

# Laboratorní identifikace pigmentů

## Mikrochemická analýza iontů

Důkazové reakce

Pigmenty obsahující antimon

Pigmenty obsahující arsen

Pigmenty obsahující barium

Pigmenty obsahující cín

Pigmenty obsahující hliník

Pigmenty obsahující chrom

Pigmenty obsahující kadmium

Pigmenty obsahující kobalt

Pigmenty obsahující mangan

Pigmenty obsahující měď

Pigmenty obsahující rtuť

Důkazy stříbra

Pigmenty obsahující stroncium

Pigmenty obsahující titan

Pigmenty obsahující vápník

Pigmenty obsahující zinek

Důkazy zlata

Pigmenty obsahující železo

Dusičnany

Pigmenty fosforečnanové

Pigmenty chloridové

Pigmenty octanové

Pigmenty sirníkové

Pigmenty síranové

Orientační stanovení

Příprava reagensů

Tab Reakce na boraxové perličky

Tab. Reakce s difenylkarbazonem

Tab. Skupinové reakce kationtů

Tab. Skupinové reakce aniontů

Obr. Důkaz antimonu

Obr.Důkaz barya

Obr. Důkaz kobaltu

Obr.Důkaz kobaltu

Obr. Tripletová reakce

Obr. Tripletová reakce

Obr. Důkaz mědi

Obr. Důkaz olova

Obr. Orientační důkaz olova

Obr. Důkaz olova

Obr. Důkaz stříbra

Obr. Důkaz vápníku

Obr. Důkaz vápníku

Obr. Důkaz zinku

Obr. Důkaz síranů

Obr. Důkaz fosforečnanů

## Mikroskopická identifikace pigmentů

Mikroskopicky sledovatelné vlastnosti pigmentů

Barva

Zrnitost

Tvar částic

Index lomu

Izotropie a anizotropie

Dvojlom

Pleochroismus

Tab. Mikroskopické vlastnosti bílých pigmentů

Tab. Mikroskopické vlastnosti žlutých pigmentů

Tab. Mikroskopické vlastnosti červených pigmentů

Tab. Mikroskopické vlastnosti zelených pigmentů

Tab. Mikroskopické vlastnosti modrých pigmentů

Obr. Lom světla

Obr. Polarizační mikroskop

Obr. Optické vlastnosti pigmentů

Obr. Azurit

Obr. Azurit

Obr. Malachit

Obr. Chrysokol

Obr. Měděnka

Obr. Verditer

Obr. Svinibrodská zeleň

Obr. Měděnka neutrální

Obr. Měděnka bazická

Obr. Cinnabarit (těžená rumělka)

Obr. Rumělka sublimovaná

Obr. Ultaramarin přírodní

Obr. Ultramarin přírodní

Obr. Ultramarin synt.

Obr. Ultramarin fialový synt.

Obr. Masikot

Obr. Masikot

Obr. Chromová červen

Obr. Chromová žluť

Obr. Chromoxid ohnivý

Obr. Hematit

Obr. Limonit

Obr. Pompejská červen

Obr. Caput mortuum synt.

Obr. Okr přírodní

Obr. Okr přírodní

Obr. Okr sv. francouzský

Obr. Pozzuola přírodní

Obr. Umbra přírodní

Obr. Siena přírodní

Obr. Zem zelená přírodní

Obr. Pruská modř

Obr. Aureolin

Obr. Kobalt modrý

Obr. Kobalt zelený

Obr. Kobalt fialový

Obr. Celinova modř

Obr. Smalt

Obr. Auripigment

Obr. Realgar

Obr. První mikroskopy

Literatura

[Zpět na začátek](#)

## **Mikrochemická analýza iontů**

Mikrochemická analýza je klasický postup kvalitativní chemické analýzy založený na vzniku barevných produktů působením činidla na dokazované anionty nebo kationty. Mikrokrytalografické důkazy byly objeveny v sedmdesátých letech 19. stol. českým mineralogem Emanuele Bořickým a jsou založeny na tvorbě mikroskopicky sledovatelných krystalů charakteristického tvaru. Analytické reakce jsou nejčastěji podvojnými záměnami, při nichž vznikají nerozpustné soli tvořící barevné nebo bezbarvé sraženiny. Zvláštní skupinu analytických reakcí tvoří reakce s komplexotvornými činidly za vzniku barevných koordinačních sloučenin, tzv. spot tests. Používají se od 30. let tohoto století.

Další skupinou jsou reakce založené na katalytické reaktivitě dokazované složky a redoxní reakce. Tato kapitola obsahuje výběr jednoduchých a spolehlivých reakcí a nemá být vyčerpávající informací o mikrochemické analýze iontů. Nejsou zde zařazeny reakce využívající tvorby barevných organických komplexů, neboť tyto komplexy mají charakteristické barvy pro rozdělené ionty, u směsí však dávají v mnoha případech nereprodukovatelné barvy. Pozornost je věnována mikrokrytalickým reakcím, které jsou dostatečně citlivé a jsou málo rušeny nečistotami. Některé z nich jsou sledovatelné v mikroskopu i bez polarizace.

Mikrochemickými reakcemi lze dokazovat řádově mikrogramová množství pigmentů. Činidla se přidávají v podobě kapek nanášených tyčinkou na papír či porcelánovou desku u barevných reakcí, na mikrosklíčko v případě reakcí mikrokrytalografických. V případě kapkových reakcí je možno nasytit činidlem papír nebo vlákno, usušit a vkládat pak do roztoku. V případě, že se pigment rozpouští tavením v perličce boraxu, lze v některých případech do činidla vkládat celou perličku a sledovat reakci na jejím povrchu. Objem činidel a zkoumaného roztoku má být přibližně stejný a činidla nesmějí být přidávána v takovém množství, aby se zkoumaný roztok zředil pod mez citlivosti reakce.)

U mikrokrytalografických reakcí je důležitý vznik dobře vyvinutých krystalů. Docílí se jich spojením reagujících kapek úzkým kanálkem, aby se prodloužila difuzní cesta reagujících komponent a rychlost vzniku krystalů se zpomalila. Urychlení vzniku krystalů lze docílit zahřátím sklíčka nad lihovým kahanem (urychlí se reakce a zároveň se odpařením zkoncentruje roztok), tehdy však vznikají drobnější krystaly, které nemusejí být dobře vyvinuté. Drobné krystaly vznikají také z příliš koncentrovaných roztoků. U některých reakcí má vliv na tvorbu krystalů nebo sraženiny kyselost roztoků.

Dokazované pigmenty je třeba převést do roztoku, což není vždy snadné. Rozpouštěcí schopnost kyselin stoupá v řadě kyselina octová (50% a konc.), kyselina chlorovodíková (3M), kyselina dusičná (3M a konc.), lučavka královská. V závorce jsou uvedeny doporučené koncentrace. Kyselina sírová se k rozpuštění obvykle nepoužívá, protože mnoho síranů je nerozpustných. Speciální rozpouštěcí postupy jsou uvedeny u jednotlivých pigmentů.

## **Důkazové reakce**

Z uvedených reakcí se obvykle využívá jen malá část (reakce označeny★), neboť jejich použitelnost je omezena rozpustností pigmentu a jeho množstvím. Mikrochemická analýza se proto s úspěchem kombinuje s mikroskopií a instrumentálními fyzikálně-chemickými metodami. V případě, že je pigmentu málo nebo je obtížně tozpustný, využívá se instrumentální prvkové analýzy (mapř. Mikrosonda, rentgenová fluorescenční analýza aj.).

## **Pigmenty obsahující antimon**

Pigmenty: Antimonová čern  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , antimonová rumělka  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  nebo  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , antimonová žluť  $\text{Sb}_2(\text{CrO}_4)_3$ , neapolská žluť  $\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{SbO}_4)_2$

Rozpusťnost: Sloučeniny antimonu se rozpouštějí v lučavce, antimonová žluť v kyselině chlorovodíkové.

Tetraethylamoniumchlorid (pevný) v přítomnosti pevného jodidu draselného reaguje za vzniku červených šestiúhelníkových destiček  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI} \cdot \text{SbI}_5$  pozorovatelných při zvětšení 100x. Vhodné jsou zředěné roztoky vzorku

## **Pigmenty obsahující arsen**

Pigmenty: Realgar  $\text{As}_4\text{S}_4$ , auripigment  $\text{As}_2\text{S}_3$ , scheeleova zeleň  $\text{CuHAsO}_3$ , svinibrodská zeleň  $\text{CuAc}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ .

Rozpusťnost: Auripigment a realgar se rozpouštějí v sirníku draselném, sodném a amonném, ev. v lučavce královské. Scheeleova a svinibrodská zeleň se rozpouští v kyselině chlorovodíkové.

Bettendorfova reakce je založena na redukci sloučenin arsenu chloridem cínatým v prostředí kyseliny chlorovodíkové na hnědý elementární arsen. K roztoku se přikápnou koncentrovaný amoniak, 10% peroxid vodíku a 10% roztok chloridu hořečnatého. Po silném vyžhání se přikápnou chlorid cínatý v koncentrované kyselině chlorovodíkové a slabě se zahřívá. Roztok hnědne až černá vyloučeným arsenem.

Reinschova zkouška se provádí v roztoku vzorku v kyselině chlorovodíkové. Vložený plíšek mědi po zahřátí zešediví utvořeným arsenidem mědi.

Roztok arsenitanů se sráží síranem měďnatým za vzniku ostře zelené Scheeleovy zeleně, která se v louhu modře rozpouští.

Mikrokrystalická reakce na arseničnan hořečnato-amonný: Vzorek se odpaří s lučavkou královskou za vzniku arseničnanu, přidá se koncentrovaný amoniak, 10% chlorid hořečnatý a 10% chlorid amonný. Vznikají motýlovité krystalky patrné při zvětšení 400x až 500x o složení  $\text{NH}_4(\text{Mg}, \text{Ca})\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Arsenité pigmenty lze převést na arseničnany též zahříváním s amoniakem a peroxidem vodíku (10-30%). Po okyselení kyselinou octovou se s dusičnanem stříbrným vysráží červenohnědá sraženina. Ruší chromany.

## **Pigmenty obsahující barium**

Pigmenty: Barytová běloba  $\text{BaSO}_4$ , aditivum, substrát, wolframová běloba  $\text{BaWO}_4$ ,  $\text{ZnWO}_4$ , manganová modř celinová  $\text{BaMnO}_4$ , bariová žluť  $\text{BaCrO}_4$ , lithopon  $\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$ , kadmophone  $\text{CdS} \cdot \text{BaSO}_4$ , blancophon  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3$ , organická barviva srážená na baryt.

Rozpouštění: Těžko rozpustné sloučeniny baria se převádějí do roztoku dlouhodobým vařením s roztokem sody nebo žháním s bezvodou sodou za vzniku rozpustného sirníku. Prakticky jsou však nerozpustné tj. mikrochemicky nedokazatelné

Plamen se barví těkavými solemi baria (chlorid barnatý) intenzivně zeleně. Netěkavé soli stačí před zkouškou ovlhčit kyselinou chlorovodíkovou.

Při srážení roztoku kyselinou sírovou s manganistanem draselným vznikají směsné fialové krystaly síranu barnatého a manganistanu draselného, které se neodbarvují dithioničitanem a dalšími činidly, které samotný manganistan odbarvují.

Roztok barnatých iontů se sráží horkou kyselinou sírovou za vzniku čtyřcípých hvězd barytu. Ruší vápník a stroncium.

## **Pigmenty obsahující cín**

Pigmenty: Cínová běloba  $\text{SnO}_2$ , substrát laků, Cassiův purpur  $\text{Au} \cdot \text{SnO}_2$ , olovnato-cínčitá žluť I.  $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ , olovnato-cínčitá žluť II.  $\text{PbO} \cdot 2\text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ , celinová modř  $\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$ , některé olovnaté běloby.

Rozpustnost: Neapolská žluť se rozpouští jen po dlouhém varu v lučavce. Olovnato-cínčitá žluť I se rozpouští v lučavce královské nebo nejprve v kyselině dusičné a pak v lučavce. Celinová modř se rozpouští v kyselině dusičné. Pigmenty jsou prakticky nerozpustné.

Důkaz cínu se provádí většinou reakcí chloridu cínčitého, na který se pigment převede rozpuštěním v lučavce královské. Chlorid rubidný pevný se přidá k roztoku cínatého pigmentu v lučavce a zahřeje se. Vysrážejí se oktaedrické krystaly chlorcínčitanu rubidného  $\text{Rb}_2\text{SnCl}_6$ .

V redukčním plameni barví soli cínu ve směsi s kovovým zinkem a kyselinou chlorovodíkovou modře vyvíjeným vodíkem. Do plamene se vkládá zkumavka namočená do směsi a naplněná studenou vodou. Ruší přítomnost arsenu.

Methylenová modř, 0.01% roztok v kyselině chlorovodíkové se odbarvuje cínatými ionty (stejně reagují železnaté ionty).

Zinek redukuje sloučeniny cínu v roztoku slabě okyseleném kyselinou chlorovodíkovou za vyloučení šedé houbovité sraženiny cínu, která je rozpustná v kyselině chlorovodíkové. Stejně reaguje antimon, který však v kyselině rozpustný není.

Fosfomolybdenan amonný se zbarvuje modře.

## **Pigmenty obsahující hliník**

Pigmenty: Ultramarin zelený,  $\text{Na}_8\text{-10}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})$ , ultramarin umělý, ultramarin přírodní,  $\text{Na}_8\text{-10}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_2\text{-4}$ , ultramarin fial.,  $\text{Na}_8\text{-10}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_2\text{-4} \cdot \text{NaCl}$ , černá křída  $\text{C} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ , Marsova žluť a hlinky  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , červené hlinky, zem zelená  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , hnědé hlinky, kobaltová modř  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , oxid a hydroxid hlinitý jako substrát laků, kaolin.

Rozpustnost: Hlinitokřemičitany se do roztoku převádějí tavením se sodou a perboritanem sodným a tavenina se vylouží kyselinou chlorovodíkovou. Za běžných podmínek jsou prakticky nerozpustné. Hydratované hlinky se rozkládají koncentrovanou kyselinou fluorovodíkovou, sírovou nebo dusičnou.

S morinem zeleně fluoreskuje roztok hlinitých iontů v kyselině chlorovodíkové v UV. Fluorescenci zhášejí ionty stříbrné, železité a titaničité. Používá se 1% roztok morinu v methanolu.

Purpurinsulfonát sodný (alizarinová červen PS) dává ve slabě kyselém prostředí žlutou fluorescenci.

Mikrokrystalický důkaz na kamenec hlinitocesný: Krystalek chloridu cesného se rozpustí v kapce kyseliny sírové a spojí se s kapkou vzorku okyselenou kyselinou sírovou. Vznikají velké oktaedrické zářivé krystaly  $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Podobně reagují ionty Cr, Fe, Mn, Ti. Krystaly nevznikají z příliš koncentrovaných a příliš rychle odpařených roztoků.

Krystalek molybdenanu amonného umístěný do kapky vzorku dává po opatrném odpařování bezbarvé transparentní destičkovité krystaly přibližně kosočtverečné s výraznými interferenčními barvami.

## **Pigmenty obsahující chrom**

Pigmenty: Chromoxid tupý  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , chromoxid ohnivý  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , strontiová žluť  $\text{SrCrO}_4$ , bariová žluť  $\text{BaCrO}_4$ , vápenatá žluť  $\text{CaCrO}_4$ , chromová žluť  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ , chromová červeň  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ , molybdenová oranž  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$ , vizmutová žluť  $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_3$ , antimonová žluť  $\text{Sb}_2(\text{CrO}_4)_3$

Rozpustnost: Zinková žluť se rozpouští v kyselině dusičné, strontiová žluť v lučavce královské. Chromová žluť, oranž a barytová žluť se rozpouští tavením ve směsi bezvodého uhličitanu sodného a draselného 1:1 a vyloužením taveniny ve vodě. Je možno použít i směsi uhličitanu sodného a dusičnanu draselného v poměru 2:1. Do roztoku se převádějí chromité pigmenty jako chromany žíháním s dusičnanem draselným a se sodou. Tavenina se barví oranžově. Oxidaci lze provést též bromičnanem sodným. Jinou možností je působení perhydrofluoridu nebo bromové vody na suspenzi chromoxidu v hydroxidu sodném. Za běžných podmínek jsou tyto pigmenty nerozpustné.

★ Dusičnanem stříbrným (0.1M) lze dokázat chromany srážením na červený chroman stříbrný. Při malé koncentraci je sraženina viditelná jen mikroskopicky jako kosočtverečné krystaly s červenooranžovým pleochroismem.

Difenylamin se chromany barví modře (stejně reagují dusičnany, manganistany a další oxidační činidla jako jsou bromičnany, jodičnany, chlorečnany).

## **Pigmenty obsahující kadmium**

Pigmenty: Kadmiová žluť  $\text{CdS}$ , kadmium oranžové  $\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$ , kadmophone  $\text{CdS} \cdot \text{BaSO}_4$ , kadmium červené  $(\text{Cd}, \text{Hg})\text{S}$ .

Rozpustnost: Kadmia se rozpouštějí v kyselině dusičné.

Tetrarhodanokyanatan rtuťnatý (3g chloridu rtuťnatého a 3,3 g rhodanidu amonného nebo draselného v 5 ml vody) dává s kademnatými ionty bílou sraženinu (stejně jako zinečnaté ionty). Mikrokrytalická reakce probíhá v mírně kyselém prostředí kapky 10% kyseliny octové. Vznikají protáhlé tyčinkovité krystaly s dutinkami po obou koncích pozorovatelné při zvětšení 100x.

Roztok kademnatých iontů se žlutě sráží sirníkem amonným.

Šťavelan sodný redukuje sloučeniny kadmia při žíhání na kovové zrcátko, k němuž přidaná síra zreaguje na žlutý sirník kademnatý.

Vzorek rozpuštěný v kyselině dusičné se několikrát odpaří s kyselinou chlorovodíkovou, aby vznikl chlorid, a reaguje s nasyceným roztokem chloridu rubidného za vzniku podvojně soli  $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{RbCl}_2$ . Krystalky jsou podobné průhledným kostkám cukru. Ruší vizmut, olovo a měď.

## **Pigmenty obsahující kobalt**

Pigmenty: Aureolin  $\text{K}_3(\text{Co}(\text{NO}_2)_6)$ , Smalt  $\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$ , Kobaltová zeleň  $\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$ , Kobaltová modř  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , Kobaltová violeť  $\text{Co}_2(\text{PO}_4)_3$ , Celinová modř  $\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$

Kobaltová modř se převádí do roztoku tavením se směsí uhličitanu sodného a draselného 1:1, přičemž hmotnost vzorku tvoří asi pětinu směsi. Kobaltovou modř lze také tavit s kyselým síranem draselným a tavenina se pak vylouží zředěnou kyselinou sírovou. Aureolin se rozpouští v kyselině dusičné. Kobaltová violeť se rozpouští jako kobaltová modř. Smalt se uvádí do roztoku tavením s fluoridem sodným a kyselinou sírovou. Tavenina se vylouží horkou vodou. Jiná možnost je tavit smalt se sodou. Za běžných podmínek jsou pigmenty s výjimkou aureolinu nerozpustné.

★Tetrarhodanortuťnatan amonný (3g chloridu rtuťnatého a 3,3 g rhodanidu amonného nebo draselného v 5 ml vody). Sráží tmavomodré jehličkovité krystaly tetrathiokynortuťnatanu kobaltnatého. V případě malé koncentrace iontů je vhodné použít indukovaného srážení s 20% roztokem síranu zinečnatého, který s kobaltnatými ionty vytvoří bleděmodrý tetrathiokyanatortuťnatan kobaltnato-zinečnatý.

S rhodanidem draselným dává modrou sraženinu.

S červenou krevní solí červenou sraženinu, která postupně modrá.

Boraxovou perličku barví v oxidačním i redukčním plameni modře (orientační reakce, nelze použít při směsi iontů ve vzorku).

## ***Pigmenty obsahující mangan***

Pigmenty: Manganová čern MnO<sub>2</sub>, manganová hněď Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O Manganová běloba MnCO<sub>3</sub>, kasselská zeleň BaMnO<sub>4</sub>, manganové ceruleum BaMnO<sub>4</sub>, manganová modř MnPO<sub>4</sub>, manganová violeť (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, hnědé hlinky Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>

Rozpustnost: Manganové hnědi a černi je třeba rozpouštět v lučavce královské.

Tavením s dusičnanem draselným a sodou vzniká zelená tavenina mangananu.

Varem v kyselině sírové nebo dusičné s oxidem olovičitým (pevným) vzniká fialový roztok manganistanu. Je třeba provést slepou zkoušku není-li v oxidu olovičitém přítomen mangan. Zkouška je nejcitlivějším důkazem manganu

Důkaz manganatých iontů viz stříbro.

1% kyselina šťavelová dává s odpařeným rozpuštěným vzorkem jehlice šťavelanu manganatého trihydrátu. Jsou dvojlomné, vykazují rovnoběžné zhášení a výrazné interferenční barvy, seskupují se do tvaru hvězdic (krystaly jsou při zkřížených polarizátorech podobné komplexnímu rhodanortuťnatanu kobaltnatému).

Tavením v boraxové perličce vzniká v oxidačním plameni fialové zabarvení manganistanu, v redukčním plameni je bezbarvá.

## ***Pigmenty obsahující měď***

Pigmenty: Malachit CuCO<sub>3</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub>, zelený verditer CuCO<sub>3</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub>, měděnka neutrální CuAc<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O, měděnka zásaditá CuAc<sub>2</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O, měďnatý rezinát - měďnaté soli pryskyřičných kyselin, azurit 2CuCO<sub>3</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub>, modrý verditer 2CuCO<sub>3</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub>, egyptská modř CuO.SiO<sub>2</sub>.CaO, brémská modř Cu(OH)<sub>2</sub>, chryzokol CuSiO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, brochantit CuSO<sub>4</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub>, scheeleova zeleň CuHAsO, svinibrodská zeleň CuAc<sub>2</sub>.3Cu(AsO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, brunšvická zeleň CuCl<sub>2</sub>.CuO.nH<sub>2</sub>O, některé duběnkové inkousty, nafialovělé pruské modři.

Rozpustnost: Všechny měďnaté pigmenty s výjimkou cerulea se snadno rozpouštějí v kyselině chlorovodíkové, při větší koncentraci za vzniku zelenožlutých roztoků. Někdy je možné pozorovat hnědé krystaly chloridu měďnatého.

- ★ Tripletová reakce je totožná s reakcí na důkaz olova (viz). Přidáním 0.5% roztoku octanu olovnatého v 1% kyselině octové a pevného dusitanu draselného se vysrážejí hnědočerné krystaly patrné pod mikroskopem.
- ★ Tetrahydroantimonitan amonný nebo draselný dává zelenou sraženinu, s přídavkem 10% roztoku síranu zinečnatého fialovou sraženinu (srov. rtuť a zinek). Reakce se síranem zinečnatým je citlivější.
- ★ S ferrokyanidem draselným (5% roztok ve vodě) dává hnědočervenou sraženinu v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí. Sraženina se v amoniaku rozpouští za vzniku modrého amokomplexu. Z železitými ionty vzniká pruská modř viz železo, se zinečnatými ionty bílá sraženina viz.

Ferrikyanid draselný (1N roztok ve vodě) dává zelenožlutou sraženinu, která není rozpustná v kyselině chlorovodíkové.

Boraxová perlička se barví v oxidačním plameni zeleně měďnatou solí, v redukční zóně se barví hnědočerveně oxidem měďným.

Rhodanid železitý (1.5g chloridu železitého, 2g rhodanidu draselného) se pomalu odbarvuje thiosíranem, jsou-li přítomny měďnaté ionty mající katalytické vlastnosti, odbarví se okamžitě. Je třeba provést slepý pokus a porovnat reakční čas.

- ★ Za důkaz lze považovat fialovomodrou barvu roztoku měďnatých solí v amoniaku (amokomplexy).

## **Pigmenty obsahující olovo**

Pigmenty: Olovnatá běloba  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ , masikot  $\text{PbO}$ , neapolská žluť

$\text{Pb(SbO}_3)_2 \cdot \text{Pb(SbO}_4)_2$ , olovnato-cínčitá žluť I.  $2\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$ , olovnato-cínčitý žluť II.  $\text{PbO} \cdot 2\text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ , patentní běloba  $\text{PbCl}_2 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ , vlámská běloba  $\text{PbSO}_4 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ , patentní žluť  $\text{PbCl}_2 \cdot 5-7\text{PbO}$ , chromová žluť  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$ , minium  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , klejt  $\text{PbO}$ , chromová červeň  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ , molybdenová oranž  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$ , olůvko  $\text{Pb}$ .

Rozpustnost: Olovnaté pigmenty se obvykle rozpouštějí v koncentrované kyselině dusičné, olovnato-cínčitou žluť I. je třeba rozpouštět opakovaným střídavým zahříváním v kyselině dusičné a lučavce královské. Takto vznikne kyselina metacínčitá a pravděpodobně orthoolovičitá, které jsou nakonec převedeny na chloridy rozpouštěním v 3M kyselině chlorovodíkové. Neapolská žluť se převádí do roztoku tavením ve směsi s bezvodým uhličitanem draselným a sodným v poměru asi 2:5:5. Po pětiminutovém tavení se tavenina vyloužená kyselinou chlorovodíkovou odpaří a rozpouští se v kyselině dusičné. Chromová žluť a červeň se uvádí do roztoku obdobně jako neapolská žluť.

Chromanem draselným se roztok olovnatých iontů sráží za vzniku žlutého chromanu olovnatého (stejně reaguje s měďnatými, vápenatými a želežitými ionty, nejcitlivější je však reakce s olovem). Místo chromanu lze použít i dvojchroman, reakce však není tak citlivá a je pomalejší. V kyselém prostředí přechází chroman na červený dvojchroman.

- ★ Při rozpouštění v kyselině chlorovodíkové se vytvářejí charakteristické krystaly chloridu olovnatého tvořící nejčastěji podlouhlé šestiboké destičky o vysokém dvojlomu, řidčeji dlouhé jehlice uspořádané do podoby klastrů, které v polarizovaném světle vykazují duhovou interferenci. Při rozpouštění lučavkou se tvoří motýlovitá uskupení. Po rozpouštění v kyselině dusičné jsou patrné silně dvojlomné kubické krystaly dusičnanu olovnatého.
- ★ Reakcí s jodidem draselným vznikají žluté pravidelné šestiúhelníky jodidu olovnatého, které se rychle mění na jehlicovité klastry o vysokém indexu lomu (jsou opakní). Někdy se doporučuje krátké zahřátí. Tuto reakci lze provádět přímo na příčném řezu a hodí se k důkazu olovnaté

běloby, jejíž vrstva zežloutne. Před reakcí je vhodné nechat na výbrus krátce působit 1M kyselinu chlorovodíkovou. Ruší cínaté ionty. Pouhé žluté zbarvení není důkazem, neboť i jiné jodidy mají žlutou barvu. Při přebytku činidla se krystaly žlutého jodidu olovnatého opět rozpouštějí. Při přebytku kyseliny dusičné se jodid rozkládá za vzniku elementárního jódu.

★ Tripletová reakce Přidáním 0.5% roztoku octanu měďnatého v 1% kyselině octové a pevného dusitanu draselného se vysrážejí hnědočerné krystaly patrné pod mikroskopem.

Chlorid cínatý za přítomnosti koncentrovaného jodidu draselného dává s olovnatými ionty intenzivně oranžovou sraženinu  $\text{PbI}_2 \cdot \text{SnI}_2$ . Vizmut dává červenohnědou sraženinu, proto ruší důkaz.

## Pigmenty obsahující rtuť

Pigmenty: Rumělka  $\text{HgS}$ , kadmium červené  $(\text{Cd}, \text{Hg})\text{S}$ , minerální turbith  $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$ , jodová červeň  $\text{HgI}_2$

Rozpustnost: Rumělka se rozpouští v lučavce královské nebo se směsí jodidu draselného a kyseliny dusičné. Tak vznikne komplexní jodid. Červené kadmium se do roztoku převádí alkalickým tavením se sodou.

★ Pomocí hliníku lze rtuť dokázat na základě tvorby amalgámu a následném vzniku hydratovaného oxidu hlinitého. Z roztoku rtuťnatých iontů, nejlépe chloridu se vyredukuje na povrchu hliníkové fólie nebo pilin kapky rtuti, ve kterých se během pěti minut rozpustí hliník. Ten pak zreaguje s vodou na bílý objemný hydratovaný oxid, jehož sloupce vyrazí z kapének amalgámu. Reakce probíhá v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí a není příliš citlivá. Při dostatečné koncentraci rtuťnatých iontů ji lze pozorovat prostým okem, jinak při zvětšení 20-50x v dopadajícím světle.

★ Rhodanid amonný nebo draselný (1M), reaguje se rtuťnatými ionty za vzniku komplexního tetra-rhodanortuťnatanu, který dává s kobaltnatými ionty v koncentraci 0.1M (srov. kobalt) modrou sraženinu tetra-rhodanortuťnatanu kobaltnatého. Je zapotřebí dostatečné koncentrace rtuťnatých iontů. Krystaly nejsou rozpustné ve vodě a v 1% kyselině dusičné.

Srážení jodidem draselným (0.1M) za vzniku červeného jodidu rtuťnatého je komplikováno tvorbou rozpustného komplexního jodidu a sraženina se rozpouští. Proto je vhodné dodávat minimum činidla. Okem patrná sraženina vzniká jen při vysoké koncentraci rtuťnatých iontů (asi 1M), jinak jsou krystalky patrné pod mikroskopem, nejlépe při zkřížených hranolech a zvětšení 200x. Jsou-li přítomny i ionty rtuťné, lze pozorovat směs drobných červených a žlutých krystalků.

## Důkazy stříbra

Rozpustnost: Stříbro je obvykle rozeznatelné jako postríbrění, může však být zcela zčernalé reakcí se sirnými sloučeninami na sirník stříbrný. Rozpouští se v teplé kyselině dusičné.

Dusičnan manganatý reaguje s ionty stříbra za vzniku černé sraženiny vyredukovaného stříbra a burelu vzniklého oxidací. Roztok stříbra v kyselině dusičné se nakape na papír, nechá uschnout, pak se přikápnou 0.1M roztok dusičnanu manganatého a pak 0.1M roztok hydroxidu sodného.

★ Důkaz chromanem viz chromanové pigmenty.

## **Pigmenty obsahující stroncium**

Pigmenty: Strontiová žluť  $\text{SrCrO}_4$

Rozpustnost: Strontiová žluť se rozpouští v lučavce královské.

Amoniakem zneutralizovaný roztok reaguje s nasyceným roztokem chromanu draselného za vzniku svazčitých jehlicových světle žlutých krystalků chromanu strontnatého. Ruší vápenaté a barnaté ionty.

S 10% roztokem dusičnanu sodného a krystalkem kyseliny šťavelové vznikají protáhlé šestiúhelníkové nebo oktaedrické krystalky o nízkém indexu lomu pozorovatelné při zvětšení asi 400x. Ruší barium a vápník.

## **Pigmenty obsahující titan**

Pigmenty: Titanová běloba  $\text{TiO}_2$ , nikl-titanová žluť, titanová oranž, titanová běloba jako substrát laků.

Rozpustnost: Titanovou bělobu lze nejlépe převést do roztoku tavením s hydrogensíranem draselným a tavenina se vyluhuje v kyselině sírové.

Peroxid vodíku 3% dává se slabě kyselým roztokem pigmentu oranžovožluté zbarvení komplexními ionty peroxotitaničitými. Barva není příliš zřetelná. Reakci ruší železité ionty, které lze maskovat kyselinou fosforečnou. Dále ruší chromany, wolframany a molybdenany, které dávají modré zbarvení. V roztoku nesmí být přítomna silná oxidační činidla, která způsobují příliš rychlý rozklad peroxidu vodíku. Dále nesmějí být přítomny fluoridové ionty tvořící bezbarvý komplex s titanem..

Nasycený roztok morinu dává s roztokem vzorku v kyselině chlorovodíkové hnědé zbarvení.

Reakce se hodí ke kapkování na papíře. Ruší železité ionty, které lze maskovat převedením na železnaté redukcí zinkem v prostředí kyseliny chlorovodíkové.

Po rozpuštění titanové běloby v kyselině sírové vzniká s fenolem červené zbarvení.

## **Pigmenty obsahující vápník**

Pigmenty: Křída, mušlová běloba  $\text{CaCO}_3$ , podklady, aditiva, substráty, svatojánská běloba  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3$ , kostní běloba  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$ , černá slonová a kostní  $\text{C} \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , blancophon  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3$ , sádra  $\text{Ca}(\text{SO}_4)$ , podklady, aditivum, bolus, hlinky.

Rozpustnost: Pigmenty obsahující vápník se rozpouštějí v kyselině chlorovodíkové.

★ Kyselina sírová se přidá k roztoku vápenatých iontů a vysrážejí se dlouhé jehlice sádrovce o vysokém dvojlomu. Je možno je sledovat i v procházejícím světle jako opakní krystaly při zvětšení 50x.

Plamen barví vápenaté soli oranžovočerveně.

★ Vinan sodný se jako pevný krystalek se vloží do kyselinou octovou slabě okyseleného roztoku vzorku a vznikají velké kosočtverečné krystaly vinanu vápenatého vykazující duhové polarizační barvy a dvojlom.

