

Chimica dei Pigmenti

I pigmenti, come già detto, sono sostanze colorate che vengono applicate su di una superficie mediante un mezzo in cui sono insolubili o dispersi in una massa in cui sono ugualmente insolubili.

I pigmenti possono essere divisi in vario modo:

A) da un punto di vista chimico:

pigmenti inorganici: sali, ossidi, sali complessi.

pigmenti organici: pigmenti propriamente detti, cioè sostanze organiche insolubili nel mezzo di applicazione e lacche, cioè coloranti insolubilizzati come sali o come complessi.

B) da un punto di vista storico:

pigmenti usati fin dalla preistoria,

pigmenti dell'antico Egitto

pigmenti dei Greci e dei Romani

pigmenti del Medioevo

pigmenti del Rinascimento

pigmenti della Riforma e della Controriforma

pigmenti del 1600-1700

pigmenti della prima metà del 1800

pigmenti dalla seconda metà del 1800 ai giorni nostri.

Mentre, da un punto di vista “geografico”, non dobbiamo dimenticare i pigmenti usati in passato da civiltà non europee. Dovremo quindi considerare, almeno, i pigmenti dell'India antica e quelli usati nei regni dell'America Centrale prima dell'arrivo degli Spagnoli. Per quanto riguarda i pigmenti della Cina, del Giappone e genericamente dell'estremo oriente, essi sono strettamente correlati fra loro.

Pigmenti storici, un breve riassunto

In pratica, fino al 1856, anno in cui Perkin preparò e commercializzò la “mauveina” possiamo dire che non ci siano state grandi introduzioni di pigmenti fondamentali, a parte quella del Blu di Prussia, alla fine del 1600, quella di alcuni pigmenti bianchi messi a punto verso la fine del 1700 e i primi anni dell'800 per cercare di sostituire il bianco di piombo, molto velenoso, e quella di vari tipi di cromato di Pb che garantivano una gamma cromatica molto ampia sui toni del giallo-rosso.

Ci si era dedicati, soprattutto, ad ottenere pigmenti inorganici di sintesi, ad es. i pigmenti di Marte, ossidi di ferro più puri di quelli che si trovavano nelle “terre”; oppure si erano ottenuti, casualmente, pigmenti rari, come l'azzurro oltremare che si formava spontaneamente nei forni da calce, come già osservato da Goethe nel 1787 che rilevò come a Palermo venisse usato questo pigmento al posto del vero lapislazzuli.

Le cose cambiarono completamente dopo la metà dell'800 quando lo sviluppo tumultuoso dell'industria chimica mise a disposizione dei pittori un numero sempre più grande di pigmenti, inorganici, e, soprattutto, organici, questi ultimi, quasi sempre, con colori accesi e brillanti, su cui essi si lanciarono senza controllarne prima la stabilità nel tempo, ottenendo risultati spesso molto deludenti, (vedasi ad es. i girasoli “oscuri” di van Gogh, o, più vicino a noi, i 5 grandi pannelli murali dipinti da Rotko per l'Università di Harvard nel 1963 sulla tonalità del rosa-rosso, che dovettero essere rimossi fra il 1973 e il 1979 perché il colore si era completamente alterato e nemmeno in modo uniforme).

Un altro problema che nacque a partire dall'800 fu la messa in vendita dei colori in tubetto, già pronti. Prima di allora ogni pittore in genere preparava i colori nella sua bottega, e conosceva abbastanza bene il comportamento sia dei pigmenti che dei leganti; inoltre questo comportamento era noto da molto tempo e, quindi, c'era un rischio minore di commettere errori. Solo i pittori che volevano sperimentare nuove vie di preparazione andavano incontro a grossi problemi.

Il pigmento in tubetto, inoltre, spesso veniva mescolato con altri meno pregiati o addizionato con altri ingredienti dal produttore per ottenere maggiori utili, e quindi anche la sua stabilità poteva risultare diversa da quella nota.

Preparazione di un pigmento:

La manifattura di un pigmento coinvolge due fasi distinte:

La prima comprende la sequenza delle reazioni chimiche che portano alla formazione del pigmento, la seconda, che può essere condotta contemporaneamente alla prima, o può coinvolgere post-trattamenti specifici, assicura che il pigmento venga ottenuto nella sua forma fisica più adatta. Ad es. nella sua più adatta forma cristallina, o con le più adatte dimensioni delle particelle, o, ancora, che la superficie di queste sia stata modificata in modo opportuno.

In genere i pigmenti organici vengono preparati in particelle le più piccole possibili, che, però, garantiscano la massima forza del colore e la massima trasparenza.

Al contrario i pigmenti inorganici vengono preparati in particelle dalle dimensioni di 0,2-0,3 micron per ottenere la massima opacità.

Trattamenti delle superfici delle particelle vengono effettuati abbastanza di frequente per migliorare le prestazioni dei pigmenti. Ad es. si possono trattare le particelle di pigmento con surfactanti organici per migliorare la loro dispersibilità nel mezzo organico usato per applicare il pigmento, oppure le particelle di un pigmento possono venir ricoperte con un ossido inorganico, come la silice, per aumentare la resistenza alla luce e la stabilità chimica del pigmento stesso.

Pigmenti inorganici naturali, derivati soprattutto da minerali, sono stati usati fin dalla preistoria e alcuni di essi, come gli ossidi di ferro mantengono una certa importanza anche oggi.

L'origine dei pigmenti inorganici sintetici può essere fatta risalire agli antichi Egizi. La gamma dei pigmenti inorganici moderni è stata sviluppata, soprattutto, durante il diciannovesimo e il ventesimo secolo e comprende pigmenti bianchi, il più importante dei quali è il biossido di titanio, pigmenti neri, soprattutto il "carbon black", e pigmenti colorati appartenenti a varie classi di composti chimici, come gli ossidi, ad es., quelli di Fe e Cr, i solfuri, come quello di Cd, i cromati di Pb e pigmenti dalla struttura più complessa come l'ultramarino e il blu di Prussia.

Il colore nei pigmenti inorganici:

Il colore, nei pigmenti inorganici, nasce da transizioni elettroniche completamente diverse da quelle responsabili del colore dei pigmenti organici. Per esempio, possono coinvolgere transizioni a trasferimento di carica fra ligando e metallo, come avviene nei cromati di piombo, oppure fra due atomi di metallo che si trovano in un diverso stato di ossidazione, come avviene nel Blu di Prussia fra Fe^{2+} e Fe^{3+} . Negli ultramarini, poi, il colore è dovuto ad anioni radicali dello zolfo, intrappolati nella matrice cristallina.

I pigmenti inorganici mostrano, in genere, un' elevata opacità intrinseca, che può essere attribuita all'alto indice di rifrazione causato dall'arrangiamento compatto degli atomi nella struttura cristallina.

Nella preparazione di questi pigmenti si usano vari metodi sintetici.

Spesso la preparazione chimica viene condotta in una soluzione acquosa da cui il pigmento può essere fatto precipitare direttamente nella sua adatta forma fisica. In altri casi si usano reazioni allo stato solido, ad alta temperatura, come per gli ultramarini e gli ossidi misti, mentre, processi in fase gassosa sono importanti per due pigmenti che vengono preparati in enormi quantità, come il biossido di titanio e il carbon black.

Un modo non dispersivo di affrontare lo studio dei pigmenti inorganici può essere quello di

dividerli in classi di composti chimici diversi: metalli, ossidi, sali, sali complessi, etc.

Metalli:

Nel passato i metalli usati maggiormente in pittura sono stati: oro e argento.

Oro: è stato usato sia in lamine sottilissime (foglie), preparate dai “battiloro” a partire da monete (contenevano l'oro più puro), sia in polvere per dare una luce particolare.

L'oro si prestava bene ad essere ridotto in foglia in quanto è molto malleabile; era possibile ottenere foglie così sottili da essere trasparenti. L'oro veniva battuto inserendolo fra fogli di carta o pergamena e ripetendo l'operazione più volte; per preparare le foglie più sottili si usava una pergamena speciale preparata non con la pelle, ma con la membrana interna, che veniva detta “pelle dei battiloro”. Le dimensioni dei singoli pezzi erano di circa $8,5\text{cm}^2$.

Le foglie sono state usate soprattutto nel periodo medievale, in cui venivano usate come sfondi, applicandole molto spesso su uno strato di bolo che veniva sovrapposto ad uno strato di gesso. Il bolo d'Armenia era un materiale naturale ricco di ferro, un'ocra rossa soffice e untuosa, che risultava particolarmente adatta per realizzare superfici d'oro particolarmente lucidate e dalla calda luminosità. Per le iniziali e le illustrazioni dei manoscritti, la foglia veniva fissata con chiara d'uovo, miele, succhi vegetali come il latte di fico o il succo d'aglio o con miscele di sostanze come l'“asiso”, che Cennini preparava con gesso sottile, chiara d'uovo, miele, “cera d'orecchia” e un po' di colla. Una volta che la foglia era fissata, veniva levigata con una pietra o un dente d'animale riscaldati, in modo che l'oro diventasse più lucido e più scuro. L'operazione, infatti veniva detta “brunitura”. Talvolta si è usata anche la tecnica dello “sgraffito”: l'oro veniva dipinto con una pittura a tempera che veniva rimossa secondo un disegno preciso creando effetti di luce molto belli. Altre volte l'oro veniva applicato su di una superficie dipinta: si realizzava su di essa un disegno con una vernice ad olio, usando un pennello molto sottile; quando il disegno era quasi asciutto, si applicava su di esso la foglia d'oro. L'eccesso di oro veniva facilmente eliminato e rimaneva il solo disegno in oro. I “mordenti ad olio” variavano molto, a volte erano piuttosto densi, per dare all'applicazione in oro un effetto a rilievo, altre volte erano invece più “sciolti”, per dare la sensazione di una superficie continua.

L'oro in polvere veniva preparato macinando la polvere grossolana, ottenuta come limatura o segatura, insieme al miele, e lavando via, poi, il miele con acqua. Il motivo per cui si ricorreva alla macinazione in presenza di miele era che le particelle d'oro, per effetto della pressione esercitata su di loro con il pestello, invece di dividersi in particelle più piccole, si riassociano diventando più grandi. Il miele serviva, quindi, a tenerle separate durante la macinazione e a separare le particelle più piccole appena formate. Un altro procedimento che veniva utilizzato consisteva nell'amalgamare l'oro con il mercurio macinandoli assieme; si otteneva una pasta più o meno densa a seconda della quantità di mercurio. Questa pasta veniva chiusa in un sacco di stoffa e pressata in modo da eliminare l'eccesso di mercurio; si otteneva un amalgama duro e friabile che veniva polverizzato. Il mercurio veniva, quindi, allontanato con le opportune precauzioni per riscaldamento e si otteneva l'oro in polvere. Esistono altre ricette medievali per la preparazione dell'oro in polvere, alcune del tutto fantasiose.

L'oro in polvere veniva usato come fosse un inchiostro, mescolato con chiara d'uovo o gomma. Spesso si usava su pagine di pergamena tinte con porpora per ottenere effetti particolari. Anche l'oro in polvere poteva essere brunito. Si scoprì, prima del 12° secolo, che era possibile applicare foglie d'oro anche sulle pagine dei libri e che si poteva usare, così, meno oro di quanto fosse necessario per la scrittura con polvere d'oro, per cui, spesso si utilizzò questa tecnica. Molte volte per ottenere un colore più uniforme e meno costoso si aggiungeva dello zafferano o dell'ocra per colorare le zone su cui l'oro non si fissava, e si aggiungeva alla gomma del miele per allungare i tempi di essiccamento dell'adesivo.

