dioxazinová zvaná též karbazolová violeť je transparentní modro-fialová barva s dostatečnou světlostálostí (2), relativně dobře odolává organickým rozpouštědlům a jen málo podléhá migraci. Je poměrně drahá, patří však k nejstálejším fialovým lazurním pigmentům. Používá se též jako tiskařská barva a v této technice není její stálost dokonalá. Absorbuje málo oleje, filmy zasychají středně rychle, jsou tvrdé a velmi pružné. Není toxická.

Zeleň ftalocyaninová je chlorovaný ftalocyanin mědi. Tato světlá zeleno-modrá barva byla objevena r. 1935 a vyrábí se od r. 1938. Žlutavé odstíny obsahují místo chlóru vázaný bróm. Má výbornou vybarvovací schopnost, je velmi stálá (1), má nízkou absorpci oleje, olejové filmy schnou pomalu až středně rychle, tvoří tvrdé a pružné filmy. Je slabě zdravotně závadný. Též: Thalo green.

Žluť anthrachinonová. Též: anthrapyrimidinová žluť, flavantronová žluť. Transparentní pigment s dobrou světlostálostí (1) a odolností vůči povětrí. Nerozpouští se v organických rozpouštědlech a minimálně migruje. Plné tóny mají tendenci tmavět, u světlých tónů se tmavnutí neprojevuje. Absorbuje malé množství oleje, schne středně rychle a tvoří tvrdé a pružné filmy. Není toxická.

Žluť azo 128, též chromophytal yellow 8GN je světlostál, transparentní a slouží jako náhražka aureolinu nebo indické žlutě. Není toxická.

Žluť benzimidazolová je stabilnější a méně rozpustná, než ostatní azo pigmenty. (První azobarvivo vyrobil Kekulé r. 1870, následovala methylenová modř, kongo červen, ponceau a další. Azobarviva jsou daleko stálejší, než dříve vyrobené anilínové barvy a to i za zvýšené teploty). Má špatnou stabilitu v alkalickém prostředí a je částečně rozpustná v organických rozpouštědlech. Dlouhodobou stabilitu potřebnou pro umělecké pigmenty však výrobce negarantuje. Některé odstíny se používají k imitaci málo stabilního lazurního aureolinu. Pigment má nízkou spotřebu oleje, schne středně rychle a tvoří tvrdé pružné filmy. Není toxický.

Žluť diarylidová. Též: Benzedinová žluť HR, Diazo žluť, Disazo žluť. Má výbornou vybarvovací schopnost, daleko větší než anorganické žlutě i arylidové žlutě. Je částečně rozpustná v organických rozpouštědlech a je-li použita jako tiskařská barva nebo inkoust, má tendenci blednout.

Žluť Hansa. Též arylidová žluť, monoazo žluť. Tato světlá žluť byla uvedena na trh jako umělecký pigment v r. 1909. Semitransparentní pigment má dobrou vybarvovací schopnost a světlostálost (1-2). Bledne s olovnatou bělobou. Není dlouhodobě stálý, proto se nedoporučuje jako umělecký pigment. Má nízkou až střední absorpci oleje, pomalu schne a tvoří středně tvrdý pružný film. Je relativně netoxický.

Žluť isoindolinová má brilantní barvu, dobrou vybarvovací schopnost a má poměrně dobrou odolnost vůči světlu (1), povětrí i vůči organickým rozpouštědlům. Patří mezi heterocyklické azomethiny a její odstíny mají tón do zelena nebo do červena. Má nízkou až střední absorpci oleje, schne středně rychle a tvoří tvrdé pružné filmy. Není toxická.

Žluť naftolová, vlastnosti viz červen naftolová. Používá se jako náhražka indické žlutě.

Žluť nikl-azo Odstíny: Green gold, Yellow 4G. Pigment patří mezi azomethiny. Pigment má zeleno-žlutou barevnost, má dobrou světlostálost (1), je částečně rozpustný ve vodě a organických rozpouštědlech. Má nízkou spotřebu oleje, schne středně rychle, tvoří tvrdé pružné filmy. Je toxický.

Žluť nikl-dioxinová je tmavá žluť používaná též jako tiskařská barva. Má výbornou světlostálost (1), střední vybarvovací schopnost a je částečně rozpustná v organických rozpouštědlech. Absorbuje malé množství oleje, filmy schnou středně rychle, filmy jsou tvrdé a pružné. Je toxická.

Rhodamin je červené barvivo objevené Bernthsenem r. 1892 používané jako lakový pigment. Chemické složení: ethyl ester diethyldiamino-o-carboxy-phenyl-xanthenyl chloridu.

[illegible]

alkalické kovy	alkalické zeminy	přechodné kovy	nepřechodné kovy	nekovy	halogeny
vzácné plyny	lanthanoidy	aktinoidy			* radioaktivní prvky