## **Pigmenty obsahující zinek**

Pigmenty: Lithopon  $\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$ , zinková běloba  $\text{ZnO}$ , krycí běloba  $\text{ZnS}$ , yinková žluť  $\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ , wolframová běloba,  $\text{BaWO}_4$ ,  $\text{ZnWO}_4$ , kobaltová zeleň  $\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$

**Rozpustnost:** Pigmenty obsahující zinek se s výjimkou zeleného kobaltu rozpouštějí v kyselině dusičné. V případě lithoponu zůstává nerozpustný zbytek barytu. Kobaltová zeleň se uvádí do roztoku tavením s kyselým síranem draselným a tavenina se vylouží zředěnou kyselinou, za běžných podmínek je pigment nerozpustný.

Tetrahodanortuňatan amonný se sráží zinečnatými ionty za vzniku bílé sraženiny tetrahodanortuňatanu zinečnatého, která tvoří charakteristické stromečkovité hvězdy vylučující se po zahřátí (srov. kadmium). Za přídavku měďnaté soli dává fialovou sraženinu, za přídavku kobaltnaté soli světle modrou sraženinu do 2 minut, později se tvoří modré krystaly tetrahodanortuňatanu kobaltnatého. Reaguje ve slabě kyselém prostředí, které se docílí kapkou 30% kyseliny octové. Ruší železo a ionty mědi a niklu dávají směsné zelené krystaly.

S ferrokyanidem draselným dává bílou sraženinu, která se špatně rozpouští ve zředěné kyselině solné a snadno v louhu.

S pyridinem a rhodanidem amonným vznikají bílé jehličky komplexního rhodanidu ( $\text{ZnPy}_2(\text{CNS})_2$ ), který se hodí k mikrokrytalické identifikaci

## Důkazy zlata

**Pigmenty:** Zlato se rozpouští v lučavce královské a odparek se zakápně kyselinou chlorovodíkovou a převede se tak na komplexní chlorid.

**Důkaz na Cassiův purpur:** Chlorid cínatý redukuje zlato rozpuštěné v lučavce zpět na kov a to za vzniku koloidního solu barvy červené, fialové nebo modré podle množství zlata, případně vzniká zbarvení žluté, žlutohnědé až temně hnědé. Redukce se provádí ponořením hedvábné niti nasycené chloridem cínatým do roztoku. Postup při impregnaci vlákna umělého hedvábí: 10g chloridu cínatého se rozpustí v 95 ml vody a 5 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Roztok se zfiltruje a do filtrátu se za stálého míchání přidá 10 g pyrogallolu. Do roztoku se vloží vlákna umělého hedvábí, 10 minut se zahřívá na vodní lázni, opláchne se destilovanou vodou a usuší. Reakci lze provést s vláknem pravého hedvábí, které je nutné před vlastní impregnací několik hodin máčet v 10% roztoku hydroxidu draselného a pak propláchnout. Přítomnost stříbra reakci neruší, působí zhnědnutí vláken, ale nepotlačuje barvu Cassiova purpuru. Vláknem hnědne v přítomnosti chromanů, dvojchromanů a molybdenanů, volné kyseliny reakci zpomalují.

**Důkaz benzidinem:** 0.05% roztok benzidinu v 10% kyselině octové se kápně na papír a přidá se kapka vzorku. Zlato působí oxidaci (samo se redukuje zpět na kov) za vzniku benzidinové modře, která časem zmizí. Ruší platina, velké množství těžkých kovů a oxidační činidla

## Pigmenty obsahující železo

**Pigmenty:** Marsova žluť a hlinky  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , červené hlinky  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , sideritová žluť  $\text{FeCrO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2$ , pruská modř  $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$ , Hattchetova hněď  $\text{Cu}_2(\text{Fe}(\text{CN})_4)$ , modrý okr  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , zem zelená  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , Marsova čern, hematit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , železitá červeň  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , hnědé hlinky  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , pruská hněď  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , bolus, duběnkové inkousty.

**Rozpustnost:** Pigmenty obsahující železo se rozpouštějí v kyselině chlorovodíkové, krystalické hlinky se rozpouštějí až po delší době nebo při střídavém rozpuštění v kyselině chlorovodíkové a dusičné.

★ Žlutá krevní sůl dává s železitými ionty temně modré zbarvení pruské modři, které se objeví ihned nebo během minuty. Reakce probíhá ve slabě kyselém prostředí (po rozpuštění v

kyselině se kapka odpaří a pak znovu rozpustí ve vodě). Byl-li pigment rozpouštěn v kyselině dusičné nebo jsou-li přítomna jiná silná oxidační činidla, může se část železnatých iontů obsažených v krevní soli zoxidovat na železitě a pak zreagovat se zbytkem krevní soli. Totéž může nastat při zahřívání roztoku. Je-li v pigmentu přítomna převaha železnatých iontů, reakce může být slabá až nezatelná, proto je vhodné pigment před reakcí lehce vyžítat.

★Rhodanid draselný dává s železitými ionty červenou sraženinu rhodanidu železitého. Reakce probíhá ve slabě kyselém prostředí, není příliš citlivá a ruší ionty kobaltu, niklu, chromu, rtuti, mědi a dusitanů (tvoří s rhodanidy stabilní komplexy). Rhodanid se přidává pevný nebo v koncentrovaném roztoku.

★Octan sodný dává s železitými ionty červenou sraženinu octanu železitého, která časem hnědne.

Sloučeniny železa barví boraxovou perličku v oxidačním plameni hnědě železitými sloučeninami, v redukčním plameni zeleně vznikem železnatanů. Roztoky železnatých solí se varem se sodou srážejí zeleně, železitých solí hnědě (zeleně se sráží též chromité a měďnaté sloučeniny).

Roztoky v kyselině chlorovodíkové jsou při dostatečné koncentraci železitých iontů zbarveny žlutě chloridem železitým, který někdy tvoří kubické krystaly se žlutozeleným pleochroismem. Většinou je však patrný jen jako nerozlišené krystaly na okrajích vysychající kapky.

Ferromagnetické práškové sloučeniny lze přemísťovat magnetem vedeným po druhé straně papíru nebo mikroskopického sklíčka. Oxid železitý a oxid železnato-železitý patří k málu ferromagnetických látek a lze je takto snadno identifikovat (jiné ferromagnetické látky jsou oxid kobaltitý, železo, kobalt, nikl, mangan, hliník, měď, stříbro, chrom, titan a vanad).

## Dusičnany

Difenylamin v roztoku koncentrované kyseliny sírové se barví roztokem dusičnanů intenzivně modře. Stejně reagují i jiné oxidující anionty (srov. tabulka).

## Pigmenty fosforečnanové

Pigmenty: Čern slonová a kostní  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , kostní běloba  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$ , modrý okr  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , kobaltová violeť  $\text{Co}_2(\text{PO}_4)_3$ , manganová modř norimberská  $\text{MnPO}_4$ , manganová violeť  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Molybdenan amonný a benzidin dávají v přítomnosti fosfátů tmavomodré zbarvení. Na papír se kápne roztok vzorku okyselený kyselinou dusičnou, pak roztok molybdenanu a vznikne žlutý fosfomolybdenan, který benzidin oxiduje na benzidinovou modř a sám se redukuje na molybdenovou modř. Zbarvení se projeví po okouření parami amoniaku. Ruší hexakyno-železnatany, halogenidy a stejně reagují arseničnany a křemičitany (lze maskovat kys. vinnou).

Hořečnatá soluce reaguje s fosforečnanovými ionty za vzniku bílé sraženiny fosforečnanu hořečnato-amonného hexahydrátu. Při pomalé krystalizaci vznikají bezbarvé krystaly čtvercového, šestiúhelníkového a lichoběžníkového tvaru. Při rychlé krystalizaci vznikají dendritické hvězdice.

Reakcí s dusičnanem stříbrným vzniká amorfni žlutá sraženina, v jejíchž horních vrstvách se postupně tvoří žluté hvězdovitě krystalky. Zneutralizovaný roztok se přidá ke krystalku octanu sodného a přikápně se 20% dusičnan stříbrný. Vznik krystalů silně závisí na reakčních podmínkách.

## **Pigmenty chloridové**

Pigmenty: Patentní běloba  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , platinová žluť  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , patentní žluť  $\text{PbCl}_2 \cdot 5-7\text{PbO}$ , brunšvická  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Dusičnan stříbrný sráží chloridové ionty za vzniku bílého zákalu, který na světle fialoví až černá vyloučeným stříbrem.

## **Pigmenty octanové**

Pigmenty: Měděnka neutrální  $\text{CuAc}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , zásaditá  $\text{CuAc}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , svinibrodská zeleň  $\text{CuAc}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$

Chlorid železitý dává s octany červené roztoky, sraženina se vyloučí po povaření.

Dusičnan stříbrný 20% se přidá ke kapce vzorku rozpuštěného v 2M kyselině sírové. Vzniklé krystaly jsou zprvu jehlicovité, pak přecházejí v bezbarvé tenké destičkovité krystaly šestiúhelníkového či kosočtverečného tvaru, vykazují přímé zhášení a výrazné interferenční barvy.

Mravenčan uranylu (10g dusičnanu uranylu se rozpustí v 500ml dest. vody, přidá se konc. amoniak, sraženina se odfiltruje a promyje, rozpustí se v kyselině mravenčí, roztok se odpaří. 1g získaného mravenčanu se rozpouští v 8 ml vody a 1 ml kys. mravenčí. Uchovává se v tmavé láhvi. ) dává s neutralizovaným vzorkem trojúhelníkovité žluté krystalky octanu uranylosodného. Neutralizace a zároveň dodání sodných iontů se provádí přikápnutím roztoku sody a povařením. Reakci ruší volné kyseliny, zásady, amonné soli v nadbytku a množství chloridů a dusičnanů alkalických kovů. Reakce je málo citlivá.

Dusičnan rtuťnatý dává s koncentrovanými roztoky octanů bezbarvé krystaly octanu rtuťnatého. Jsou šestičetné, kosočtverečné nebo tyčinkovité podle koncentrace reagensů.

## **Pigmenty sirníkové**

Pigmenty: Rumělka  $\text{HgS}$ , ultramarín umělý, ultramarín přírodní,  $\text{Na}_8-10(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_{2-4}$ , ultramarín fial.  $\text{Na}_8-10(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_{2-4} \cdot \text{NaCl}$ , krycí běloba  $\text{ZnS}$ , lithopon  $\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$ , kadmiová žluť  $\text{CdS}$ , kadmium oranž.  $\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$ , kadmophone  $\text{CdS} \cdot \text{BaSO}_4$ , kadmium červené  $(\text{Cd}, \text{Hg})\text{S}$

V silné kyselině, je-li pigment rozpustný, se uvolňuje sirovodík, který barví černě stříbrný plíšek (heparová reakce) a lze jej identifikovat i čichem.

★ Jód-azidová reakce je založena na katalytickém účinku sirníkových aniontů na oxidaci azidu sodného jódem za vzniku jodidu sodného a bublinek dusíku. Pigment nemusí být rozpuštěn. Reagencii tvoří 1.3 g azidu sodného ve 100 ml 0.1M roztoku jódu. Na dotek s pigmentem se uvolňují bublinky. Vždy je třeba udělat slepý pokus. Ultramarín a rumělka reagují slabě. Stejnou reakci dávají siřičitanové, Nitroprussid dává v roztoku sirníku fialové zbarvení. Činidlo se připravuje rozpuštěním několika krystalků v 10 ml vody. Musí se připravovat čerstvě. Nesmí se přidat přebytek činidla, aby nedošlo k barevnému překrytí reakčního produktu.

## **Pigmenty síranové**

Pigmenty: Sádra  $\text{CaSO}_4$ , barytová běloba  $\text{BaSO}_4$ , vlámská běloba  $\text{PbSO}_4$ , lithopon  $\text{ZnO} \cdot \text{BaSO}_4$ , chromová žluť  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{BaSO}_4$ , pigmenty nastavené barytem.

★S roztokem chloridu vápenatého se srážejí mikroskopicky pozorovatelné jehlice sádrovce.

Dusičnan stříbrný ve 20% roztoku se přikápně k roztoku vzorku a sleduje se vzrůst charakteristický krystalů síranu stříbrného. Jejich tvar je kosočtverečný nebo šestiúhelníkový, jsou silně lomivé, kosočtverce vykazují symetrické, šestiúhelníky přímé zhášení. Chromany a dvojchromany tvoří červené kosočtverečné krystaly (srov. chromanové pigmenty a stříbro).

V redukčním plameni je síran možno redukovat na sirník a pak dokazovat jako sirník.

Benzidin (nasycený roztok v 5% kyselině octové) dává bílou sraženinu benzensulfátu, která tvoří bezbarvé jehličky vhodné pro mikroskopickou identifikaci. Ruší silná oxidační činidla. Destičkovité šestiúhelníkové krystaly benzidinsulfátu vykazují přímé zhášení.

## **Orientační stanovení**

Orientační stanovení se využívá při zkoušení materiálu získaného z neznámého zdroje, případně k ověření údajů výrobce. K identifikaci pigmentů odebraných z obrazu se nehodí, protože vyžadují větší množství materiálu a neposkytují bezpečné výsledky.

Boraxová perlička. Borax se používá tuhý, na skleněné tyčince se nataví z krystalku perlička a na ni se nanese vzorek. Lze použít jen je-li přítomen jediný barvicí iont.

Plamenový test se provádí v nesvítivém plameni a prvky jsou obvykle převedeny na těkavé chloridy tj. v roztoku kyseliny chlorovodíkové. Barvu je třeba pozorovat v zatemněné místnosti. Roztok se do plamene vkládá buď na platinovém drátku, očku nebo na vnějším plášti zkumavky naplněné studenou vodou.

## **Příprava reagensů**

### **Příprava 1molárních roztoků kyselin a zásad pro kvalitativní analýzu:**

Kyselina mravenčí: 4.5 ml koncentrované doplnit na 100 ml

Kyselina octová: 5.9 ml koncentrované doplnit na 100 ml

Kyselina dusičná: 6.95 ml koncentrované doplnit na 100 ml

Kyselina solná: ml koncentrované doplnit na 100 ml

Kyselina sírová: 5.8 ml koncentrované doplnit na 100 ml

Amoniak: 7.5 ml koncentrovaného doplnit na 100 ml

Hydroxid sodný: 4 g rozpustit a doplnit na 100 ml.

### **Činidla pro mikrochemickou analýzu:**

Alizarin a alizarinsulfonát sodný (alizarinová červeň S): 0.2% ve vodě dává červenou sraženinu alizarinátů a Fe, Co, Cu, Al.

Bromfenolová modř Na sůl: adsorpční indikátor pro stanovení Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> nažloutlá, J<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> žlutozelená v přítomnosti Ag modrá a modrozelená, 0.1% roztok ve vodě.

Benzidin: redoxní indikátor, modrá v přítomnosti oxidujících látek. Pro důkaz fosfátů 0.5 g se rozpustí v 10 ml koncentrovaná kys. octové a doplní se vodou na 100 ml. Pro důkaz zlata 0.005% roztok v 10% kyselině octové.

Barytová voda: nasycený roztok hydroxidu barnatého ve vodě, 5.98 g při 15°C.

Dihydrogenfosforečnan sodný: 1M, skupinové činidlo. Dává bílou sraženinu s Hg, Sn, Al, Mn, Zn, Ti, zelenomodrou s Cu, zelenou s  $\text{Cr}^{3+}$ , žlutou s  $\text{Fe}^{3+}$  a bílou zelenající s  $\text{Fe}^{2+}$ .

Difenylkarbazon (dithizon): 1% roztok v ethanolu, lépe v tetrachloru nebo chloroformu. Požívá se také nasycený roztok asi 0.02 g na 100 ml rozpouštědla. Smísí-li se vzorkem ve vodném roztoku, výsledné zbarvení přejde do organické fáze. Hodí se pro kapkování na papíře a TLC. S většinou iontů tvoří dva různobarevné chelátové komplexy a výsledná barva je ovlivněna provedením analýzy. Uvádí-li se v některých pramenech, že difenylkarbazon je selektivním činidlem pro rtuť, mýlí se tím, že je selektivní v jeho třídě kationtů tj. po odstranění jiných analytických tříd (viz srážecí postup na mokré cestě). Musí se připravovat čerstvý. Barevnost:

|                                                |                                   |
|------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Ag ...žlutá a červenofialová                   | Cu ...fialovočervená a žlutohnědá |
| Fe ...fialovočervená                           | Au ...žlutá                       |
| Pb ...rumělková                                | Sn ...červená                     |
| Co ...hnědavá a fialová                        | Mn ...fialovohnědá                |
| $\text{Hg}^{2+}$ ...oranžovo-žlutá a purpurová | Sb ...červená                     |
| Zn ...purpurová                                | Ni ...hnědá                       |
| $\text{Hg}^{2+}$ ...oranžová a fialovočervená  | Sn ...červená                     |
| Bi ...oranžovo-žlutá                           |                                   |

2,2-dipyridyl (bipyridin): pro důkaz Fe 2% roztok v ethanolu dle nebo 0.1% ve zředěné kyselině solné.

Dusičnan barnatý: 0.1M 13.7 g na 1000ml vody.

Dusičnan manganatý: 0.1 M roztok ve vodě k důkazu Ag

Dusičnan stříbrný: 0.1M 1.7 g na 100 ml jako skupinové činidlo na anionty a 1M 17g jako činidlo na Sb a As. Jako skupinové činidlo dává červenou sraženinu s chromany, siřičitany, thiosiřičitany a jodistany, žlutou s fosfáty, arsenitany, křemičitany a jodidy, bílou fialovější sraženinu se chloridy, žlutou černající sraženinu s uhličitany a žlutou bělající sraženinu s bromidy, bílou sraženinu s boritany, rhodanidy, kyanidy, ferrokyanidy, bromičnany, jodičnany, chlornany a octany.

Dusičnan draselný k oxidačnímu tavení, používá se pevný.

Difenylamin: redoxní indikátor, modrá v přítomnosti oxidujících látek jako jsou chromany, bromičnany, jodičnany, dusičnany, chlореčnany a manganistany.

Dithiooxamid (kys. rubeanová): 1% roztok v ethanolu. Dává barevné chelátové komplexy s Pb, Co, Cu, Mn, Ni, Hg, Bi, Cd a bílý se Zn. Po uschnutí je třeba vystavit skvrny parám amoniaku nebo je amoniakem pokropit. Dithiooxamid je třeba připravovat čerstvý. Sraženina s Cu je tmavě zelená, Cd žlutá, Co hnědočervená a Ni fialová. V případě, že roztok obsahuje jen ze stanovitelných iontů, lze tuto reakci považovat za důkazovou. Též indikátor pro TLC.

Dusitan draselný: k důkazu Pb a Cu, používá se pevný.

Fluorescein: nasycený roztok v 50% ethanolu fluorescenční acidobazický indikátor, adsorpční indikátor  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  žlutozelené zbarvení, v přítomnosti Ag růžové,  $\text{I}^-$  žlutozelené.

Fluorid sodný: činidlo na Ti, 10g na 100 ml čerstvě připravit

Ferrikyanid draselný: 0.05M činidlo na Zn, 1.65g na 100 ml vody.

Ferrokyanid draselný: 5% roztok ve vodě, s  $\text{Fe}^{3+}$  modrá sraženina, s Cu červená hnědnoucí, Co červená modrající.

Fuchsin S: adsorpční indikátor 0.2% ve vodě,  $\text{Cl}^-$  červenofialové, v přítomnosti  $\text{Ag}^+$  růžové,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , oranžové,  $\text{SCN}^-$  namodralé.

Hydrogenfosforečnan sodný: 1M 1.2g na 100ml vody, skupinové činidlo žlutá sraženina s  $\text{Fe}^{2+}$ , růžová hnědnoucí s Co, bezbarvá zelenající s  $\text{Fe}^{2+}$ , zelená s  $\text{Cr}^{3+}$ , bílá s Al, Sn, Cd a Hg.

Hořečnatá soluce: 12g chloridu hořečnatého a 16.6 g chloridu amonného v 25 ml vody a 26 ml koncentrovaná amoniaku, doplnit dest. vodou na 100ml.

8-hydroxychinolin (oxin) činidlo 0,5g v 60 ml ethanolu a 40 ml vody (žloutne přechodem na 8-oxychinolin), lépe v ethylacetátu. Po vystavení parám amoniaku nebo postříkání amoniakem se objeví barvy komplexů vznikajících při vysokém pH, při použití v TLC se detekce provádí v UV. Chelátové komplexy mají tyto barvy: Ba luminiskuje, Ca luminiskuje, Pb šedožlutá, Cu žlutozelená, Cd žlutá, Al šedozelená,  $\text{Fe}^{3+}$  zelenočerná, Zn zelenožlutá, Ti oranžovožlutá, Mn tmavožlutá, Ni žlutozelená, Mg šedozelená, Mo žlutooranžová. Činidlo je třeba připravovat čerstvé.

Chlorid amonný: 10% roztok ve vodě na důkaz As

Chlorid vápenatý: 1% vodný roztok činidlo na sírany.

Chlorid hořečnatý činidlo na As: 10% roztok ve vodě

Chlorid kobaltnatý hexahydrát: 1M 0.404 g ve 100 ml pro důkaz Cu, Zn a Hg.

Chlorid rubidný činidlo na Cd: Nasycený roztok ve vodě.

Chlorid železitý hexahydrát: 1M 0.484 g v 100 ml vody, selektivní činidlo na Cu, skupinové činidlo: fialová sraženina se siřičitany a thiosiřičitany a jodidy, žlutá s fosfáty, červená s octany a rhodanidy, bílá s arseničnany, modrá s ferrokyanidy.

Chlorid zinečnatý: činidlo na Co, 1M 0.208 g na 100 ml vody.

Chlorid cesný činidlo na Al: používá se pevný.

Chlorid cínatý: činidlo na As a Au, 6.5 g dihydrátu se rozpustí. v 20 ml konc kys. solné, doplnit na 100 ml.

Chroman draselný nebo dvojchroman draselný: dvojchroman 1M 0.294g na 100ml vody, chroman 0,97 g na 100 ml. Skupinové činidlo, dává žlutou sraženinu s Ba, Sr, Ca, Pb, Cu,  $\text{Fe}^{3+}$ , červenou s Ag, hědočervenou s  $\text{Hg}_2^{2+}$  a žlutou červenající s  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Nejcitlivější reakce je reakce s olovem, proto se někdy uvádí jako důkazová.

Jodid draselný: 0.1M 1.7g na 100 ml. Činidlo na Pb a Hg. Jako skupinové činidlo dává žlutou sraženinu s Ag, žlutou v činidle se rozpouštějící sraženinu s Pb, žlutozelenou sraženinu rozpouštějící se v činidle s Hg, bílou sraženinu s Cu a bezbarvou žloutnoucí až hnědnoucí sraženinu s Sn. Sraženiny rozpustné v činidle charakterisují ionty schopné tvořit komplexní jodidy. Roztok činidla barví žlutě vyloučeným jódem chromany, molybdenany, arseničnany, bromičnany, jodičnany, chlornany, dusitany, chlorečnany a chloristany.

Jód-azidové činidlo na sirníky: 1.3g azidu sodného ve 100ml 0.1M roztoku jódu v KI. Je třeba připravovat čerstvé.

Lučavka královská: 1 díl koncentrovaná dusičná a 3 díly konc solné

Molybdenan amonný: pro důkaz fosfátů 7.5g se rozpustí za tepla v 50 ml vody a vleje do 50 ml koncentrovaná kys. dusičná.

Morin: 1% roztok v methanolu dává fluorescenci v UV s ionty Mn, Co, Ni, Al. slabě s Sb, Zn, fluorescenci zhasí Fe a Ag.

Mravenčan uranylu (činidlo na octany): 10g dusičnanu uranylu se rozpustí v 500ml dest. vody, přidá se koncentrovaná amoniak, sraženina se odfiltruje a promyje, rozpustí se v kyselině mravenčí, roztok se odpaří. 1g získaného mravenčanu se rozpouští v 8 ml vody a 1 ml kys. mravenčí. Uchovává se v tmavé láhvi. )

Manganistan draselný: 1M 3.2g na 100 ml činidlo na Ba.

Methylenová modř činidlo na cínaté železnaté ionty: 0.01% roztok v koncentrovaná kyselině chlorovodíkové.

Nitroprussid sodný: několik krystalků v 10 ml vody, protřepat, připravovat čerstvě. Činidlo na siřníky dává fialové zbarvení, se siřičitany růžové zbarvení komplexní soli.

Rhodamin B: činidlo na Sb 0.001% r. ve vodě.

Rhodanid draselný: 1M 9.7g na 100 ml. Činidlo na  $\text{Fe}^{3+}$  dává červené zbarvení, s Co modré zbarvení a s Cu černou sraženinu, která bělá.

Rhodanortuňnatan amonný nebo draselný: činidlo na Cu, Cd, Zn, Fe, Co. 3 g chloridu rtuťnatého a 3.3 g rhodanidu amonného nebo draselného v 5 ml vody. Krystalografický důkaz podle tvorby bílých krystalů  $\text{Zn}(\text{Hg}(\text{SCN})_4)$ , bílých krystalů  $\text{Cd}(\text{Hg}(\text{SCN})_4)$ , modrých krystalů  $\text{Co}(\text{Hg}(\text{SCN})_4)$ , bleděmodrých krystalů  $\text{CoZn}(\text{Hg}(\text{SCN})_4)_2$ , zelených krystalů  $\text{Zn}(\text{Hg}(\text{SCN})_4)_2$ , fialových krystalů  $\text{CuZn}(\text{Hg}(\text{SCN})_4)_2$  případně červené sraženiny  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ . (Okáč, 1952)

Rhodanid železitý činidlo na Cu: 1.5g chloridu železitého, 2g rhodanidu draselného.

Octan amonný: činidlo na Cu a Pb 0.5% roztok.

Octan olovnatý: činidlo na Cu 0.5% ve vodě.

Octan měďnatý: činidlo na Pb 0.5% ve vodě.

Octan sodný: činidlo na Pb 0.5% roztok v 1% kyselině octové, činidlo na železo 0.5% roztok ve vodě.

Pyrokatechol: čerstvě připravený 10% ve vodě. Ve slabě kyselých roztocích  $\text{Ti}^{4+}$  barví žlutočerveně,  $\text{Fe}^{3+}$  fialově.

Sádrová voda: nasycený roztok síranu vápenatého ve vodě, při 15°C obsahuje 2.6 g síranu vápenatého dihydrátu v 1000ml

Sirovodíková voda: nasycený roztok sirovodíku ve vodě při 15°C obsahuje 4.8 g sirovodíku na 1000ml, důkaz Cd.

Siřičitan sodný kyselý na redukční tavení, používá se pevný.

Sírník amonný: amoniak 1:1 se rozdělí na dvě části. Jedna se nasytí sirovodíkem, a pak se s druhou smísí. Sírník sodný i amonný jsou skupinovým činidlem. Sráží černou sraženinu Ag, Pb, Hg, Cu, Fe, Co, žlutou sraženinu s Cd, žlutá sraženina s As se rozpouští v činidle, stejně jako oranžová sraženina s Sb, Sn dává hnědou sraženinu, Mn růžovou, která hnědne, Zn a Al bílou sraženinu. Hodí se k indikaci TLC.

Soluce hořečnatá: 12g chloridu hořečnatého v 25 ml vody a přidá se roztok 16.6 g chloridu amonného v 26 ml koncentrovaná amoniaku, promíchá a doplní na 100ml.

Polysírník amonný se připraví rozpouštěním síry v sírníku amonném.

Thiosiřičitan sodný: činidlo na Cu, 1.58g na 100ml

Tetraethylamoniumchlorid činidlo na antimon: používá se pevný

Uhličitan sodný nasycený roztok pro oddělování kationtů. Varem se sráží bílá sraženina Ba, Sr, Ca, Cd, Sb, Sn, Al, Mn, Zn, Ti, žlutá sraženina Ag a  $\text{Hg}^{2+}$ , zelená Cu a  $\text{Cr}^{3+}$ , hnědá  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , bílá sraženina s Fe zelená.

Vápenná voda: nasycený roztok hydroxidu vápenatého ve vodě, obsahuje 1.3g oxidu vápenatého v 1000ml.

**Tab Reakce na boraxové perličce**

| prvek    | oxidační plamen |               | redukční plamen |            |
|----------|-----------------|---------------|-----------------|------------|
|          | horká           | zchlazená     | horká           | zchlazená  |
| Ni Fe+Mn | červenohnědá    | hnědořálová   | fialovošedá     | šedá       |
| U        | sv. žlutá       | oranžovožlutá | sv. zelená      | sv. zelená |
| Fe       | sv. žlutá       | oranžovožlutá | zelená          | zelená     |
| Cr       | žlutozelená     | žlutozelená   | zelená          | zelená     |
| Cu       | šedomodrá       | zelená        | červená         | bílá       |
| Co       | modrá           | modrá         | modrá           | modrá      |
| Co+Mn    | fialová         | fialová       | modrá           | modrá      |
| Mn Ni+Co | hnědořálová     | fialová       | bílá            | bílá       |
| W        | bílá            | sv. žlutá     | tm. šedá        | hnědá      |
| Ti       | bílá            | sv. žlutá     | sv. fialová     | šedá       |
| Sb Bi Zn | bílá            | sv. žlutá     | šedá            | šedá       |

**Tab. Reakce s difenylkarbazonem**

|                               |                             |    |                                 |
|-------------------------------|-----------------------------|----|---------------------------------|
| Ag                            | žlutá a červenofialová      | Fe | fialovočervená                  |
| Pb                            | rumělková                   | Co | hnědavá a fialová               |
| Hg <sup>2+</sup>              | oranžovožlutá a purpurová   | Zn | purpurová                       |
| Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> | oranžová a fialovočervená   | Bi | oranžovožlutá a oranžovočervená |
| Cu                            | fialovočervená a žlutohnědá | Au | žlutá                           |
| Sn                            | červená                     | Mn | fialovohnědá                    |
| Sb                            | červená                     | Ni | hnědá                           |
| Sn                            | červená                     |    |                                 |