Inoltre l'oro in polvere veniva usato, non brunito, in pittura, da solo per illuminare abiti blu, grigi o

rossi, o con altri pigmenti, ad es. per dare maggiore luminosità ai capelli biondi o per effetti di luce su foglie e rami. Lo troviamo impiegato in entrambi i modi nella "Nascita di Venere" del Botticelli.

Per imitare l'oro, troppo costoso, si sono usati altri pigmenti metallici:

- 1) argento macinato mescolato con un colorante giallo come lo zafferano,
- 2) bismuto metallico polverizzato che veniva riscaldato ad alta temperatura con un oggetto di agata arroventato e che poteva dare l'impressione sia di oro brunito che di argento.
- 3) stagno su cui è stato applicato l'oro grazie ai "mordenti ad olio", ad es. nella Cappella dei Medici (Benozzo Gozzoli), mantenendo quella inalterabilità che non si sarebbe ottenuta con una pittura che imitasse l'oro.

Argento: usato, in genere, in polvere per manoscritti miniati, o, vedi sopra, per imitare l'oro.

In epoche più recenti si sono usati:

Alluminio: usato in polvere come pigmento a scaglie, a volte chiamato "aluminium bronze powder" per associazione con le polveri ottenute da leghe di rame.

Antimonio: usato in polvere e detto iron black.

Piombo: presente nel pigmento PbO per dare il cosiddetto pigmento "cenere di piombo" o "ossido grigio".

Sono stati anche descritti pigmenti metallici di zinco, acciaio inox, nichel e rame-nichel e di leghe metalliche rame-zinco e rame alluminio che danno colori da rame scuro a limone chiaro.

Mentre l'oro, se puro, risulta pressoché inalterabile nel tempo, gli altri metalli subiscono quasi tutti delle alterazioni dovute a fenomeni ossidativi o all'attacco di agenti chimici, che fanno variare il colore e la lucentezza. L'oro, però, può fessurarsi e in questo caso appare il sottostante bolo rosso, che veniva usato per rendere il colore della sottilissima lamina d'oro più caldo o, talvolta, la terra verde, anch'essa usata come supporto, in questo caso per rendere il colore della lamina d'oro più freddo.

Ossidi metallici

Ossidi colorati contenenti Ferro:

Gli ossidi di ferro, prima naturali e poi artificiali, sono sicuramente quelli che sono stati usati più ampiamente come pigmenti attraverso i secoli, anche se non dobbiamo dimenticare la "terra verde" costituita invece da silicati di ferro.

Questi ossidi hanno costituito i pigmenti principali nei colori dal giallo, al rosso, al marrone, fino al nero.

In genere sono tutti caratterizzati da un'elevata durabilità, una notevole opacità, una bassa tossicità e un basso costo. Solo i gialli sono più delicati perché tendono a diventare più rossi a temperature elevate a causa della formazione di Fe_2O_3 . Il colore è stato attribuito, principalmente, all'assorbimento della luce dovuto ad un trasferimento di carica ligando-metallo, anche se è probabilmente influenzato dalla presenza di transizioni d-d di campo cristallino. Il difetto maggiore di questi pigmenti è la mancanza di brillantezza e di intensità.

Fino ad oggi si conoscono ben 15 ossidi, ossidi-idrossidi e idrossidi del ferro. Di questi, solo l'ematite (alfa- Fe_2O_3 , rossa) si ritrova in massa (ne esistono infatti miniere) mentre tutti gli altri sono componenti più o meno abbondanti di pigmenti come le ocre, le terre d'ombra, le terre di Siena, sia naturali che ottenute per calcinazione.

Gli ossidi ottenuti per sintesi, ad es. precipitandoli da soluzioni di sali di ferro ed eventualmente calcinando il precipitato, sono stati chiamati in vario modo: ad es. "Pigmenti di Marte" (Giallo di Marte, Rosso di Marte, etc. poiché il Ferro, per gli alchimisti, era il metallo di Marte); "Caput mortuum" dal colore fra il porpora e il violetto spento. Il vantaggio di questi, nei confronti delle "terre", è che sono pigmenti molto più puri, cioè non sono presenti composti che si possono alterare

variando il colore, e che, nella preparazione, si può ottenere l'abito cristallino adatto, cosa impossibile nel caso delle terre. Quando questi pigmenti vengono preparati per precipitazione, per ottenere l'abito cristallino adatto, la soluzione viene "inseminata" con cristalli della forma cristallina voluta.

Ocra gialla : è un pigmento naturale costituito da "argilla" contenente goethite, $\alpha\text{-FeO(OH)}$, di colore giallo-bruno, e/o lepidocrocite, $\gamma\text{-FeO(OH)}$, di colore giallo-arancio, e, talvolta, jarosite, $\text{KFe(SO}_4)_2(\text{OH})_6$, in cui il potassio può anche essere sostituito dal sodio. Una volta questi minerali venivano identificati con il nome "limonite", e venivano considerati un unico composto cui si attribuiva una precisa formula chimica; oggi il nome limonite è diventato un nome generico usato per indicare ossidi idrati di ferro poco cristallini. Il colore può variare dal giallo chiaro fino ad un giallo bruno a seconda della provenienza. Si differenzia dalle terre di Siena e dalle terre d'ombra in quanto non contiene ossidi di Manganese. Nelle ocre troviamo, come altri minerali, silice o silicati, mica, feldspati, gesso, calcare, etc. Ci sono ocre molto opache e sono quelle più usate nel Medioevo e altre più trasparenti come la "raw sienna", la terra gialla trovata vicino a Siena. I colori sono molto variabili, dal giallo chiaro al camoscio, ad un giallo più scuro (verso il marrone) ad un colore oliva.

La preparazione del pigmento viene fatta macinandolo finemente in acqua; si ottiene una pasta contenente circa il 50% di acqua, che viene poi seccata. L'essiccamento deve essere condotto a bassa temperatura, altrimenti il colore si altera, diventando prima aranciato e poi rosso.

Il colore è molto stabile, non si altera né nella macinazione richiesta per la preparazione del pigmento, né con il tempo, né per esposizione alla luce e all'aria. Può essere mescolata con tutti i pigmenti, soprattutto con i bianchi e resiste all'azione di acidi diluiti e alcali.

Si può usare con ogni tecnica pittorica, acquarello, olio, tempera, affresco, ma il suo colore non era adatto per le miniature.

Il colore non è brillante a parte quello delle ocre di Oxford che sono le più luminose e anche le più soffici.

Le ocre gialle (in realtà il termine ocra è sinonimo di giallo) sono state usate fin dalla preistoria, ad es. nelle grotte di Altamira e Lascaux, poi da Egizi, Cretesi, Greci, Romani, etc. fino ad oggi. Fu il pigmento giallo preferito da Raffaello e da Tiziano, anche se quest'ultimo usò molto anche l'orpimento.

Il minerale di ferro responsabile del colore delle ocre gialle è lo stesso che costituisce il

Giallo di Marte: uno dei pigmenti di Marte preparati durante il 1700 precipitando con un alcali (calce, NaOH , KOH , etc.) gli ossidi idrati di ferro, ad es. goethite, da una soluzione acquosa di sali di ferro (solfati, cloruri, nitrati e acetati). Il giallo di Marte si otteneva asciugando il precipitato a bassa temperatura. Il colore era giallo o giallo-bruno, ma poteva essere schiarito mettendo allume nella soluzione del sale di ferro prima della precipitazione con alcali. A volte il pigmento veniva chiamato "crocus martius" per ricordare il colore dello zafferano. In alcuni casi, per rendere il colore più chiaro e luminoso si mescolava il pigmento con orpimento o cromato di piombo. Contrariamente a quello delle ocre, il colore era molto puro e rimaneva intenso anche se il pigmento veniva macinato molto finemente.

Strettamente correlato è l'

Arancio di Marte : questo veniva preparato dal giallo di Marte arrostandolo in modo da formare un po' di Fe_2O_3 . A seconda dell'intensità e della durata dell'arrostitimento il colore risultava più o meno rossastro. Le caratteristiche sono uguali a quelle del giallo di Marte.

Ematite: il cui nome deriva dal greco "aima, aimatos" che vuol dire sangue, è il minerale di ferro più comune, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, di colore rosso spento. Più raramente appare lucido e riflettente. L'ematite rossa in polvere è abbondante in molte rocce e nei terreni a cui impartisce la caratteristica colorazione rossa. Nell'ematite può essere presente fino al 15% in peso di alluminio. L'alta stabilità

del composto indica che esso è il punto di arrivo della catena di alterazioni degli altri ossidi di ferro e per questo è tanto diffuso nel suolo, ma indica anche che il pigmento che si ottiene è decisamente durevole ed affidabile.

Molto probabilmente è stato il primo pigmento utilizzato, infatti, si è accertato che, nella preistoria, venivano colorati con terra rossa i corpi dei defunti per motivi rituali o per dare l'impressione che il sangue scorresse ancora nelle loro vene. Inoltre nelle pitture rupestri più antiche troviamo impronte di mani, sia in negativo che in positivo, realizzate con ocre rosse.

L'ematite è il colorante principale presente nei pigmenti, sia naturali che sintetici, a base di ossido di ferro, nelle tonalità rosso, marrone e porpora, usati da tutte le civiltà; in genere questi pigmenti sono sotto forma di terre, o ocre, ricche di ematite. A Pozzuoli, vicino a Napoli, si trovava una terra rosa dal bel colore salmone, forse usata in alcuni dipinti murali medievali, un'altra, di colore marrone, è stata usata a Firenze (Daniel V. Thompson).

Ematite adulterata con calcare, carbone e sabbia è stata identificata in pitture murali romano-britanniche.

È adatta per tutte le tecniche pittoriche e può essere mescolata con tutti i pigmenti. Rende meglio nelle pitture murali che nei quadri e nella miniatura. Mescolata con gomma arabica, con miele o con latte, è stata usata, in Egitto, come inchiostro rosso per scrivere sui papiri.

I Romani distinguevano quattro tipi di rossi a base di ossidi di ferro: l'ematite, la rubrica, la sinopia e l'ocra rossa. Di ematite se ne conoscevano cinque tipi diversi. La sinopia, proveniente da Sinope nel Ponto, aveva tre gradazioni diverse dal rosso chiaro allo scuro, e, all'epoca dei Romani, veniva venduta con un particolare sigillo che ne garantiva l'autenticità. Questa ocre ha dato il suo nome ai disegni preparatori degli affreschi, le sinopie, che venivano tracciati, in genere, in rosso, ed il suo nome è passato ad indicare una qualunque terra rossa.

Rosso di Marte e Scarlatto di Marte: si ottenevano per calcinazione del giallo di Marte (trattato sopra). In un rosso di Marte di produzione belga, accanto a goetite ed ematite è stato identificato anche arancio di cromo.

Le caratteristiche sono uguali a quelle del Giallo di Marte, a parte la maggiore stabilità al calore.

La produzione di ematite sintetica può essere realizzata in vari modi:

Cristalli romboedrici rosso brillanti possono essere ottenuti aggiungendo HCl a 98°C a $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Si mantiene la reazione a questa temperatura per sette giorni, durante i quali precipitano i cristalli. Anche riscaldando il nitrato ferrico a 300°C con glicol etilenico, all'aria, si ottiene ematite.