Tab. Barevnost a rozpustnost anorganických sloučenin

iont	oxidy	sírníky	hydroxidy	uhličitany	chloridy	jodidy	dušičnany	síraný	chromany	fosforečnany	octany
NH ⁺		● NH ₄ S	● NH ₄ OH	● (NH ₄) ₂ CO ₃	● NH ₄ Cl	● NH ₄ I	● NH ₄ NO ₃	● (NH ₄) ₂ SO ₄	● (NH ₄) ₂ CrO ₄	● (NH ₄) ₂ PO ₄	● NH ₄ Ac
Na ⁺	Na ₂ O	● Na ₂ S	● NaOH	● Na ₂ CO ₃	● NaCl	● NaI	● NaNO ₃	● Na ₂ SO ₄	● Na ₂ CrO ₄	● Na ₂ PO ₄	● NaAc
K ⁺	K ₂ O	● K ₂ S	● KOH	● K ₂ CO ₃	● KCl	● KI	● KNO ₃	● K ₂ SO ₄	● K ₂ CrO ₄	● K ₂ PO ₄	● KAc
Ca ²⁺	CaO	● CaS	● Ca(OH) ₂	● CaCO ₃	● CaCl ₂	● CaI ₂	● Ca(NO ₃) ₂	● CaSO ₄	● CaCrO ₄	○ Ca ₃ (PO ₄) ₂	○ CaAc ₂
Mg ²⁺	MgO	● MgS	● Mg(OH) ₂	○ MgCO ₃	● MgCl ₂	● MgI ₂	● Mg(NO ₃) ₂	● MgSO ₄	● MgCrO ₄	○ Mg ₃ (PO ₄) ₂	○ MgAc ₂
Ba ²⁺	BaO	● BaS	● Ba(OH) ₂	○ BaCO ₃	● BaCl ₂	● BaI ₂	● Ba(NO ₃) ₂	○ BaSO ₄	○ BaCrO ₄	○ Ba ₃ (PO ₄) ₂	○ BaAc ₂
Ag ⁺	○ Ag ₂ O	○ Ag ₂ S		○ Ag ₂ CO ₃	○ AgCl	○ AgI	● AgNO ₃	● Ag ₂ SO ₄	○ Ag ₂ CrO ₄	○ Ag ₃ PO ₄	● AgAc
Pb ²⁺	○ PbO	○ PbS	● Pb(OH) ₂	○ PbCO ₃	○ PbCl ₂	○ PbI ₂	● Pb(NO ₃) ₂	○ PbSO ₄	○ PbCrO ₄	○ Pb ₃ (PO ₄) ₂	● PbAc ₂
Pb ⁴⁺	○ PbO ₂				○ PbCl ₄						
Hg ²⁺	○ HgO	○ HgS			● HgCl ₂	○ HgI ₂		● HgSO ₄	○ HgCrO ₄		
Hg ²⁺	○ Hg ₂ O	○ Hg ₂ S						○ Hg ₂ SO ₄			
Hg ₂ ²⁺					○ Hg ₂ Cl ₂	○ Hg ₂ I ₂	● Hg ₂ (NO ₃) ₂	○ Hg ₂ SO ₄		○ Hg ₂ PO ₄	
Cu ²⁺	○ CuO	○ CuS	● Cu(OH) ₂	CuCO ₃ ·xCu(OH) ₂	○ CuCl ₂	○ CuI ₂	● Cu(NO ₃) ₂	CuSO ₄ ·Cu(OH) ₂	○ CuCrO ₄		● CuAc ₂
Cu ⁺	○ Cu ₂ O	○ Cu ₂ S			○ CuCl			● Cu ₂ SO ₄ ·5H ₂ O			
As ³⁺	○ As ₂ O ₃	○ As ₂ S ₃				○ AsI ₃					
Sb ³⁺	○ Sb ₂ O ₃	○ Sb ₂ S ₃			○ SbCl ₃	○ SbI ₃			○ Sb ₂ (CO ₃) ₃		
Sn ²⁺	○ SnO	○ SnS	● Sn(OH) ₂		○ SnCl ₂	○ SnI ₂					
Sn ⁴⁺	○ SnO ₂	○ SnS ₂			○ SnCl ₄	○ SnI ₄					
Al ³⁺	○ Al ₂ O ₃		● Al(OH) ₃		● AlCl ₃			● Al ₂ (SO ₄) ₃			● AlAc ₃
Cr ³⁺	○ Cr ₂ O ₃	○ Cr ₂ S ₃	● Cr(OH) ₃		● CrCl ₃		● Cr(NO ₃) ₃	● Cr ₂ (SO ₄) ₃			CrAc ₃ ·6H ₂ O
Fe ³⁺	○ Fe ₂ O ₃	○ Fe ₂ S ₃	● Fe(OH) ₃		● FeCl ₃	○ FeI ₃	● Fe(NO ₃) ₃	FeK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O		○ FePO ₄	FeAc ₃
Fe ²⁺	○ FeO	○ FeS	● Fe(OH) ₂	○ FeCO ₃				● FeSO ₄ ·7H ₂ O			● FeAc ₂
Co ³⁺	○ CoO	○ CoS	● Co(OH) ₃	● CoCO ₃	● CoCl ₂ ·xH ₂ O	○ CoI ₂	Co(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	CoSO ₄ ·Co(OH) ₂	○ CoCrO ₄	○ Co ₃ (PO ₄) ₂	CoAc ₃ ·4H ₂ O
Mn ²⁺	○ MnO	○ MnS	● Mn(OH) ₂	○ MnCO ₃			● Mn(NO ₃) ₂	● MnSO ₄ ·H ₂ O		○ Mn ₃ (PO ₄) ₂	● MnAc ₂
Zn ²⁺	○ ZnO	○ ZnS	● Zn(OH) ₂	○ ZnCO ₃	● ZnCl ₂		● Zn(NO ₃) ₂	● ZnSO ₄ ·7H ₂ O	○ ZnCrO ₄		● ZnAc ₂
Cd ²⁺	○ CdO	○ CdS	● Cd(OH) ₂	○ CdCO ₃	● CdCl ₂		● Cd(NO ₃) ₂				● CdAc ₂

Sloučenina ve vodě: nerozpustná ○, omezeně rozpustná ●, rozpustná ●

Tab. Bílých pigmentů

pigment	chemický vzorec	datace	použití
Křemen	SiO_2	stále	náhodné příměsi v těžených pigmentech, stavební materiál
Sádra	$\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	stále	podklady malby, stavební materiál, plnivo, substrát barviv
Talek	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	stále	plnivo barev
Barytová běloba	BaSO_4	výroba od r.1820	málo v akvarelu a nástěnné malbě, substrát barviv a plnivo
Vismutová běloba	$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$		v akvarelu
Blancophon	$\text{BaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3$	výroba od druhé pol. 19.stol.	technické nátěry
Cínová běloba	SnO_2	16. stol.	ojediněle při malbě miniatur, glazura na porcelán a fajáns
Kaolin	$\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2$	od 17. stol. k výrobě porcelánu	plnivo, náhodná příměs v hlínkách, některé podklady
Kostní běloba	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$	stále	hlavně v akvarelu
Krycí běloba	ZnS	od poloviny 19.stol.	akvarel, pastel, technické nátěry
Křída, mušlová běloba	CaCO_3	stále	jako pomocný materiál ve všech technikách, jako barva v akvarelu, nástěnné malbě a jako substrát barviv
Lithopon	$\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$	objev r.1853, výroba od r. 1874	technické nátěry
Olovnatá běloba	$\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	stále	v oleji, tempeře, akvarelu, iluminace
Patentní běloba	$\text{PbCl}_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	používána v 19.stol	v akvarelu
Svatojánská běloba	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3$	zmiňována v 13. stol.	v nástěnné malbě
Titanová běloba	TiO_2	rutil- výroba od r.1938, anatas objev r. 1909 výroba od r.1924	ve všech technikách, substrát barviv, technické nátěry
Vlámská běloba	$\text{PbSO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	používána v 19.stol	v oleji a akvarelu
Wolfraimová běloba	$\text{BaWO}_4, \text{ZnWO}_4$	od poloviny 20.stol	
Zinková běl	ZnO	zmiňována r.1810, výroba od r.1834	akvarel, pastel, nastavovací bělob, technické nátěry