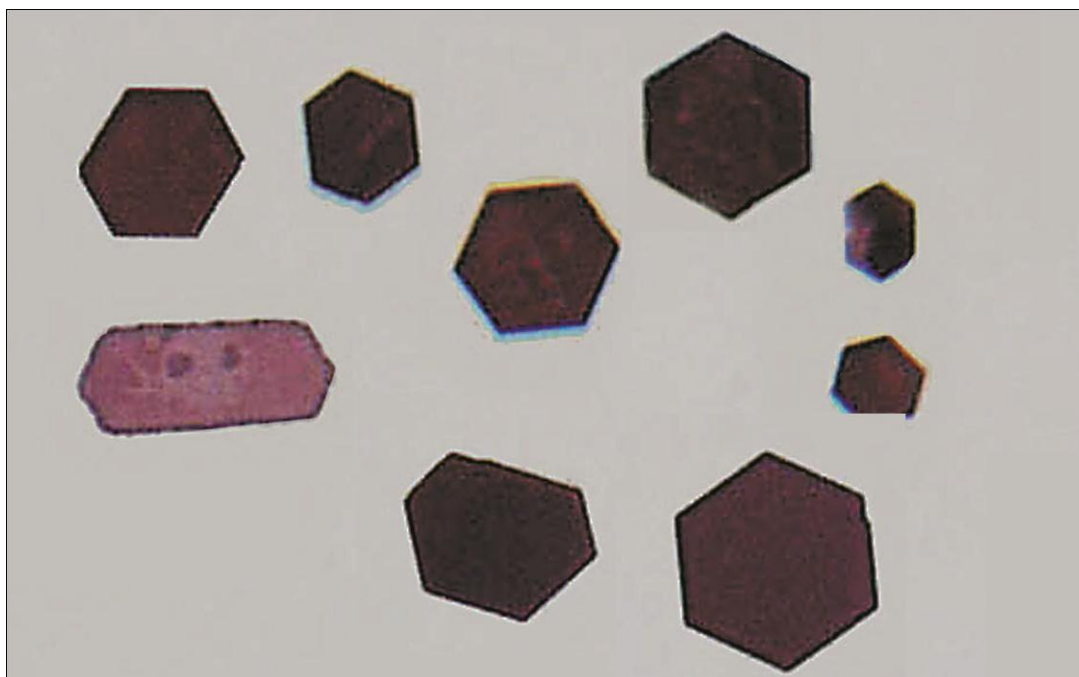
**Tab. Skupinové reakce kationtů**

|                  | uhlíkat<br>sodný        | sírník amonný                               | hydroxid<br>draselný                         | amoniak                              | fosforečnan<br>disodný | jodid draselný                           | kys. sírová | kys. solná                     | octan sodný            | rhodanid<br>draselný | ferokyanid<br>draselný | chroman<br>draselný |
|------------------|-------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|------------------------------------------|-------------|--------------------------------|------------------------|----------------------|------------------------|---------------------|
| $\text{Ba}^{2+}$ | b. sraž.                |                                             |                                              |                                      |                        |                                          | b. sraž.    |                                |                        |                      |                        | žl sraž.            |
| $\text{Ca}^{2+}$ | b. sraž.                |                                             |                                              |                                      |                        |                                          | b. sraž.    |                                |                        |                      | b. sraž.               | žl sraž.            |
| $\text{Ag}^+$    | b. sraž. žl<br>outne    | čn. sraž.<br>nerozp. v<br>HCl               | čn. sraž.<br>rozp. v<br>amoniak<br>u         | čn.-h.<br>sraž.<br>rozp. v<br>čnidle |                        | žl. sraž.                                | b. sraž.    | b. sraž.<br>fialová a<br>černá | b. sraž.               |                      | čv.<br>sraž.           |                     |
| $\text{Pb}^{2+}$ |                         | čn. sraž.<br>nerozp. v<br>kys.              | b. sraž.<br>rozp. v<br>čnidle                | b. sraž.                             |                        | žl. sraž.<br>rozp. v<br>čnidle           | b. sraž.    | b. sraž.                       | slabá<br>b. sraž.      |                      |                        | žl sraž.            |
| $\text{Hg}^+$    | b. sraž.<br>žloutn<br>e | čn. sraž.<br>bělá,<br><br>nerozp. v<br>kys. | žl. sraž.<br>rozp. v<br>čnidle               | čn. sraž.                            | b. sraž.               | žl. sraž.<br>zelená<br>rozp. v<br>čnidle | b. sraž.    | b. sraž.<br>černá              | b. sraž.               |                      |                        | žl sraž.<br>červená |
| $\text{Hg}^{2+}$ | h. sraž.                | čn. sraž.<br>nerozp. v<br>kys.              | žl. sraž.                                    | b. sraž.                             | b. sraž.               | čv.<br>sraž.<br>rozp. v<br>čnidle        |             |                                |                        |                      |                        | čv.-<br>h. sraž.    |
| $\text{Cu}^{2+}$ | z. sraž.                | čn. sraž.<br>nerozp. v<br>kys.              | m. sraž.<br>rozp. v<br>amoniak<br>u          | m.-f.<br>sraž.<br>rozp. v<br>čnidle  | z. sraž.<br>modrá      | b. sraž.                                 |             |                                |                        | čv.<br>sraž.<br>bělá | čv.-h.<br>sraž.        | žl sraž.            |
| $\text{Cd}^{2+}$ | b. sraž.                | žl. sraž.                                   | b. sraž.<br>rozp. v<br>amoniak<br>u          | b. sraž.<br>rozp. v<br>čnidle        | b. sraž.               |                                          |             |                                |                        |                      |                        |                     |
| $\text{Sb}^{3+}$ | b. sraž.                | oranž.<br>sraž. rozp.<br>v čnidle           | b. sraž.<br>rozp. v<br>čnidle                | b. sraž.                             |                        |                                          |             |                                | b. sraž.               |                      |                        |                     |
| $\text{Sn}^{2+}$ | b. sraž.                | h. sraž.                                    | b. sraž.<br>rozp. v<br>čnidle                | b. sraž.                             | b. sraž.               |                                          |             |                                | b. sraž.               |                      |                        |                     |
| $\text{Sn}^{4+}$ | b. sraž.                | žl. sraž.<br>rozp. v<br>čnidle              | b. sraž.<br>rozp. v<br>čnidle                | b. sraž.                             |                        | žl. sraž.<br>po čase                     |             |                                | b. sraž.               |                      |                        |                     |
| $\text{Al}^{3+}$ | b. sraž.                | b. sraž.<br>nerozp. v<br>hydroxid u         | b. sraž.<br>rozp. v<br>čnidle                | b. sraž.                             | b. sraž.               |                                          |             |                                |                        |                      |                        |                     |
| $\text{Cr}^{3+}$ | z. sraž.                | z. sraž.<br>nerozp. v<br>hydroxid u         | z.-h.<br>sraž.<br>rozp. v<br>čnidle          | z. sraž.                             | sv. z. sraž.           |                                          |             |                                | m.<br>sraž.<br>fialová |                      |                        |                     |
| $\text{Fe}^{3+}$ | h. sraž.                | čn. sraž.<br>nerozp. v<br>hydroxid u        | h. sraž.                                     | h. sraž.                             | žl. sraž.              |                                          |             |                                | čv.<br>sraž.<br>hnědné | čv.<br>sraž.         | m. sraž.               | žl sraž.            |
| $\text{Fe}^{2+}$ | b. sraž.<br>zelená      | čn. sraž.                                   | z. sraž.<br>hnědné                           | z. sraž.<br>hnědné                   | b. sraž.<br>zelená     |                                          |             |                                |                        |                      |                        |                     |
| $\text{Co}^{2+}$ | růž.<br>sraž.           | čn. sraž.<br>nerozp. v<br>hydroxid u        | m. sraž.<br>rozp. v<br>amoniak<br>u          | m. sraž.<br>rozp. v<br>čnidle        | růž. sraž.<br>hnědné   |                                          |             |                                |                        | m.<br>sraž.          | čv.<br>sraž.<br>modrá  |                     |
| $\text{Mn}^{2+}$ | b. sraž.                | růž. sraž.<br>hnědné                        | b. sraž.<br>černá<br>rozp. v<br>amoniak<br>u | b. sraž.<br>černá                    | b. sraž.               |                                          |             |                                |                        |                      |                        |                     |
| $\text{Zn}^{2+}$ | b. sraž.                | b. sraž.<br>nerozp. v<br>hydroxid u         | b. sraž.<br>rozp. v<br>amoniak<br>u          | b. sraž.<br>rozp. v<br>čnidle        | b. sraž.               |                                          |             |                                |                        |                      |                        |                     |
| $\text{Ti}^{4+}$ | b. sraž.                |                                             | b. sraž.                                     | b. sraž.                             | b. sraž.               |                                          |             |                                |                        |                      |                        |                     |

Tab. Skupinové reakce aniontů

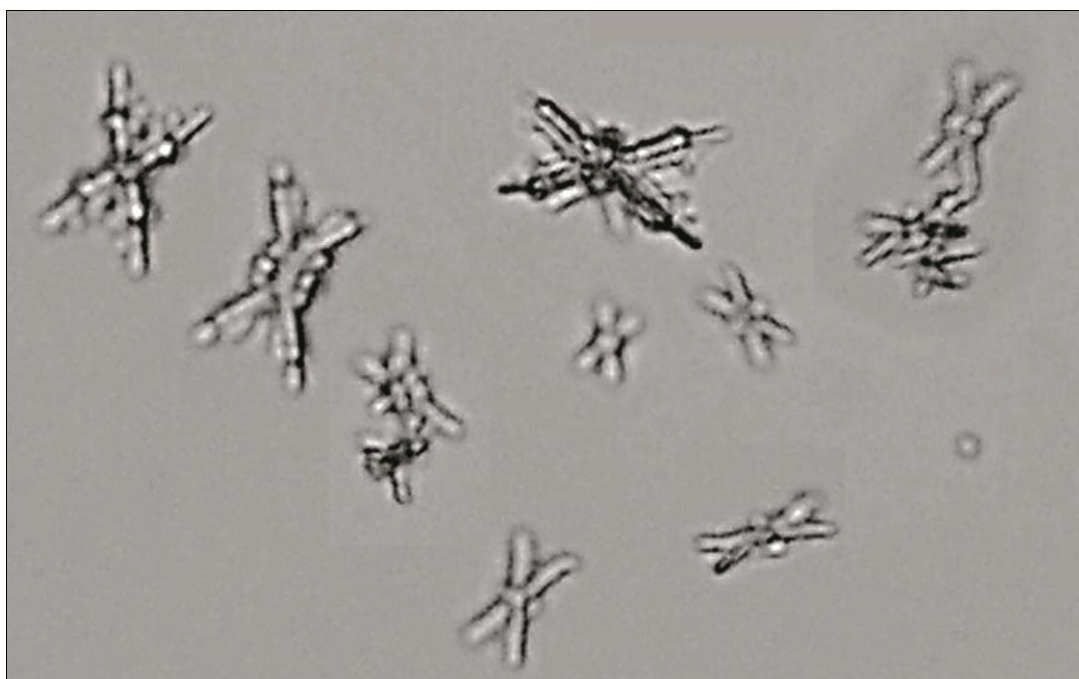
|                        | ochranný<br>materiál | ochranný<br>materiál | ochranný<br>materiál | ochranný<br>materiál | ochranný<br>materiál | ochranný<br>materiál | ochranný<br>materiál | ochranný<br>materiál | ochranný<br>materiál | ochranný<br>materiál | ochranný<br>materiál | ochranný<br>materiál | ochranný<br>materiál | ochranný<br>materiál |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\text{SO}_4^{2-}$     | ne                   | ne                   | ne                   | ne                   |                      |                      |                      | b. sraž.             | ne                   | ne                   |                      |                      |                      |                      |
| $\text{F}^-$           | ne                   | ne                   | ne                   | ne                   |                      |                      |                      | b. sraž.             | ano                  | ne                   | ne                   |                      |                      |                      |
| $\text{CrO}_4^{2-}$    | ne                   | ne                   | ano                  | ne                   |                      |                      | m. sraž.             | žl. sraž.            | ano                  | ne                   | čv.-h. sraž.         | ano                  | ano                  | ne                   |
| $\text{SO}_3^{2-}$     | ano                  | ne                   | ano                  | f. sraž.             | růž. sraž.           |                      | b. sraž.             | ano                  | ne                   | čv. sraž.            |                      |                      |                      |                      |
| $\text{S}^{2-}$        | trochu               | ano                  | ne                   | ano                  |                      | f. sraž.             |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
| $\text{MoO}_4^{2-}$    | ne                   | ne                   | ano                  | ne                   |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
| $\text{PO}_4^{3-}$     | ne                   | ne                   | ne                   | ne                   | žl.-b. sraž.         |                      |                      |                      |                      |                      | žl. sraž.            | ano                  | ano                  | ano                  |
| $\text{AsO}_4^{3-}$    | ano                  | ano                  | ano                  | ne                   | b. sraž.             |                      |                      | b. sraž.             | ano                  | ano                  | h. sraž.             | ano                  | ano                  | ne                   |
| $\text{AsO}_3^{3-}$    | ne                   | ne                   | ne                   | ne                   |                      |                      |                      | b. sraž.             | ano                  | ano                  | žl. sraž.            | ano                  | ano                  | ne                   |
| $\text{BO}_2^-$        | ne                   | ne                   | ne                   | ne                   |                      |                      |                      | b. sraž.             | ano                  | ano                  | b. sraž.             |                      |                      |                      |
| $\text{SiO}_3^{2-}$    | ne                   | ne                   | ne                   | ne                   |                      |                      |                      | b. sraž.             | ano                  | ne                   | žl. sraž.            |                      |                      |                      |
| $\text{CO}_3^{2-}$     | ne                   | ne                   | ne                   | ne                   |                      |                      |                      | b. sraž.             | ano                  | ano                  | žl. sraž.<br>černá   |                      |                      |                      |
| $\text{Cl}^-$          | ne                   | ne                   | ne                   | ne                   |                      |                      |                      |                      |                      |                      | b. sraž.<br>fialová  | ne                   | ne                   | ne                   |
| $\text{Br}^-$          | ano                  | ne                   | ne                   | ne                   |                      |                      |                      |                      |                      |                      | žl. sraž.<br>bílá    | ne                   | ne                   | ne                   |
| $\text{I}^-$           | ano                  | ne                   | ne                   | ne                   | růž. sraž.           |                      |                      |                      |                      |                      | žl. sraž.            | ne                   | ne                   | ne                   |
| $\text{CNS}^-$         | ano                  | trochu               | ne                   | ano                  | čv. sraž.            |                      |                      |                      |                      |                      | b. sraž.             | ne                   | ne                   | ne                   |
| $\text{CN}^-$          | ano                  | ano                  | ne                   | ne                   |                      |                      |                      |                      |                      |                      | b. sraž.             | ne                   | ano                  | ne                   |
| $\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ | ano                  | ano                  | ne                   | ne                   | m. sraž.             |                      |                      |                      |                      |                      | b. sraž.             | ne                   | ano                  | ne                   |
| $\text{BrO}^-$         | ne                   | ne                   | ano                  | ne                   |                      |                      | m. sraž.             |                      |                      |                      | b. sraž.             | ne                   | ano                  | ne                   |
| $\text{IO}_3^-$        | ne                   | ne                   | ano                  | ne                   |                      |                      | m. sraž.             |                      |                      |                      | b. sraž.             | ano                  | ne                   | ne                   |
| $\text{ClO}^-$         | ne                   | ne                   | ano                  | ne                   |                      |                      |                      |                      |                      |                      | b. sraž.             | ano                  | ne                   | ne                   |
| $\text{NO}_2^-$        | ano                  | ne                   | ano                  | ano                  |                      |                      | m. sraž.             |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
| $\text{NO}_3^-$        | ne                   | ne                   | ne                   | ne                   |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
| $\text{ClO}_3^-$       | ne                   | ne                   | ano                  | ne                   |                      |                      | m. sraž.             |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
| $\text{ClO}_4^-$       | ne                   | ne                   | ano                  | ne                   |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
| $\text{IO}_4^-$        | ne                   | ne                   | ne                   | ne                   |                      |                      |                      |                      |                      |                      | čv.-h. sraž.         |                      |                      |                      |
| $\text{ocetnat}^-$     | ne                   | ne                   | ne                   | ne                   | čv. sraž.            |                      |                      |                      |                      |                      | b. sraž.             | ano                  | ne                   |                      |
| $\text{oxalát}^{2-}$   | ano                  | ne                   | ne                   | ne                   |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |

### **Obr. Důkaz antimonu**



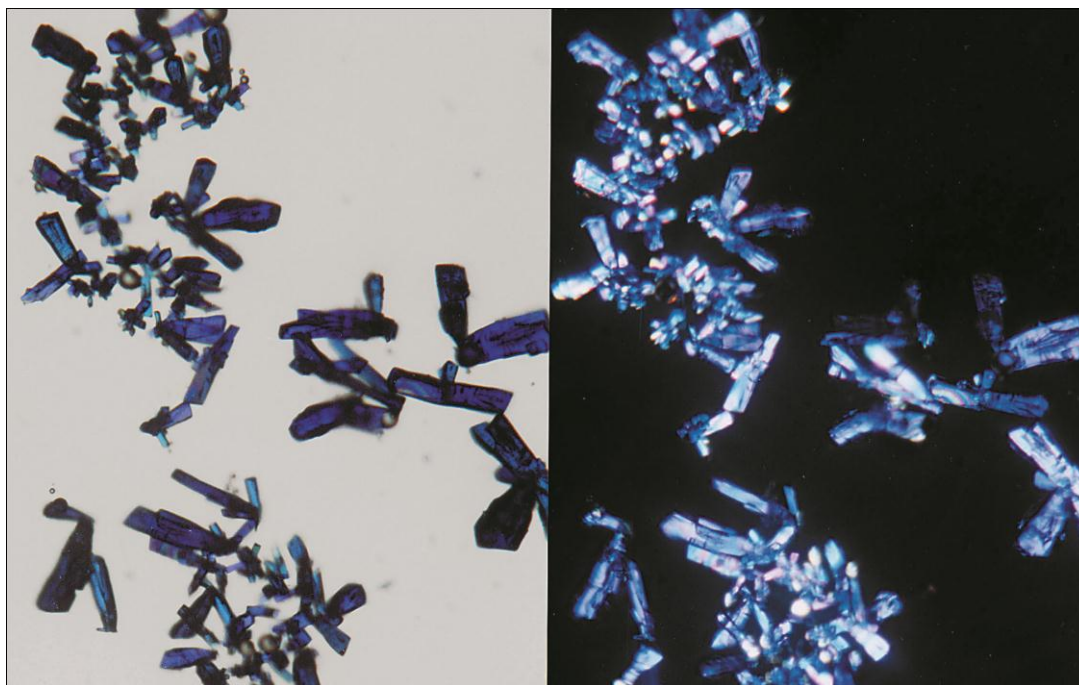
Důkaz antimonu. Tetraethylamoniumchlorid (pevný) v přítomnosti pevného jodidu draselného reaguje za vzniku červených šestiúhelníkových destiček  $(C_2H_5)_4NI \cdot SbI_5$  pozorovatelných při zvětšení 100x.

### **Obr. Důkaz barya**



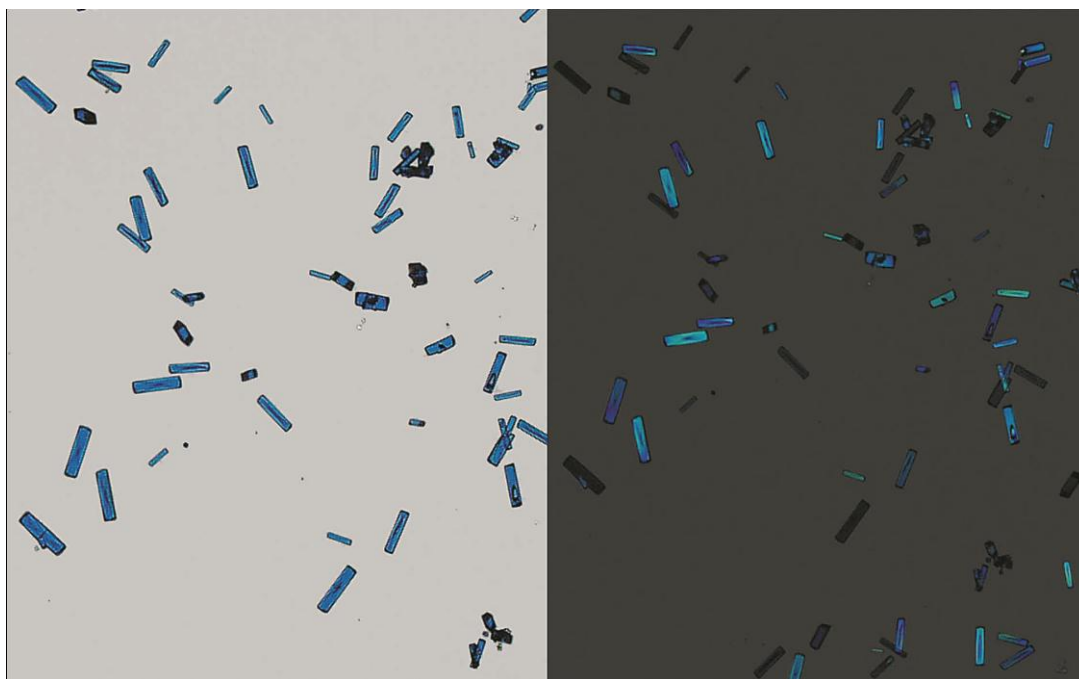
Důkaz barya. Roztok barnatých iontů se sráží horkou kyselinou sírovou za vzniku čtyřcípých hvězd barytu. Ruší vápník a stroncium.

### **Obr. Důkaz kobaltu**



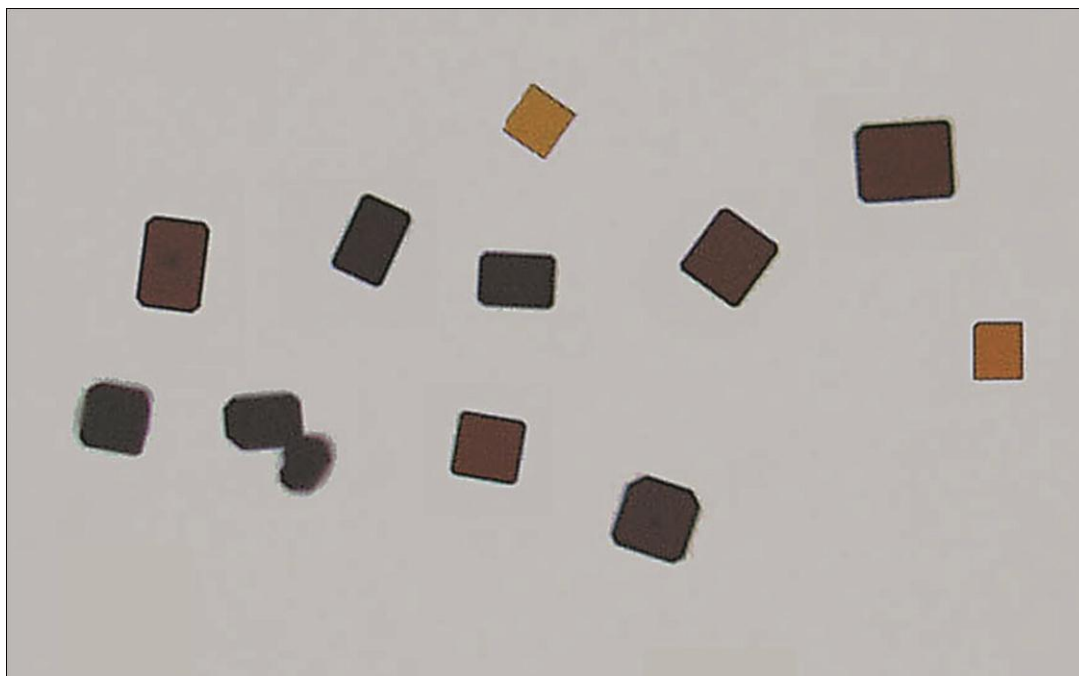
Důkaz kobaltu. Tetrarhodanortužnatan amonný sráží tmavomodré jehličkovité krystaly tetrarhodanortužnatanu kobaltnatého. V případě malé koncentrace iontů je vhodné použít indukovaného srážení s 20% roztokem síranu zinečnatého, který s kobaltnatými ionty vytvoří bleděmodrý tetrathiokyanatortužnatan kobaltnato-zinečnatý.

### **Obr.Důkaz kobaltu**



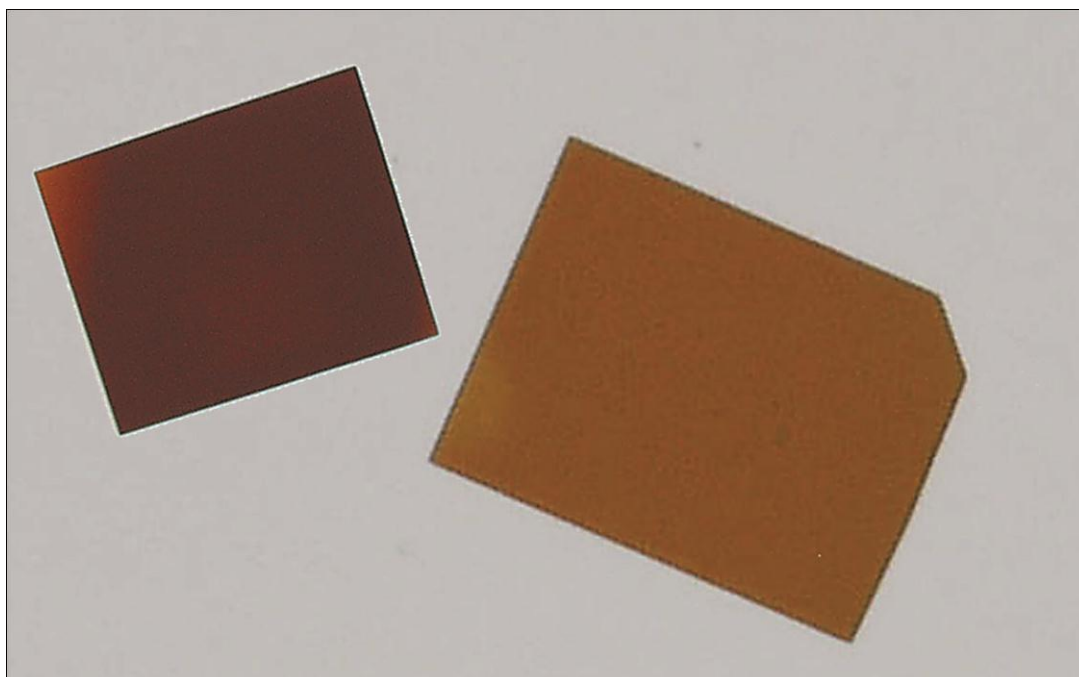
Důkaz kobaltu tetrarhodanortužnatanem amonným.

### **Obr. Tripletová reakce**

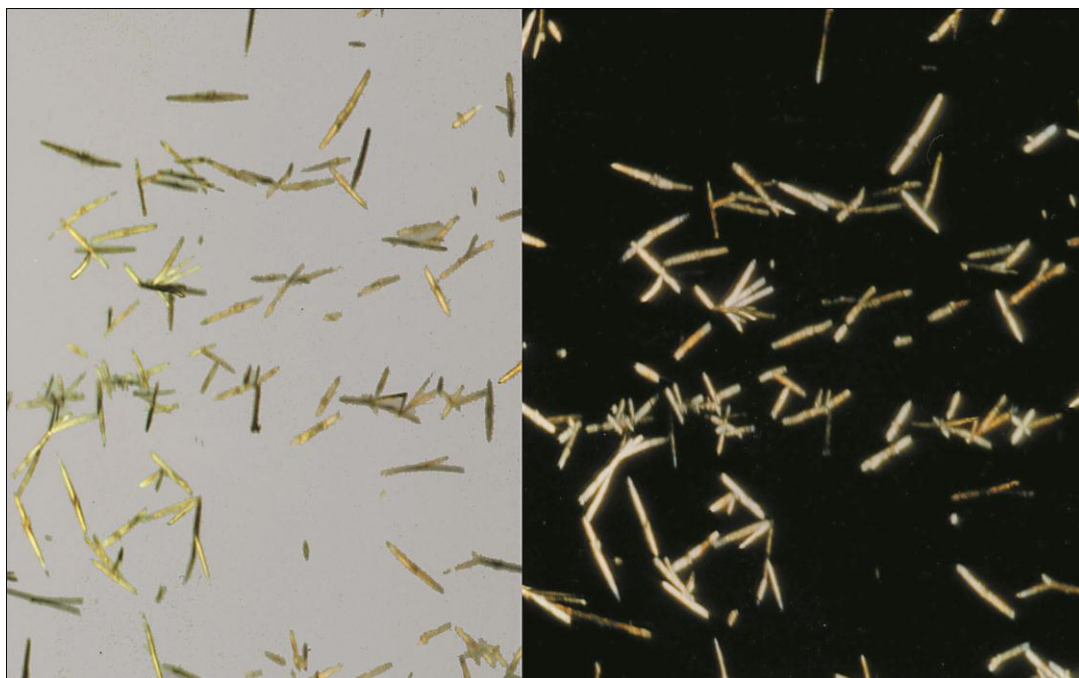


.Tripletová reakce, důkaz mědi, resp. olova. Přidáním 0.5% roztoku octanu olovnatého v 1% kyselině octové a pevného dusitanu draselného se vysrážejí hnědočerné krystaly.

### **Obr. Tripletová reakce**



### **Obr. Důkaz mědi**



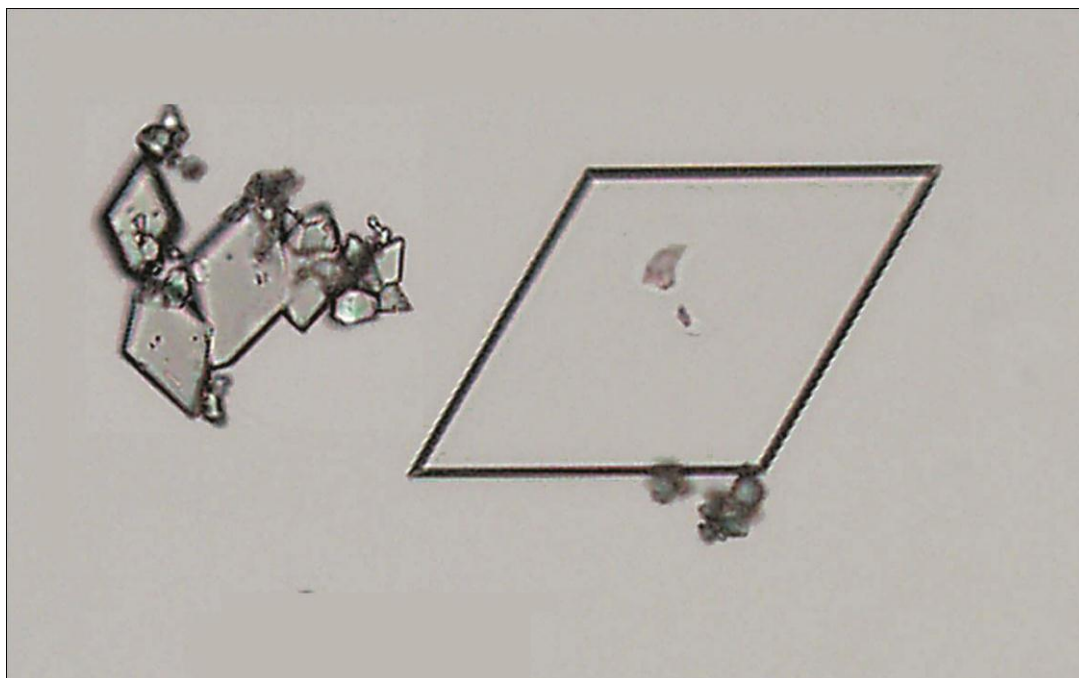
Důkaz mědi. Tetrarhodanortužnatan amonný nebo draselný dává se solemi mědi zelenou sraženinu.

### **Obr. Důkaz olova**



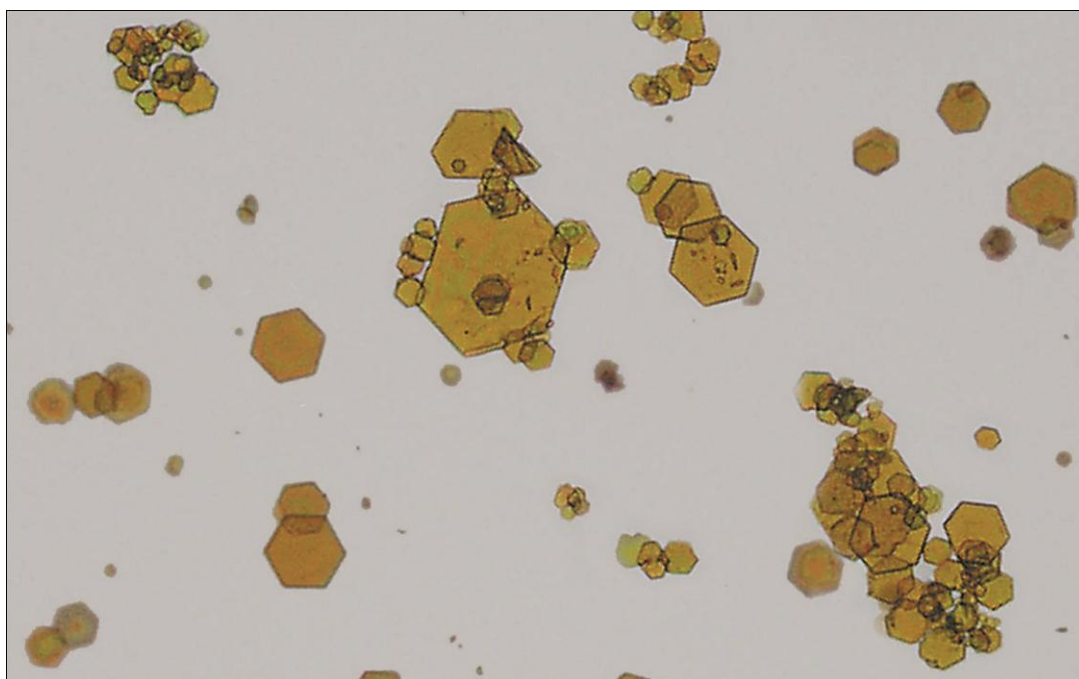
Důkaz olova. Reakcí s jodidem draselným vznikají žluté pravidelné šestiúhelníky jodidu olovnatého, které se rychle mění na jehlicovité klastry o vysokém indexu lomu.

### **Obr. Orientační důkaz olova**



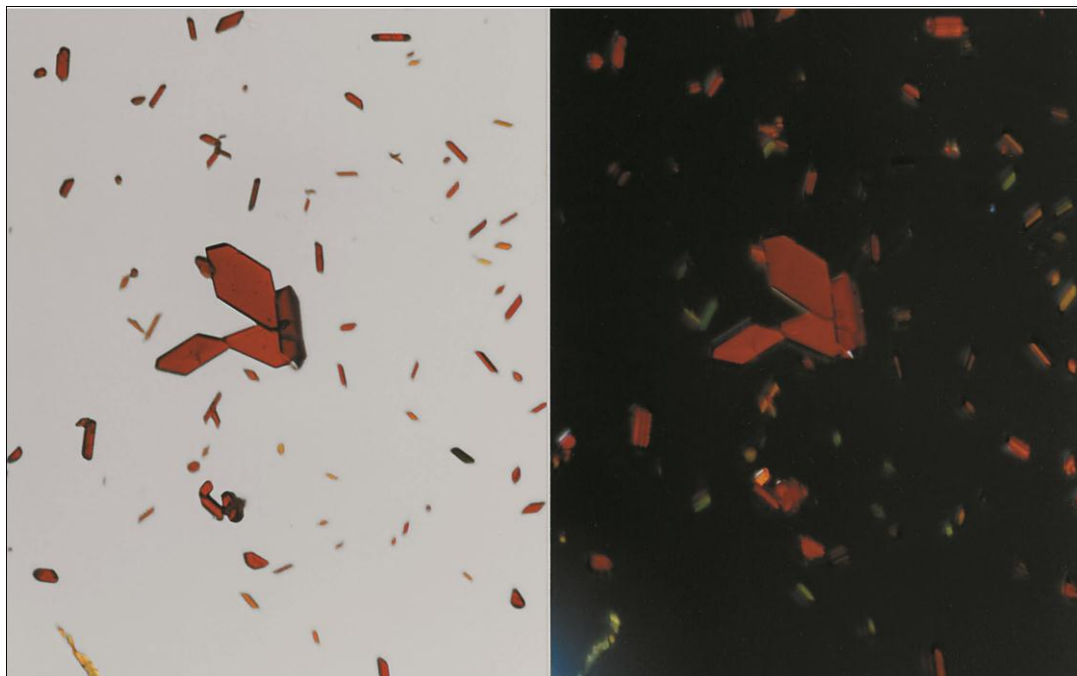
Krystaly chloridu olovnatého vznikající při rozpouštění v kyselině chlorovodíkové.