Un altro metodo consiste nello scaldare solfato ferroso eptaidrato con calce; un altro ancora nella disidratazione della goetite o altri ossidi-idrossidi di ferro a temperature superiori a 900°C in ambiente ossidante. In tal modo si ha un'ematite cristallina analoga al minerale naturale. Una temperatura più bassa, 230-280°C, porta alla cosiddetta ematite disordinata, in cui ci sono cationi che si pongono negli spazi interstiziali entro la struttura di transizione goetite-ematite. Questo può essere un indizio che il pigmento è stato preparato in società pre-industriali, in cui, senza l'uso del carbon fossile, temperature superiori a 900°C erano difficili da mantenere a lungo.

Un altro metodo è quello di ossidare la magnetite a temperature superiori a 400°C o, ancora, quello di ossidare film di ferro all'aria a 1027°C per 10 ore.

Il rosso veneziano, introdotto nel 1700 è stato il primo rosso di ferro preparato calcinando il precipitato ottenuto dalla reazione tra il vetriolo verde ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e la calce, e non per riscaldamento di ocre gialle.

Caput mortuum: il nome è associato ad un pigmento rosso-porpora scuro o violetto ottenuto dalla calcinazione, sempre in condizioni controllate, del vetriolo verde.

Bruno di Marte: si ottiene dalla calcinazione del Giallo di Marte o, direttamente, precipitandolo da una soluzione di Ferro e Zinco in HCl per aggiunta di carbonato di sodio. Il precipitato va lavato con acqua per eliminare i sali solubili e, quando il suo colore è diventato, da verde, bruno, si

asciuga fra fogli di carta. Si possono ottenere tonalità più scure aggiungendo alla soluzione di vetriolo verde sali di Nickel, Cobalto o Manganese.

In questi pigmenti che si ottengono dal vetriolo, se la calcinazione non è molto spinta, come accade per i pigmenti gialli, può rimanere dello zolfo; la sua eliminazione, a temperature maggiori, spiegherebbe il miglioramento che si ha nel comportamento dei pigmenti di colore più scuro.

Molte delle variazioni di colore dipendono, però, anche dalle dimensioni delle particelle di pigmento.

Nero di ossido di ferro: si otteneva in Mesopotamia e a Creta per riscaldamento di ocre e calcari a temperature fra 800 e 1100°C; veniva realizzato nella decorazione delle ceramiche. Il nome potrebbe anche indicare la magnetite, o un “nero di Marte” o un solfuro di ferro. A parte quest'ultimo, gli altri due sono una miscela non stechiometrica di ossidi di Fe^{2+} ed Fe^{3+} , che, però, sono presenti in quantità quasi uguali; il prodotto viene quindi indicato con la formula, non esatta, di Fe_3O_4 .

L'ossido di ferro micaceo viene usato nel rivestimento protettivo dei metalli; le sue particelle, infatti, formano sulla superficie dei metalli uno strato riflettente che riduce la degradazione del film dovuta alle radiazioni e, formando una barriera contro l'umidità, aiuta a proteggere i metalli dalla corrosione.

Pigmenti bianchi a base di ossidi metallici

Alla fine del 1700, quando la preparazione del bianco di piombo divenne di tipo industriale, ci si accorse della sua tossicità; infatti gli operai addetti alla raschiatura del pigmento dal metallo presentavano “dolori addominali, respiro debole, capogiri, fino a cecità e paralisi”. Si cercò quindi di sostituirlo con qualche altro pigmento. Quelli che si affermarono nel tempo furono il Bianco di Zinco (ZnO) e il bianco di Titanio (TiO_2).

Bianco di Zinco o Bianco Cinese:

È un pigmento di sintesi che venne preparato per la prima volta nel 1770, anche se era noto da molto tempo, come sottoprodotto della preparazione dell'ottone. Esiste anche un suo minerale, la Zincite, ma questo è spesso colorato per la presenza di notevoli quantità di Manganese. Nel 1782, in una relazione scientifica, Guyton de Morveau affermò che il Bianco di zinco non era velenoso, era inerte e aveva un buon potere coprente, per cui costituiva la migliore alternativa al bianco di Piombo. Purtroppo in olio seccava piuttosto lentamente, ma questo difetto poteva essere eliminato aggiungendo del solfato di Zn, anch'esso bianco. Alla fine del 1700 figurava fra i pigmenti disponibili a livello industriale, ma il suo utilizzo non era diffuso in quanto il suo potere coprente, anche se buono, non poteva competere con quello del bianco di piombo. Fu solo a partire dal 1830 che il bianco di Zinco si affermò come pigmento adatto a tutte le tecniche, ma soprattutto indispensabile in mezzo acquoso. Importanti per la sua affermazione, furono i miglioramenti apportati nella produzione ma soprattutto l'introduzione, come medium di applicazione, di oli siccativi bolliti con pirolusite. Dal 1845 venne prodotto da molte fabbriche in tutto il mondo. La sua produzione avveniva in due modi diversi: il primo (processo francese) consisteva nell'ossidazione controllata di vapori di Zn a 300°C e dava un pigmento molto puro; il secondo (processo americano) consisteva nel bruciare minerali di Zn con carbone e dava un prodotto meno puro. A volte si sono bruciati insieme minerali di Zn e Pb per ottenere pigmenti, l'ossido di zinco piombato, contenente più del 90% di ossido di Zn e il 10% circa di ossido di Pb e l'ossido di Zn piombico contenente un 75% di ZnO.

Le particelle di ZnO possono presentare morfologie diverse, cristalli di tipo aciculare isolati o geminati o in combinate tetraedrica, formati nel più lento processo francese, o particelle di tipo nodulare, di aspetto sferico, comuni nella più rapida produzione americana.

Esistono diversi tipi di Bianco di Zinco, basati sulle diverse dimensioni delle particelle: Red Seal,

meno puro e con particelle di grandi dimensioni, come il Gold Seal; Green Seal con particelle di dimensioni un po' più piccole e purezza > 99%; White Seal che ha le particelle più piccole (0,5-0,7mm) e la stessa purezza del Green Seal, ma uno scarso potere coprente. Esiste poi il Gray Seal che contiene anche Zn metallico. Quelli con particelle dalle dimensioni maggiori richiedono meno olio.

Lo troviamo usato spesso in miscela con bianco di Pb o Barite (BaSO_4) o aggiunto, come agente schiarente, a molti pigmenti colorati da parte degli stessi produttori. Sono state usate miscele di Bianco di Zn con Bianco di Titanio o Bianco di Pb, in cui il primo veniva aggiunto agli altri per migliorare le loro caratteristiche, specie in impieghi all'aperto.

Si è detto che il suo forte assorbimento in UV protegge i pigmenti di Ti e Pb da alterazioni fotochimiche, ma è stato anche rilevato che può facilitare la decolorazione di pigmenti organici. In miscela con il Blu di Prussia rende quest'ultimo più stabile alla luce rispetto a quanto fanno altri pigmenti bianchi. Le dimensioni delle sue particelle, le impurezze presenti e i difetti nei cristalli giocano, però, un ruolo importante nel suo comportamento come catalizzatore nell'alterazione fotochimica di altri pigmenti (qualcuno ha, però, notato un effetto negativo sulla stabilità del Blu di Prussia!!).

Alcuni studi hanno dimostrato che il bianco di Zn tende a trasformare in saponi di Zn gli acidi grassi presenti in alcuni oli, e che il grado di saponificazione dipende dalle dimensioni delle particelle (con quelle più piccole la saponificazione è maggiore). Questo comporta un indurimento dello strato e ha un effetto benefico in quanto lo rende più resistente nell'esposizione all'aria. Per questo motivo viene spesso aggiunto al bianco di bario e al bianco di titanio.

Recentemente è stato dimostrato che, per esposizione a radiazioni nel vicino UV, ZnO può portare alla formazione di acqua ossigenata; questo può causare la disidratazione di altri pigmenti con conseguente polverizzazione.

Secondo Max Doerner, non è adatto come fondo nella pittura ad olio. Esposto all'aria diventa ghiaioso, si scioglie in basi, ammoniacca ed acidi senza dare effervescenza.

In presenza di umidità, ZnO può trasformarsi in carbonato, mentre in presenza di umidità e anidride solforosa può diventare solfato di zinco, e in presenza di acido solfidrico, solfuro di Zn, soprattutto se il pigmento è disperso in mezzo acquoso. Tuttavia sono tutti pigmenti bianchi, per cui, se non contiene Pb, non si notano variazioni di colore, però, l'aumento di volume può causare rotture della pellicola pittorica. E' compatibile con tutti i pigmenti, anche con quelli di rame. Non va bene in affresco.

Ultimamente è stato usato per preparare, con ossido di Co e ossido di Bi, "ossidi misti" di colore verde e giallo, che vengono usati come pigmenti.

Bianco di Titanio:

E' un nome che indica varie forme di TiO_2 , principalmente il rutilo e l'anatase, ma anche altri pigmenti bianchi meno importanti che non sono ossidi. E' un prodotto della tecnologia del XX secolo poiché, mentre i composti a base di titanio sono abbondanti in natura, il titanio, come metallo, è stato conosciuto solo alla fine del 1700. Il minerale anatase non è stato usato dai pittori come pigmento, mentre il rutilo minerale potrebbe essere stato utilizzato, anche se il suo colore non ha nulla della luminosità del pigmento artificiale, infatti il suo colore varia dal giallo al bruno.

Sebbene i biossidi di titanio siano stati preparati subito dopo la scoperta del metallo, l'uso come pigmento ebbe inizio dopo la prima guerra mondiale (in Francia venne commercializzato l'anatase dopo la metà degli anni 1920) ma si affermò solo negli anni trenta. La preparazione avviene in vari modi, i più importanti sono: idrolisi in soluzione acquosa (processo solfato), ossidazione in fase vapore di TiCl_4 (processo cloruro). Nel primo processo si usa il minerale Ilmenite, FeTiO_3 , che viene sciolto in acido solforico per formare i due solfati di Ti e Fe. Quest'ultimo viene trasformato tutto in Fe^{2+} per aggiunta di ferro metallico; la soluzione viene concentrata, si ha la precipitazione di $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, che si allontana per filtrazione. Quindi la soluzione viene bollita per provocare la precipitazione di TiO_2 idrato che si origina dall'idrolisi del solfato. Infine il precipitato così ottenuto viene calcinato a 800-1000°C. A seconda dell'inseminazione durante la precipitazione, si possono

ottenere sia il rutilo che l'anatase.

Nel processo cloruro, il rutilo minerale viene trattato con cloro in presenza di carbone, come agente riducente, a 800-1000°C per formare $TiCl_4$. Questo viene purificato per distillazione, quindi ossidato in fase vapore a 1500°C con ossigeno, mentre il cloro si ricupera. Ovviamente il pigmento che si ottiene per questa via è molto più puro.