Tab. Žlutých pigmentů

pigment	chemický vzorec	datace	použití
Antimonová žluť	$\text{Sb}_2(\text{CrO}_4)_3$	19.stol	v akvarelu, temperě a oleji
Aureolin	$\text{K}_3(\text{Co}(\text{NO}_2)_6)$	objev r.1831, výroba od r. 1848	v akvarelu, v oleji málo, při malbě na sklo (modrá b.)
Auripigment	As_2S_3	od starověku do 19.stol., od poč. 18. stol. syntetický	v olejomalbě, temperě, iluminace, při malbě na plech
Bariová žluť	BaCrO_4	objev 1809, výroba od pol. 19. stol.	v akvarelu, temperě a oleji
Chromová žluť	$\text{PbCrO}_4.\text{PbSO}_4$	výroba od poč.20.stol.	v akvarelu, temperě a oleji
Chromtitanová žluť		20.stol.	v oleji, temperě a nástěnné malbě
Kadmiová žluť	CdS	objev r.1818, výroba od r.1825	v oleji, temperě, akvarelu, jako glazura, barvení skla
Masikot	PbO	od cca 12. stol do 19. stol.	v olejomalbě a temperě
Musivní zlato	SnS	zmiňováno od 13.stol.	v nástěnné malbě, iluminacích a v malbě na plechu
Neapolská žluť	$\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2.\text{Pb}(\text{SbO}_4)_2$	výroba 17-19.stol, nejvíce rozšířena cca 1650-1850	v olejomalbě a temperě
Nikl-titanová žluť		20..stol.	v oleji, temperě a nástěnné malbě
Olov.-cín.žluť II.	$\text{PbO}_2.\text{SnO}_2.\text{SiO}_2$	od starověku do 19. stol.	v olejomalbě, temperě při malbě na sklo a jako glazura
Olov.-cín.žluť I.	$2\text{PbO}.\text{SnO}_2$	výroba poč.14.stol-pol.18.stol a pak od r. 1941	v olejomalbě a temperě
Patentní žluť	$\text{PbCl}_2.5-7\text{PbO}$	objev r.1770, používána v I.pol.19.stol.	v akvarelu
Platinová žluť	K_2PtCl_6	20.stol.	v oleji, temperě a nástěnné malbě
Sideritová žluť	$\text{FeCrO}_4.\text{Fe}(\text{OH})_2$	19.stol	v akvarelu
Strontiová žluť	SrCrO_4	19.stol	v akvarelu, temperě a oleji
Vápenatá žluť	CaCrO_4	19.stol	v akvarelu, temperě a oleji
Vismutová žluť	$\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_3$	19.stol	v akvarelu, temperě a oleji
Wolframová žluť	H_2WO_4	20.stol	glazura, k malbě na sklo a porcelán
Zinková žluť	$\text{ZnCrO}_4.4\text{Zn}(\text{OH})_2$	objev r. 1809, výroba od r. 1850	v akvarelu, temperě a oleji

Tab. červených pigmentů

pigment	chemický vzorec	datace	použití
Kadmium oranž.	$\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$	od r.1910	v oleji, temperě, akvarelu, v nástěnné malbě, do glazur, barvení skla, k technickému použití
Molybdenová oranž	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$	výroba od r. 1930	v akvarelu a k barvení textilu
Antimonová rumělka	$\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	používána v 19.stol.	v oleji, temperě, akvarelu, k technickému použití
Cassiová purpur	Ag_2SnO_2	od pol.17.stol.	k malbě miniatur, na plech a k malbě na sklo
Chromová červen	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$	objev r.1809, výroba od r.1820	v oleji, temperě a akvarelu
Červené hlínky	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	stále	v akvarelu, oleji, temperě, nástěnné malbě, do glazur, k technickému použití
Jodová červen	HgI_2	po r. 1811	v akvarelu, méně v oleji
Kadmium červené	$(\text{Cd}, \text{Hg})\text{S}$	od r. 1920	v oleji, temperě, akvarelu, v nástěnné malbě do glazur, barvení skla, k technickému použití
Klejt	PbO	stále	sikativum, výroba fermeže
Minerální turbit	$\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$	19.stol	v akvarelu
Minium	Pb_3O_4	od starověku do 19.stol.	v oleji, temperě, k iluminování, tiskařská barva, podklad zlatení
Realgar	As_4S_4	od starověku asi do 19..stol.	v oleji, temperě a k iluminování
Rumělka	HgS	od starověku do pol.20.stol.	v oleji, temperě, k iluminování, v nástěnné malbě
Železitá červen	Fe_2O_3	stále, umělá od 18. stol.	v akvarelu, temperě, oleji, nástěnné malbě, do glazur, k barvení skla, k technickému použití

Tab. modrých pigmentů

pigment	chemický vzorec	datace	použití
Azurit	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	těžený asi do 19.stol., umělý 17-19.stol.	v temperě, oleji, nástěnné malbě, k iluminován, syntetický v akvarelu
Celinová modř	$\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$	Objevena 1805, výroba od r. 1860	v akvarelu, oleji, temperě a k nástěnné malbě
Egyptská modř	$\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$	Ve starověkém Egyptě a ant. Římě, novodobá od 19. stol.	v nástěnné malbě
Ftalocyaninová modř	ftalocyanan měďantý	objev r. 1928, výroba od r. 1935 v Evropě, od r. 1947 USA	v akvarelu, temperě, oleji, nástěnné malbě, k barvení látek a k technickému použití
Kobaltová modř	$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	objev r.1775, výroba od r.1795	v akvarelu, temperě, oleji a nástěnné malbě
Kobaltová violet	$\text{Co}_2(\text{PO}_4)_3$	výroba od r.1857	v akvarelu, temperě a oleji
Manganové ceruleum	BaMnO_4	objev r. 1907, výroba od r. 1935	v akvarelu, oleji, temperě a v nástěnné malbě
Modrý okr	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	od starověku do 19.stol.	v akvarelu a oleji
Molybdenová modř	$\text{MoxOy} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	od 19. stol.	
Pruská modř	$\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$	objev 1704 výroba od r. 1725	v akvarelu, temperě a oleji, k technickému použití
Smalt	$\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$	cca 16.-19.stol., od r. 1825 používán zředka	v oleji, temperě, málo v nástěnné malbě, glazura na porcelán a keramiku, barvení skla
Ultramarin	$\text{Na}^{8-}_{10}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}^{2-}_4$	těžený 9.stol.-polovina 19. stol, syntetický objeven r. 1826, výroba od r.1828	v oleji, temperě, nástěnné malbě, syntetický v akvarelu a k technickému použití
Wolframová modř	$\text{WxOy} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	od pol.20.stol.	
Manganová violet	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	objev r. 1868, výroba od r. 1890	v akvarelu, oleji a temperě
Ultramarin fial.	$\text{Na}^{8-}_{10}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}) \cdot$ $\text{S}^{2-}_4 \cdot \text{NaCl}$	od poloviny 19. stol.	v oleji, temperě, akvarelu, nástěnné malbě