### **Obr. Důkaz olova**



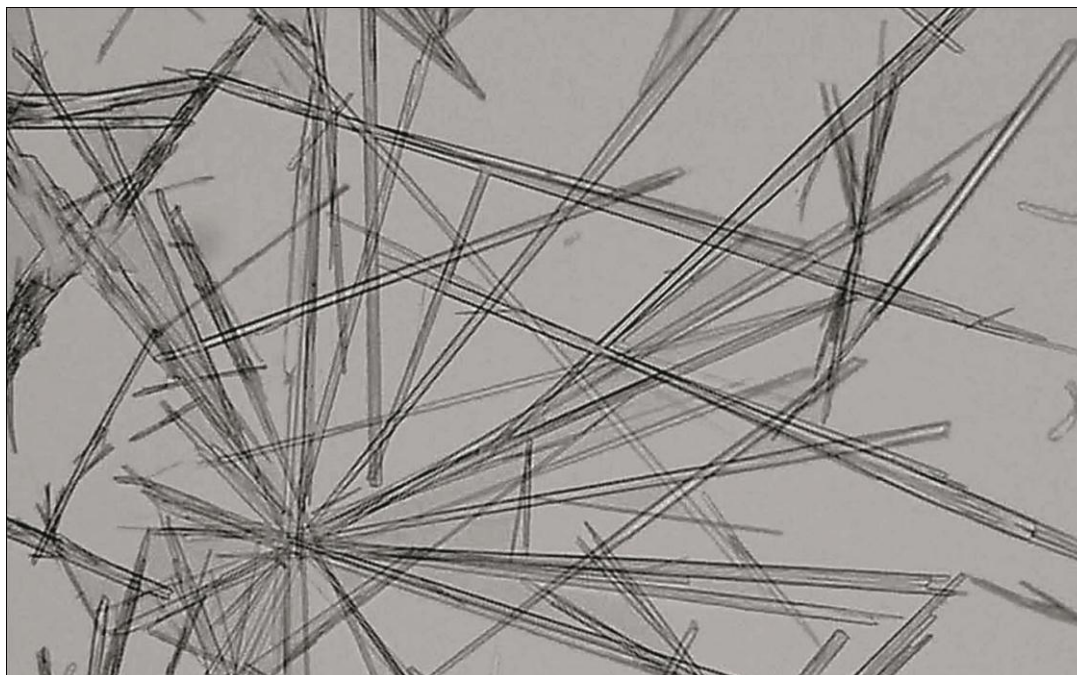
Důkaz olova jodidem draselným. Žluté šestiboké krystaly časem rekrystalují na bílé jehlicovité krystalky.

### **Obr. Důkaz stříbra**



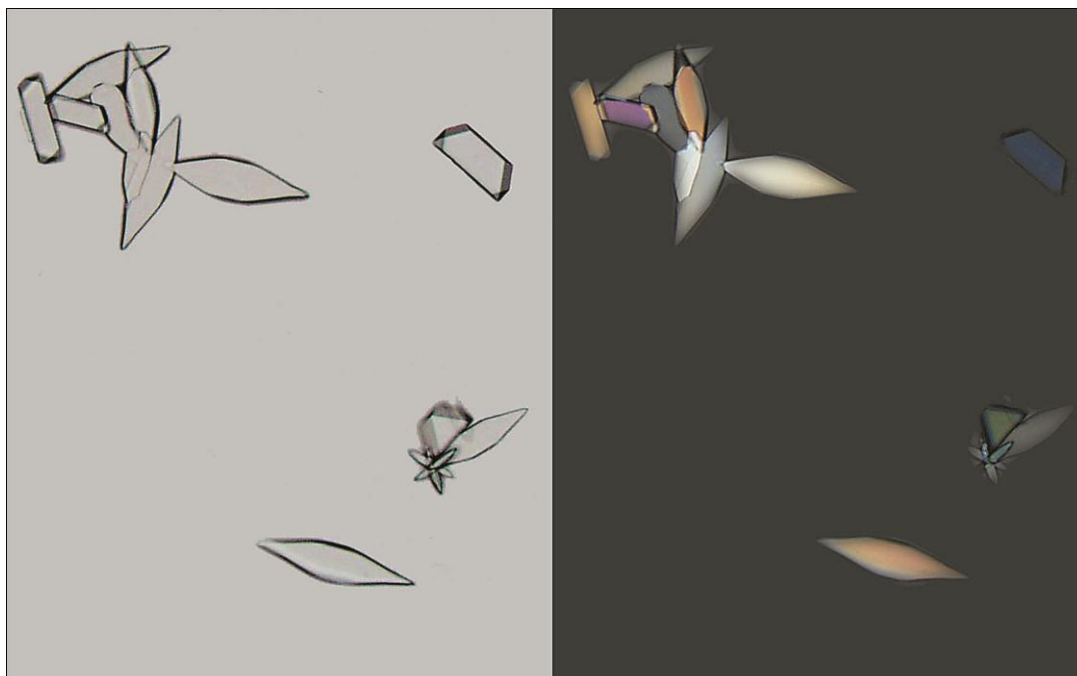
. Důkaz stříbra chromanem sodným, resp. důkaz chromanů. Dusičnanem stříbrným (0.1M) lze dokázat chromany srážením na červený chroman stříbrný. Při malé koncentraci je sraženina viditelná jen mikroskopicky jako kosočtverečné krystaly s červenooranžovým pleochroismem.

### **Obr. Důkaz vápníku**



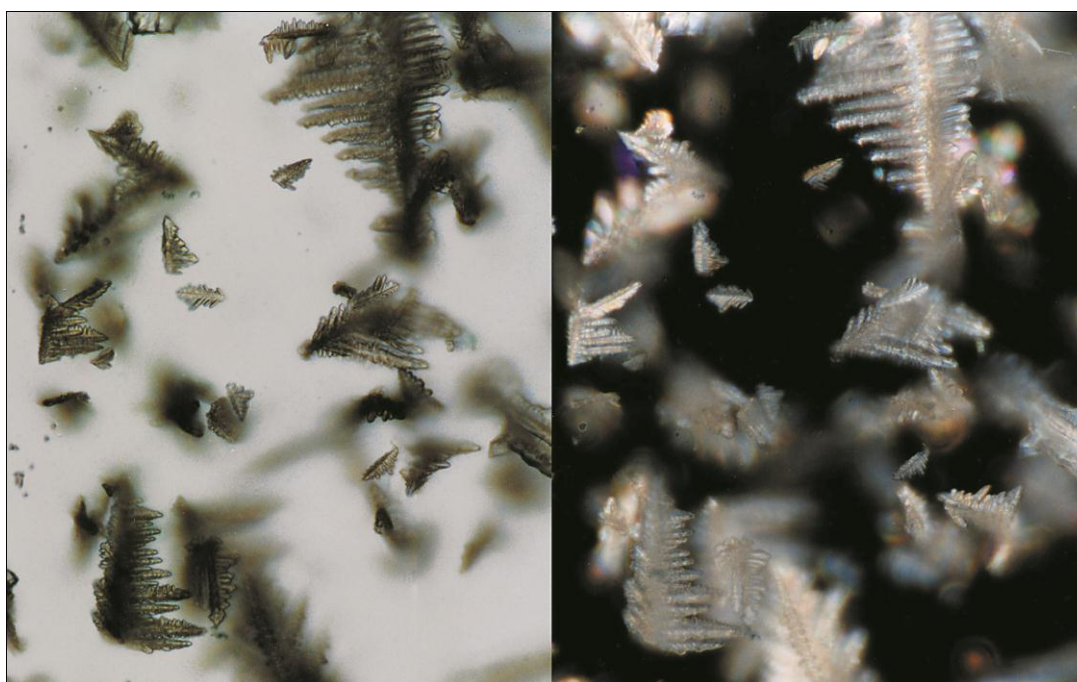
Důkaz vápníku. Kyselina sírová se přidá k roztoku vápenatých iontů a vysrážejí se dlouhé jehlice sádrovce o vysokém dvojlomu.

### **Obr. Důkaz vápníku**



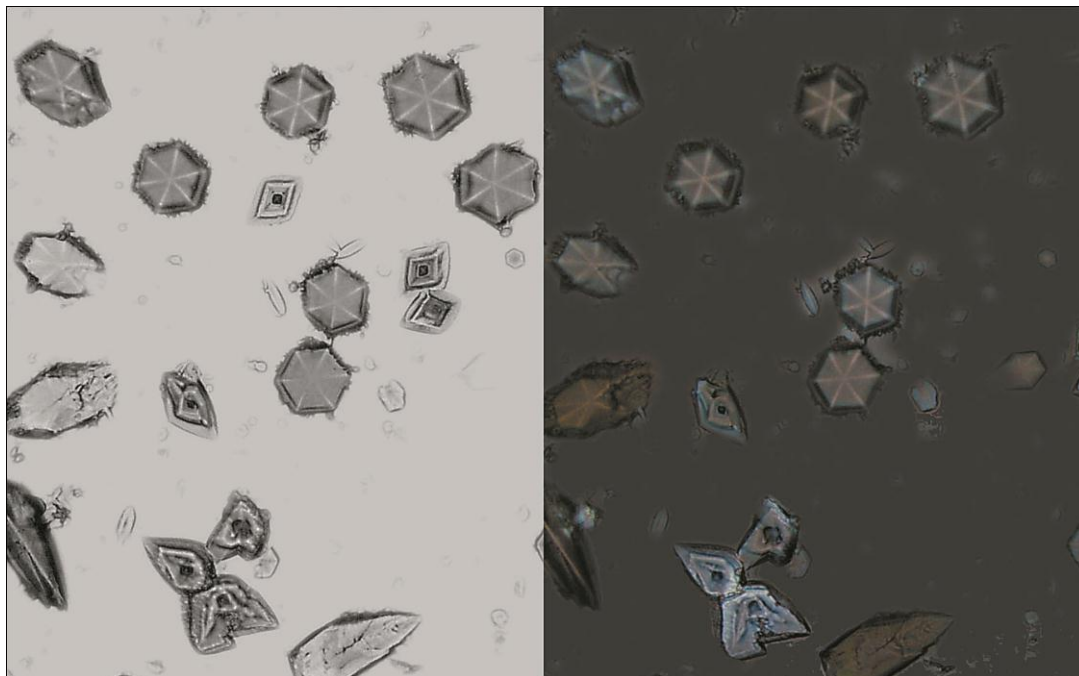
.Důkaz vápníku. Vinan sodný se jako pevný krystalek se vloží do kyselinou octovou slabě okyseleného roztoku vzorku a vznikají velké kosočtverečné krystaly vinanu vápenatého vykazující duhové polarizační barvy a dvojlom.

### **Obr. Důkaz zinku**



Důkaz zinku. Tetrahydroxanthát amonný se sráží zinečnatými ionty za vzniku bílé sraženiny tetrahydroxanthátu zinečnatého, která tvoří charakteristické stromčkovité hvězdy vylučující se po zahřátí.

## **Obr. Důkaz síranů**



Důkaz síranů. Dusičnan stříbrný ve 20% roztoku se přikápně k roztoku vzorku a sleduje se vzrůst charakteristický krystalů síranu stříbrného. Jejich tvar je kosočtverečný nebo šestiúhelníkový, jsou silně lomivé, kosočtverce vykazují symetrické, šestiúhelníky přímé zhášení. Též důkaz dusičnanů.

## **Obr. Důkaz fosforečnanů**



Důkaz fosforečnanů hořečnatou solucí. Hořečnatá soluce reaguje s fosforečnanovými ionty za vzniku bílé sraženiny fosforečnanu hořečnat-amonného hexahydrátu. Při pomalé krystalizaci vznikají bezbarvé krystaly čtvercového, šestiúhelníkového a lichoběžníkového tvaru. Při rychlé krystalizaci vznikají dendritické hvězdice.

## **Mikroskopická identifikace pigmentů**

Identifikace pigmentů<sup>2</sup> odebraných z uměleckých děl je již delší dobu součástí každého významného restaurátorského zásahu. Mikroskopie je pro tyto účely nejdéle používanou metodou, což svádí k představě, že jde o metodu zastaralou. V současnosti je používána řada instrumentálně náročných postupů poskytujících výsledky mikroskopováním nedosažitelné, jejich vypovídací hodnota je však jiná a nelze proto říci, že by mikroskopii nahrazovaly. Emisní spektrální analýza poskytuje semikvantitativní informaci o zastoupení kovů v celém objemu vzorku, rentgenovou difrakci je možno stanovit přítomnost jednotlivých krystalických sloučenin a elektronová mikrosonda podává informaci o výskytu prvků těžších než bór v jednotlivých místech zkoumaného vzorku. Všechny tyto metody vyžadují nákladné zařízení, které musí být stále v provozu z důvodů ekonomických, technických, ale také proto, aby bylo možno vyloučit náhodné chyby, které pravidelně nastávají, uvádí-li se zařízení po delší době do provozu. Malé laboratoře pracující pro potřeby restaurování památek proto potřebují jednoduchou metodu, která umožňuje provádět běžné průzkumy a kvalifikovaný výběr vzorků pro externě zadávané analýzy. Při zadávání totiž nastává problém, jak výsledky exaktních měření interpretovat, neboť pracovníci výzkumných pracovišť mají obvykle zkušenosti z odlišných oblastí. V laboratoři restaurátorského pracoviště je proto třeba provést orientační průzkum a stanovit otázky pro další analýzu, aby se vyloučilo časové a finančně náročné získávání irelevantních informací.

Vhodnou metodou pro tyto účely je mikroskopie, a to zvláště světelná mikroskopie polarizační (PLM). Mezi její výhody patří obrazová informace pochopitelná i pro laiky, neboť je blízká smyslové zkušenosti. Zprostředkuje tak celkovou informaci o vzhledu příčného řezu malbou a o struktuře pigmentů a jejich směsí. Mikroskopická analýza je prvním krokem laboratorního průzkumu, který by neměl být opomíjen ani v případě, že bude prováděna analýza instrumentálními fyzikálně-chemickými metodami. Mikroskopie jejich výsledky významným způsobem doplňuje o detailní údaje o mikrostruktuře, která je podstatná pro vlastnosti zkoumaného materiálu, dokumentuje technologii zpracování i historii zkoumaného heterogenního systému. Při identifikaci pigmentů se mikroskopie používá vždy spolu s mikrochemickými reakcemi a je bezpečnou metodou pro určování anorganických staromistrovských pigmentů. Vzhledem k tomu, že limitujícím faktorem je velikost a transparence částic, je určování jemnozrnných pigmentů a černí spojeno s potížemi, které vyžadují aplikaci dalších metod.

Ačkoli je tedy mikroskopické studium minerálů metoda ctihodného stáří (mikroskop byl vynalezen v pol. 17. stol. a první polarizační mikroskop pochází z r. 1834), stále se vyvíjí, a v kombinaci s jinými analytickými postupy je v mineralogii i v materiálovém inženýrství stále nejběžnější metodou.

## **Mikroskopicky sledovatelné vlastnosti pigmentů**

### **Barva**

Základním vodítkem při určování pigmentů je jejich barevnost. U pigmentů, které tvoří jediná sloučenina, je makroskopicky patrný odstín absorpční barvy závislý jen na zrnitosti pigmentu a plnivech, které barvu při mikroskopickém pozorování neovlivňují. V případě však, že je složení proměnlivé, nemusí být barva spolehlivým vodítkem. Existuje například smalt velmi světlé blankytné barvy, ale nejsou výjimkou i tmavě zbarvené nafialovělé druhy s vysokým obsahem kobaltu, které vzhledem připomínají ultramarín.

## **Zrnitost**

Zrnitost je při určování pigmentů dobrým vodítkem při rozlišování těžných a vyrobených pigmentů. Pigmenty těžné obsahují obvykle větší částice a širší distribuci různých velikostí, zatímco pigmenty umělé, a to zvláště průmyslově vyráběné, mají jednotnou velikost částic a bývají jemnější. Měření velikosti částic se provádí mikrometrickým okulárem nebo pomocí počítačového analyzátoru mikrosktruktury.

## **Tvar částic**

Tvar částic vypovídá o způsobu přípravy pigmentu při identifikaci má pouze druhořadý význam. Pigmenty mleté v kulových mlýnech mývají zaoblené okrouhlé částice, pigmenty ručně třené bývají spíše ostrohranné. Jemnozrnné srážené pigmenty tvoří aglomeráty drobných částecek: sférolitické agregáty tvoří např. svinibrodská zeleň, dendritické tvoří aureolin, zrnité agregáty měděnka a vláknité malachit a sublimovaná rumělka.

## **Index lomu**

Index lomu (refrakce): Při průchodu paprsku z prostředí opticky řidšího do prostředí hustšího, jak se to děje např. při přechodu paprsku ze vzduchu do krystalu, nastává změna rychlosti světla a zároveň směru paprsku. Čím je větší rozdíl v průchodnosti obou prostředí, tím větší je úhel zalomení. Optickou hustotu prostředí popisuje veličina zvaná index lomu, která je úměrná úhlu ve kterém se paprsek zalomí při přechodu z vakua do daného prostředí. Pro srovnání: Vzduch má index lomu přibližně 1, voda 1.3, diamant 2.4, olej 1.6-1.8, pigmenty mají index lomu v rozmezí 1.5-3.5.

Vodítkem pro určování pigmentů nemusí být přesná číselná hodnota indexu lomu, ale postačí zjištění, zda je index větší nebo menší než známý index okolního prostředí. Nejčastěji to bývá 1.6, index lomu kanadského balzámu, do kterého se vzorky zalévají, ale lze použít i jiné kapaliny. Porovnání se provádí tzv. Beckovou metodou. Při oddalování objektivu od preparátu (tj. při zvedání tubu nebo při snižování stolku mikroskopu) postupuje Beckova linka (bílá linka při okraji preparátu) do prostředí opticky hustšího, tj. s vyšším indexem lomu. Naopak při přibližování objektivu k preparátu vstupuje linka do prostředí opticky řidšího. Tato metoda je použitelná jen pro větší zrna, u zrn velmi malých se rozdíl v indexech lomu projevuje tzv. reliéfem. Nerost o vyšším indexu lomu než je jeho okolí vystupuje zdánlivě nad rovinu preparátu (např. rumělka, realgar), má tzv. pozitivní reliéf, zatímco nerost s nižším indexem lomu se zdánlivě propadá, má tzv. negativní reliéf (např. měděnka, smalt).

## **Izotropie a anizotropie**

Z hlediska šíření všesměrně kmitajícího světelného paprsku pevným prostředím je možno rozdělit látky na opticky izotropní, jimiž se světlo šíří všemi směry stejnou rychlostí a změna směru paprsku se řídí jen zákony lomu, a látky anizotropní. Anizotropní látky mají v různých směrech různé fyzikální vlastnosti dané strukturou na úrovni krystalické mřížky. Taková látka má v různých směrech různý index lomu a při vstupu světla do krystalu se paprsek lomí ve dvou různých úhlech a rozštěpí se tak na paprsky dva, které kmitají každý v jediné rovině (paprsek je polarizován). Roviny kmitu jednotlivých paprsků jsou na sebe kolmé. K izotropním materiálům patří látky amorfnní (za amorfnní se zde počítají i minerály se zrnem menší než 1 $\mu$ , u nichž je krystalická struktura odhalitelná rentgenograficky) a látky krystalující v kubické soustavě. Anizotropní jsou všechny ostatní krystalické látky.

## **Dvojlom**

Sledování dvojlomu u preparátu se provádí v polarizovaném světle (světlo kmitající v jediné rovině) při zkřížených polarizátorech. Polarizované světlo vycházející z polarizátoru umístěného pod kondenzorem a kmitající v předozadní rovině dospěje pouze k analyzátoru (druhému polarizátoru), který je umístěn nad objektivem a je výsuvný. Analyzátor dále světlo nepropustí, neboť je orientován do pravolevé roviny kmitu, tedy kolmo na rovinu kmitu polarizátoru. Proto je zorné pole mikroskopu bez vloženého preparátu zcela tmavé. Vložíme-li při zkřížených polarizátorech na stolek mikroskopu izotropní vzorek, zůstane při otáčení stolem stále tmavá. Anizotropní krystaly, pokud nejsou v řezu, kde nejeví dvojlom, se při otáčení stolkem o 360° čtyřikrát rozsvětlí a zase zhasnou, vždy pravidelně po 90°. Krystal se rozsvětlí v případě, rovina kmitu jednoho z paprsků vzniklých rozštěpením je shodná se směrem, v němž je analyzátor propustný. Skládá-li se agregát z mnoha krystalků různé optické orientace, v každé poloze stolku se nachází v poloze maximálního rozsvícení dostatek jedinců, aby částice zůstala stále světlá a nezhášela. Takovéto agregáty mívají šedavou či nažloutlou barvu. U agregátů tvořených růžicovitě uspořádanými krystalky nastává tzv. agregátová depolarizace, která se projevuje vznikem černého kříže s rozšiřujícími se rameny na zářící částici, jak je tomu např. u schráněk mikroorganismů v křídě (tzv. kokolity), nebo černou tečkou uprostřed, jako u svinibrodské zeleně.

Při zkřížených polarizátorech se zářící částice objevuje v barvě, která nemusí být shodná s původní barvou nerostu. Tato barva se nazývá polarizační nebo interferenční. Nejvyššího jasů dosahuje v poloze 45° od polohy zhášení, otáčením z této polohy se odstín zatemňuje až zčerná v poloze zhášení. Tyto barvy vznikají na analyzátoru sčítáním fázově posunutých paprsků, přičemž se některé vlnové délky posílí a jiné vymizí a světlo je pak vnímáno jako barevné (Bílé světlo je směsí všech vlnových délek a ve světle vnímaném jako barevné chybějí vlnové délky odpovídající doplňkové barvě.) Fázový posun vzniká zpožděním paprsku při průchodu vzorkem a na dostatečně velké částici (např. azurit) mohou být patrné pásy barev kopírující reliéf tak, že místa se stejnou tloušťkou mají stejnou barvu.

## **Pleochroismus**

Pleochroismus souvisí s anizotropií krystalů a projevuje se tím, že krystal má v každém směru jinou barvu. Pleochroismus je pozorovatelný při zkřížených polarizátorech např. u rumělky (červenooranžový) nebo u země zelené (hnědozelený).

**Tab. Mikroskopické vlastnosti bílých pigmentů**

| Pigment                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | složení                                                                             | index lomu                | dvojlom | velikost částic (☼)       | datace                                                       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------|---------------------------|--------------------------------------------------------------|
| <b>Křída (kalcit)</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | $\text{CaCO}_3$                                                                     | index lomu<br>1.486-1.658 | 0.172   | 1-10                      | od starověku                                                 |
| U mořské sedimentární křídly jsou krystaly mikroskopicky nepozorovatelné. Teprve při zvětšení 500x jsou patrné kokolity, schránky dírkovců, které lze poznat při zkřížených polarizátorech podle agregátové depolarizace. Snadno se zamění se zrnky prachu. Původ křídly je možno určit podle druhu dírkovců, jejich schránky jsou však detailně pozorovatelné jen elektronovým mikroskopu. V mletém mramoru či vápenci se nacházejí transparentní krystaly, mušlová a skořápková běloba obsahuje vláknité útvary. Všechny druhy se rozpouštějí již v kyselině octové za intenzivního vývoje bublinek. |                                                                                     |                           |         |                           |                                                              |
| <b>Kostní běloba</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | $\text{CaCO}_3$ , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$                                      | index lomu<br>1.65        | 0.005   | 10-50                     | od starověku                                                 |
| Částice mají tvar vloček a v kyselině octové je rozpustný pouze uhličitanový podíl. Ve zbytku je možno mikrochemicky dokázat fosfáty.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                     |                           |         |                           |                                                              |
| <b>Olovnatá běloba</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | $2\text{PbCO}_3$ ,<br>$\text{Pb}(\text{OH})_2$                                      | index lomu<br>1.94-2.09   | 0.15    | 1-2                       | od starověku                                                 |
| Částice jsou často příliš malé pro rozeznání dvojlomu a některé agregáty nezhásejí. Rozpouští se v kyselině chlorovodíkové za slabého vývoje bublinek a žiháním trvale žlutne. V UV má výraznou žlutou luminiscenci. K důkazu je zapotřebí mikrochemické reakce na přítomnost olova.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                     |                           |         |                           |                                                              |
| <b>Kaolin</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ,<br>$3\text{Mg}(\text{OH})_2$ | index lomu<br>1.553-1.570 | 0.005   | asi 1                     | náhodná příměs<br>nebo plnivo                                |
| Částice jsou pro pozorování v optickém mikroskopu příliš malé. Agregáty mají barvu šedou, žlutavou nebo zelenavou a jsou rozpustné jen v kyselině fluorovodíkové. Jde o směs různě zvětralých hliníkových křemičitanů a obsahuje jak částice se zbytkem krystalické struktury, tak částice amorfni.                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                     |                           |         |                           |                                                              |
| <b>Sádra</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$                                            | index lomu<br>1.521-1.530 | 0.009   | 5-50                      | od starověku nebo<br>náhodná příměs                          |
| Částice mají výrazné interferenční barvy: růžovou, modrou a žlutou, přimíšený anhydrit bledou modrou a růžovou. Rozpouští se neochotně v kyselině chlorovodíkové, lépe v kyselině sírové za mírného vývoje bublinek (příměs uhličitanu).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                     |                           |         |                           |                                                              |
| <b>Křemelina</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$                                            | index lomu<br>1.4         | amorfni | asi 1                     | náhodná příměs,<br>plnivo                                    |
| V mikroskopu obvykle není pozorovatelná, zůstává jako zbytek po rozpouštění lučavkou královskou.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                     |                           |         |                           |                                                              |
| <b>Křemen</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | $\text{SiO}_2$                                                                      | index lomu<br>1.553-1.554 | 0.01    | 10-50                     | náhodná příměs,<br>plnivo                                    |
| Oválné transparentní křemínky vykazují dvojlom, jsou rozpustné jen v kyselině fluorovodíkové. V UV se jeví mléčně bílé.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                     |                           |         |                           |                                                              |
| <b>Barytová běloba</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | $\text{BaSO}_4$                                                                     | index lomu<br>1.634-1.646 | 0.01    | 20-50 přír. 1-<br>2 synt. | výroba od r. 1820,<br>plnivo                                 |
| Srážení baryt je pro mikroskopickou identifikaci příliš drobnozrný. Mletý baryt vykazuje s kompenzátozem při zkřížených polarizátorech interferenční barvy, z nichž je výrazná zvláště oranžová. Částice jsou ostrohranné, destičkovité a nerozpustné. V případě, že je na baryt sráženo organické barvivo, jeví se jako neurčitě ohraničené barevné tečky, které po zakápnutí kyselinou zmizí.                                                                                                                                                                                                        |                                                                                     |                           |         |                           |                                                              |
| <b>Zinková běloba</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | $\text{ZnO}$                                                                        | index lomu<br>2.013-2.024 | 0.016   | asi 1                     | zmiňována r. 1810,<br>výroba od r. 1834                      |
| Částice jsou příliš drobné pro pozorování v optickém mikroskopu, sledovat lze jen dvojlomné klastry zinečnatých mýdel. Žiháním přechodně žlutne, důkaz zinku mikrochemicky.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                     |                           |         |                           |                                                              |
| <b>Titanová běloba</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | $\text{TiO}_2$                                                                      | index lomu<br>2.62-2.90   | 0.28    | 3-4                       | rutil od r. 1938,<br>anatas objev 1909,<br>výroba od r. 1924 |
| Rutil má namodralý tón, anatas nažloutlý. Částice jsou příliš malé pro pozorování v optickém mikroskopu. Žiháním přechodně žlutne, důkaz titanu mikrochemicky. K rozlišení různých bílých nátěrů se doporučuje jiná metoda, např. elektronová mikrosonda, neboť běloby bývají míšené.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                     |                           |         |                           |                                                              |

## Tab. Mikroskopické vlastnosti žlutých pigmentů

| Pigment                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | složení                                                                  | index lomu                          | Dvojlom                  | Velikost částic        | datace                                            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------------------------------|
| <b>Masikot</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | PbO                                                                      | index lomu 2.51                     | Dvojlom 0.2 nebo amorfní | přř. asi 50<br>synt. 5 | od cca 19. stol. do 19. stol.                     |
| Při zkřížených polarizátorech vykazují částice anomální polarizační barvy modrou, zelenou a růžovou. Rozpouští se v kyselině dusičné a varem ve vodě přechází na oranžový klejt. Částice jsou transparentní, u těženého masikotu je sledovatelný lasturový lom.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                          |                                     |                          |                        |                                                   |
| <b>Neapolská žlut'</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Pb(SbO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Pb(SbO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 2.01-2.28                           | Dvojlom krychlová        | 1-5                    | výroba 17.-119. stol.                             |
| Částice jsou v procházejícím světle transparentní, odstín se mění v různých odstínech žluté a naoranžovělé podle poměru antimonu a olova. V procházejícím polarizovaném světle jsou částice zelenožluté až oranžovožluté. Při velkém zvětšení je teprve pozorovatelný dvojlom. Rozpouští se až po dlouhém varu v lučavce královské, proto selhává i mikrochemická identifikace. K bezpečnému určení je třeba instrumentální metoda.                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                          |                                     |                          |                        |                                                   |
| <b>Olovnato-cinčitá ž. I.</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 2PbO.SnO <sub>2</sub>                                                    | 2.9-3                               | silný                    | asi 5                  | výr. 14.-18. stol., pak od r. 1941                |
| Částice jsou transparentní lasturového lomu nebo oblé. Rozpouští se jen v horké lučavce královské nebo nejprve v kyselině dusičné pak v lučavce královské.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                          |                                     |                          |                        |                                                   |
| <b>Olovnato-cinčitá ž. II.</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | PbO.2SnO <sub>2</sub> .SiO <sub>2</sub>                                  |                                     | krychlová nebo amorf.    |                        | od starověku do 19. stol.                         |
| Vzhled jako žlut' I., rozpouští se v kyselině fluorovodíkové. K rozlišení typu I. a II. se doporučuje rentgenová difrakce,                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                          |                                     |                          |                        |                                                   |
| <b>Auripigment</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>                                           | 2.4-3                               | 0.6, synt. amorfní       | těžený až 50           | od starověku do 19.stol., od 18. stol. syntetické |
| Destičkovité vrstevnaté částice jsou v procházejícím světle žluté do zelena, při zkřížených polarizátorech vykazují růžové, žluté a zelené polarizační barvy členěné do čtyřhranných polí. Může se vyskytovat ve směsi s realgarem (viz). Záměna je možná s železitými prachovci (obsaženy v hlinkách), liší se hedvábným leskem.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                          |                                     |                          |                        |                                                   |
| <b>Žluté a hnědé hlinky</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | oxidy železa a křemičitany                                               | limonit 2.0-2.1<br>goethit 1.26-2.3 | amorfní nebo krystalické | asi 1                  | přírodní od starověku, syntetický od 18. stol.    |
| Obsahují velké částice křemene, sádrovce, syntetické obsahují baryt. Žlutě bývají krystalické, hnědi bývají spíše amorfní. Částice mohou být různobarevné: žlutý až hnědý je limonit, amorfní je hydratovaný oxid železitý, žlutý a krystalický je oxid železitý (tvoří hranaté jehličky), hnědočervený je goethit, krystalický nebo amorfní hydroxid železitý. Hematit je červený a může být krystalický šesterečný nebo kubický - izotropní (viz červeně). Železité součásti se rozpouštějí v kyselině chlorovodíkové, jsou-li však krystalické, probíhá rozpouštění dlouho. Větší oranžové krystaly se tak snadno zamění s realgarem. Po rozpouštění zůstávají bezbarvé křemičité součásti. |                                                                          |                                     |                          |                        |                                                   |
| <b>Chromová žlut'</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | PbCrO <sub>4</sub> .PbSO <sub>4</sub>                                    | 2.29-2.66                           | 0.37                     | 2-5                    | výroba od poč. 20. stol.                          |
| Tvoří drobné jehličky (je ji možno zaměnit s krystalickým oxidem železnatým), dvojlom je patrný až při zvětšení 400x a více a jeho pozorovatelnost se snižuje se stoupajícím podílem síranu. Při žhání taje za vzniku červeného oxidu chromového, v kyselém prostředí červená vznikem dvojchromanu. Doporučuje se mikrochemické ověření.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                          |                                     |                          |                        |                                                   |
| <b>Zinková žlut'</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | ZnCrO <sub>4</sub> .4Zn(OH) <sub>2</sub>                                 | 1.84-1.94                           | 0.1                      | asi 1                  | objev r. 1809, výroba od r. 1850                  |
| Velmi jemnozrná, v procházejícím polarizovaném světle má nádech do zelena. Při žhání taje za vzniku červeného oxidu chromového, v kyselém prostředí červená vznikem dvojchromanu. Doporučuje se mikrochemické ověření                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                          |                                     |                          |                        |                                                   |
| <b>Aureolin</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | K <sub>3</sub> (Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> )                      | 1.72-1.76                           | krychlová                | 11-3                   | objev r. 1831, výroba od r. 1848                  |
| Obsahuje krystalické dedritické aglomeráty patrné někdy až při vysokém zvětšení. Tvoří červený roztok v alkáliích a modrá při žhání.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                          |                                     |                          |                        |                                                   |