Il pigmento diventato importante è il rutilo di sintesi, in quanto risulta più stabile all'azione degli agenti atmosferici rispetto all'anatase; inoltre risulta meno adatto come catalizzatore di processi chimici o fotochimici di alterazione di altri pigmenti. TiO_2 è inerte chimicamente, resiste ad acidi e basi, esclusi l'acido fluoridrico e il solforico concentrato, a caldo. Si usa anche come colorante alimentare per la sua inerzia chimica. Viene tagliato con solfato di Bario: Titanox A è il TiO_2 puro, mentre il Titanox B contiene il 25% di biossido di titanio e il 75% di solfato di bario. Questo è possibile dato il suo elevato indice di rifrazione: 2,74 per il rutilo, 2,52 per l'anatase. Ha quindi un'opacità elevatissima. Viene spesso usato in miscela con altri pigmenti.

Silice:

Con questo termine si identificano molti diversi pigmenti di formula SiO_2 ottenuti dalle fonti più diverse, con diversi abiti cristallini, o amorfi. Abbiamo così la silice da diatomee, identificata con il nome "tripoli" quando le particelle sono molto piccole. Le rocce silicee possono essere trasformate in pigmenti per calcinazione, raffreddamento rapido con acqua, e macinazione. La silice amorfa si può trasformare in una silice "soft", quando la macinazione è molto spinta, o in una silice "hard", quando la macinazione è più grossolana. È facile ritrovare silice quando si analizzano delle superfici pittoriche, ma, in genere, essa viene aggiunta ai pigmenti come addensante o per far aumentare il loro volume. Esistono varie forme di silice cristallina, il più noto è il quarzo, al punto che vengono dette "quarzo", sia le sue forme alfa e beta, che le altre forme cristalline di silice, come cristobalite, tridimite, etc. A volte si usa il termine "sabbia", ma questo dovrebbe essere riservato a granulometrie comprese fra 0,06 e 1 micrometro. Esiste anche un quarzo criptocristallino i cui cristalli non sono evidenti al microscopio ottico.

Allumina:

In realtà si conoscono molti ossidi e ossidi-idrossidi dell'alluminio le cui formule sono Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, $AlO(OH)$ che presentano forme cristalline diverse. Fra gli ossidi il più comune è il corindone, o il suo analogo sintetico alfa- Al_2O_3 . L'ossido di alluminio non viene utilizzato come pigmento autonomo, ma come substrato per le lacche. In questo caso si forma durante la precipitazione da soluzioni acquose e può assumere molti diversi abiti cristallini a seconda della temperatura, della concentrazione dei reagenti, del pH della soluzione e del tempo di precipitazione. L'idrato di alluminio si usa come additivo nei colori ad olio in tubetto per evitare la separazione, anche se è preferibile l'uso della cera. Se si mescola con olio dà un bianco vitreo senza potere coprente.

Talvolta atomi di Al sostituiscono atomi di ferro nell'ematite cristallina, per cui, nelle ocre, si può trovare anche Al. Esistono, poi, molti ossidi secondari, gli alluminati, come $CaAl_2O_4$, noto come *Satin white*, l'alluminato di Cobalto, $CoAl_2O_4$, o blu cobalto, l'alluminato di piombo, $PbAl_2O_4$, e quello di ferro, $Fe^{+2}Al_2O_4$ e, persino, un ossido misto di alluminio, cromo e cobalto, noto come Verde Turco.

Bianco di Stagno:

La sua storia, come pigmento bianco, comincia nel settore vetrario e ceramico a partire dal nono secolo a. C. in Iraq. Il primo esempio esplicito di ricetta per la sua preparazione lo troviamo in un manoscritto del 1500; questa ricetta è uguale a quella usata per la preparazione del bianco di piombo, solo che vengono usati fogli di stagno. Assumendo che la chimica sia molto simile a quella del piombo, possiamo dire che il prodotto che si ottiene per questa via è una miscela di carbonato e idrossido di Sn. Lo stagno raramente si ritrova in siti archeologici, in quanto si trasforma in una miscela di SnO e SnO_2 per ossidazione intercrystallina diretta, oppure si trasforma

in una polvere grigia di Sn a causa di una modificazione allotropica e questa trasformazione è detta peste dello stagno. Van Dyke cercò di usare il biossido di Sn in olio, ma disse che aveva troppo poco corpo e che poteva andar bene solo per miniare manoscritti, uso ben documentato nel passato. Fu anche studiato come sostituto del bianco di piombo, ma venne scartato perchè il colore tendeva al giallo o al blu, aveva poco corpo e seccava male.

Ossido di Antimonio:

Se ne parlò quando si cercarono alternative al bianco di Pb. E' un pigmento bianco che non è stato quasi mai usato da solo, ma sempre in miscela con ossido di Zn o Barite. La formula del composto puro è Sb_2O_3 , infatti questo è presente per il 99%, mentre Sb_2O_4 è presente per meno dell'1%. Un altro ossido abbastanza importante è Sb_2O_5 , ma esistono altri ossidi di composizione diversa. La produzione avviene, in genere, per ossidazione del solfuro. Non fu usato molto come pigmento fino all'introduzione del Timonox nel 1919 e conobbe un periodo di notevole diffusione intorno agli anni 1930, quando si scoprì che era in grado di controllare la trasformazione terrosa dell'anatase. L'introduzione del rutilo, come forma cristallina del TiO_2 negli anni 1940, diminuì l'importanza dell'ossido di antimonio come pigmento, relegandolo nell'uso di fire-retardant.

Ossido di Arsenico:

L'arsenolite è il minerale di formula As_2O_3 , noto anche come arsenico bianco. In natura non è molto comune, mentre è importante il suo analogo sintetico usato per la produzione dei solfuri Orpimento e Realgar, che sono pigmenti molto importanti. Esistono molti altri ossidi di As, tutti bianchi e tutti facilmente solubili in acqua.

Ossidi colorati non contenenti ferro

Ossido di Cromo:

L'ossido di Cromo, Cr_2O_3 , è un pigmento verde-oliva opaco. La sua forma naturale è l'eskolaite che si trova come cristalli prismatici di colore verde-nero, dalla lucentezza metallica, spesso confusi con magnetite o ematite e che, spesso, si ritrova in rocce calcaree metamorfiche contenenti cromo. L'eskolaite, però, non è stata usata come pigmento.

La preparazione del pigmento è stata effettuata, in genere, per calcinazione di una miscela di bicromato di potassio con acido borico e zolfo. Il pigmento è il più stabile fra tutti i pigmenti verdi, è adatto a tutte le tecniche di pittura, è inalterabile al calore, inattaccabile da acidi forti e alcali e non sbiadisce alla luce. All'inizio del 1800 era usato a Sèvres e Limoges nelle fabbriche di porcellane, ma il suo vero utilizzo come pigmento avvenne a partire dal 1835, anche se è stato ritrovato in un quadro di Turner del 1812.

Ossido di Cromo idrato, viridian:

L'ossido di cromo idrato, $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$, venne preparato nel 1838 a Parigi, ma il metodo di preparazione fu reso noto solo nel 1859. Esso consiste nel riscaldare, lentamente, al rosso scuro, una miscela di cromato alcalino con acido borico in eccesso. Dopo la completa riduzione il prodotto è messo in vasi contenenti acqua fredda e lasciato ad idratarsi. Successivamente si lava con abbondante acqua calda per allontanare i sali solubili e si asciuga. Il prodotto finito può contenere del boro che si è combinato chimicamente. Il pigmento ha un bellissimo colore verde, intenso, molto luminoso, trasparente; è adatto per tutte le tecniche pittoriche; è inattaccabile dagli acidi diluiti, dagli alcali e dalla luce; un forte riscaldamento può, però, causare la sua disidratazione trasformandolo nell'ossido di cromo anidro dal colore verde-oliva opaco.

Al microscopio il pigmento è caratterizzato da particelle verdi, brillanti, trasparenti, birifrangenti, con moderato indice di rifrazione.

Ossidi di Manganese: se ne conoscono diversi, MnO , $MnO(OH)$, MnO_2 , etc. e costituiscono vari minerali di Mn. Gli idrossidi vengono in genere chiamati psilomelano. Un pigmento importante è

stato MnO_2 , che costituisce il minerale pirolusite. Il colore è nero ed è stato ritrovato in pitture rupestri preistoriche. Secca troppo rapidamente in olio, per cui non è stato usato come pigmento autonomo che solo occasionalmente. Ossidi e idrossidi di manganese sono presenti nelle terre d'ombra in quantità che variano dal 5 al 20%. Le terre di Siena ne contengono meno del 10%. E' stato aggiunto ad altri pigmenti, nei colori ad olio, per facilitare l'essiccamento e, talvolta, è stato usato come base per lacche.

Ossidi di Pb: Il più importante, fra quelli a base di solo Pb è sicuramente il

Minio: la sua formula chimica è Pb_3O_4 , in realtà $2PbO \cdot PbO_2$; è un pigmento artificiale, attualmente di colore rosso brillante, che si ottiene dalla calcinazione del Bianco di Piombo, $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, oppure da quella del litargirio, o del massicot, PbO . E' alterabile, ma venne molto impiegato in periodo classico e medievale, quando il suo colore, a causa delle diverse tecniche di preparazione, era più chiaro e più aranciato. Molto spesso veniva chiamato "cerussa usta" per non confonderlo col "minium" un termine con cui veniva talvolta indicato il cinabro, HgS . Molto spesso, in epoca classica, venne usato unito alle ocre a base di Fe_2O_3 , preparando il pigmento attraverso un processo di torrefazione. Nel Medio Evo venne usato moltissimo per miniare i codici, talvolta insieme al vermiglione. Il termine "miniatura" indicò all'inizio un lavoro fatto con il "minio", sia che questo nome indicasse il vero minio o il vermiglione. Può alterarsi, trasformandosi completamente in PbO_2 di colore bruno che si trova anche in natura associato a minerali ricchi di Pb. Venne adulterato con polvere di mattone e ocre o diluito con silice, allumina, silicati, grafite, ma venne anche usato per adulterare il vermiglione. E' stato usato per molto tempo per proteggere il ferro dalla corrosione. E' attaccato dall'idrogeno solforato, che lo trasforma in PbS bruno, e dagli acidi in generale, mentre resiste agli alcali. L'acido nitrico diluito lo trasforma, per ossidazione, nel pigmento bruno-nero PbO_2 . Va bene in olio, ma in polvere e in affresco scurisce. Se nella preparazione da bianco di Pb si scalda poco, si forma un pigmento giallo-rosso che è poco stabile e va eliminato con lavaggi successivi. Quando si usa in olio è bene aggiungere un po' di cera per non farlo seccare troppo rapidamente. A volte si usa per precipitarvi sopra dei coloranti organici; si ottengono colori brillanti, però dalla stabilità non sicura.

Litargirio : è un minerale di colore giallo; la sua formula è PbO , e il suo abito cristallino è tetragonale. Si trova in associazione con la cerussite ed è un prodotto di ossidazione del Pb metallico. Può ulteriormente ossidarsi a minio. Il pigmento utilizzato in pittura è, però, in genere, quello preparato artificialmente che viene detto "massicot", il cui abito cristallino è ortorombico. In origine il nome litargirio veniva usato per indicare un sottoprodotto della preparazione di metalli preziosi, soprattutto dell'argento. E' stato usato, come agente siccativo aggiunto, nella preparazione dei colori ad olio. Molto spesso è stato ritrovato come impurezza nel minio o rosso di Piombo. Il litargirio è la forma cristallina stabile al di sotto dei $540^\circ C$ mentre il massicot è la forma cristallina stabile al di sopra dei $540^\circ C$; la composizione chimica è la stessa. Sia l'uno che l'altro sono stati ritrovati in pitture e manoscritti, ma si è anche detto che alcune identificazioni via spettroscopia Raman, in particolare quella sul Trionfo d'Amore attribuito a Botticelli, erano poco attendibili in quanto il PbO si poteva essere formato sotto l'azione del calore del laser che avrebbe provocato la degradazione del PbO_2 presente nel dipinto, a sua volta prodotto di degradazione spontanea del bianco di Pb.