Tab. zelených pigmentů

pigment	chemický vzorec	datace	použití
Tyrkysový kobalt	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	20. stol.	v akvarelu, temperě, oleji a nástěnné malbě
Brunšvická zeleň	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	konec 18.stol.	
Casselmannova zeleň	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	19. stol.	
Chromoxid tupý	Cr_2O_3	objev 1809, výroba od 1829, v německu od r. 1862	v akvarelu, temperě, oleji, nástěnné malbě, k barvení skla, do glazur a k technickému použití
Chromoxid ohnivý	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	objev r.1838, výroba od r.1859.	v akvarelu, temperě, oleji a nástěnné malbě
Chryzokol	$\text{CuSiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ve starověku a v 16.-17.stol.	v nástěnné malbě
Kasselská zeleň	BaMnO_4		v oleji a temperě
Kobaltová zeleň	$\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$	objev r.1780, výroba od r.1830	v oleji, temperě, akvarelu a k nástěnné malbě
Malachit	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	těžený asi do 19.stol., synt cca 16-17. stol.	v temperě, oleji, k iluminování, k nástěnné malbě
Měděnka	$\text{CuAc}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	asi do pol.19.stol.	v temperě, oleji, akvarelu, k iluminování a jako tiskařská barva
Měďnatý rezinát	abietát měďnatý	snad od 15. stol.	v oleji
Scheeleova zeleň	CuHAsO	objev r.1778, výroba asi do r.1814	
Svinibrodská zeleň	$\text{CuAc}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ o	objev r.1808, výroba 1814-1920	v temperě, akvarelu, oleji, jako tiskařská barva, k technickému použití,
Ultramarin zelený	$\text{Na}^{8-}_{10}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})$		k technickému použití
Zem zelená	$\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	stále	v temperě, oleji, akvarelu, nástěnné malbě

Tab. hnědých a černých pigmentů

pigment	chemický vzorec	datace	použití
Asfalt	bitumosní sloučeniny	od 16.stol, rozšířen v 18.stol	v oleji
Bitumen	bitumosní sloučeniny	od 16.stol.	v oleji, temperě a akvarelu
Hnědé hlínky	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	stále	v akvarelu, temperě, nástěnné malbě, k iluminování, k technickému použití, do glazur
Manganová hněď	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		v oleji a k nástěnné malbě, v akvarelu, k technickému použití
Sepie	org. barvivo	od starověku	v akvarelu, jako inkoust, k lavírování
VanDyckova hněď	bitumosní sloučeniny	od 16.stol.	v oleji, temperě a akvarelu
Čern antimonová	Sb_2S_3	ve starověku	kosmetické použití, zředka jako výtvarný pigment
Čern kostní	$\text{C} \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ s	stále	v oleji, akvarelu, a temperě
Čern révová	C	stále	v oleji, akvarelu, temperě, nástěnné malbě
Čern lampová	C	stále	v oleji, akvarelu, temperě, nástěnné malbě, jako tiskařská barva
Černá křída	$\text{C} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	zmiňována v 17. stol, zřejmě používána i dříve	v akvarelu a ke kreslení
Grafit (tuha)	C	asi od poč. 17. stol.	v akvarelu, ke kreslení
Kobaltová čern	$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	20. stol.	v akvarelu, oleji, temperě a nástěnné malbě
Manganová čern	MnO_2	od poč. 19. stol.	v akvarelu, oleji, temperě a nástěnné malbě, jako tiskařská barva
Marsova čern	Fe_3O_4	asi od poč. 18.stol., synt. od r. 1920	v akvarelu, temperě, oleji, a nástěnné malbě
Olůvko	Pb	od starověku asi do 17. stol.	ke kreslení a psaní

Tab. Druhy měděnek

Název	složení	příprava	datace
Měděnka zelená neutrální Španělská zeleně, Řecká zeleně	$\text{CuAc}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, po čase vznikne CuCO_3	Vzniká reakcí mědi a octa, od 19. stol. reakcí síranu měďnatého a octanu sodného, vápenatého nebo barnatého.	od starověku do 19. stol., nejvíce rozšířena do 17. stol.
Měděnka zelená bazická	$\text{CuAc}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} ?$	Vzniká reakcí mědi a octa.	
Měděnka bazická modrá	$2\text{CuAc}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} ?$	Vzniká reakcí mědi a octa.	
Měděnka srážená	$\text{CuAc}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Roztok měděnky a síranu hlinitého se sráží alkáliemi.	19. stol.
Zelený verditer Horská zeleně	$2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nebo $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Vzniká srážením síranu měďnatého uhlíčitánem sodným nebo draselným.	16. - 17. stol.
Modrý verditer Horská modř	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Vzniká srážením síranu měďnatého uhlíčitánem sodným nebo draselným.	16. - 17. stol.
Vápenná modř	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3$	Vzniká srážením měďnatých solí hydroxidem vápenatým; síranový typ vzniká srážením roztoku chloridu amonného a síranu měďnatého hydroxidem vápenatým.	
Atakamit, Kuhlemannova zeleně, Brunšvická zeleně	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Vzniká při kontaktu s kamennou solí nebo salmiakem, též působením roztoku chloridu amonného na měděný plech nebo srážením chloridu měďnatého hydroxidem vápenatým.	umělý v Evropě konec 18. stol., jinak jako příměs v měděnkách
Casselmannova zeleně Brochantit	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Vzniká reakcí síranu měďnatého a octanu sodného	19. stol. v Německu a Anglii
Amoniakát mědi	$(\text{Cu}(\text{NH}_3)_2)_2\text{Ac}_2$ nebo $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)_2\text{Ac}_2$	Vzniká z měďnatých solí při kontaktu s močí, výpary mrvy a při reakci se salmiakem	V modrých měděnkách.
Viride salsum	Předpokládáno účasti: $\text{CuAc}_2, \text{CuI}_2, \text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Ac}_2$	Vzniká na měděném plechu potřeném medem se solí a vystaveném octovým parám	12. - 17. stol. (?)
Rouenská měděnka	$\text{CuAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + měďnaté solí mastných kyselin	Vzniká na plechu potřeném draselným mýdlem	12. stol. - ?
Měďnatý rezinát	měďnaté soli pryskyřičných kyselin, zvl. kys. abietové	Vzniká varem s benátským bakámem	13. - 17. stol.
Měďnatý proteinát	měďnaté soli aminokyselin	Vzniká samovolně z měděnky v bílkovinném pojivu	
Měďnatý oleát	měďnaté soli mastných kyselin	Vzniká samovolně z měděnky pojené olejem	