**Tab. Mikroskopické vlastnosti červených pigmentů**

| Pigment                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | složení                        | index lomu        | dvojlom            | velikost částic (☆) | datace                                            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------|---------------------|---------------------------------------------------|
| <b>Rumělka</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | HgS                            | 3.4-3.8           | 0.33               | 5-30                | od starověku do pol. 20. stol.                    |
| Má červeno-oranžový pleochroismus, v procházejícím polarizovaném světle černé kontury zrn. Lze ji zaměnit s hematitem, který však mívá menší zrno, má nižší a jinou rozpustnost (srov.). Těžená rumělka má jasné třešňovou barvu a může obsahovat černé příměsi metacinabaritu, břidlice aj. Sublimovaná rumělka má vláknitou strukturu a nafialovělý tón, srážená má naoranžovělý tón. Rozpouští se jen v lučavce královské a v jodidech. |                                |                   |                    |                     |                                                   |
| <b>Minium</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 2.42              | střední            | asi 3, při 30-100   | od starověku do 19. stol.                         |
| Typický je oranžovo-zelený pleochroismus. U retortového minia, které je velmi jemné, je dvojlom těžko pozorovatelný, k identifikaci však postačí pleochroismus. Těžené minium tvoří vláknité útvary. Syntetické minium tvoří kulovité zrnité agregáty.                                                                                                                                                                                     |                                |                   |                    |                     |                                                   |
| <b>Klejt</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | PbO                            | 2.7               | 0.13               | 5-50                | od starověku                                      |
| Oranžové částice mají silný dvojlom, rozpouští se v kyselině dusičné.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                |                   |                    |                     |                                                   |
| <b>Realgar</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> | asi 3             | 0.166 nebo amorfni | 5-20                | od starověku asi do 19. stol., umělý od 18. stol. |
| Částice jsou v dopadajícím světle oranžovočervené, v procházejícím polarizovaném světle spíše oranžové. Typický je silný dvojlom a tmavé lemování částic (vysoká index lomu). Rozpouští se jen v lučavce královské a zahřátím se rozkládá, sublimuje z něj arsenik, který se dá zachytit na sklíčko v podobě oktaedrických vysoce lomivých krystalů. Syntetický realgar může být amorfni.                                                  |                                |                   |                    |                     |                                                   |
| <b>Chromová červen</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | PbCrO <sub>4</sub> . PbO       | 2.42-2.7          | 0.28               | asi 1               | objev 1809, výroba od r. 1820                     |
| Viz chromová žlut                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                |                   |                    |                     |                                                   |
| <b>Železitá červen</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.95-2.74 hematit | 0.21               | 1-5                 | přírodní od starověku, syntetická od 18. stol.    |
| Červené okrouhlé částečky jsou černě lemované, na rozdíl od rumělky nevykazují pleochroismus a mají nižší (méně výrazné černé lemování). V některých hlinkách se nachází izotropní modifikace. Má se rozpouštět v kyselině chlorovodíkové, často je však třeba ji nejprve zahřát v lučavce královské, ve které se nerozpustí, a pak teprve v kyselině chlorovodíkové. Nerozpustnost v lučavce vede někdy k záměně s realgarem.             |                                |                   |                    |                     |                                                   |
| <b>Kadmiová žlut, oranž a červen</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | CdS, CdSe, HgS                 | okolo 2.5         | 0.023              | 1-5                 | červeně od r. 1910, hnědě od r. 1920              |
| U novodobých kadmí se vyskytuje směs šesterečné a kubické (izotropní) modifikace. Tvoří tyčinkovité aglomeráty nebo kulové aglomeráty s agregátovou depolarizací a zelenožlutým - červeným pleochroismem. Pigment se obtížně rozpouští v kyselině chlorovodíkové za vývoje sirovodíku. Při mikrochemické identifikaci lze zaměnit s rumělkou, neboť některé druhy též obsahují rtuť.                                                       |                                |                   |                    |                     |                                                   |

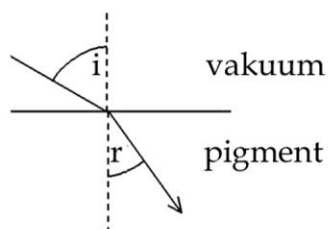
**Tab. Mikroskopické vlastnosti zelených pigmentů**

| Pigment                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | složení                                                                               | index lomu  | dvojlom            | velikost částic (☆) | datace                                                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------|--------------------|---------------------|---------------------------------------------------------|
| Malachit                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$                                                 | 1.665-1.909 | 0.25               | asi 50              | od starověku do 19. stol.                               |
| Malachit má obvykle velké tyčkovité částice s vláknitou strukturou, v procházejícím polarizovaném světle podélně černě pruhované. Při zkřížených polarizátorech vykazuje zelené, růžové, žluté a indigové polarizační barvy. Velké vláknité agregáty nemusejí vykazovat dvojlom. Jako příměsi se vyskytuje modrý azurit, zelený chryzokolit a atakamit a hnědočervený kuprit. Rozpouští se v kyselině chlorovodíkové za sotva znatelného vývoje bublinek a žiháním hnědne. Je-li neobvykle jemně třený, má velmi bledou zelenou barvu a vykazuje nápadný dvojlom                                                                                                                                                                                                      |                                                                                       |             |                    |                     |                                                         |
| <b>Měděnka a verditery</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | $\text{CuA}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$                                              | 1.5-1.7     | 0.014-0.03         | 1-30                | měděnka do pol. 19. stol., verditery zvl. 16.-17. stol. |
| Měděnka má ostře zelený nebo modrý tón, částice jsou velmi drobné. Opticky ji obvykle nelze odlišit od jiných syntetických měďnatých zelení a modří. Rozlišit různé druhy měděnky a verditerů rovněž není mikroskopicky možné, navíc jsou obvykle ve směsi překryty pigmenty o vyšším indexu lomu. Čistá měděnka vykazuje zelený - indigový pleochroismus a částice jsou nejasně ohraničené díky nízkému indexu lomu. Zelený a modrý verditer vytváří květinovité rozety bez agregátové depolarizace, čímž se liší od svinibrodské zeleně. Všechny měďnaté pigmenty s výjimkou chryzokolu se snadno rozpouštějí v kyselině chlorovodíkové a žiháním hnědnou. Měď lze snadno dokázat mikrochemicky, detailní analýzu je však třeba provést např. rentgenovou difrakcí. |                                                                                       |             |                    |                     |                                                         |
| <b>Zem zelená</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | $\text{Fe(OH)}_2 \cdot \text{Mg(OH)}_2$<br>$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ | 1.6-1.7     | 0.014-0.03         | 1-20                | od starověku                                            |
| Částičky jsou zelené až hnědé, destičkovitého tvaru. Pigment obsahuje glaukonit, seladonit, chlorit, minerály s různým dvojlomem a odstínem zelené. Jako příměs se vyskytuje sádrovec, kalcit, malachit a různé křemičitany. Různé typy zeleně mají svůj charakteristický mikroskopický obraz i odstín, ve směsi s jinými zemitými pigmenty však druh nelze rozlišit.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                       |             |                    |                     |                                                         |
| <b>Chryzokol</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | $\text{CuSiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                                            | 1.45-1.55   | slabý              | 10-50               | ve starověku a 16.-17. stol.                            |
| Částice jsou kryptokrystalické, tvoří vlákna a sférolity vyznačující se agregátovou depolarizací. Při zkřížených polarizátorech může vykazovat interferenční barvy. Barvu má zelenou až fialovomodrou a rozpouští se jen v kyselině fluorovodíkové a nemění barvu při žihání.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                       |             |                    |                     |                                                         |
| <b>Kobaltová zeleň</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | $\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$                                                         | 1.9-2       | amorfní nebo slabý | 3-5                 | objev r. 1780<br>výroba od r. 1830                      |
| Částice jsou okrouhlé, transparentní, zelené nebo modrozelené. Pigment je nerozpustný.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                       |             |                    |                     |                                                         |
| <b>Svinibrodská zeleň</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | $\text{CuA}_2 \cdot 3\text{Cu(AsO}_2)_2$                                              | 1.71-1.78   | 0.07               | 1-10                | objev r. 1808,<br>výroba 1814-1920                      |
| Drobné rozpívné částice tvoří agregáty v podobě květinovitých rozet a sférolitů, které vykazují agregátovou depolarizaci.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                       |             |                    |                     |                                                         |
| <b>Chromoxid tupý</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | $\text{Cr}_2\text{O}_3$                                                               | 2.5         | slabý              | asi 1               | objev 1809<br>výroba od r. 1829                         |
| Velmi jemné částice jsou v mikroskopu pozorovatelné jako zelená mlha, v procházejícím nepolarizovaném světle jsou pseudoopakní (černé). Pigment je nerozpustný a žiháním se nemění.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                       |             |                    |                     |                                                         |
| <b>Chromoxid ohnivý</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$                                      | 1.76-2.1    | 0.3                | 1-10                | objev r. 1838<br>výroba od r. 1859                      |
| Částice vykazují bílou interferenční barvu, jsou polykrystalické, zelená s nádechem do modra. pigment je nerozpustný.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                       |             |                    |                     |                                                         |

**Tab. Mikroskopické vlastnosti modrých pigmentů**

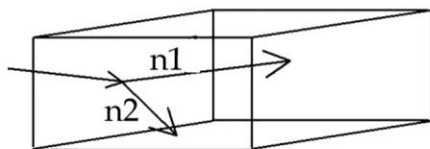
| Pigment                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | složení                                                               | index lomu | dvojlom               | velikost částic (☆)       | datace                                                                                         |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------|-----------------------|---------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Ultramarin</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | $\text{Na}_{8-10}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_{2-4}$ | 1.5        | krychlový             | 1-10 synt.<br>10-50 přír. | těžený 9.stol. -<br>polovina 19. stol.,<br>syntetický objeven<br>r. 1826, výroba od<br>r. 1828 |
| Částice nevykazují dvojlom, při zkřížených polarizátorech na tmavém pozadí nejsou patrné. Odstín je nařinovělý a lze jej zaměnit s tmavým smaltem. Přírodní ultramarin má velké částice a obsahuje bezbarvé krystaly sádrovce. Je-li jemně třený, vytváří rozplývavé modré skvrny. Umělý ultramarin je jemnozrnější a obsahuje-li bezbarvé částice, bývá to baryt a nikoli sádrovec. Ultramarin bledne již ve slabě kyselém prostředí, rozpouští se v kyselině chlorovodíkové za vývoje sirovodíku.                                                                                                                                                           |                                                                       |            |                       |                           |                                                                                                |
| <b>Smalt</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | $\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$                                       | 1.49-1.5   | amorf. nebo<br>kryst. | 5-50                      | cca 16.-19.stol., od<br>r. 1825 používán<br>zřídka                                             |
| Smalt má velké částice s charakteristickými ostrými rohy, velké kousky mohou obsahovat bubliny. Odstín se pohybuje od světlé nebeské modři po hluboce modrou nařinovělou barvu. Částice jsou transparentní, většinou amorfní, ale některé typy, zvláště s vysokým obsahem kobaltu, jsou krystalické. Krystalinita se vyskytuje u pomalu tuhoucích tavenin. Rozpouští se jen v kyselině fluorovodíkové a nemění se žářem.                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                       |            |                       |                           |                                                                                                |
| <b>Azurit</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$                         | 1.73-1.88  | 0.108                 | 5-50                      | těžený asi do<br>19.stol., umělý 17-<br>19.stol.                                               |
| Krystaly jsou modré s nádechem do zelena, existují však i nařinovělé odrůdy. Velké částice mají na okrajích duhové pásy polarizačních barev a dvojlom je výborně patrný. Při mletí tvoří zelený malachit a červený kuprit. Rozpouští se v kyselině chlorovodíkové za slabého vývoje bublinek a žiháním hnědne. Umělé měďnaté pigmenty téhož odstínu jsou neobyčejně jemnozrné a díky nízkému indexu lomu se někdy ztrácejí mezi lomivějšími částicemi např. kalcitu při odběru z nástěnné malby. Umělé měďnaté modři mohou obsahovat větší množství vápníku (vápenná modř) a kurčení jejich přesného chemického složení se používá např. rentgenová difrakce. |                                                                       |            |                       |                           |                                                                                                |
| <b>Pruská modř</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$                               | 1.56-1.57  | amorfní               | asi 1                     | objev r. 1704,<br>výroba od r. 1725                                                            |
| Částice jsou natolik malé, že lze rozlišit jen aglomeráty. Odstín je červenomodrý s nádechem do zelena, v procházejícím polarizovaném světle lze zaměnit s indigem nebo borytem, indigo však může vykazovat slabý dvojlom. Starší pigmenty mají hrubší zmo, je-li část železnatých iontů nahrazena měďnatými, objevuje se nařinovělý tón.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                       |            |                       |                           |                                                                                                |
| <b>Kobaltová modř</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$                              | asi 1.7    | amorfní               | 1-10                      | objev r. 1775<br>výroba od r. 1795                                                             |
| Okrouhlé částice nevykazují dvojlom, mají temně modrou nařinovělou barvu. Vyrábí se škála odstínů od modré po zelenou a jsou-li částice dostatečně velké, jsou transparentní, jinak pseudoopakní. Pigment je nerozpustný a proto mikrochemické stanovení nelze použít.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                       |            |                       |                           |                                                                                                |
| <b>Kobaltová violet'</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | $\text{Co}_2(\text{PO}_4)_3$                                          | 1.65-1.79  | 0.14                  | 1-10                      | výroba od r. 1857                                                                              |
| Částice jsou okrouhlé, transparentní, v procházejícím polarizovaném světle vykazují lososově červený - světle fialový pleochroismus, při zkřížených polarizátorech pigment vykazuje anomální polarizační barvy a interferenční barvy.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                       |            |                       |                           |                                                                                                |
| <b>Egyptská modř</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | $\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$                      | 1.605-1.63 | 0.031 nebo<br>amorf.  | 3-30                      | ve starověku,<br>pak od 19. stol.                                                              |
| Modré transparentní částice, okrouhlé nebo ostrohranné. Některé částice vykazují dvojlom. Od smaltu se liší nazelenalým odstínem. Rozpouští se jen v kyselině fluorovodíkové a žiháním se nemění.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                       |            |                       |                           |                                                                                                |
| <b>Celinová modř</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | $\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$                                       | 1.84       | amorfní               | 1-10                      | objev r. 1805<br>výroba od r. 1860                                                             |
| Blankytně modré nebo bezbarvé okrouhlé částice tvoří okrouhlé agregáty. Pigment je nerozpustný.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                       |            |                       |                           |                                                                                                |

## Obr. Lom světla



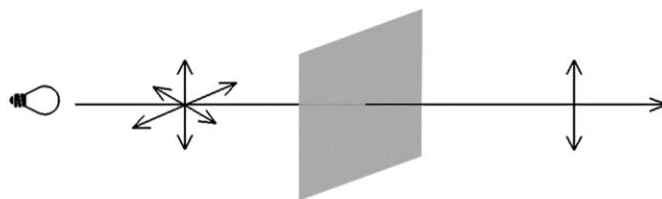
$$n = \sin i / \sin r$$

Index lomu odpovídá úhlu, ve kterém se paprsek zalomí při průchodu z vakua do zkoumaného prostředí.

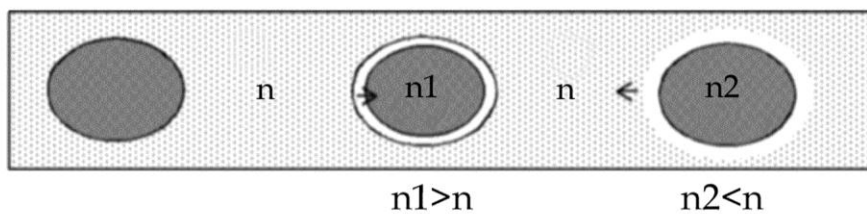


$$b = n1 / n2$$

Krystal, který má ve směru krystalových os různý index lomu, vykazuje dvojlom.

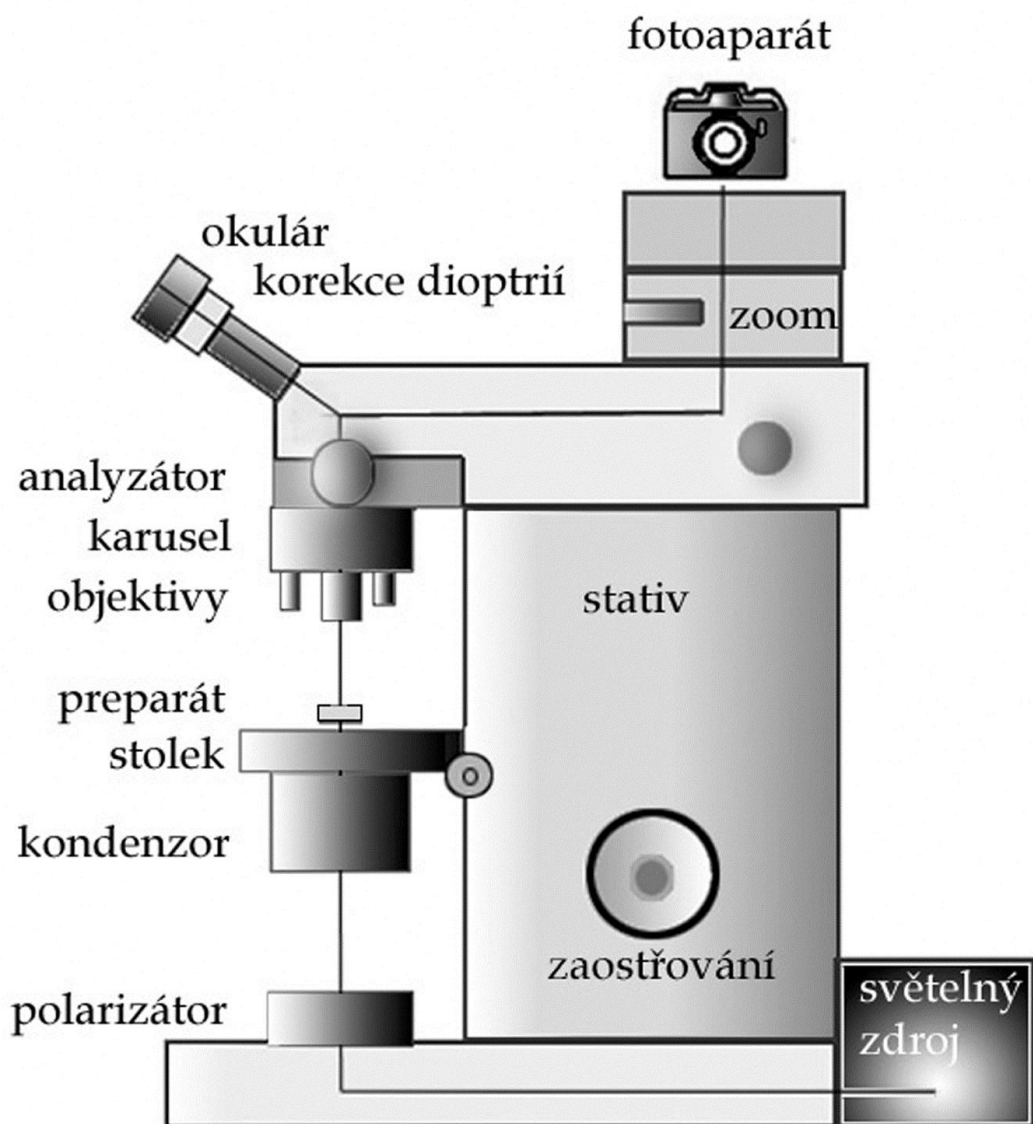


Po průchodu polarizátorem kmitá světlo v jediné rovině.

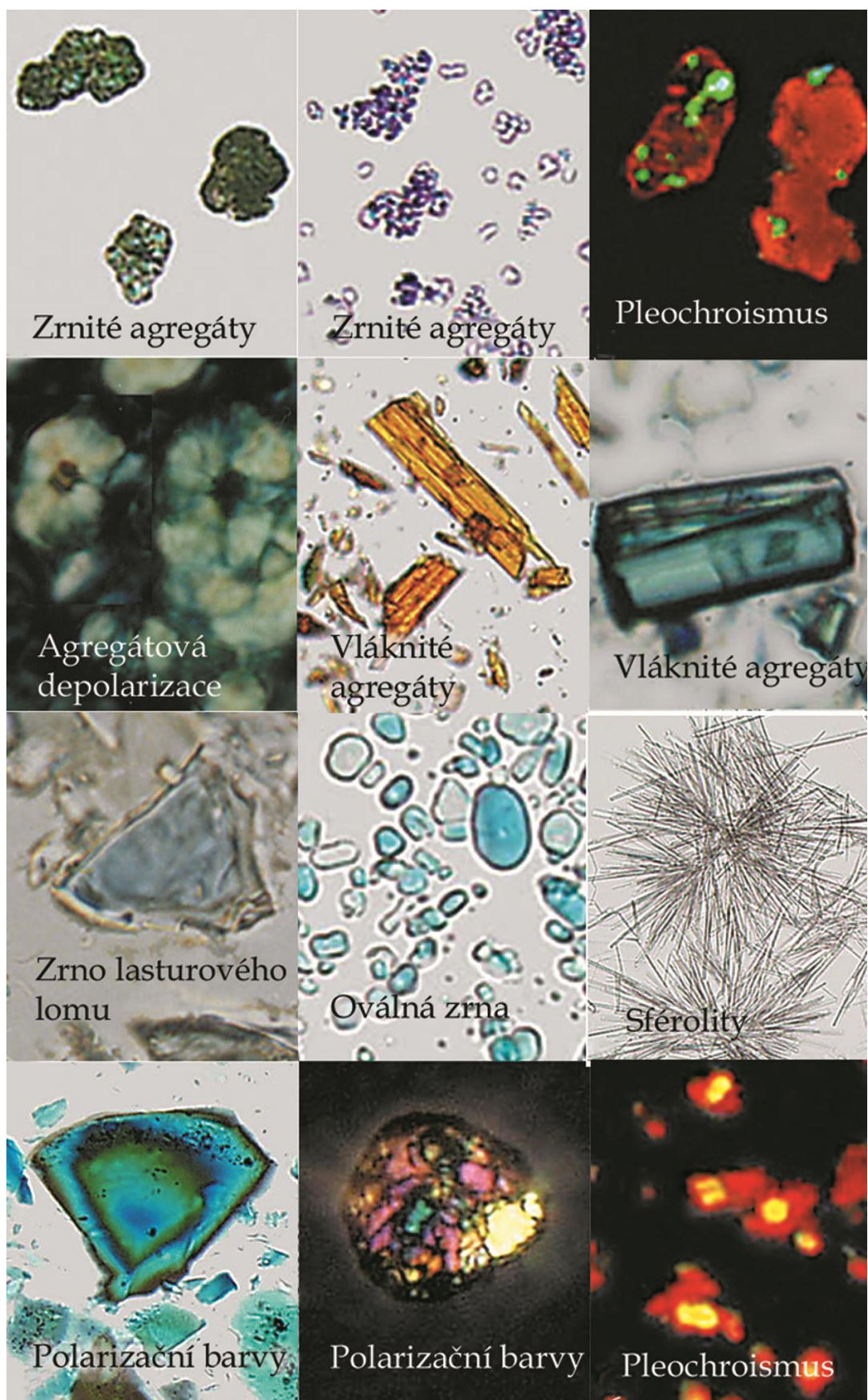


Zaostřené zrno Při rozostřování se Beckova linka posouvá

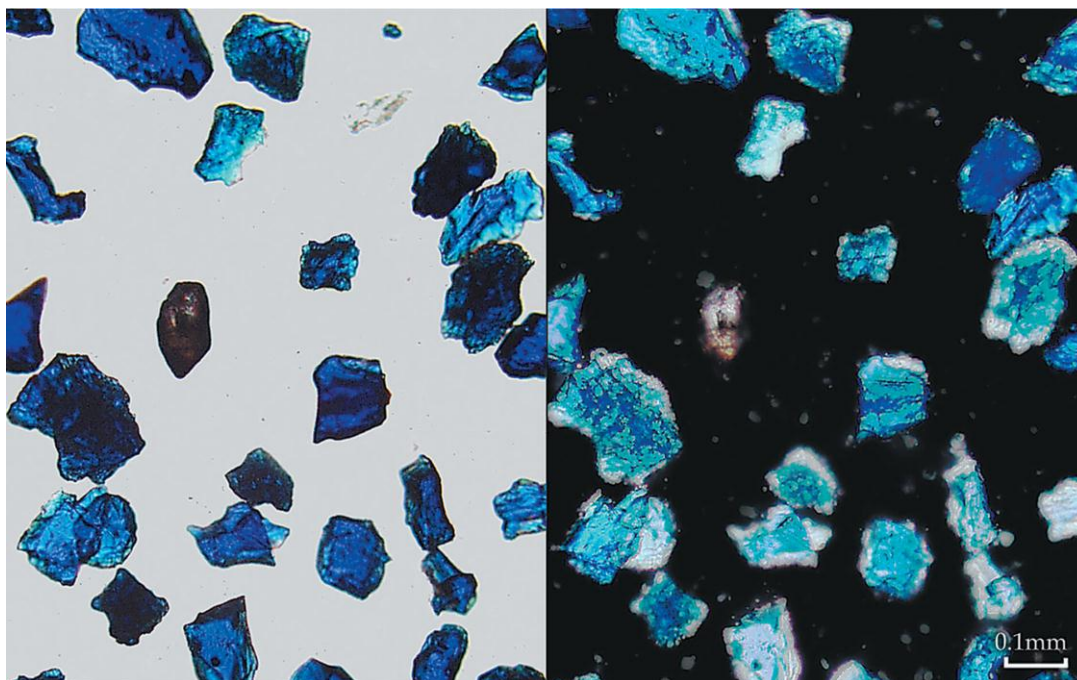
## Obr. Polarizační mikroskop



## Obr. Optické vlastnosti pigmentů

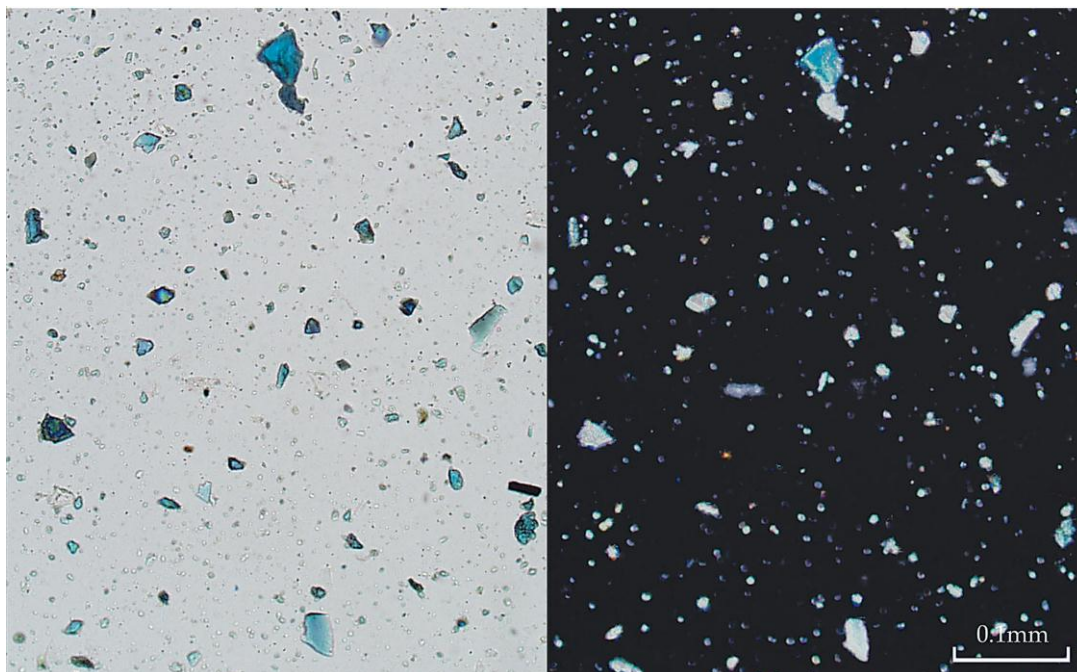


### **Obr. Azurit**



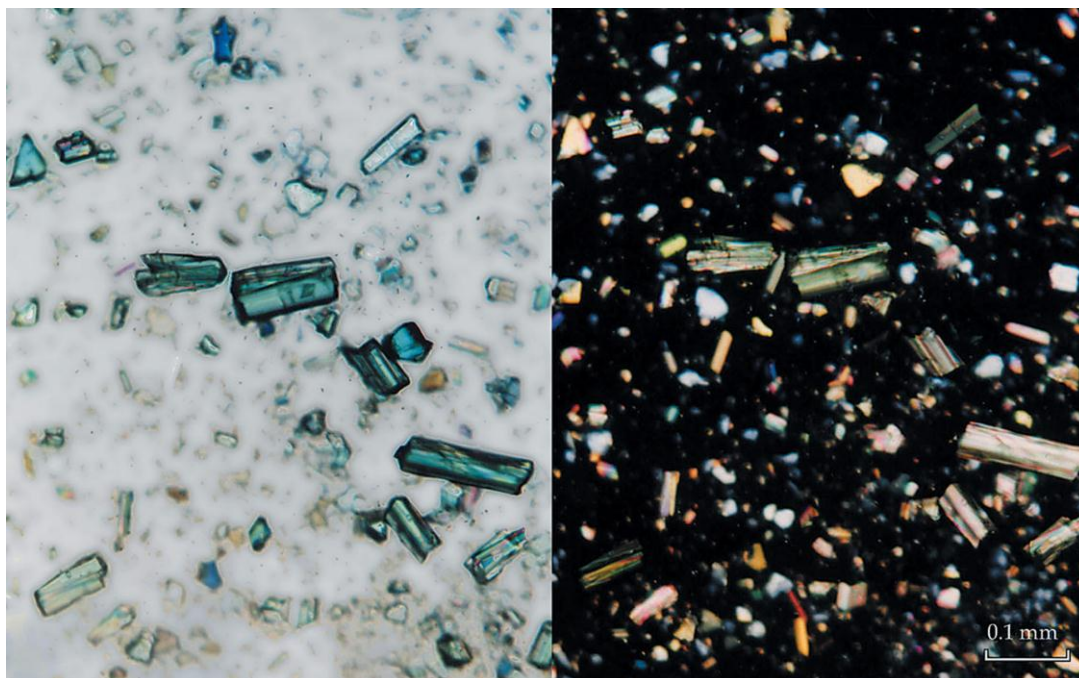
Azurit,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , index lomu je 1.73-1.88, dvojlom 0.108, velikost částic 5-50 mikrometrů. Velké částice mají na okrajích duhové pásy polarizačních barev a dvojlom je výborně patrný.

### **Obr. Azurit**



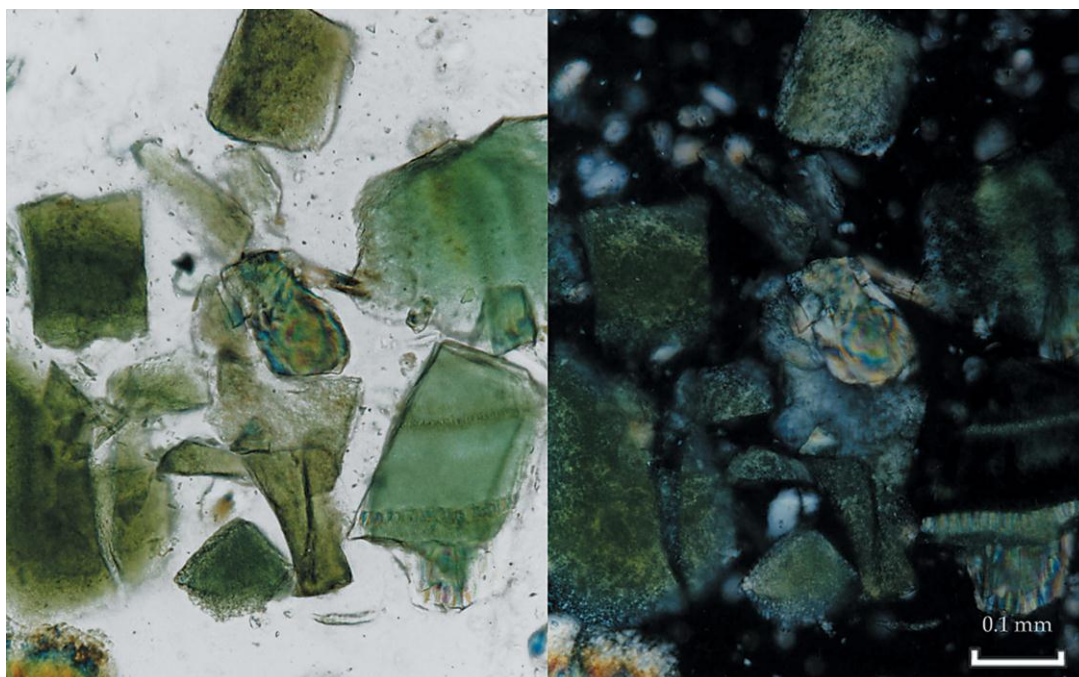
Azurit jemně třený.