La stabilità del PbO verso gli agenti chimici è analoga a quella del minio.

Esistono poi altri pigmenti gialli basati su ossidi di Pb, in particolare quelli a base di ossido di Pb e Sb e quelli a base di Pb e Sn.

Ossidi di Piombo e Antimonio: se ne conoscono essenzialmente due, più alcuni ossidi terziari, in cui è presente anche Bismuto, Stagno o Zinco. Il più importante è quello noto come Giallo di Napoli che ha una storia che inizia nell'antico Egitto e giunge fino ai giorni nostri. Esso è analogo al minerale bindeimite $Pb_2Sb_2O_6(O,OH)$. Il secondo è analogo al minerale raro rosiaite $PbSb_2O_6$.

Sebbene la composizione della forma principale dell'ossido di Pb e Sb sia considerata attualmente $Pb_2Sb_2O_7$, in passato gliene sono state attribuite molte altre. La struttura del composto può essere generalizzata come $A_2B_2O_7$, essa è molto versatile, per cui in A si possono trovare Pb(II), Sn(II) e Bi(II), mentre in B, quasi tutti i metalli che possono assumere una struttura di coordinazione ottaedrica compresi Pb, Sn, Sb, Bi, Zn. Esistono poi strutture difettive in cui l'ossigeno può parzialmente mancare. Tuttavia studi sulla formazione degli ossidi di piombo, antimonio e stagno, hanno evidenziato che, a meno che il rapporto Sb/Sn sia 1:1, appena l'ossido si forma, si forma anche un po' di $PbSb_2O_6$. La struttura tipo bindeimite si ottiene calcinando ossidi di Pb e Sb alle adatte temperature; il diagramma di fase PbO-Sb₂O₅ mostra che una miscela di questi due ossidi, ricca di Pb, comincia a fondere a 820°C. Tuttavia le fonti per ottenere questo pigmento sono state le più varie, si è usato anche tartrato di antimonio e potassio e si sono aggiunte: silice, tartaro, allume, sale da cucina, etc. Il composto $PbSb_2O_6$ si ottiene in buona quantità calcinando fra i 680 e i 1000°C ossidi di piombo, antimonio e stagno, miscelati in modo tale che il rapporto Sn/Sb sia 1:2. Ci sono state molte identificazioni di questi pigmenti in pitture ed altri oggetti; i primi ritrovamenti si sono verificati in vetri egizi del periodo 1550-1295 a.C., mentre l'uso in pittura è accertato dall'inizio del 1500, con un picco intorno al 1750-1850, dopo di che venne rimpiazzato progressivamente da CdS e cromati. Ossidi ternari contenenti anche Sn sono stati trovati negli affreschi della scuola di Raffaello nella Loggia di Psiche alla Farnesina, insieme ad ossidi di Pb e ossidi di Sn. Tutti questi pigmenti sono strettamente legati fra loro e al giallo di Pb e Sn.

Ossidi di Sn e Pb : ci sono due pigmenti di particolare interesse basati su Pb e Sn, in genere noti come giallo di Pb e Sn, che sono stati usati molto diffusamente fra il 1300 e il 1750 nella pittura europea. Il primo viene definito giallo di Pb e Sn di tipo I e ha la composizione Pb_2SnO_4 . La sua struttura cristallina è ortorombica ed è molto simile a quella del Pb_3O_4 , che però a temperatura ambiente è tetragonale e assume la struttura ortorombica per raffreddamento a 170K. Entrambi i materiali possono essere visti come composti a valenza mista di formula generale $M_2^{II}M^{IV}O_4$. La sintesi di Pb_2SnO_4 viene realizzata calcinando un ossido di Pb, in genere PbO, con SnO_2 , alla adatta temperatura. Intorno a 780°C i reagenti sono solidi, fra 780 e 1060°C per miscele con $PbO/SnO_2 > 2:1$ il composto Pb_2SnO_4 può formare miscele eutettiche con PbO; quella che si forma a temperatura più bassa si forma a 850°C. Chiaramente siamo sempre in presenza di miscele non stechiometriche di ossidi di Pb e Sn come viene evidenziato dalle analisi di campioni.

Il secondo pigmento, noto come giallo di Pb e Sn di tipo II, viene, in genere, identificato con la formula $Pb(Sn,Si)O_3$ e mostra, in studi di diffrazione, che gli atomi di Si e Pb sono distribuiti in modo casuale sullo stesso tipo di siti con lo Sn, portando ad ipotizzare la formazione iniziale di un silicato di Pb che si trasformerebbe nel composto atteso a circa 750°C. La formula del composto sarebbe $Pb(Sn_{1-x}Si_x)O_3$. Il composto si decompone a circa 1100°C. Si conoscono anche altri ossidi di questo tipo, alcuni con notevoli quantità di Sn. Dagli studi effettuati è emerso che il tipo I ha rimpiazzato il tipo II in Italia nella seconda metà del 1400. Pare che questo pigmento sia specifico dell'Europa. Il giallo di Pb e Sn è ancora usato come pigmento. Le fonti italiane identificano questo tipo di pigmento come *giallolino*.

Per alcuni si può pensare ad un unico sviluppo, nel tempo, di questo pigmento, da giallo di Pb e Sn, contenente o meno silice, a giallo di Pb e Sb.

I pigmenti ad ossidi metallici misti possono essere considerati una sottospecie dei pigmenti inorganici complessi. Il nome generico, però, non è esatto, in quanto questi pigmenti non sono miscele, ma composti costituiti da due o più ossidi metallici. Ogni pigmento ha una struttura cristallina definita che è determinata dal reticolo della specie ospite. Un altro o altri ossidi diffondono ad alta temperatura nel reticolo dell'ospite creando o una soluzione solida o un nuovo composto. Costituiscono un gruppo importante, anche se limitato, di pigmenti colorati inorganici. La maggior parte contengono cationi metallici la cui carica è bilanciata da anioni ossigeno. Strutturalmente possono appartenere a 14 tipi strutturali, ma i più comuni sono il rutilo e lo spinello.

La loro importanza si basa sulla stabilità alla luce, al calore e all'attacco di aggressivi chimici. Si usano sia per colorare i vetri che come pigmenti in pittura.

Il loro colore dipende dall'incorporazione nel lattice dell'ospite di cationi cromofori. L'ospite può essere un ossido singolo, come SnO_2 , o TiO_2 , oppure un ossido misto come lo zirconio (ZrSiO_4) o gli spinelli (MgAl_2O_4 oppure TiZn_2O_4). La maggior parte degli ospiti si trovano in natura come minerali e, se puri, sono incolori. È la stabilità dei reticoli degli ospiti che conferisce a questi pigmenti la grande resistenza al calore e quella verso gli agenti corrosivi dei mezzi in cui vengono dispersi. L'indice di rifrazione dell'ossido ospite influisce sul potere coprente del pigmento finale. Tipici ossidi ospiti sono ZrO_2 , lo zirconio e gli spinelli sopra ricordati, SnO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, etc. Cromofori sono gli ioni dei metalli di transizione, come Fe, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, V ed elementi delle terre-rare come Ce, Pr, Nd in particolare.

Quando l'ospite è un ossido misto l'incorporazione del cromoforo si realizza meglio durante la preparazione ad alta temperatura dell'ossido misto a partire dai singoli ossidi. Quando l'ospite è un singolo ossido l'incorporazione è meglio ottenuta durante una transizione di fase ad alta temperatura, come avviene nella trasformazione dell'anatase in rutilo o durante la formazione dell'ossido da carbonati o da altri sali. I difetti nel reticolo cristallino dell'ospite favoriscono l'incorporazione dei cromofori. L'incorporazione del cromoforo consiste in una sostituzione o, meno spesso, nella formazione di un composto di addizione.

Spinelli: I pigmenti che hanno la struttura di uno spinello vengono usati soprattutto come coloranti per ceramica e plastica. Coprono un'ampia gamma di colori e molti sono stabili fino a 1400°C e resistono alla temperatura di fusione del vetro. Un altro vantaggio è che sono miscibili gli uni negli altri e quindi si possono ottenere molti colori intermedi. Hanno formula chimica AB_2X_4 . La loro simmetria è cubica e, come già detto, derivano da un minerale naturale MgAl_2O_4 . Se ne conoscono più di 100; più della metà sono scuri (marroni o neri). Molti basati su Fe-Cr-Zn (marroni), Fe-Cr-Zn-Mn (marrone scuro), Fe-Cr-Zn-Co (neri) vengono usati per invetriare ceramiche, come smalti, per colorazioni in massa di ceramica e plastica. Ricordiamo i cosiddetti spinelli neri: Nero di cromo, ferro e nichel; Nero di cromo e rame (Pigment black 28); Nero di ferro e cobalto (Pigment black 29); Nero di ferro, cromo e cobalto (Pigment black 27); Nero di ferro e manganese (Pigment black 26).

Pigmenti tipo rutilo: Questi pigmenti derivano tutti dal biossido di Titanio nella sua forma più stabile che è il rutilo. La struttura cristallina del rutilo è molto comune per i composti del tipo AX_2 , come sono gli ossidi dei metalli tetravalenti come Ti, V, Nb, Mo, W, Mn, Ru, Ge, Sn, Pb e Te; o come gli alogenuri degli elementi bivalenti come Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn. Si preparano dissolvendo gli ossidi cromoforici in uno stato di ossidazione diverso da +4 nel reticolo cristallino del rutilo. Per mantenere il bilanciamento delle cariche si aggiungono altri ossidi di cationi "di compensazione", ad es. $\text{Ni}^{2+} + \text{Sb}^{5+}$ in rapporto 1:2 (come $\text{NiO} + \text{Sb}_2\text{O}_5$), $\text{Cr}^{3+} + \text{Sb}^{5+}$ (come $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_5$), etc. Uno dei più importanti è il pigmento giallo Ti-Ni-Sb che ha Ni come cromoforo e Sb come catione di compensazione. Possono essere preparati per semplice calcinazione degli ossidi di partenza mescolati.

Pigmenti tipo Zirconio: Derivano dalla struttura cristallina tetragonale dello Zirconio. La struttura è un po' distorta. Sono molto più recenti degli altri due. I colori più importanti sono il blu, il giallo e il rosa. Sono molto stabili a temperature elevate per cui si usano nelle vetrificazioni. I cromofori possono essere V, Pr, Fe, etc. Per facilitare la reazione di formazione si possono aggiungere dei mineralizzanti quando si fanno reagire silice e ZrO_2 . Per quanto riguarda la formazione del colore si possono dividere in pigmenti di inclusione e pigmenti di sostituzione difettiva. Questi ultimi hanno colori più brillanti, ma sono ancora poco noti. Il più noto è il pigmento Zr-Si-V dal bellissimo colore blu. Il pigmento rosa corallo formato per inclusione di Fe_2O_3 è un tipico esempio di pigmento di inclusione. Un altro pigmento di inclusione è quello verde che si ha per inclusione di Cr_2O_3 .