Tab- Historické použití syntetických organických pigmentů a barviv

odstín	složení	výroba od roku
čern	perylene black	1948
červen	anthraquinone red	1913
červen	anthraquinone scarlet	1913
červen	benzimidazolone bordeaux	1960
červen	benzimidazolone carmine HFC	1960
červen	benzimidazolone maroon	1960
červen	benzimidazolone red	1960
červen	benzimidazolone scarlet	1960
červen	beta naphthol red	1873
červen	beta naphthol scarlet	1960
červen	beta oxynaphtholic acid scarlet	1902
červen	perylene maroon	1957
červen	perylene red	1957
červen	perylene scarlet	1957
červen	pyranthrone red deep	1901
červen	pyrazoloquinazolone scarlet	1960
červen	quinacridone maroon	1958
červen	quinacridone red	1958
hněd	benzimidazolone brown	1960
magenta	disazo lake	1923
magenta	quinacridone magenta	1958
magenta	quinacridone magenta	1958
magenta	quinacridone pink	1958
modř, zeleň	metal free phthalocyanine	1936
modř, zeleň	alpha copper phthalocyanine	1935
modř, zeleň	beta copper phthalocyanine	1936
modř, zeleň	trisulphonated copper phthalocyanine	1935
oranž	benzimidazolone orange HG	1960
oranž	perinone orange	1965
oranž	pyrazoloquinazolone orange	1967
oranž	quinacridone orange	1958
violet	perylene violet	1936
violet	thioindigo violet	1905
žlut	arylide yellow G	1909
žlut	arylide yellow RN	1952
žlut	arylide yellow FGL	1953
žlut	arylide yellow G	1909
žlut	benzimidazolone yellow	1960
žlut	benzimidazolone yellow HG	1960
žlut	benzimidazolone yellow	1960
žlut	isoindolinone yellow R	1964
žlut	nickel azomethine yellow	1970
žlut	nitroso iron complex	1921
žlut	potassium cobaltinitrite	1848
žlut	quinacridone gold	1958
žlut	quinophthalone yellow	1973

Obr. Barevnost přírodních těžených pigmentů (hlínky)

(Katalogová objednávací čísla firmy Kremer Pigmente gmbh.)



17000 Jarosit



17050 Siena Monte Amiata



40012 Franc. okr velmi světlý



40080 Okr Havana franc.



40130 Okr sahara franc.



40200 Okr Avana franc.



40220 Okr zlatý ital.



40231 Okr hnědý něm.



40260 Okr Satin ital.



40280 Okr Amberg něm.



40392 Siena přírodní franc.



40400 Siena přírodní ital.



40404 Siena přírodní Badia ital.



40410 Siena přírodní hnědavá ital.



40430 Siena pálená tm. ital.



40440 Červen pompejská ital.



40470 Siena pálená franc.



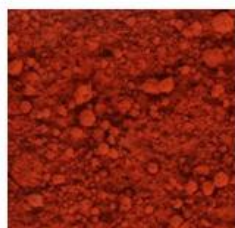
40490 Červen Sartorius ital.



40503 Červený bolus něm.



40510 Červen benátská ital.



40542 Červen anglická sv.



40545 Červen anglická tm.



40610 Umbra přírodní Kypr sv.



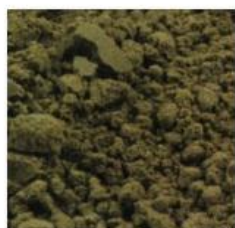
40612 Umbra přírodní nazelená ital.



40623 Manganová hněd Maroko



40630 Umbra přírodní nazelená něm.



40660 Umbra přírodní tm. Kypr



40700 Umbra pálená načervenalá it.



40710 Umbra pálená hnědavá ital.



40720 Umbra pálená tm. Kyp

Obr. Barevnost přírodních těžených pigmentů (hlínky)



40730 Umbraná pálená sv. Kypř



40800 Zem zelená nazloutlá něm.



40810 Zem zelená česká



40830 Zem zelená franc.



40850 Zem zelená pálená



41000 Hněd' kasseska



41550 Pozzuola



41600 Ercolano



41700 Zem zelená Verona



41750 Zem zelená vagonová



41770 Zem zelená Nicosia



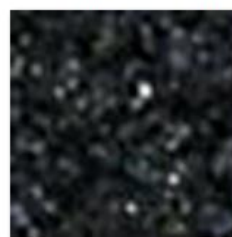
48220 Caput mortuum sv.



48710 Caput mortuum tm.



48750 Caput mortuum fial.



48806 magnetit

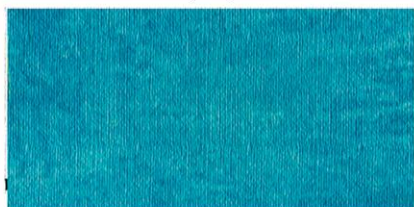
Obr. Odstíny různě připravených měděnek



Měděnka vzniklá na plechu, který byl potřen solí a byl vystaven octovým parám



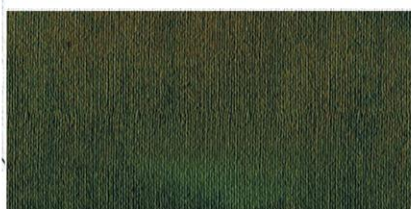
Měděnka vzniklá působením octové par s močí na měděný plech



Měděnka vzniklá na plechu, který byl potřen hašeným vápnem a vystaven účinku octových par



Měděnka vzniklá působením octových par



Měďnatý rezinát připravený varem měděnky s kalafunou rozpuštěnou v terpentýnu



Měděnka vzniklá na měděném plechu potřeném solí a medem, který byl vystaven octovým parám

Obr. Barevnost staromistrovských pigmentů

(Patří mezi ně také všechny hlinky a řada přírodních organických barviv resp. pigmentů)



10000 Smalt



10060 Egyptská modř



10100 Olovnato-cínčitá
žlut' sv.



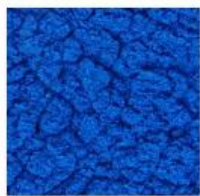
10110 Olovnato-cínčitá
žlut' tm.