## **Obr. Malachit**



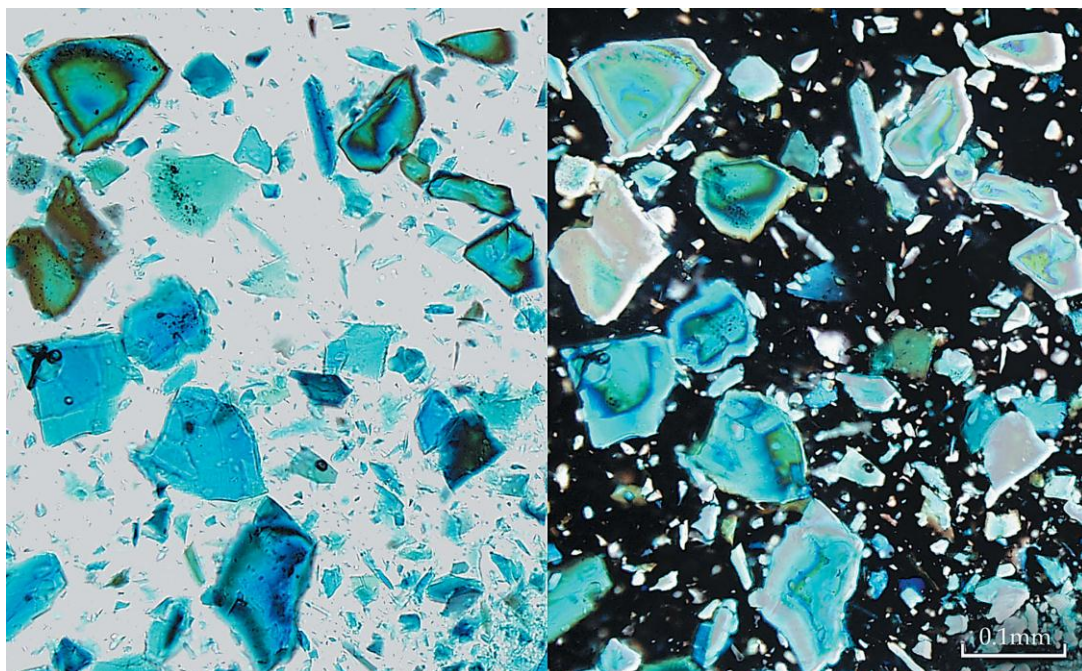
. Malachit,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ , index lomu 1.65-1.90, dvojlom 0.25, velikost částic asi 50 mikronů. Malachit má velké tyčinkovité částice s vláknitou strukturou, v procházejícím polarizovaném světle podélně černě pruhované. Při zkřížených polarizátorech vykazuje zelené, růžové, žluté a indigové polarizační barvy.

## **Obr. Chrysokol**



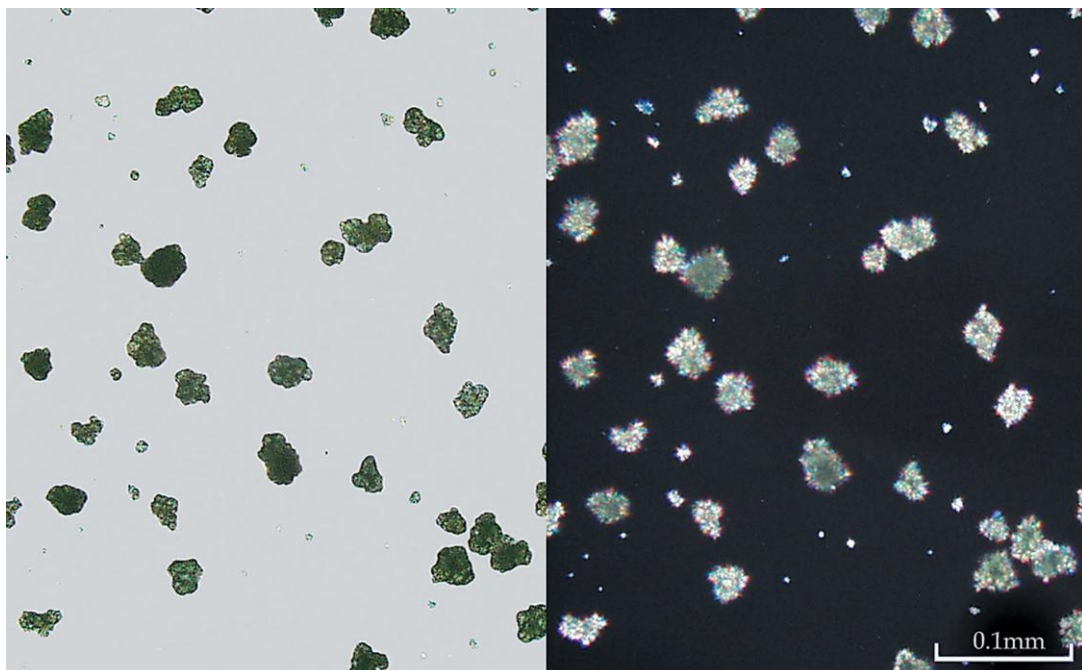
Chrysokol,  $\text{CuSiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , index lomu má 1.45-1.55, dvojlom je slabý, velikost 10-50 mikronů. Částice jsou kryptokrystalické, tvoří vlákna a sférolity vyznačující se agregátovou depolarizací. Při zkřížených polarizátorech může vykazovat interferenční barvy. Barvu má zelenou až fialovo-modrou.

## **Obr. Měděnka**



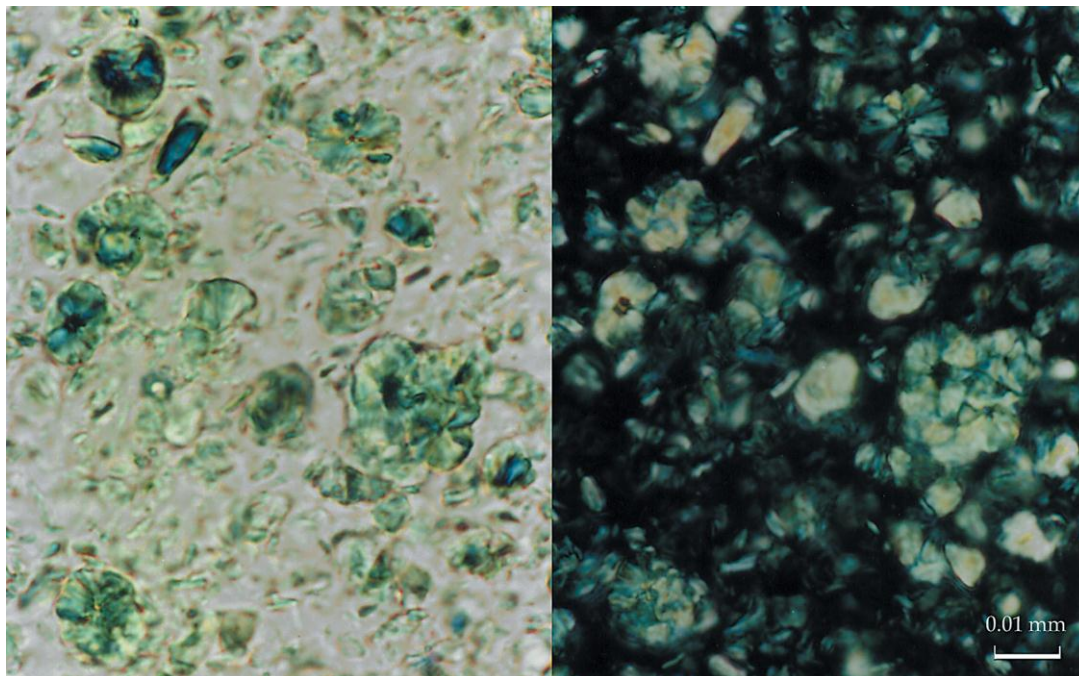
. Měděnka,  $\text{CuAc}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , index lomu je 1.5-1.7, dvojlom 0.03, velikost částic 1-30 mikronů. Měděnka má ostře zelený nebo modrý tón, částice jsou velmi drobné. Čistá měděnka vykazuje zelený - indigový pleochroismus a částice jsou nejasně ohraničené díky nízkému indexu lomu.

## **Obr. Verditer**



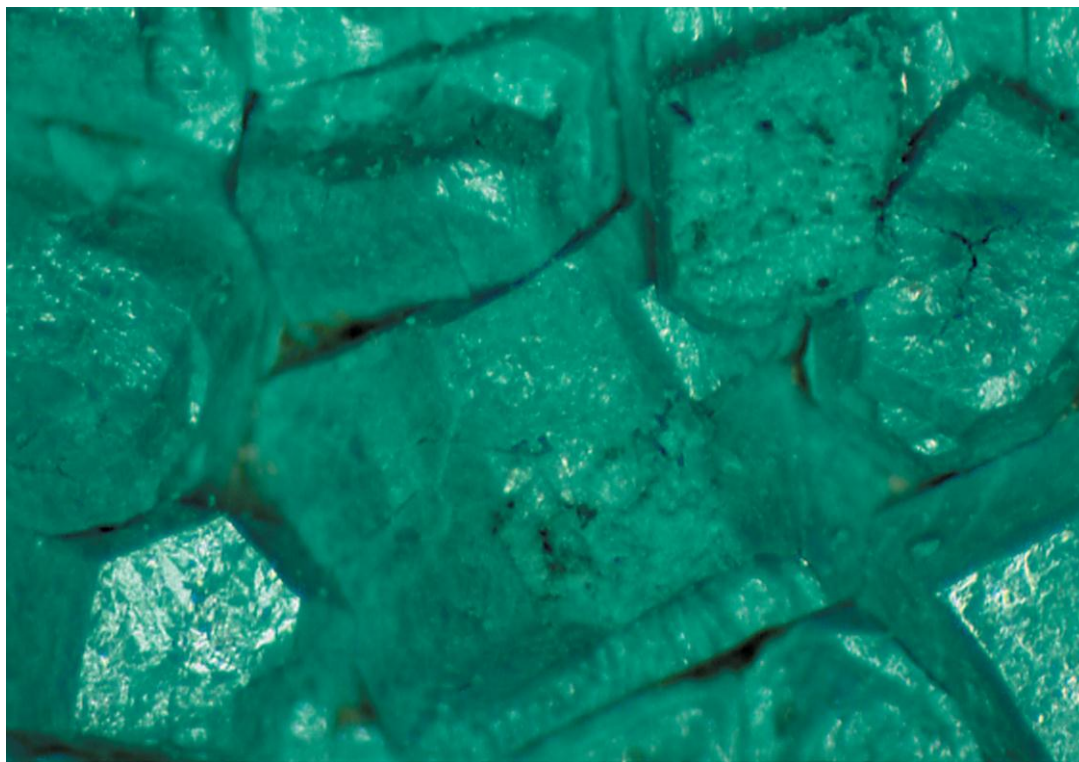
Zelený verditer má nízký index lomu, slabý dvojlom, jemné zrno a vytváří květinovité rozety bez agregátové depolarizace, čímž se liší od svinibrodské zeleně.

### **Obr. Svinibrodská zeleň**



Svinibrodská zeleň,  $\text{CuAc}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ , index lomu je 1.71-1.78, dvojlom 0.07, velikost částic 1-10 mikronů. Drobné rozplývavé částice tvoří agregáty v podobě květinovitých rozet a sférolitů, které vykazují agregátovou depolarizaci (černá tečka uprostřed).

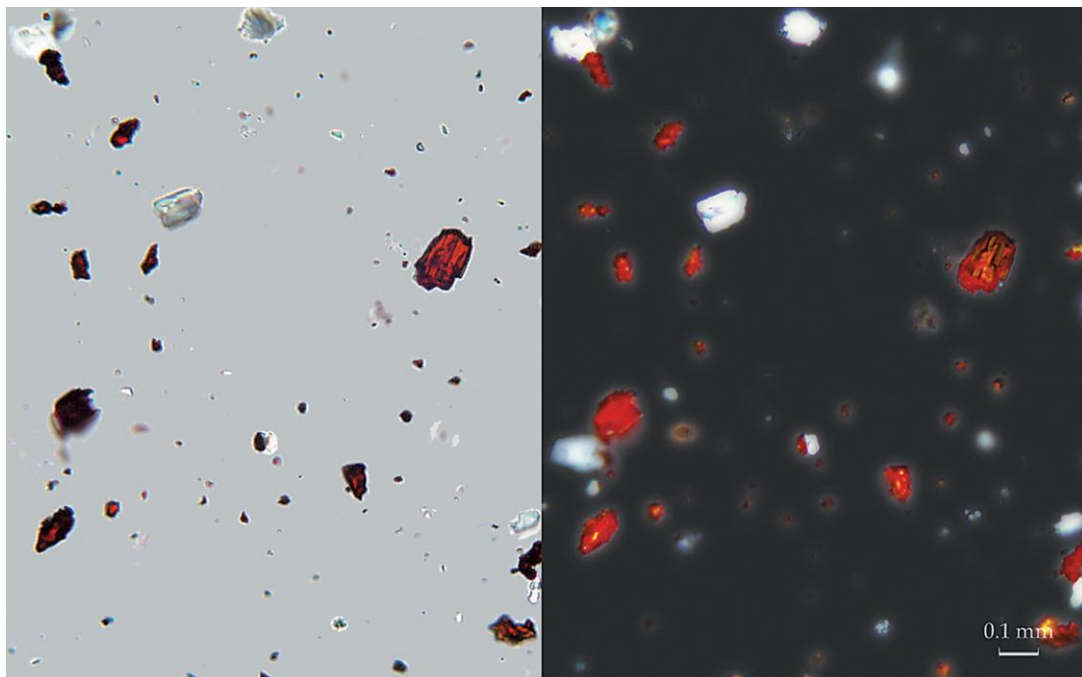
### **Obr. Měděnka neutrální**



### **Obr. Měděnka bazická**

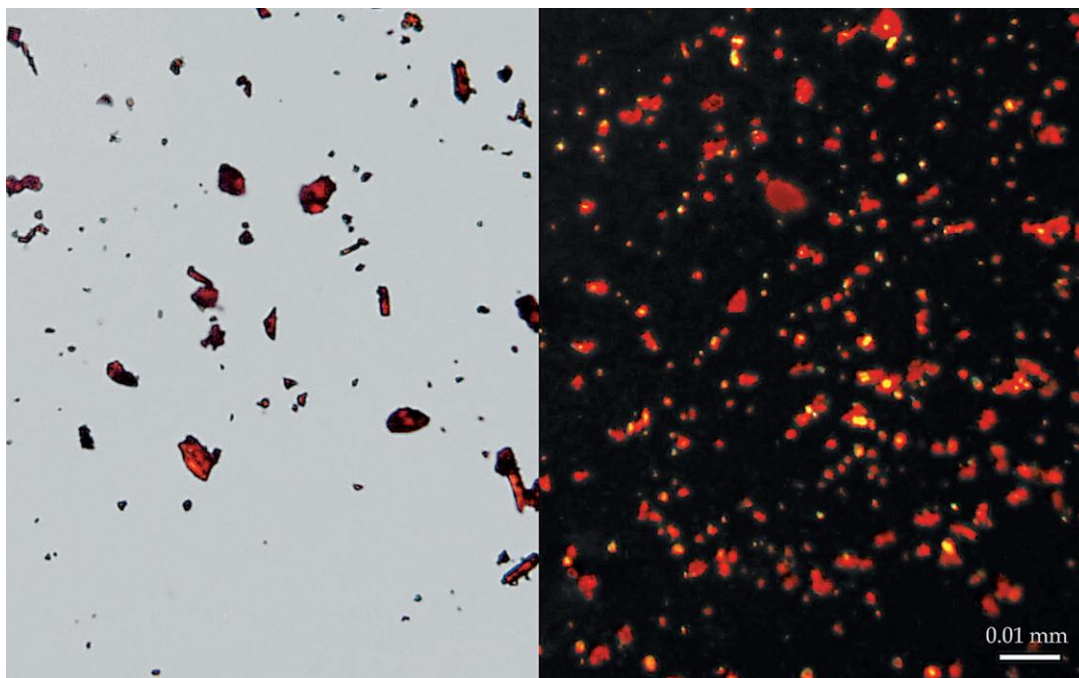


### **Obr. Cinnabarit (těžená rumělka)**

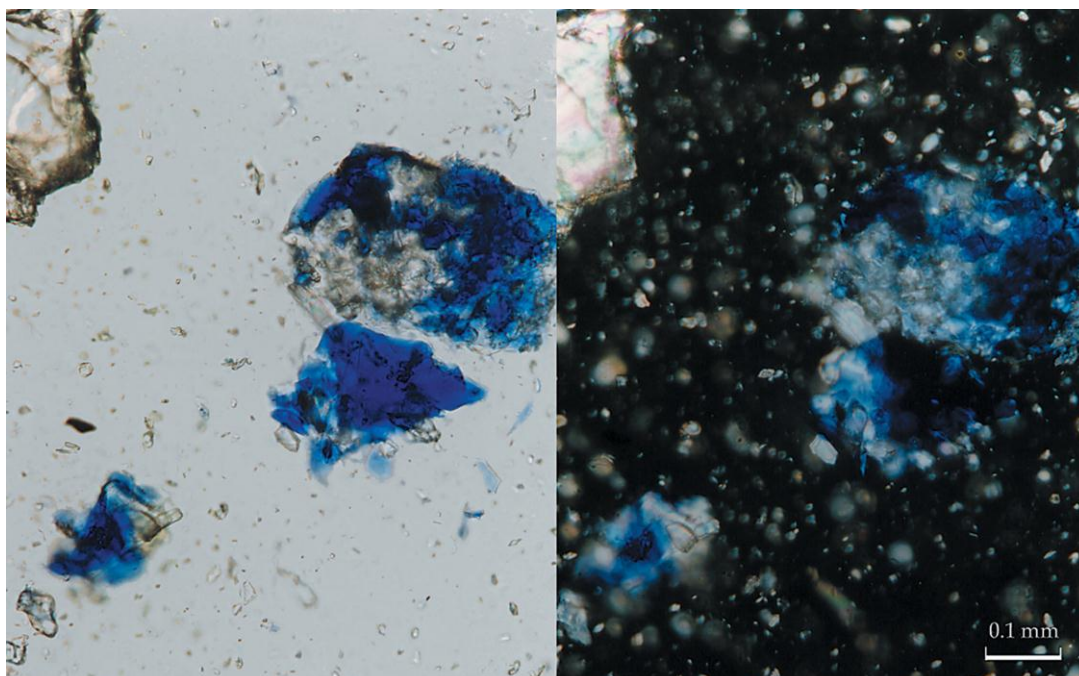


Rumělka,  $\text{HgS}$ , má index lomu 3.4-3.8, dvojlom 0.33, velikost částic 5-30 mikrometrů. Má červeno-oranžový pleochroismus, v procházejícím polarizovaném světle černé kontury zrn. Má jasně třešňovou barvu a vláknitou strukturu.

### **Obr. Rumělka sublimovaná**

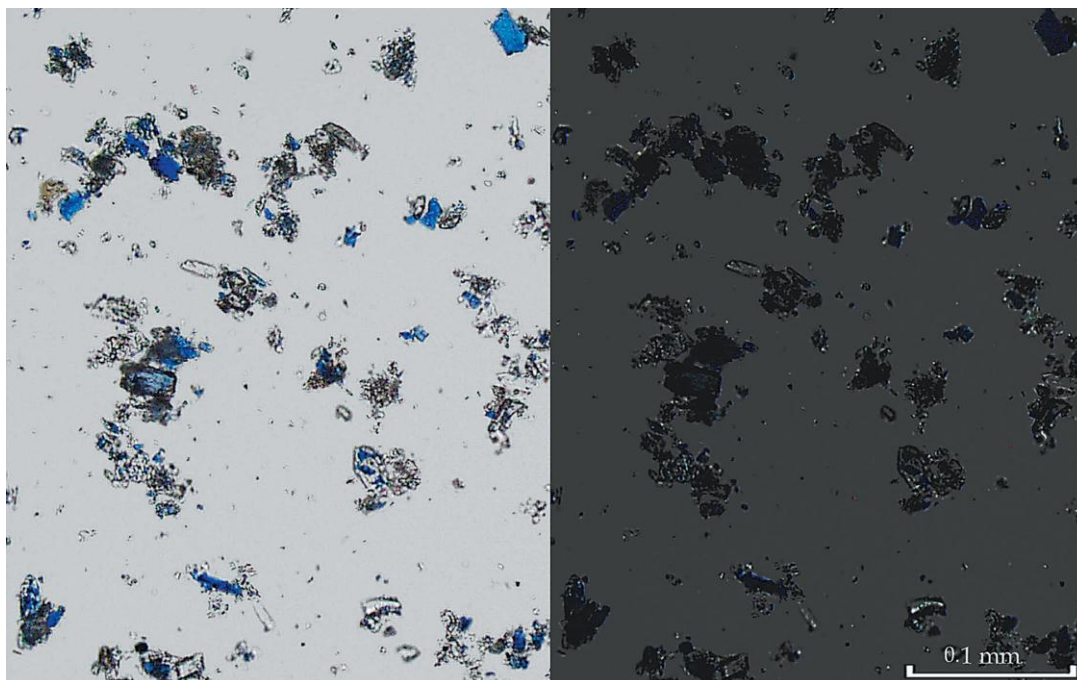


### **Obr. Ultramarín přírodní**



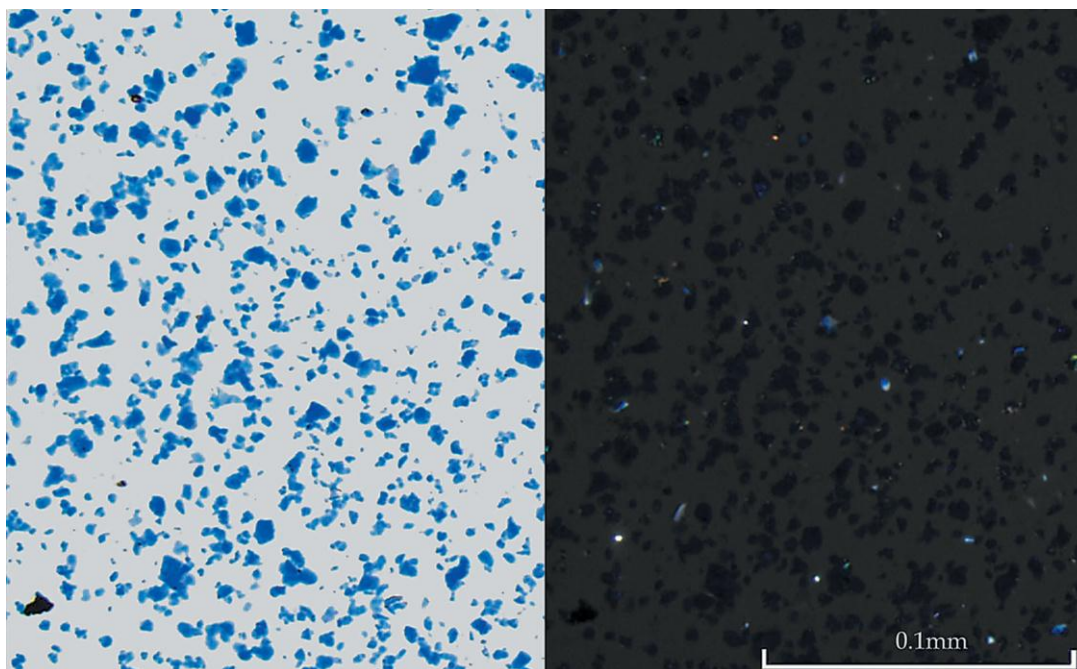
Ultramarín přírodní,  $\text{Na}_{8-10}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_{2-4}$ , má index lomu 1.5, je izotropní, velikost částic j10-50 mikronů. Částice nevykazují dvojlom, při zkřížených polarizátorech na tmavém pozadí nejsou patrné, pokud je neosvětlují jiné částice. Přírodní ultramarín má nafialovělý odstín a obsahuje bezbarvé krystaly sádrovce.

### **Obr. Ultramarin přírodní**



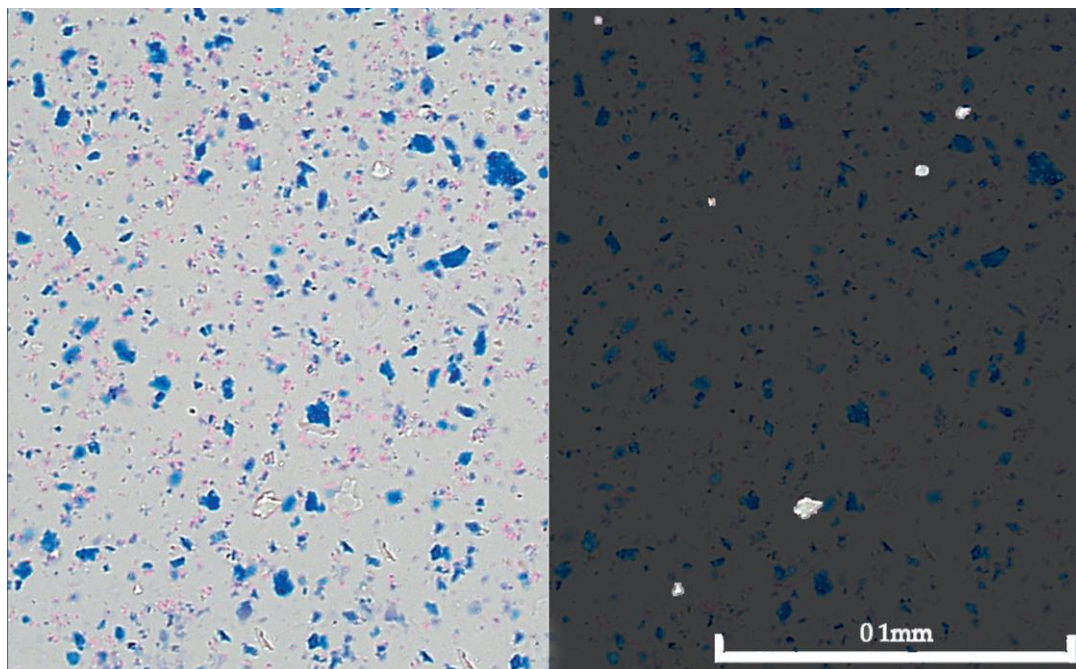
. Ultramarín přírodní, jemně třený.

### **Obr. Ultramarin synt.**

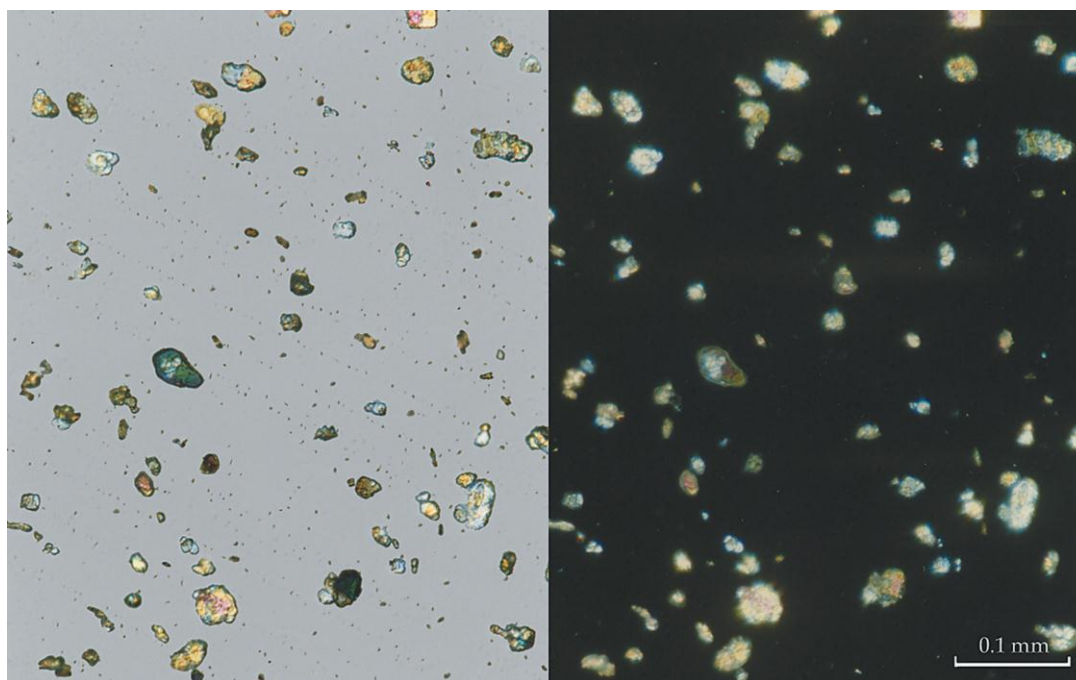


Ultramarín umělý, velikost částic 1-10 mikronů. Většinou jsou patrné aglomeráty, u některých starších syntetických produktů se objevují větší krystalická zrna.

### **Obr. Ultramarin fialový synt.**

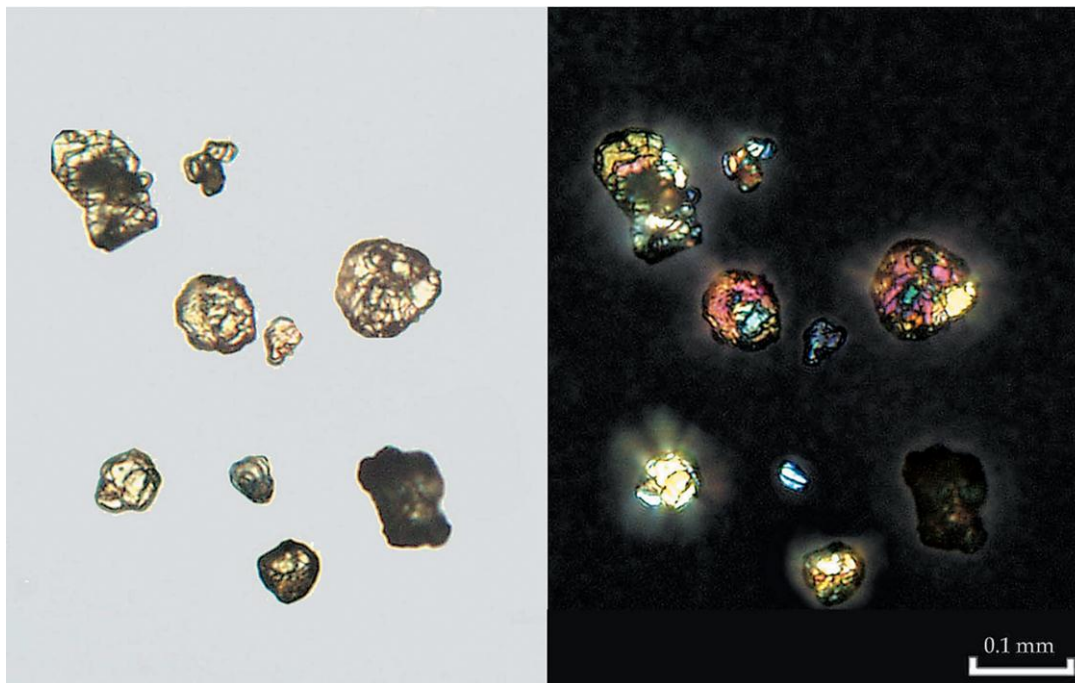


### **Obr. Masikot**



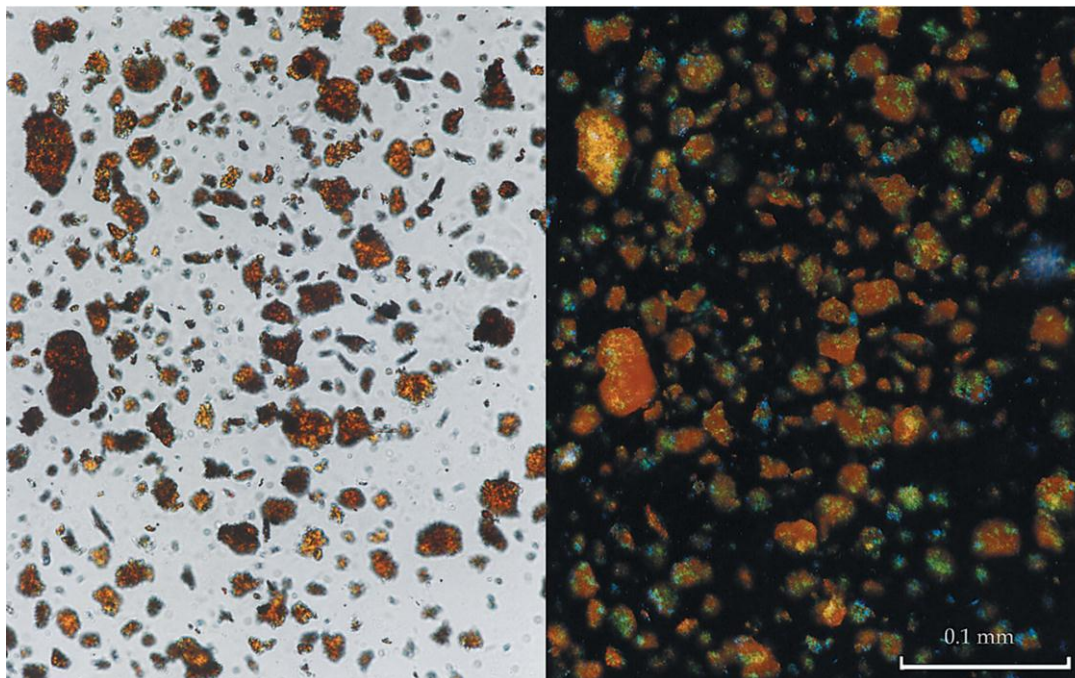
Masikot syntetický,  $\text{PbO}$ , má index lomu 2.51, dvojlom 0.2 nebo je izotropní (amorfní), těžený má zrno o velikosti asi 50 mikronů, syntetický okolo 5 mikronů. Při zkřížených polarizátorech vykazují částice anomální polarizační barvy modrou, zelenou a růžovou.