Ossido di Alluminio e Cobalto: veniva chiamato alluminato di cobalto e gli si attribuiva la formula CoAl_2O_4 anche se, in realtà, si è visto che per ogni mol di Al_2O_3 ci sono 0,6-0,7 mol di CoO . Si forma in cristalli cubici con la struttura dello spinello, dove i cationi dell'alluminio occupano siti ottaedrici e gli atomi di cobalto siti tetraedrici (spinello normale). Si prepara per reazione in fase solida ad alta temperatura fra CoO e Al_2O_3 , ma è stato anche preparato per reazione di fosfato di cobalto con allumina. È un pigmento dal colore blu caldo, brillante, adatto per tutte le tecniche pittoriche, insolubile in acidi forti e alcali, stabile alla luce. La sua formazione dipende anche dalla pressione dell'ossigeno durante la reazione. A temperature intorno ai 1620°C e a pressione atmosferica si è visto che la fase stabile era CoAl_2O_4 che coesisteva con l'ossido di alluminio, mentre a temperature più basse si formava una soluzione solida di ossidi Co-Al. Il Co può essere rimpiazzato più facilmente nella soluzione solida, per esempio, dal cadmio, anche se questo porterebbe parzialmente ad uno spinello invertito. Nei pigmenti moderni i siti tetraedrici possono essere riempiti con ioni zinco o magnesio, ma anche dal cromo, in quest'ultimo caso il colore passa da un blu neutro (Al:Cr- 7:3) ad un blu verdastro (Al:Cr- 3:7). Si conoscono molti metodi storici per ottenerlo e in genere si aggiungevano sostanze in grado di abbassare la temperatura a cui il composto si forma; in alcuni casi si usava acido fosforico. Pare che sia stato preparato per la prima volta nel 1775 a Vienna, calcinando CoO e allumina. A seconda della quantità di cobalto il colore è più o meno scuro. Come prodotti di partenza si sono usati anche fosfato di cobalto o cobalto arsenato acetificati. Il blu di cobalto è un pigmento assolutamente stabile che è stato usato nell'antico Egitto e molto diffusamente dagli Impressionisti. Alcuni autori, non senza ragione, trattano insieme a questo altri due pigmenti del cobalto: il blu di smalto, che è un vetro drogato con cobalto, il blu ceruleo, che è un ossido di cobalto e stagno e l'azzurro di Hopfner ottenuto mescolando ossido di cobalto, ossido di stagno e giallo di Napoli.

Blu di smalto: il termine smalto o smaltino, è usato per indicare un vetro drogato con Co: SiO_2 (vetrosa). Co_x . La dimensione delle particelle influenza grandemente il colore finale, per cui il pigmento viene venduto con granulometrie diverse. Alcuni di questi pigmenti hanno subito cambiamenti di colore dal blu al grigio, come si vede in opere di Murillo, El Greco e Veronese, ma questo potrebbe essere dovuto a) alla variazione di colore degli oli siccativi usati come medium; b) all'instabilità dei vetri al potassio che avrebbero rilasciato potassa provocando la formazione di prodotti di saponificazione degli oli; c) alla migrazione di ioni cobalto negli oli. Ulteriori studi hanno dimostrato che la devetrificazione non era una causa importante. Per facilitare l'essiccamento di miscele di pigmenti che seccavano poco, nel 1700 vi si è aggiunto questo pigmento. Si è trovato questo pigmento in vetri del periodo Egizio, ma molti, visto che è accompagnato da molto rame, pensano che si tratti di impurezze casuali e non di aggiunte intenzionali. In Italia venne usato poco nel 1300 e 1400, ma nel 1600 divenne il sostituto del blu ultramarino e dell'azzurrite. La sua decadenza si verificò con la preparazione del blu di Prussia. Altri pigmenti sono stati definiti smalti, forse perché a base di vetri opacizzati e colorati con altri metalli.

Blu ceruleo: è ossido di stagno e cobalto, definito, precedentemente, come stannato di cobalto, Co_2SnO_4 . È noto dalla fine del 1700, ma venne abbandonato fra il 1850 e il 1860, quando venne reintrodotta, aggiungendo agli ossidi di cobalto e stagno, solfato di calcio e silice. La sua formula potrebbe essere, secondo alcuni $3(\text{SnO}_2 \cdot \text{CoO}) + \text{SnO}_2$. Nei moderni colori acrilici è stato identificato un ossido di cobalto, stagno e cromo, ma è piuttosto raro. È un pigmento inerte alla luce, non si altera in acidi diluiti e alcali, mentre si scioglie in HCl a caldo e in acido solforico diluito con acqua 1:4. Può essere usato in tutte le tecniche e in miscela con tutti i pigmenti.

Verde di cobalto: È simile al blu di cobalto, ma in questo pigmento l'ossido di zinco rimpiazza, in parte o totalmente, l'idrossido di alluminio. Una preparazione consisteva nell'aggiungere una soluzione di un sale di cobalto ad una pasta acquosa di ossido di zinco. La massa che si otteneva veniva seccata e calcinata. Nel 1835 Field nota che esistono due tipi di questo pigmento, uno che è

una miscela di blu di cobalto e giallo di cromo e l'altro che è preparato direttamente dal cobalto per aggiunta di ossidi di ferro e zinco. In un testo successivo non si fa più cenno al ferro. La composizione del verde di cobalto variava notevolmente, la percentuale di ossido di zinco oscillava tra il 71,5 e l'88% e quella dell'ossido di cobalto dall'11,5 al 19%, con quantità variabili di acido fosforico, soda, ossido di ferro, etc. Il Color Index, edizione 1971, afferma che "il verde di cobalto è una miscela isomorfa di zincato di cobalto e ossido di zinco che non si può separare chimicamente". Sono riportate varie vie di preparazione: a) si precipitano solfato di zinco e solfato di cobalto con carbonato di sodio o potassio, e il precipitato viene calcinato a temperatura molto alta; b) si precipitano cloruro di zinco e di cobalto e si calcina come sopra; c) si scalda l'ossido di zinco con ossido o fosfato di cobalto; d) si calcina l'ossido di zinco con nitrato di cobalto per ottenere un colore particolarmente brillante; questa brillantezza viene aumentata se si aggiungono ossido di fosforo o di arsenico, e) il verde di Gellert si ottiene "bruciando" il cobalto con nitrato di sodio e ossido di zinco.

Testi recenti descrivono l'incorporazione di cobalto in spinelli titanati di magnesio e zinco per dare composti di colori variabili dal blu al verde di formula generale $Mg_aCo_bZn_cTiO_4$ dove $a+b+c = 2$. Un verde di cobalto brillante si ottiene sostituendo il nichel al magnesio e un colore turchese aggiungendo litio a Co, Ni, Zn.

Arseniato di cobalto : è sinonimo di ossido di arsenico e cobalto $Co_3(AsO_4)_2$. E' un pigmento di colore blu-porpora che è stato riportato come componente di alcuni pigmenti riferibili al violetto di cobalto. In realtà si è visto che è molto più logico considerare come componente l'arseniato di magnesio e cobalto, dal momento che l'arseniato di Mg ha la stessa struttura dell'arseniato di cobalto, per cui è molto facile la sostituzione reciproca di questi composti.

Solfuri metallici:

Cinabro: è il solfuro di mercurio (II) minerale di formula $\alpha\text{-HgS}$, dal bel colore rosso. Si ritrova in forma massiva e come croste granulari, spesso con impurezze di bitume o di calcare. Si trova spesso in forma di filoni o come impregnante, in zone in cui è o è stata presente attività vulcanica e, spesso, è associato a pirite, gesso, quarzo, calcite, etc. La fonte più importante del minerale si trova ad Almaden, in Spagna. Il cinabro è la forma trigonale di HgS , di cui sono note altre due forme: il metacinabro, $\alpha\text{-HgS}$ di forma cubica e di colore nero che si forma ad alta temperatura, e l'ipercinabro, $\beta\text{-HgS}$ che è la forma meno stabile. Il termine cinabro viene utilizzato correntemente per indicare il minerale, mentre il composto ottenuto per sintesi viene chiamato **vermiglione**. Già Teofrasto, scrittore greco del IV secolo a.C., descriveva il cinabro spagnolo e quello della Colchide, nella zona del Mar Nero. Da Vitruvio e Plinio venne chiamato "minio", nome che oggi identifica Pb_3O_4 . Questo nome è derivato, forse, dal suo ritrovamento, come ciottoli, nella sabbia del fiume Minium (oggi Menjo), in Spagna. Plinio rileva che l'unica fonte di questo pigmento era la Spagna, che le miniere migliori erano di proprietà dello Stato e che era un pigmento inadatto per pitture di esterni poiché diventava nero sotto l'azione del sole (e della luna) a meno di non proteggerlo con oli e cere, o, talvolta, passandovi sopra uno strato di lacca organica. Si è visto che questo non accade per tutte le pitture realizzate con cinabro; secondo alcuni accade solo quando il pigmento contiene tracce di cloro o viene esposto all'azione degli alogeni, ma non si hanno certezze. E' insolubile in acidi e alcali diluiti e brucia con fiamma azzurra quasi senza lasciare ceneri perché lo zolfo brucia ed il mercurio evapora. Il prezzo, in epoca romana era alto per cui si usava per opere importanti. Lo ritroviamo usato in modo spettacolare nella Villa dei Misteri a Pompei. Plinio dice che poteva essere adulterato con sangue di capretto, rosso di piombo (minio) o bacche pestate (forse riferendosi al Kermes). Il cinabro bruciato, invece, era un'ocra gialla calcinata. Il cinnabaris di Plinio era, molto probabilmente, il cosiddetto sangue di Drago, l'essudato di una pianta.

Il vermiglione pare che sia stato preparato per la prima volta nell'VIII secolo dagli Arabi, (che avrebbero, però, imparato a prepararlo dai Cinesi); nella preparazione a secco si mescolavano mercurio e zolfo e si scaldavano in tubo chiuso. Si otteneva la forma cristallina nera che, riscaldata a 580°C sublimava sulle pareti fredde dando la forma cristallina, $\alpha\text{-HgS}$, di colore rosso. A seconda della temperatura di preparazione si potevano ottenere colori più chiari o più scuri. La preparazione a umido, introdotta nel 1600 dava, comunque, colori più chiari. E' stato il vero rosso brillante del Medioevo.

L'uso del cinabro era diffuso in tutto il mondo, in Cina risale al 1500 a.C. Venezia, nel XVI secolo è stato uno dei centri più importanti di produzione del vermiglione. Il riconoscimento al microscopio del cinabro naturale non è facile a meno che non siano presenti delle impurezze. Si discusse molto se fosse possibile usarlo insieme al bianco di piombo senza che avvenissero scurimenti, in pratica si capì che il pigmento più antico, macinato più grosso non creava problemi, mentre quello moderno, macinato più fine scuriva. In ogni caso è sconsigliabile usarlo con pigmenti a base di rame.