10120 Olovnato-cínčitá
žlut' II.



10170 Plossova modř



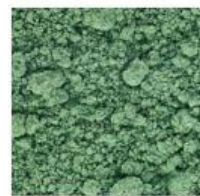
10180 Modrý verditer



10184 Mědnato-vápenatá
modř



10210 Azurit



10300 Malachit



10350 Chrysokol



10355 Dioptas



10470 Pentagonit



10550 Lapis lazuli



10700 Auripigment



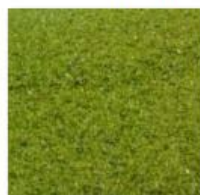
10800 Realgar



10870 Conichalcit



11120 Volkonskoit



11151 Epidot



11200 Zelený jaspis



11250 Seladonit



11300 Červený jaspis



11392 Jadeit



42000 Rumělka



42500 Minium



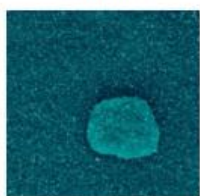
43010 Masikot



43125 Neapolská žlut' sv.



43130 Neapolská žlut' tm.



44450 Měděnka



103801 Tyrkis



103900 Atacamit



105005 Lapis lazuli

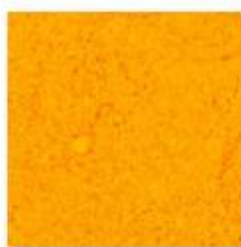
Obr. Barevnost moderních anorganických pigmentů



21010 Kadmium
citronové



21020 Kadmium žluté
sv.



21051 Kadmium žluté stř.



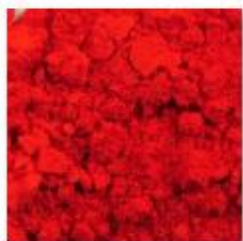
21060 Kadmium
žlutooranžové



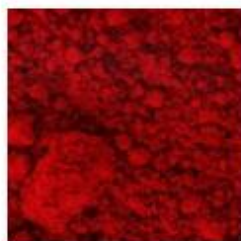
21080 Kadmium
oranžové sv.



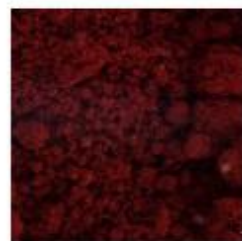
21100 Kadmium
oranžové stř.



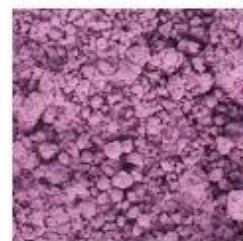
21110 Kadmium
oranžové tm.



21120 Kadmium červené
sv.



21140 Kadmium červené
tm.



42605 Violet'
ultramarinová



43101 Kadmium -
neapolská žlut' imitace
sv.



43131 Kadmium -
neapolská žlut' imitace
tm.



43200 Žlut' nikl-titanová



43210 Žlut' nikl -
titanová nazelenalá



43230 Praseodymová
žlut'



43300 Titanová oranž



43500 Aureolin



43600 Červeň
antimonová



43910 Žlut' vizmuto -
vanadičnatá



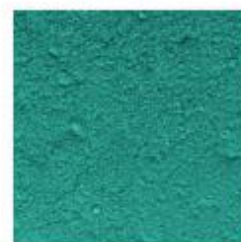
44100 Kobalt zelený



44110 Kobalt zeleno -
modrý tm.



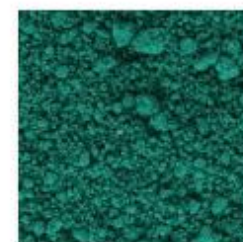
44130 Kobalt, zeleň
lahvová



44151 Kobalt zeleno -
modrý sv.



44200 Chromoxid tupý



44250 Chromoxid
ohnivý

Obr. Barevnost moderních anorganických pigmentů



44500 Kadmium zelené sv.



44510 Kadmium zelene tm.



45010 Ultramarin tm.



45020 Ultramarin načervenalý



45030 Ultramarin nazelenalý



45080 Ultramarin sv.



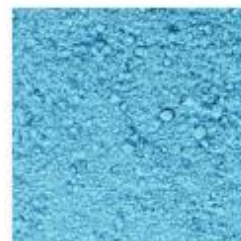
45100 utramarin fialový



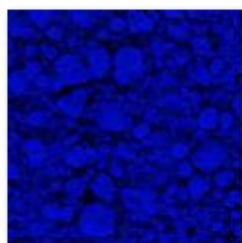
45120 Ultramarin růžový



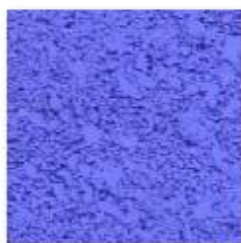
45350 Violet manganová



45400 Modř zirkonová



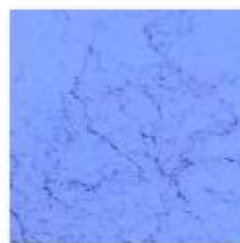
45700 Kobalt modrý tm.



45710 Kobalt modrý stř.



45720 Kobalt modrý sv.



45730 Kobalt cerulean



45740 Kobalt tyrkysový sv.



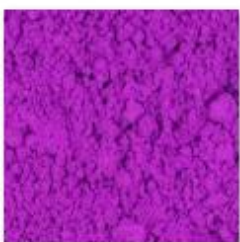
45750 Kobalt tyrkysový stř.