### ***Obr. Masikot***



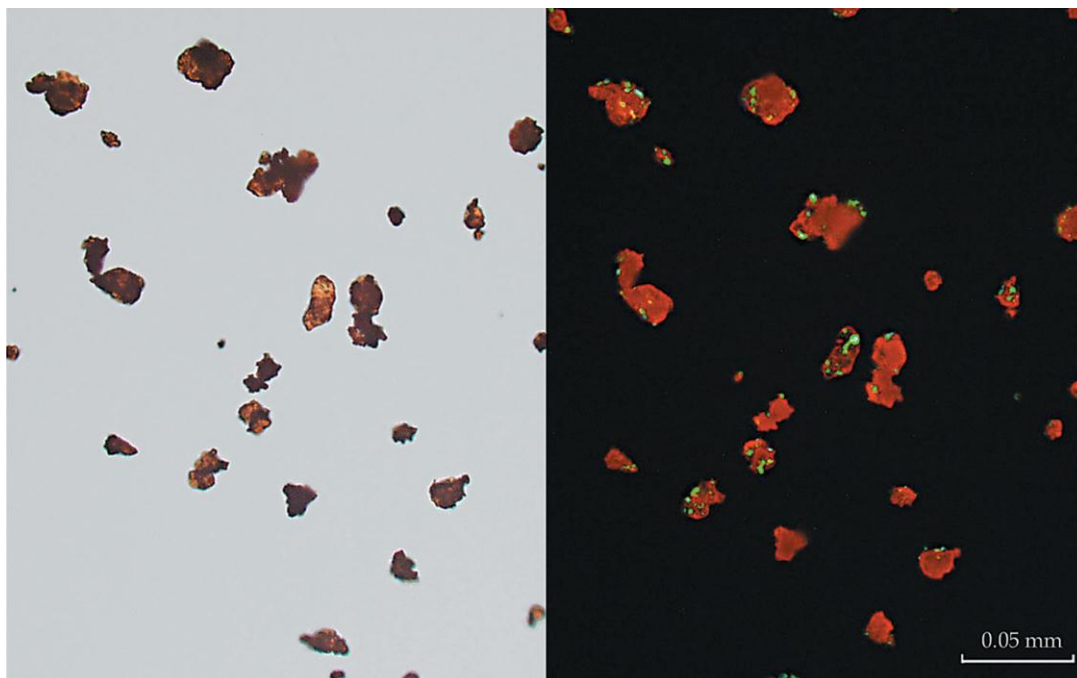
. Masikot těžený. Je sledovatelný lasturový lom částic.

### ***Obr. Minium synt.***

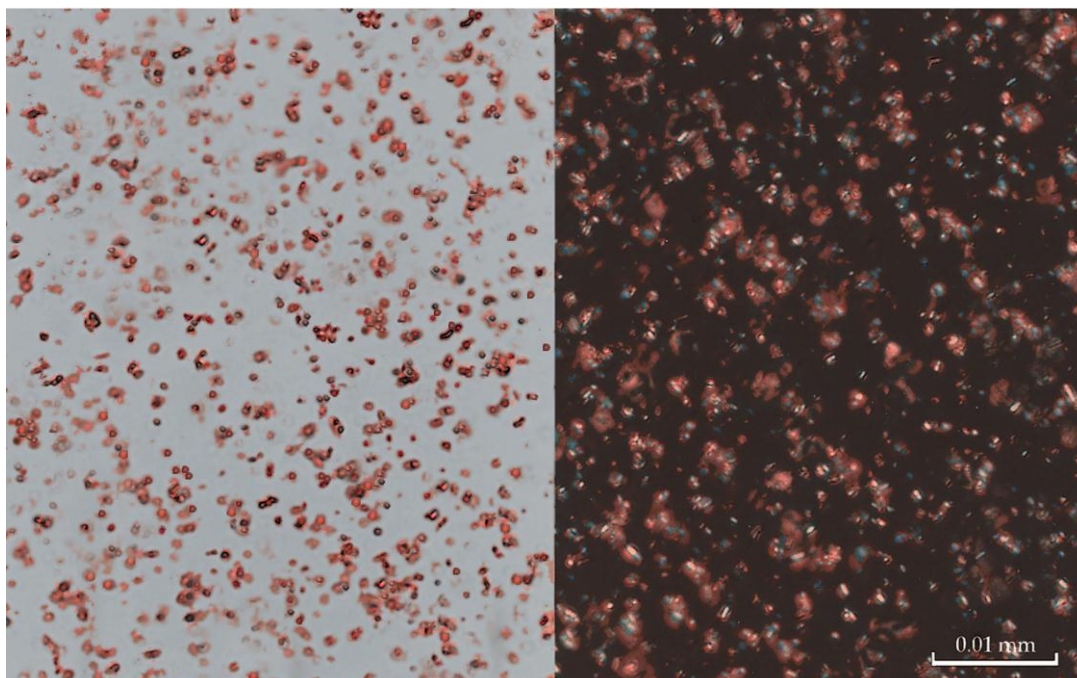


Minium ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , má index lomu 2.42, dvojlom střední, velikost částic asi 3 mikrometry, těžená 30-100 mikronů. Typický je oranžovo-zelený pleochroismus.

### **Obr. Minium těžené**

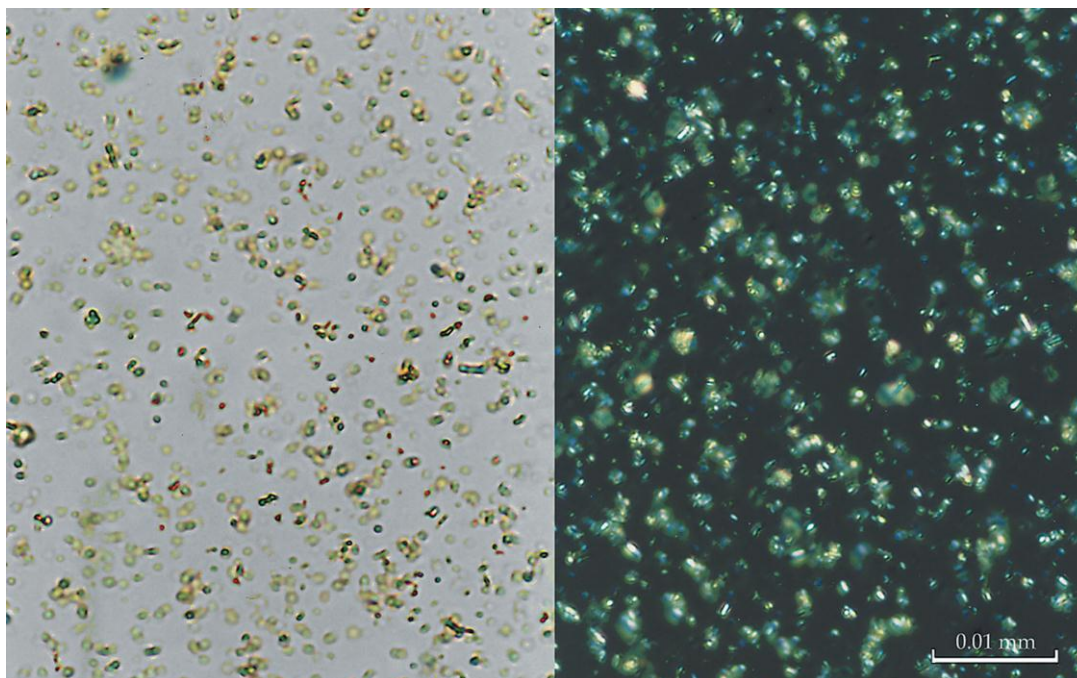


### **Obr. Chromová červen**



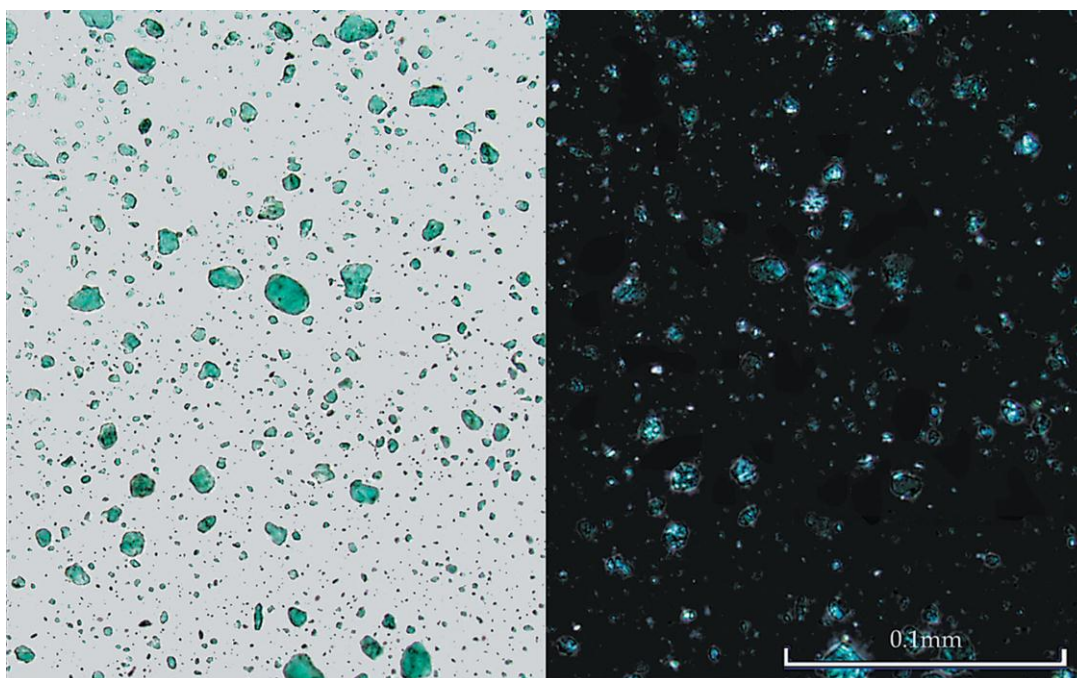
Chromová červen,  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ , index lomu 2.42-2.7, dvojlom 0.28, velikost částic asi 1 mikronů.

### **Obr. Chromová žluť**



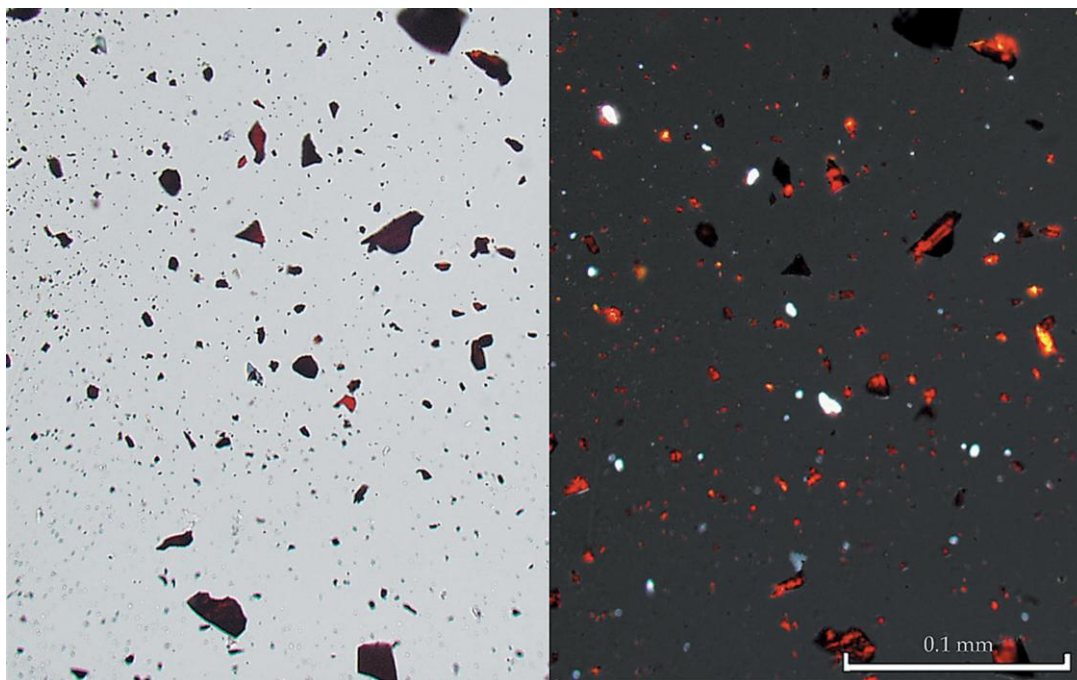
. Chromová žluť,  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$ , má index lomu 2.29-2.66, dvojlom 0.37, velikost částic 2-5 mikronů. Tvoří drobné jehličky dvojlom je patrný až při zvětšení 400x a více a jeho pozorovatelnost se snižuje se stoupajícím podílem síranu.

### **Obr. Chromoxid ohnivý**



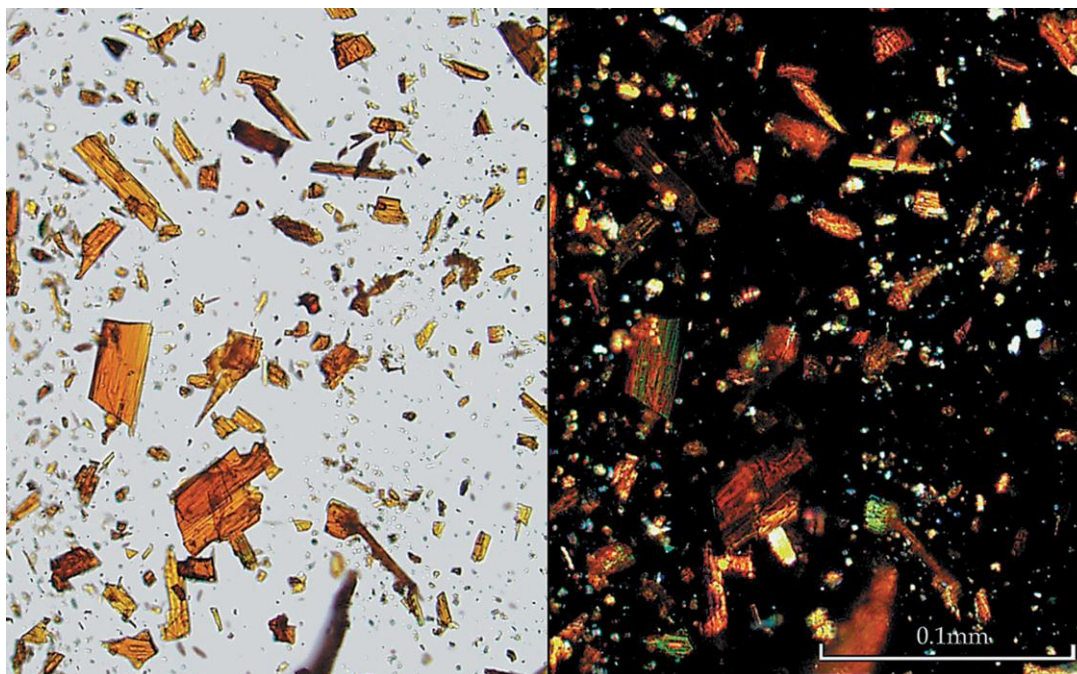
Obr.27 Chromoxid ohnivý,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , index lomu je 1.76-2.1, dvojlom je 0.3, velikost částic 1-10 mikronů. Částice vykazují bílou interferenční barvu, jsou polykrystalické, zelené s nádechem do modra.

### **Obr. Hematit**



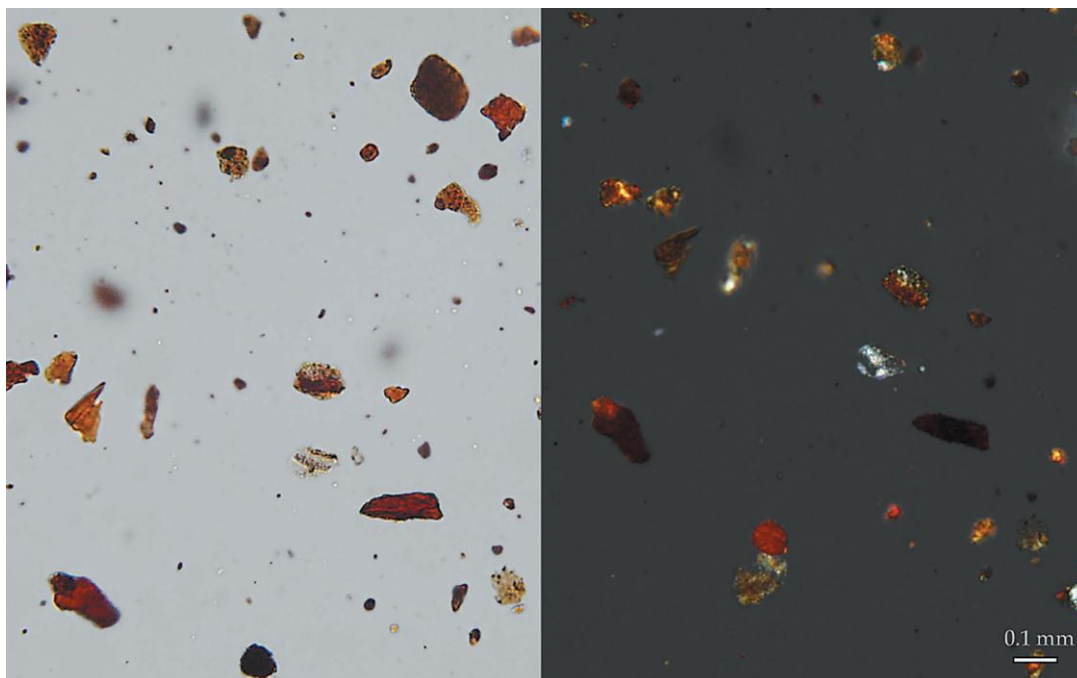
. Hematit, železitá červeň,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , má index lomu 2.95-2.74, dvojlom 0.21, velikost částic 1-5 mikronů

### **Obr. Limonit**



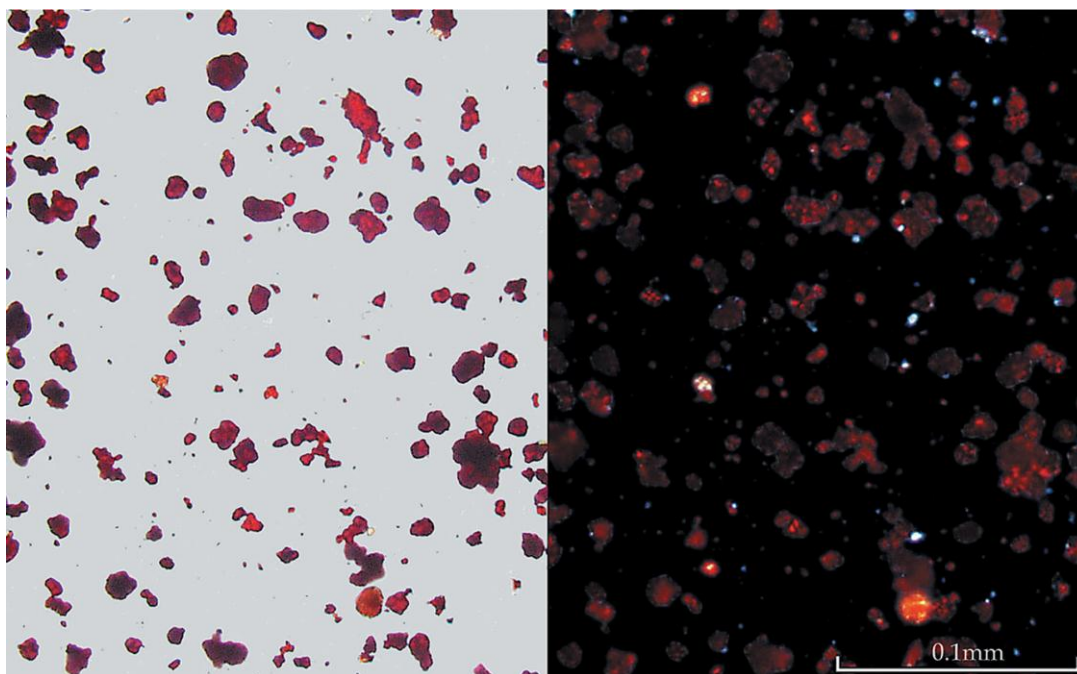
Limonit, železitá žluť,  $\text{FeO}(\text{OH})$  má index lomu 2.0-2.1, je amorfnní nebo vykazuje dvojlom. Obvykle obsahuje příměsi jiných minerálů.

### **Obr. Pompejská červeň**

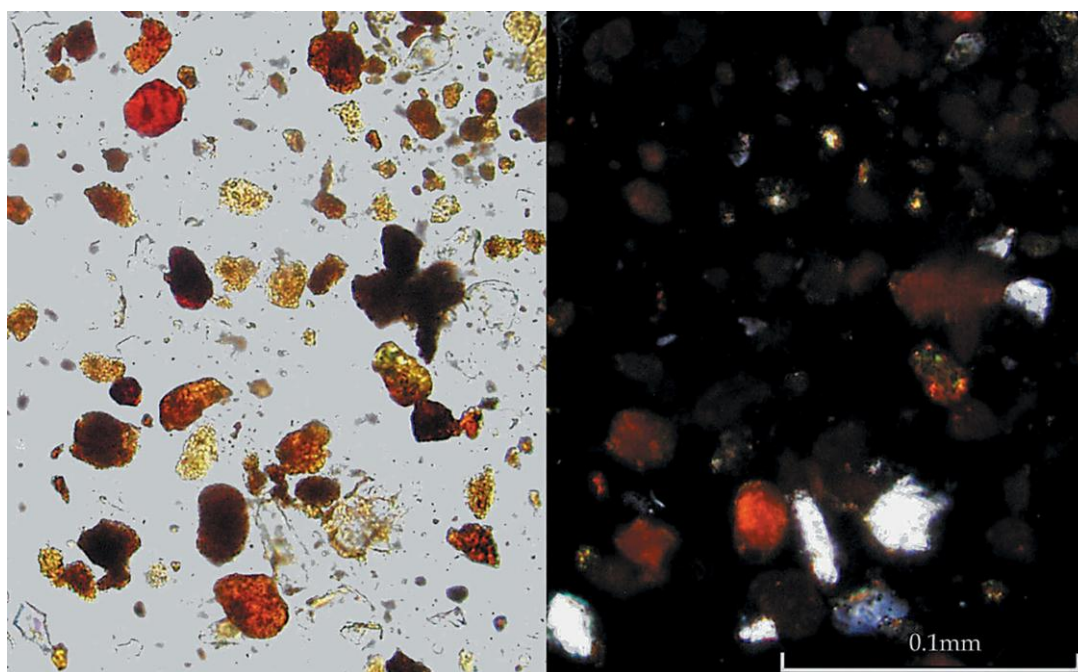


. Pompejská červeň. Těžená hlinka obsahující hematit a další minerály.