Solfuri e seleniuri di cadmio: Sono un importante gruppo di pigmenti con tonalità che variano dal giallo al marrone passando per tutte le tonalità di aranciato e rosso. Escludendo il semplice solfuro di cadmio, molti elementi possono sostituire il cadmio o lo zolfo nella struttura base. Esiste infatti tutta una serie di solfoseleniuri fra il CdS e il CdSe , con tonalità dal giallo all'arancio al rosso, mentre il cadmio può essere sostituito dal mercurio, $(\text{Cd,Hg})\text{S}$, o dallo zinco, $(\text{CdZn})\text{S}$ dando una gamma di tonalità dall'arancio al marrone. Il semplice CdSe è rosso, ma se ne conoscono forme da grigie a marroni. Molto spesso, in commercio, si trovano sotto forma di co-precipitati con solfato di bario (i cosiddetti pigmenti "litopone"). Il CdS può essere amorfo o presentarsi in cristalli cubici o esagonali; la prima forma è detta $\beta\text{-CdS}$, la seconda $\alpha\text{-CdS}$. Studi strutturali hanno dimostrato che il CdS è sempre parzialmente cristallino, che la fase amorfa e le due fasi cristalline coesistono a temperatura ambiente e che la forma cubica si trasforma in quella esagonale per lento riscaldamento. Si conoscono anche i minerali corrispondenti alle due forme cristalline. Esistono due

vie di preparazione del CdS, una a secco ed una ad umido. Il primo processo a secco prevedeva il riscaldamento di Cd metallico, CdO o CdCO₃ e zolfo in assenza di aria a temperature di 300-500°C. Il prodotto variava al variare dei parametri, tipo tempo, temperatura, purezza, rapporto fra i reagenti. Si effettuava, poi, una macinazione a umido che modificava la morfologia delle particelle e quindi forniva il colore finale. Molto spesso si otteneva un colore spento. Il processo più moderno avviene invece a temperature di 700-800°C che consentono più profonde modifiche strutturali e danno migliori risultati. Nel processo a umido si mescolano un sale solubile di Cd, ed un solfuro solubile. Le condizioni di reazione sono il punto cruciale e il colore del pigmento che si ottiene e la sua stabilità dipendono da esse. Molto importante è il pH, talvolta si lavora in condizioni leggermente acide. Il colore varia dal giallo-limone al rosso-arancio e ciò non dipende dall'arrangiamento degli atomi nella struttura cristallina, ma da fattori secondari, correlati alla struttura degli aggregati colloidali determinata dalla valenza dell'anione coagulante. In un moderno processo si usano CdCl₂, BaS, una temperatura di precipitazione di 70-90°C, mentre il precipitato viene calcinato a 650°C, cosa che prima non veniva fatta. Questo trasforma la meno stabile forma beta, che si ottiene dalla precipitazione, nella più stabile forma alfa. Esiste anche una via elettrolitica, ma è poco usata perché troppo cara. Gli sforzi fatti per ottenere colori chiari, come la precipitazione parziale da soluzioni diluite fredde o quella rapida da soluzioni acide, portano a pigmenti che contengono circa il 20% di zolfo libero, i quali sono poco stabili. Molto spesso nei pigmenti a base di CdS troviamo ZnO, ZnCO₃, ZnS, ZnCrO₄, cromato di piombo, gesso, "giallo di arsenico", CdCO₃, ossalato di Cd, ossido di Cd, solfuro di stagno, zolfo, composti del mercurio, del bismuto e dell'antimonio, ioduro di Pb e solfato di Ba.

L'uso, sia come colori ad olio che ad acquarello, esplose dopo il 1840. Le prime forme erano instabili, scurivano per esposizione alla luce e all'aria o sbiancavano per effetto dell'umidità. E' riportato che alcuni solfuri di cadmio si decolorano quando vengono usati insieme a pigmenti del rame o del piombo a causa della formazione di solfuri di rame e piombo. Può anche accadere che diventino terrosi quando vengono usati in olio e ciò accade soprattutto quando sono usati mescolati con TiO₂, zinco e Pb. Recentemente è stato riportato che l'essudato di un pigmento rosso di Cd in un quadro era dovuto alla fessurazione dello strato soprastante durante l'essiccazione, che aveva consentito l'affioramento dello strato rosso, rimasto viscoso.

Giallo di Cadmio: Alcune delle prime preparazioni all'aria scurivano. Lo scoloramento notato in altre è stato attribuito alla formazione, in ambiente umido e all'aria, di Solfato di Cd, incolore. Sempre alla formazione di solfato di Cd è stato attribuito lo scoloramento notato per azione dell'umidità, dell'aria e delle radiazioni UV. Queste trasformazioni possono essere bloccate o ridotte grazie al mezzo di applicazione del pigmento. Si scioglie in HCl concentrato, a caldo, sviluppando acido solfidrico. In ambiente alcalino è stabile. Il giallo limone è un pigmento ottenuto per precipitazione su di un riempitivo bianco. Non è compatibile con pigmenti tipo il verde smeraldo che è a base di rame, perché diventa nero. E' molto utile in tutte le tecniche pittoriche, con qualche riserva per l'affresco, visto che qualche campione con la calce, all'aperto, diventa marrone, e ha un ottimo potere coprente. Alcuni campioni di cadmio limone, certificati come CdS puro, hanno rivelato la presenza di TiO₂. Il cadmopone è un coprecipitato di giallo di cadmio, talvolta anche ossido di zinco, e solfato di bario, il suo colore varia dal giallo, all'arancio, al rosso. Non ci sono sostituzioni nel reticolo cristallino del solfuro di cadmio, si tratta di una miscela. I primi cadmoponi contenevano un 5% di solfato di bario, i più moderni possono contenerne fino al 61,8% il che ha notevolmente ridotto i costi del pigmento.

Rosso di Cadmio: I primi riferimenti al rosso di cadmio affermano che il suo colore è più aranciato di quello del vermiglione; la sua composizione è: CdS.xCdSe o CdSe puro o CdS.xHgS. Si conoscono anche dei co-precipitati con solfato di bario. Venne commercializzato a partire dal 1910. Il seleniuro si ottiene aggiungendo selenio metallico nella soluzione del solfuro prima della precipitazione.

Giallo di Cd amorfo: E' stato descritto come composto da particelle isolate o formanti agglomerati che spesso presentano centri dall'aspetto fuso. Sono presenti anche piccole quantità di CdS cristallino. Non è chiaro se le "zone fuse" si siano formate durante la macinazione del pigmento, o durante la sintesi. E' stato identificato in vari quadri di Monet e si è visto che si era scurito, in alcuni casi, dove era mescolato con il giallo di cromo.

Solfuri di Cerio: sono pigmenti molto recenti che danno tonalità sul giallo, l'arancio e il rosso e presentano un'ottima stabilità. Potrebbero costituire dei buoni sostituti per i solfuri di Cadmio, visto che il Cd è velenoso. Purtroppo il potere colorante è un po' scarso.

Orpimento: E' un solfuro di arsenico di formula As_2S_3 di colore giallo che contiene il 60% di arsenico. Nel suo stato naturale ha una brillantezza micacea che ricorda quella dell'oro. Sia l'orpimento che il minerale realgar, As_2S_2 , spesso si trovano insieme come incrostazioni massive o depositi granulari. Si conoscono anche altri solfuri di arsenico, che spesso si trovano insieme ai precedenti, come il pararealgar, AsS . Si trovano tutti nelle porzioni ossidate delle vene di arsenico e spesso orpimento e realgar sono associati con cinabro e antimonio come sublimati in zone vulcaniche, ad es. Vesuvio, Campi Flegrei, Isole Eolie. Sono tutti velenosi, e lo sono i loro fumi, inoltre l'odore non è piacevole. L'orpimento non si può usare con pigmenti a base di rame e di piombo. In alcuni casi si è anche notato un distacco della pellicola pittorica contenente orpimento da pannelli e pergamene, a causa dell'alterazione dei leganti provocata da questo pigmento. Malgrado tutto ciò, è stato un pigmento importante perché il suo colore ha una splendida tonalità giallo oro. Facendo sublimare una miscela di zolfo e arsenico si può ottenere l'orpimento di sintesi. E' stato usato come pigmento puro, ma se ne conoscono delle adulterazioni; ad es. su papiri egizi si è trovata dell'ocra gialla mentre l'orpimento si è decolorato ossidandosi a As_2O_3 . Questo si è notato anche su di un manoscritto Nepalese su cui era stato applicato con colla. Un'altra adulterazione veniva fatta con lo zafferano. Il primo uso dell'orpimento come pigmento si è avuto nell'antico Egitto, dal sedicesimo all'undicesimo secolo a.C. in decorazioni di sarcofagi lignei e stele e come cosmetico. Per il suo colore brillante è stato molto usato in manoscritti medievali, in miniature seicentesche e in pitture fino alla fine del 1800, quando è stato progressivamente abbandonato per la sua tossicità. E' stato considerato inadatto all'uso in affresco come afferma anche Cennini in quanto si decompone in ossido di arsenico e idrogeno solforato. Secca piuttosto male, ma il comportamento migliora macinandolo in olio bollito prima con litargirio. Il più grosso problema era quello della sua tossicità. Come sostituti si sono usati talvolta, in periodo medievale, gialli ricavati da fiele di pesce o da calcoli biliari, della cui preparazione ci sono pervenute alcune ricette. Sicuramente, però, i sostituti più usati sono stati dei pigmenti gialli vegetali ottenuti da spincervino e da *Reseda luteola*.

Realgar: E' un solfuro di arsenico di formula As_2S_2 , contenente circa il 70% di arsenico. Come già detto, è spesso associato con l'orpimento, nel quale si converte per esposizione alla luce, e con il pararealgar AsS . Non è stato mai un pigmento molto diffuso, oltre che per la sua velenosità, anche per la sua instabilità, ma era noto già agli egizi e ai romani ed è stato usato in periodo medievale. La pittura veneta ha usato largamente sia il realgar che l'orpimento. Come l'orpimento, il realgar non si può usare con pigmenti a base di rame e di piombo. Spesso veniva chiamato orpimento rosso, poiché ha un colore arancio-scarlatta molto luminoso. E' stato molto usato nel Medio Evo come conservante del legante bianco d'uovo.

Solfuri di Antimonio: I più importanti sono tre: Sb_2S_3 , ortorombico, di colore nero, che esiste sia come minerale, stibnite, che come prodotto di sintesi, preparato per combinazione diretta degli elementi o per precipitazione; la sua forma amorfa, di colore giallo-arancio; e un cosiddetto Sb_2S_5 , che però è un composto non stechiometrico che contiene Sb(III). Viene citata anche una forma rossa, il vermiglione di antimonio, ma non vi sono prove che questa sia un solfuro, potrebbe essere un ossido solfuro, analogo al minerale kermesite, rosso, che ha, appunto, questa composizione. Una forma di colore rosso-scuro pare abbia formula $2Sb_2S_3 \cdot Sb_2O_3$, aumentando l'ossido il colore

diventerebbe più chiaro, fino all'arancio. Studi ai raggi X hanno evidenziato che si tratta di un composto amorfo.

Solfuri di Rame: Il sistema rame-zolfo è molto complesso, e si hanno composti di dubbia cristallinità e stechiometria. Esistono anche dei minerali di questo tipo, fra cui la calcopirite, CuFeS_2 , è il più importante. Ma i solfuri di rame, più che essere importanti come pigmenti, sono importanti prodotti della corrosione di oggetti seppelliti sotto sedimenti marini o di bronzi esposti all'attacco di inquinanti. All'inizio del 1900 è stato descritto un pigmento, cui si è attribuita la composizione CuS dal colore blu brillante. L'unica identificazione certa è stata quella di un pigmento di colore nero costituito da solfuro di rame nella pittura murale di un tempio cinese, mentre l'identificazione con la covellite, CuS di colore blu, del pigmento degradato a base di rame trovato su di un oggetto nella tomba di Tutankamen, è molto dubbia.