45760 Kobalt tyrkysový tm.



45800 Kobalt fialový tm.

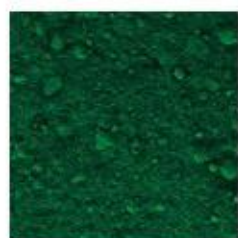


45820 Kobalt fialový sv.

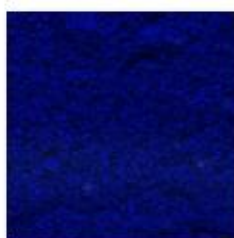


457141 Kobalt modrý nejsvětější

Obr. Barevnost moderních organických pigmentů



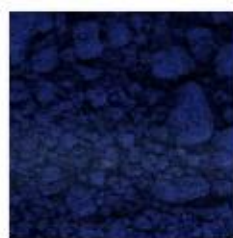
23010 Phtalcyninová zeleň



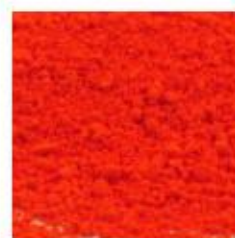
23060 Heliogenová modř



23070 Phtalocyaninová modř načervenalá



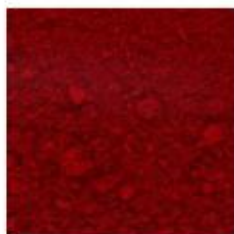
23100 Indanthrenová modř



23178 Irgazinová oranž sv.



23180 Irgazinová oranž tm.



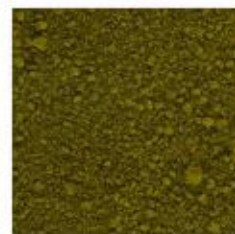
23182 Irgazinová červená rubínová



23300 Permanentní žlutá sv.



23310 Permanentní žlutá tm.



23330 Irgazinová zeleň



23350 Indická žlutá imitace



23402 Růžová Quindo



23493 Červená Gubbio



23500 Paliogenová kaštanová



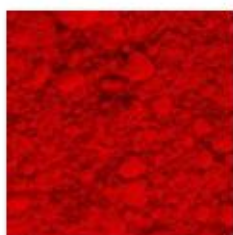
23540 Palitolová oranž



23570 Pyranthronová oranž



23585 Cinquasia zlato-červená



23600 Karmín alizarinový sv.



23610 Karmín alizarinový tm.



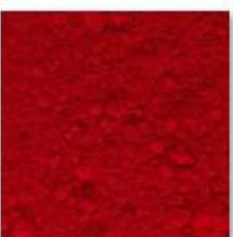
23650 Hansa žlutá



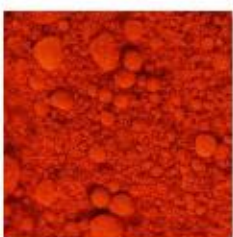
23700 thioindigo



23710 Cinquasia violet



23720 Hostapermová červená



23800 Isoindolová oranž



24000 Palitolová žlutá

Literatura

- ¹ Gettens R.J., Fitzhugh E.W.: Malachit and Green Verditer. *Studies in Conservation* 19 (1974), s. 2-23.
- ² Gettens J.R., West-Fitzhugh E.: Azurite and Blue Verditer. *Studies in Conservation* (1966), s. 54-61.
- ³ DeMayerne, T. T.: *Pictoria, Sculptoria et subalternarum artium* (1620). J.A. VanDeGraaf (ed.). Mijdrecht 1958. Též: Berger E. (ed.): *Quellen der Malerei des Mittelalters*. München 1912, Walluf-Nendeln 1973. Do češtiny přeložil A. Novák, 1992.
- ⁴ Kühn H.: Verdigris and Copper Resinate, *Studies in Conservation* 15, (1970), s. 12-36
- ⁵ Zachar O.: *Alchymie Bavora Rodovského z Hustiřan*, Praha 1905.
- ⁶ 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.
- ⁷ Zachar O.: Další specifikace alchymických těl, *Časop. pro průmysl chemický* 11, (1901), s. 273-277, s. 308-310.
- ⁸ *Mappae Clavicula*, C.S.Smith, J.G.Hawthorne (eds.): *Mappae clavicula, a little key to the world of medieval techniques*. *Transactions of the American Philosophical Society. New Series* vol. 64. Philadelphia 1974. Též část In: Berger E. (ed.): *Quellen der Malerei des Mittelalters*. München 1912, Walluf-Nendeln 1973.
- ⁹ DeMayerne, T. T.: *Pictoria, Sculptoria et subalternarum artium* (1620). J.A. VanDeGraaf (ed.). Mijdrecht 1958. Též: Berger E. (ed.): *Quellen der Malerei des Mittelalters*. München 1912, Walluf-Nendeln 1973. Do češtiny přeložil A. Novák, 1992.
- ¹⁰ Kühn H. (ed.): *Reclam Handbuch der künstlerischen Techniken I-III*, Stuttgart 1984.
- ¹¹ Harley R.D.: *Artist's Pigments c. 1600-1835*. Butterworth 1982.
- ¹² Karkoška V.: *Výroba anorganických pigmentů*. SNTL Praha 1962.
- ¹³ Lazzarini L.: The discovery of Egyptian blue. *Studies in Conservation* 27 (1982), s. 84.
- ¹⁴ Gettens R.J.: Stout G.L.: *Painting materials*. Dover New York 1966.
- ¹⁵ Fiedler I., Bayard M.: Cadmium Yellows. In: Feller R.L. (ed.), *Artists Pigments*, Cambridge Univ. Press 1986, s. 56-109.
- ¹⁶ Križan V.: *Chémia farieb*. Bratislava SNTL 1955.
- ¹⁷ Brachert T.: Zinnober. *Maltechnik Restauro* 86 (1980), s. 145-158.
- ¹⁸ *Mappae Clavicula*, C.S.Smith, J.G.Hawthorne (eds): *Mappae clavicula, a little key to the world of medieval techniques*. *Transactions of the American Philosophical Society. New Series* vol. 64. Philadelphia 1974. Též část In: Berger E. (ed.): *Quellen der Malerei des Mittelalters*. München 1912, Walluf-Nendeln 1973.
- ¹⁹ Katalog firmy Ikonofil, California, USA.
- ²⁰ Gettens R.J., Feller R.L., Chase W.T.: Vermilion and Cinnabar. *Studies in Conservation* 17 (1972), s. 45-69.
- ²¹ Bomford D., Dunkerton J., Gordon D., Roy A., Kirby J.: *Italian painting before 1400*, National Gallery London 1979.
- ²² Daniels V.: The Blackening of Vermilion by Light. In: *Sborník IIC* 1987, London.
- ²³ Vitruvius Marcus Pollius: *Deset knih o architektuře* (1.stol. BC). A. Otoupalík (ed. podle kritického vydání K. Krohna, Lipsko 1912) Praha 1953.