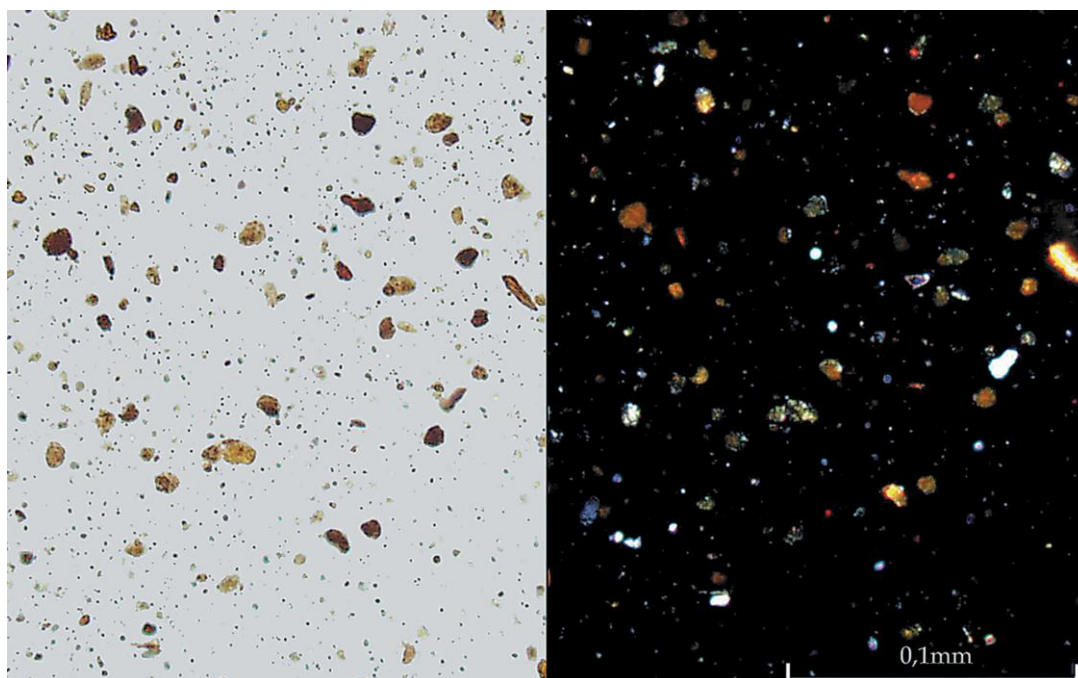
### **Obr. Caput mortuum synt.**



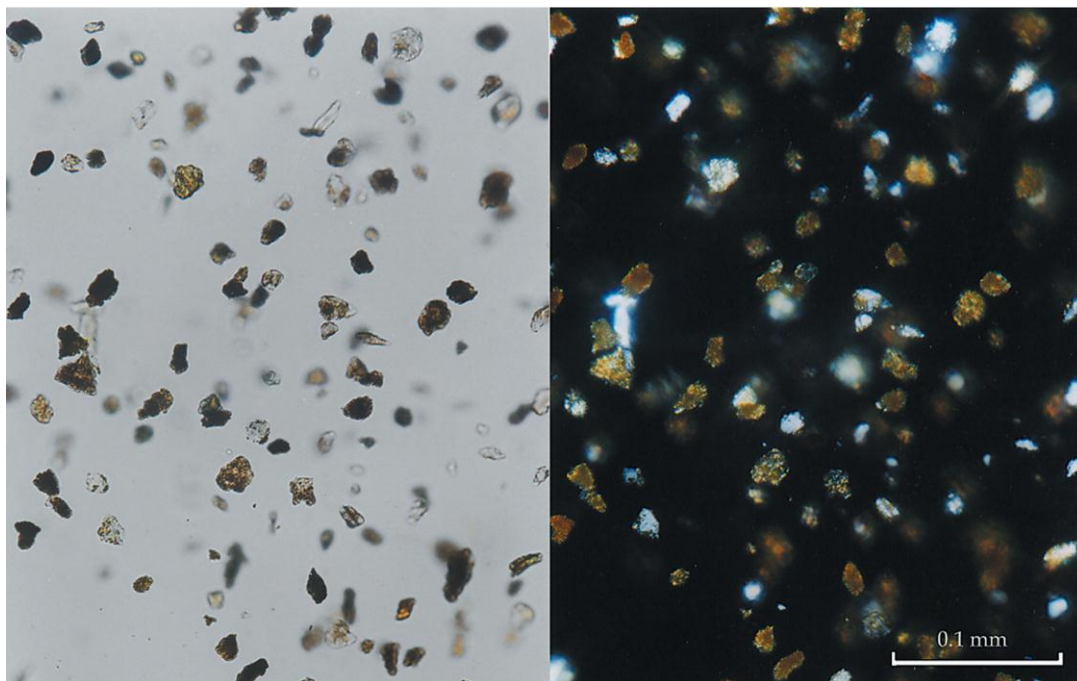
**Obr. Okr přírodní**



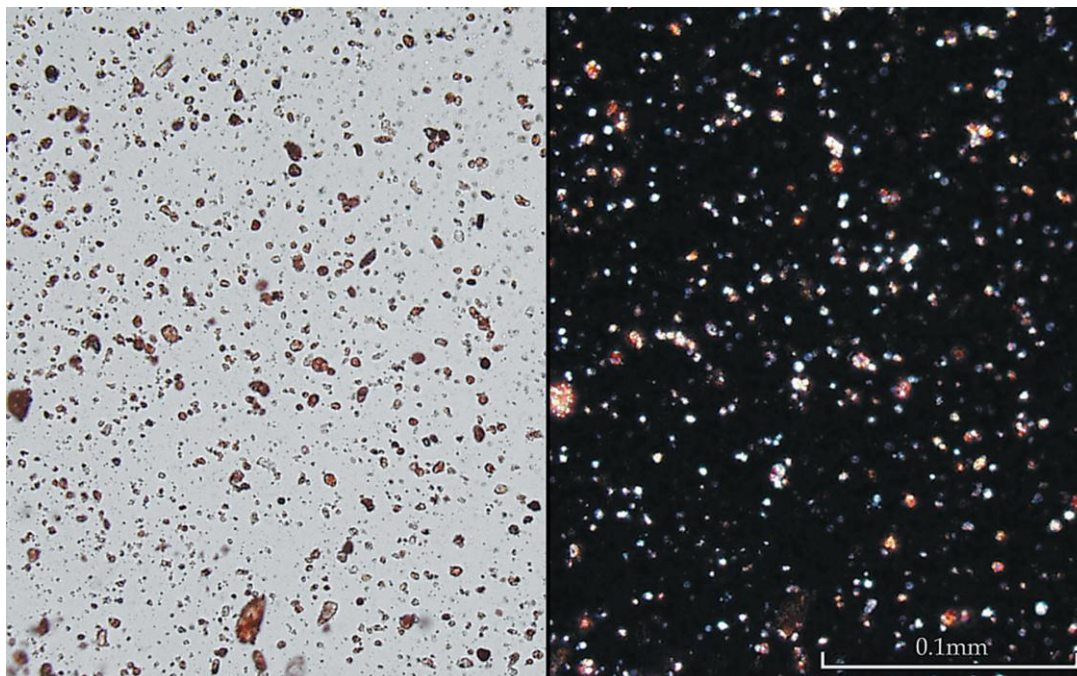
**Obr. Okr přírodní**



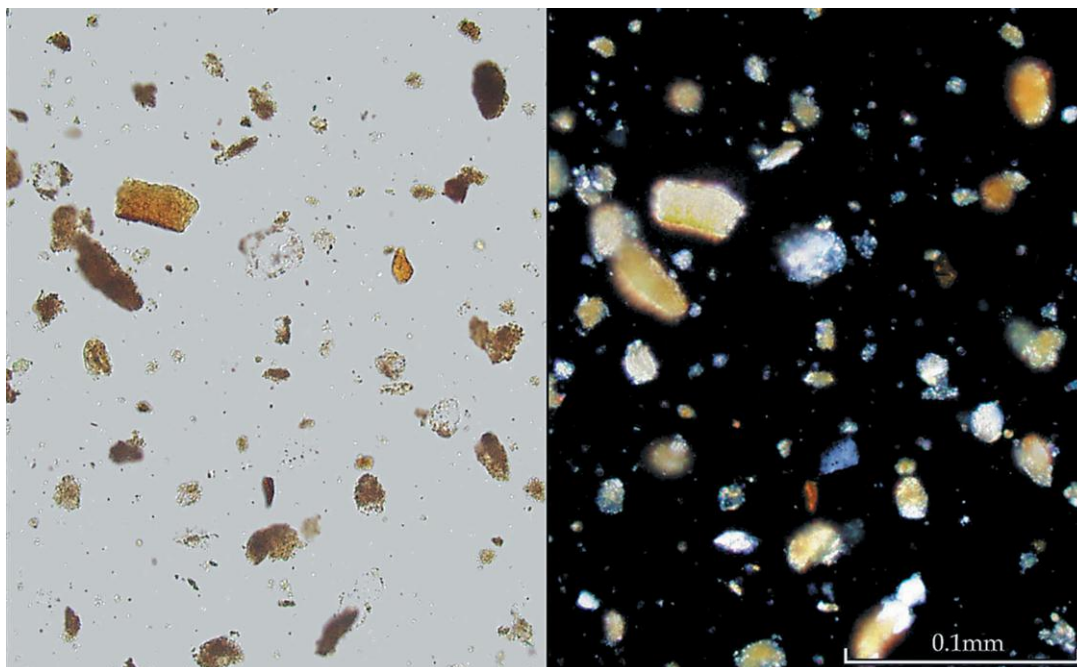
**Obr. Okr sv. francouzský**



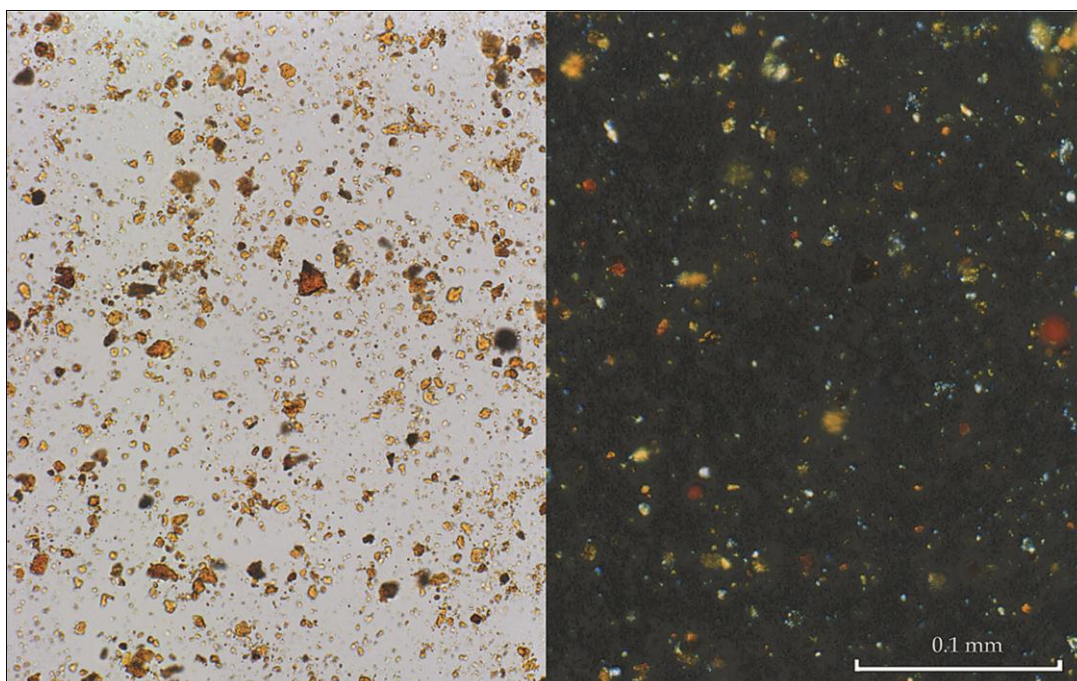
**Obr. Pozzuola přírodní**



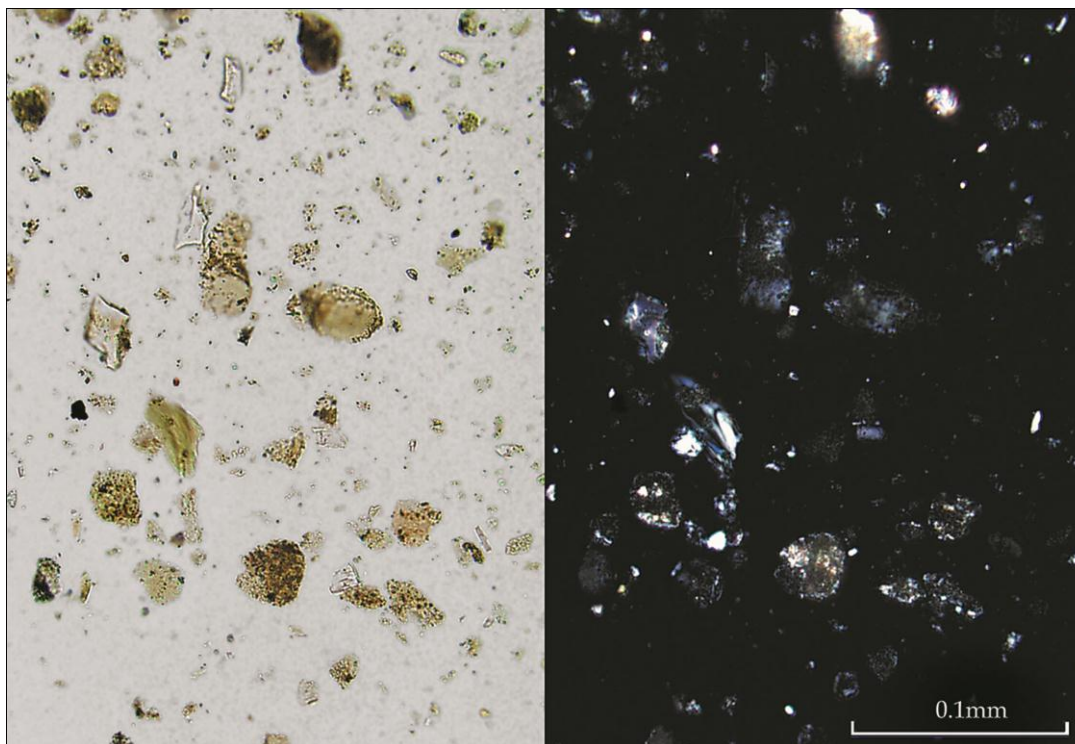
**Obr. Umbra přírodní**



**Obr. Siena přírodní**

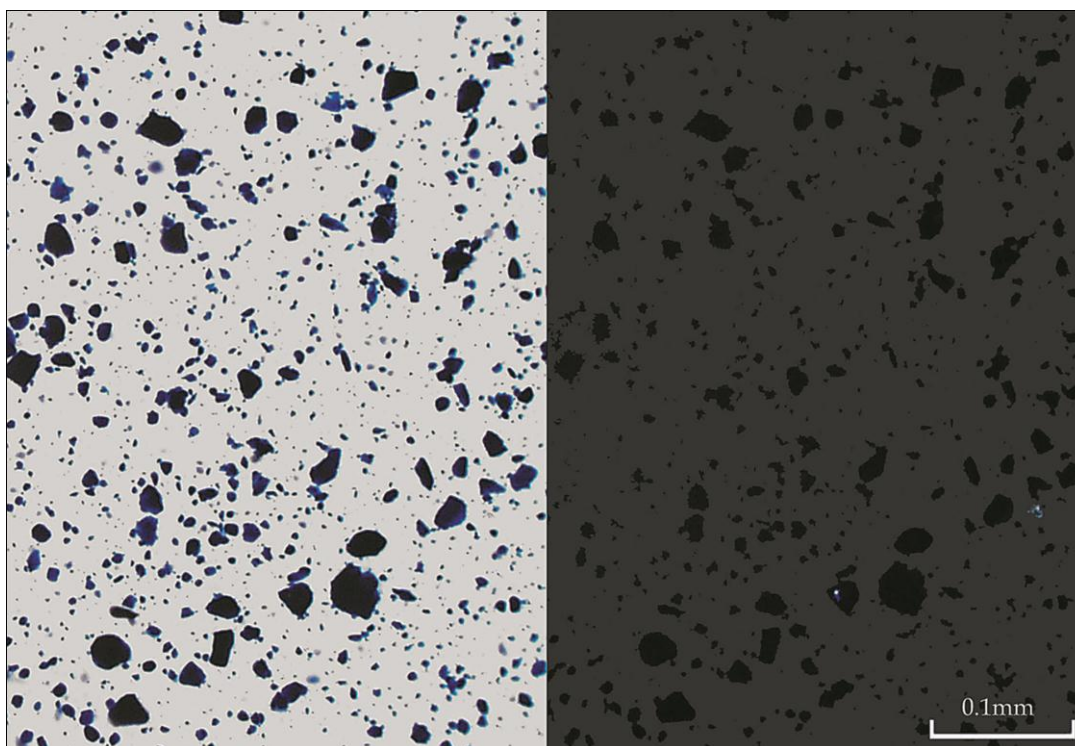


### **Obr. Zem zelená přírodní**



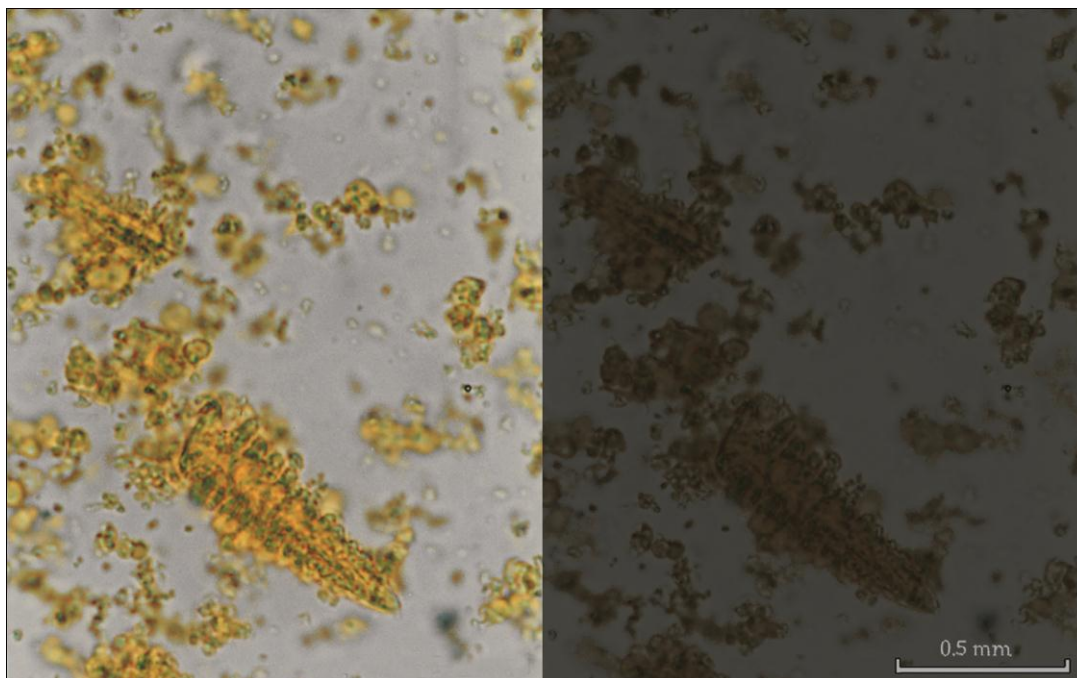
. Zem zelená,  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , má index lomu 1.6-1.7, dvojlom 0.01- 0.03, velikost částic 1-20 mikronů. Částičky jsou zelené až hnědé, destičkovitého tvaru

### **Obr. Pruská modř**



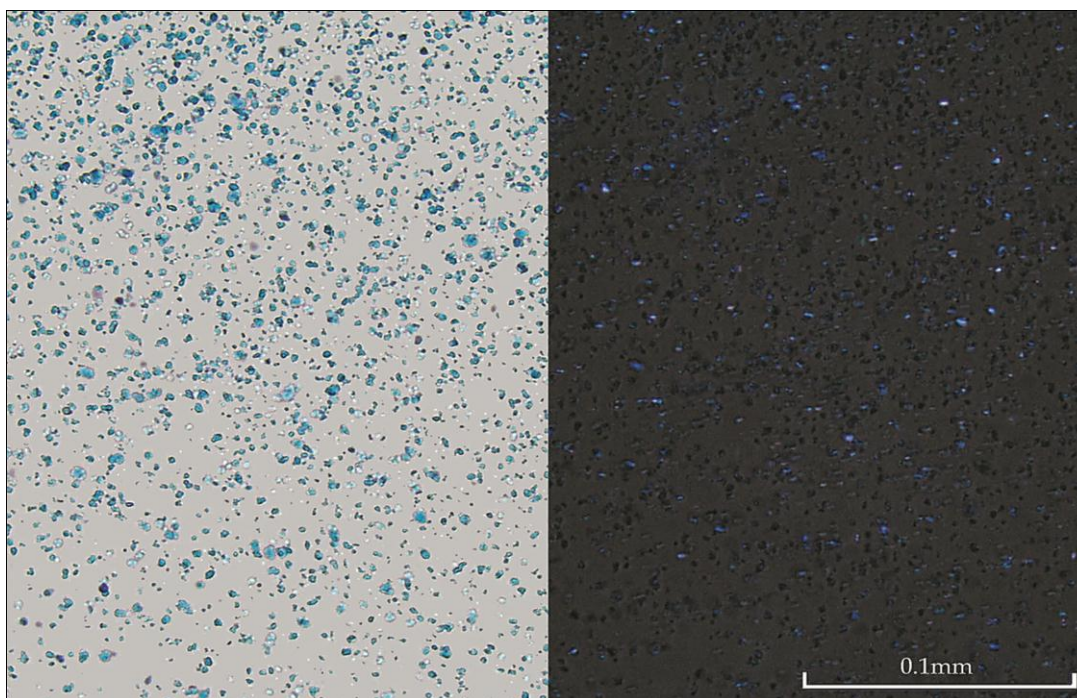
Pruská modř,  $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$ , index lomu má 1.56-1.57, je izotropní (amorfní), velikost částic je asi 1 mikrometr (v mikroskopu jsou vždy viditelné pouze aglomeráty).

## **Obr. Aureolin**



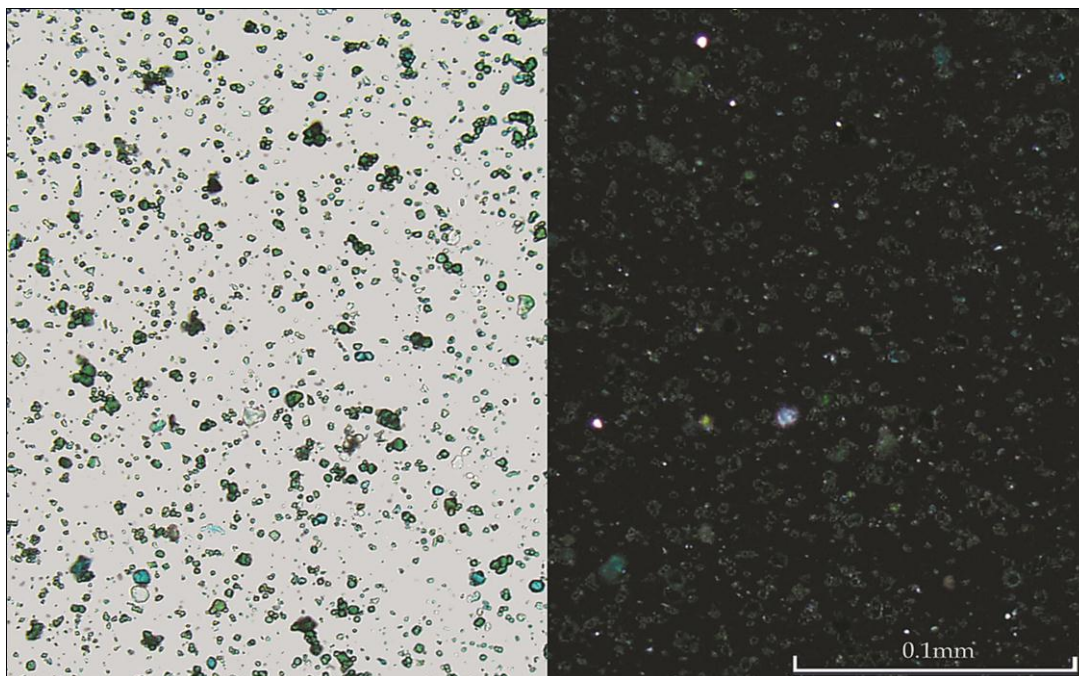
. Aureolin  $K_3(\text{Co}(\text{NO}_2)_6)$ , index lomu 1.72-1.76, je izotropní (krychlový), velikost částic 1-3 mikronů. Obsahuje krystalické dedritické aglomeráty patrné někdy až při vysokém zvětšení.

## **Obr. Kobalt modrý**



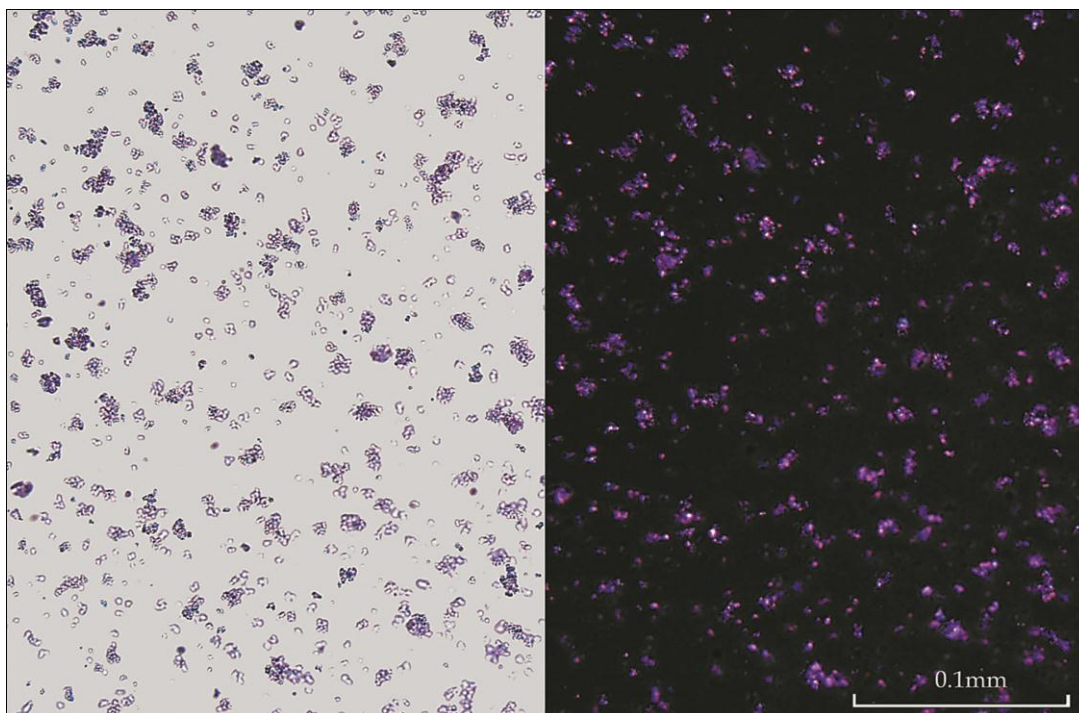
Kobaltová modř,  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , index lomu je asi 1.7, částice jsou amorfní, jejich velikost je 1-10 mikrometrů. Okrouhlé částice nevykazují dvojlom, mají temně modrou na fialovělou barvu. Vyrábí se škála odstínů od modré po zelenou a jsou-li částice dostatečně velké, jsou transparentní, jinak pseudoopakní.

### **Obr. Kobalt zelený**



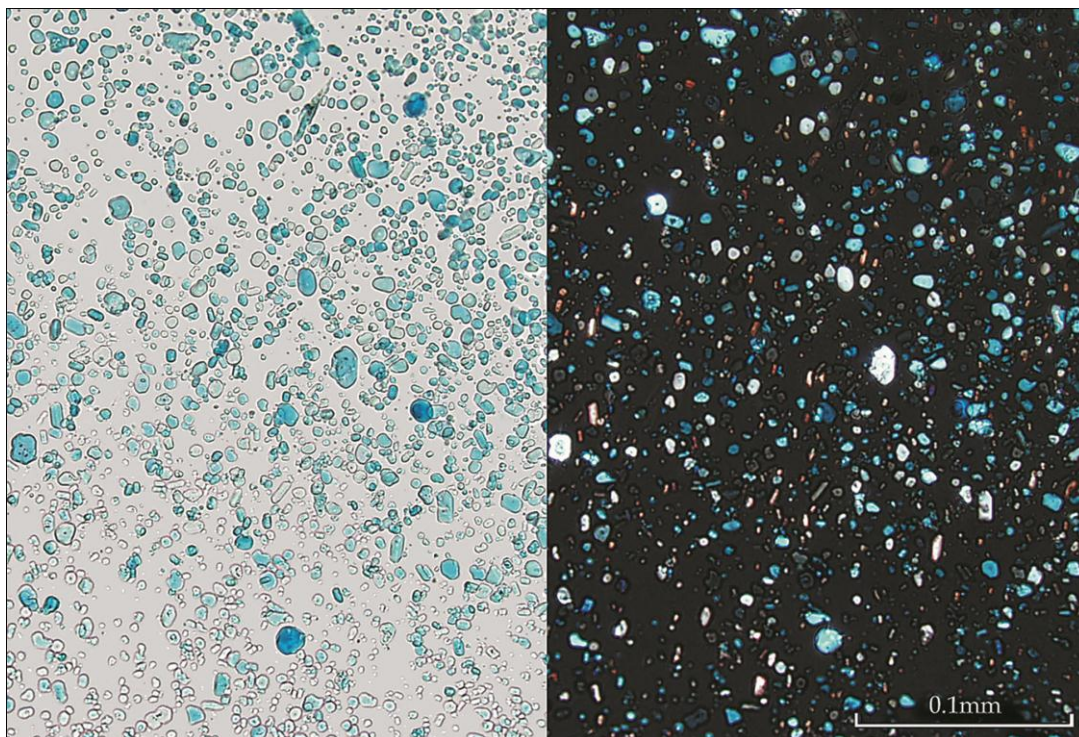
. Kobaltová zeleň,  $\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$ , má index lomu 1.9-2, částice dvojlom nemají (jsou amorfní), nebo vykazují slabý dvojlom. Velikost částic je 3-5 mikronů. Částice jsou okrouhlé, transparentní, zelené nebo modrozelené.

### **Obr. Kobalt fialový**



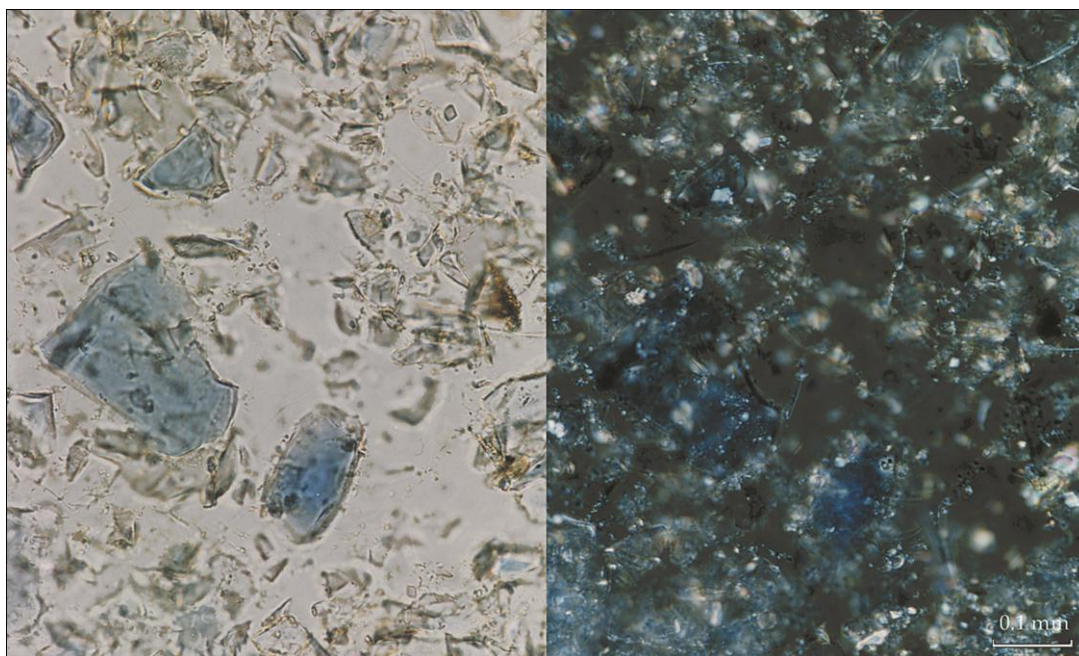
Kobaltová violeť,  $\text{Co}_2(\text{PO}_4)_3$ , má index lomu 1.65-1.79, dvojlom 0.14, velikost částic je 1-10 mikrometrů. Částice jsou okrouhlé, transparentní, v procházejícím polarizovaném světle vykazují lososově červený - světle fialový pleochroismus, při zkřížených polarizátorech pigment vykazuje anomální polarizační barvy a interferenční barvy

### **Obr. Celinova modř**



. Celinová modř,  $\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$ , index lomu má 1.84, je izotropní (amorfni), velikost částic je 1-10 mikrometrů. Blankytně modré nebo bezbarvé okrouhlé částice tvoří okrouhlé agregáty.

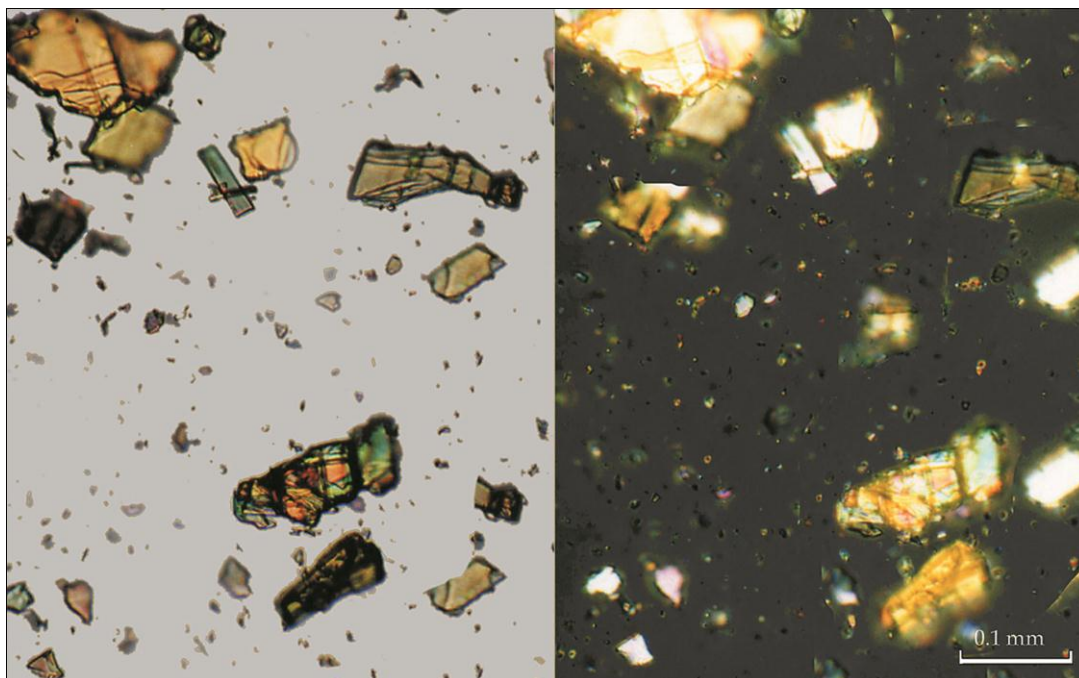
### **Obr. Smalt**



Smalt,  $\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$ , index lomu je 1.49-1.5, dvojlom jen u některých částic, jiné jsou amorfni. Velikost částic je 5-50 mikronů. Smalt má velké částice s charakteristickými ostrými rohy, velké kousky mohou obsahovat bubliny.

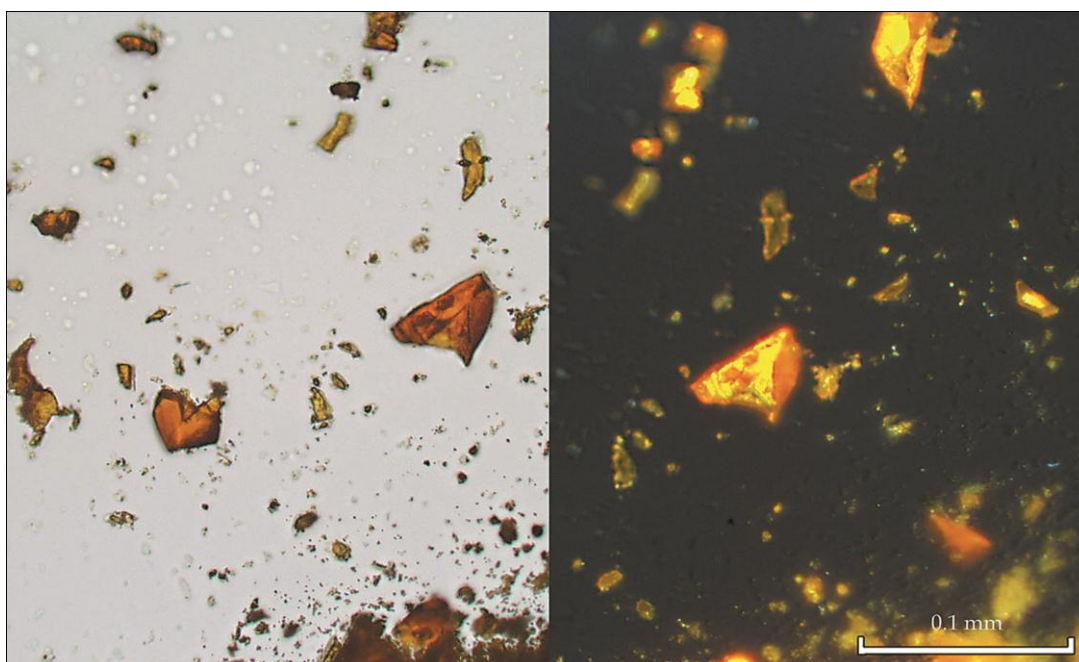
Odstín se pohybuje od světlé nebeské modři po hluboce modrou nafialovělou barvu.

## **Obr. Auripigment**



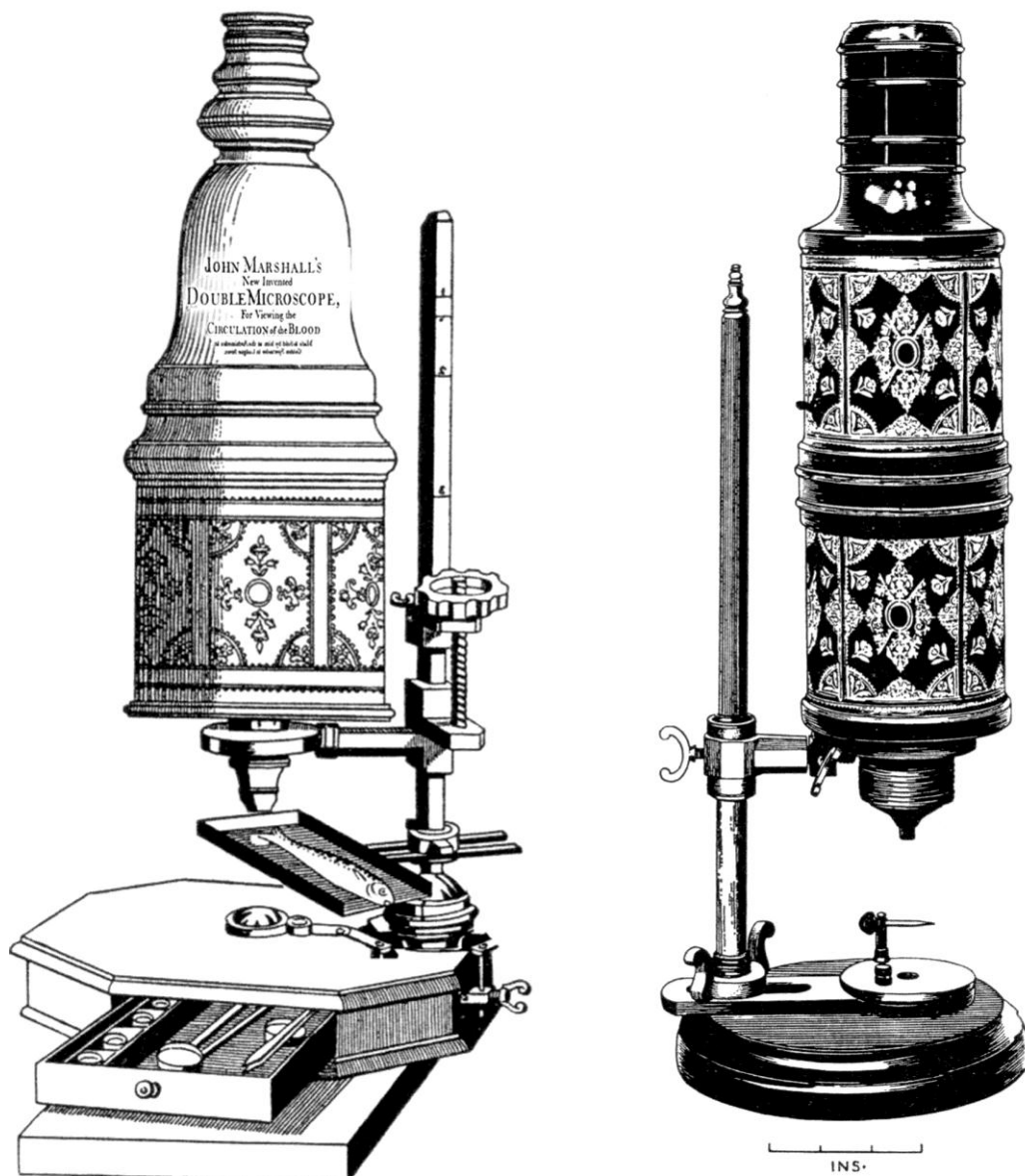
Auripigment,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , má index lomu 2.4-3, index lomu je 0.6 nebo je izotropní (amorfní), velikost částic u těženého je až 50 mikronů. Destičkovité vrstevnaté částice jsou v procházejícím světle žluté do zelena, při zkřížených polarizátorech vykazují růžové, žluté a zelené polarizační barvy členěné do čtyřhranných polí.

## **Obr. Realgar**



Realgar,  $\text{As}_4\text{S}_4$ , index lomu asi 3, dvojlom 0.166 nebo amorfní, velikost částic 5-20 mikrometrů. Částice jsou v dopadajícím světle oranžovo-červené, v procházejícím polarizovaném světle spíše oranžové. Typický je silný dvojlom a tmavé lemování částic.

## Obr. První mikroskopy



.Vlevo: Mikroskop Johna Marshalla z r. 1704 Vpravo: Mikroskop vyrobený Christopherem Cockem pro Roberta Hooka r. 1660.

## **Literatura**

---

<sup>1</sup> Palenik J., Microchemical Reactions in Particle Identification. In: McCrone W.C., Particle Atlas II., Ann Arbor 1974

Okáč A., Základy analytické chemie kvalitativní, Přírodovědecké vyd., Praha 1952

Bendetti-Pilcher A. Identification of Materials, Wien 1964

Mařík P., Králová H. Identifikace žlutých pigmentů, STRA 1992

Mařík P., Králová H. Mikrochemická identifikace pigmentů, STRA 1992

Šimůnková E., Karhan J. : Pigmenty, barviva a metody jejich identifikace. VŠCHT Praha 1993

<sup>2</sup> McCrone W.C., Delly J.G., Polarized Light Microscopy, Ann Arbor 1978

McCrone W.C., Particle Characterisation by PLM I.-III., Microscope 30-31, (1982-83)

McCrone W.C., The Microscopical Identification of Artists Pigments, J11C Covoderer Group 1-2, (1982), 611-34

McCrone W.C., The Particle Atlas I.-V., Principles and Techniques, Ann Arbor 1973

McCrone Walter, Polarized Light Microscopy, Chicago 1987