- ²⁴ Daniels V.: The Mechanism of Fading of Iodine Scarlet Pigment. In: Sborník IIC 1987 London.
- ²⁵ Rožan J., Vaníček O.: Pigmenty a práškové barvy. SNTL 1959.
- ²⁶ Feller R.L.: Barium Sulfate. In: Feller R.L. (ed.), Artists Pigments Cambridge Univ. Press 1986, s. 47-65.
- ²⁷ Gettens R.J., FitzHugh E.W., Feller R.J.: Calcium Carbonate Whites, Studies in Conservation 19, (1974), s. 157-158.
- ²⁸ Gettens R.J., Mrose M.E.: Calcium Sulphate in the Grounds of Ital. Painting, Studies in Conservation 1, (1954), s. 174-189.
- ²⁹ Cennini Cennino: Il libro del arte (15. století). Žikeš E. (ed.): Kniha o umění středověku. Praha 1947. Též: D.V.Thompson (ed.). New Haven 1933, Dover Publ. New York 1963.
- ³⁰ Slánský doporučuje 50 g želatiny na 1 l vody, ředit 1:20, Anita Albus 100g králičího klišu na 1 l vody, ředit 1:10. Albus A.: The Art of Arts, Rediscovering Painting, The University of California Press, 2001.
- ³¹ Dyonisius z Phurny, Hermeneia (12. století), Ms. z hory Athos. In: Berger E., Quellenschriften der Malerei des Mittelalters, München 1912, Walluf-Nendeln 1973. Též: P. Hetherington (ed.). London 1974, 1978.
- ³² Raft A.: About Theophyllus Blue Color Lazur,. Studies in Conservation 13, (1968), s. 1-5.
- ³³ DeBoodt, Anselm: O modrých kamenech (Anselmi Boetii de Boodt, Brugensis Belgae, Rudolphi secundi, Imperatoris Romanum, personae medici, Gemmarum et lapidum historia, 1609). Technologia Artis 1 (Praha 1989), s. 111 - 122.
- ³⁴ DeMayerne, T. T.: Pictoria, Sculptoria et subalternarum artium (1620). J.A. VanDeGraaf (ed.). Mijdrecht 1958. Též: Berger E. (ed.): Quellen der Malerei des Mittelalters. München 1912, Walluf-Nendeln 1973. Do češtiny přeložil A. Novák, 1992.
- ³⁵ Plesters J.: Ultramarine Blue. Studies in Conservation 11 (1966), s. 62-91.
- ³⁶ DeMayerne, T. T.: Pictoria, Sculptoria et subalternarum artium (1620). J.A. VanDeGraaf (ed.). Mijdrecht 1958. Též: Berger E. (ed.): Quellen der Malerei des Mittelalters. München 1912, Walluf-Nendeln 1973. Do češtiny přeložil A. Novák, 1992.
- ³⁷ Kühn H., Farbenmaterialle, Pigmente und bindemittel, in ed. Kühn H., Handbuch der Künstlerischen Techniken, Reclam Stuttgart 1984.
- ³⁸ Pokorný J., Šimůnková E., Anorganické pigmenty. In: Sborník VŠCHT 1983, s. 83-113.
- ³⁹ Agricola, Georgius (Johann Bauer): Dvanáct knih o hornictví a hutnictví (1553). Praha 1933. Též: H.C a L.H.Hooverd (eds.): De Re Metallica. London 1950.
- ⁴⁰ Feller R.L., Artists Pigments, Cambridge Univ. Press 1986.
- ⁴¹ Ottův slovník naučný, Praha 1890.
- ⁴² Hamsík
- ⁴³ Gettens R.J., Kühn H., Chase W.T.: Lead White. Studies in Conservation 12 (1967), s. 125-139.
- ⁴⁴ Slánský B., Malířský materiál, SNKLHU Praha 1951.
- ⁴⁵ Kühn H.: Lead Tin Yellow. Studies in Conservation 13 (1968), s. 7-23.
- ⁴⁶ Ms. boloňský, Segreti per colori (15. stol.). In: M. P .Merrifield (ed.): The Original Treatises. London 1847, Dover publ. New York 1966.

- ⁴⁷ Dossie R.: The handmaid to the arts (London 1764). In: Berger E. (ed.): Quellen der Malerei des Mittelalters. München 1912, Walluf-Nendeln 1973.
- ⁴⁸ Wainwright I.N.M., Taylor J.M., Harley R.D., Lead Antimonate Yellow. In: Feller R.L. (ed.), Artists Pigments, Cambridge Univ. Press 1986, s. 219-255.
- ⁴⁹ Rodovský z Hustiřan, Bavor: Knížky menší o alchymii, 16. stol., součástí je překlad receptáře Secreti Diversi Alessia Piemonteseho, Florencie 1555.
- ⁵⁰ Kühn H., Curran M., Chrom Yellows. In: Feller R.L. (ed.), Artists Pigments, Cambridge Univ. Press 1986, s. 187-219.
- ⁵¹ Kühn H., Zinc White. In: Feller R.L. (ed.), Artists Pigments, Cambridge Univ. Press, 1986, s. 169-187.
- ⁵² Schweizer F., Rinuy A.: Manganese black as an Etruscan pigment. Studies in Conservation 27 (1982), s. 118.
- ⁵³ Grissom C.A., Green Earth. In: Feller R.L. (ed.), Artists Pigments, Cambridge Univ. Press 1986, s. 141-169.
- ⁵⁴ Harley R.D.: Artists Pigments c. 1600-1835. Butterworth 1982
- ⁵⁵ Orna M.V., Low M. J. D., Baer N.S., Synthetic Blue Pigments, Studies in Conservation 25, (1980), 53-63.
- ⁵⁶ Gettens R.J., Stout G.L.: Painting materials. Dover New York 1966.
- ⁵⁷ Harley R.D.: Artists Pigments c. 1600-1835. Butterworth 1982.
- ⁵⁸ Giovanoli R., Mühlenhalter B.: Investigation in Discoloured Smalt. Studies in Conservation 15 (1970), s. 1-11.
- ⁵⁹ Mühlenhalter B., Thissen J.: Smalt. Studies in Conservation 14 (1969), s. 47-61.
- ⁶⁰ Rožan J., Vaníček O.: Pigmenty a práškové barvy. SNTL 1959.
- ⁶¹ Cornman M., Cobalt Yellow. In Feller R.L. (ed), Artists Pigments, Cambridge Univ. Press 1986, s. 37-47.
- ⁶² Vágner P.: Nejen v čase mandragory. Historické sešity, Melantrich Praha 1990.
- ⁶³ Přeměna z mědi na stříbro byla považována za zušlechtnění, nadějný krok k transmutaci všech kovů na zlato.
- ⁶⁴ Vágner P.: Nejen v čase mandragory. Historické sešity, Melantrich Praha 1990.
- ⁶⁵ Mayer R., The Artist's Handbook, Viking Press 1957.
- ⁶⁶ Ms. štrasburský (15. stol.). Borradaile V. a R. (eds.): The Strasburg Manuscript. London 1966. Též část in: Berger E. (ed.): Quellen der Malerei des Mittelalters. München 1912, Walluf-Nendeln 1973.
- ⁶⁷ Antimon se v rudách druzí k cínu a v cínovém nádobí byl obsažen jako zdraví neškodná příměs.
- ⁶⁸ Šetlík B., O barvách a pomůckách a technikách malířských, Praha 1927.