Solfuro di Zinco: il solfuro di zinco, ZnS , noto anche come blenda, si trova anche in natura come minerale. Se preparato per sintesi appare di colore bianco molto coprente. Pare sia stato introdotto nel 1852, ma non si diffuse molto perché il colore rimaneva spesso grigiastro a causa della presenza di tracce di solfuro di ferro. Il prodotto di sintesi puro, contiene dal 15 al 20% di acqua di idratazione per cui viene riscaldato in assenza di aria a 725°C per ottenere la forma cristallina esagonale più adatta come pigmento. Si può formare anche come prodotto di alterazione dello ZnO quando questo viene esposto a vapori di idrogeno solforato. Lo ritroviamo usato (fino al 25%) in miscela con CdS per rendere il colore più chiaro. Esiste anche un solfuro di cadmio e zinco.

Un pigmento ottenuto per coprecipitazione di solfuro di zinco e solfato di bario è il litopone. Venne preparato per la prima volta nel 1850 e venne prodotto su vasta scala dal 1874. E' un pigmento di colore bianco con un buon potere coprente. Per migliorarlo viene calcinato in assenza di aria, poi buttato in acqua fredda, in modo da impedire il contatto con l'aria ad alta temperatura che porterebbe alla formazione di ZnO . Si possono avere litoponi con diversi rapporti fra ZnS e BaSO_4 . E' inerte all'azione di acidi organici, mentre viene solubilizzato da acidi inorganici con formazione di idrogeno solforato; non si altera al calore e per azione delle basi. Viene spesso usato con pigmenti colorati e per la preparazione di fondi. Non reagisce con gli acidi liberi degli oli siccativi contrariamente all'ossido di zinco.

Solfuro di Stagno o oro musivo: sono noti diversi solfuri di stagno, ma quello importante come pigmento ha formula SnS_2 , forma cristalli esagonali e ha un colore bronzo o giallo oro. Si ritrova in natura come minerale berndtite (di cui si conoscono due forme cristalline), ma il pigmento, detto anche porporina è stato sempre preparato per sintesi. Della sua preparazione si conoscono molte ricette, una, cinese, risale al 300 a.C., ma pare che il pigmento venisse preparato già da molto tempo. Si amalgamavano insieme stagno e mercurio e quindi zolfo e cloruro di ammonio; il tutto veniva riscaldato alla temperatura adatta per ottenere il colore desiderato e versato in un pallone di vetro. Quando il composto si era raffreddato il pallone veniva rotto e si otteneva una massa squamosa coperta di scaglie cristalline lucenti che costituivano il pigmento migliore; oppure si preparava, prima, l'amalgama di stagno che veniva poi fusa con zolfo e cloruro di ammonio in un pallone di vetro, prolungando il riscaldamento fino a quando non si sviluppavano più fumi. Le operazioni successive erano le stesse di quelle riportate in precedenza. Il nome oro musivo era dovuto al suo uso più importante che era quello della doratura delle tessere dei mosaici, mentre, secondo Thompson il nome *purpurinus* (da cui porporina) sarebbe da ricollegare al suo uso come inchiostro dorato per scrivere sui codici tinti di rosso porpora. Secondo Cennino non bisognava usarlo insieme all'oro perché poteva contenere del mercurio libero che avrebbe danneggiato la foglia d'oro.

Carbonati:

alcuni dei pigmenti più antichi e più usati sono dei carbonati, come ad es. i carbonati di rame, azzurrite e malachite, e il bianco di piombo o come i vari tipi di calcare e marmo usati spesso come

diluenti. Come è noto tutti i carbonati reagiscono con gli acidi eliminando CO_2 e trasformandosi in altri sali.

Azzurrite: è un minerale di rame costituito da carbonato idrato; la sua formula è $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ e il suo colore è un blu brillante. Il suo analogo sintetico, in genere chiamato "blu verditer", è stato anch'esso largamente usato come pigmento. Il minerale si forma come minerale secondario per interazione di rame minerale con acque ricche di CO_2 o di carbonati. L'azzurrite si trova sempre associata ad un altro carbonato di rame, la malachite, un pigmento verde di formula $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ o ad altri minerali di rame, come cuprite, tenorite e crisocolla. In genere si presenta come cristalli a forma di piramide mozza o come masse terrose. Il pigmento si prepara dal minerale mediante macinazione e lavaggio. Qualche volta si lavava con aceto, sciacquando subito dopo con molta acqua. Tradizionalmente, all'acqua di lavaggio si aggiungeva miele o colla di pesce o gomma per facilitare la separazione del pigmento dalle impurezze o da altri pigmenti di rame come la cuprite. La macinazione doveva essere moderata, altrimenti il colore diventava sbiadito; a volte si potevano usare particelle di dimensioni diverse in modo da realizzare diverse sfumature. Le particelle più fini, inadatte per la pittura, venivano talvolta usate per creare disegni blu attorno a grandi lettere rosse nei libri; a volte venivano usate insieme al tornasole che serviva ad intensificare il colore. L'azzurrite è stata usata per sofisticare il più caro azzurro oltremare, oppure come strato di base per l'oltremare, in modo da usarne di meno, ma, a sua volta, veniva sostituita con l'indaco mescolato con biacca per pittura su tavola o mescolato con bianco Sangiovanni per pittura ad affresco. È stata usata per realizzare colori viola, mediante l'aggiunta di lacche rosse, oppure per realizzare i verdi, mescolandola con ocre o giallorino o anche con lacche gialle. Per riconoscere se un pigmento era azzurrite o oltremare bastava scaldarlo al calor rosso: l'azzurrite diventava nera perché perdeva anidride carbonica trasformandosi in CuO . Si usava anche in pittura murale, stesa in genere a secco, a tempera, su un fondo grigio. Poiché, per realizzare un colore intenso, bisognava applicare strati di azzurrite e con particelle abbastanza grandi, invece del legante d'uovo si usava la colla, ma questa era molto più sensibile all'umidità per cui i blu applicati a tempera su muro, spesso sono scomparsi. Ha una notevole tendenza a diventare verde, cioè malachite, per reazione con l'umidità. Quando nell'acqua che risale per capillarità nell'intonaco dei muri sono presenti ioni Cl^- , si trasforma, invece, in paratacamite o atacamite, due forme di cloruro basico di rame di formula $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ anch'esse di colore verde. Nel tempo, in dipinti su tavola o su tela, può assumere tonalità verde scuro o quasi nere per effetto dell'alterazione di vernici e leganti o per trasformazione in CuO di colore nero, mediante una via non ancora chiarita; questo annerimento si verifica anche se viene a contatto con soluzioni notevolmente alcaline, come quelle che, sbagliando, sono state usate, talvolta per la pulitura di dipinti. In epoca classica era ricavata dalle miniere di Cipro, ma il suo uso non era molto diffuso in quanto si preferiva il blu egizio ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), il primo pigmento preparato sinteticamente, che veniva ottenuto fondendo un minerale di rame con silice, calcare e carbonato di sodio o di potassio. Fu però un pigmento molto importante in tutte le civiltà e, in Europa, dal medioevo fino alla fine del 1600. Il suo declino si verificò con l'affermarsi della pittura ad olio, infatti le sue proprietà superficiali in olio scompaiono.

Malachite: La sua formula, già riportata in precedenza, è $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ e il suo nome, derivato dal greco, è collegato al suo colore verde foglia. Il minerale può presentarsi in cristalli prismatici, ma, più spesso, si presenta in masse botroidali con una struttura interna fibrosa e che all'aspetto pare a bande; può presentarsi anche in forma granulare, terrosa e stalattitica. Anch'essa si forma come minerale secondario nelle zone superiori, ossidate, di giacimenti di rame minerale. Si trova associata all'azzurrite, ma anche a cuprite e crisocolla e questi minerali possono comparire come impurezze nel pigmento malachite. La preparazione del pigmento dal minerale è fatta mediante macinazione, lavaggio e levigazione. In periodo classico e medievale è stata chiamata anche crisocolla, verdetto della Magna, etc. In realtà la crisocolla è un idrossi-silicato idrato di rame di composizione chimica $(\text{Cu},\text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, di colore blu-verde, che veniva usato per

saldare l'oro, da cui il nome. E' nata quindi una confusione notevole fra i vari nomi. Troviamo la malachite usata nell'antico Egitto, nella pittura cinese antica, in Giappone e in vari altri siti dell'Asia. In Europa è stata identificata in codici medievali miniati e in varie opere pittoriche, ma ci sono state anche identificazioni poco attendibili. E' citata meno dell'azzurrite, forse perché i due pigmenti, colore a parte, mostrano comportamenti molto simili e vengono preparati in modo analogo. Come l'azzurrite, infatti, appare molto meno bella in olio, per cui anche la sua importanza è diminuita con l'affermarsi della pittura ad olio. Per giustificare le scarse citazioni della malachite nei trattati antichi, si è detto che i verdi di rame sintetici come il verdigris e i resinati di rame preparati dalla malachite potevano essere stati maggiormente apprezzati dai pittori europei in quanto consentivano di realizzare colori verdi più belli. Inoltre questi pigmenti, essendo trasparenti, venivano applicati sulla malachite per rendere il colore più luminoso diventando i veri responsabili del colore finale. La malachite veniva spesso mescolata con un pigmento giallo per ottenere un verde migliore. I pigmenti artificiali, spesso chiamati verde verditer sono infatti ampiamente citati in fonti del 1600, anche se non così spesso come il blu verditer.

Si è accertato che per riscaldamento a 600°C diventa nera in quanto perde anidride carbonica e diventa tenorite: CuO.

Un verde sintetico a base di rame è il verdigris, un pigmento noto fin dai tempi antichi e che venne molto utilizzato nel Medio Evo. Il verdigris è una miscela di acetati di rame, molti dei quali idrati, che veniva preparato per azione dell'aceto sul rame. Di questo pigmento tratteremo successivamente

Verditer: questo nome si applica, in genere, ai corrispondenti sintetici di malachite e azzurrite; sono stati usati come sostituti di quelli naturali che erano più cari. Sono stati preparati correntemente dal quindicesimo secolo mescolando solfato di rame con carbonato di calcio, calce e sali ammoniacali o potassa. Sebbene il comportamento chimico sia identico a quello dei minerali corrispondenti, il loro aspetto è diverso, infatti appaiono come sferuliti, particelle arrotondate, altamente birifrangenti, che, nel caso del blu-verditer, conferiscono al pigmento una tinta blu-verde chiaro simile a quella dell'azzurrite macinata molto fine. Si racconta che il primo pigmento verditer venne scoperto accidentalmente quando una soluzione di nitrato di rame, sottoprodotto della separazione dell'argento dal rame, venne trattato con calcare; il suo colore divenne subito verde. Il blu-verditer venne preparato più tardi, ma per lungo tempo la sua preparazione fu affidata al caso. Si vide poi che, per ottenerlo in maniera selettiva, bisognava lavorare a temperature più basse. Chaptal, un chimico industriale, all'inizio del 1800 apportò delle modifiche alla preparazione usando acqua di calce o acqua di barite, invece del calcare, e aggiunse alla barite cloruro di ammonio; si ottenne, così un blu molto bello. Il colore blu era legato, quindi, anche all'uso di sali ammoniacali che nel processo inglese, molto più affidabile, non creavano particolari problemi, mentre in quello francese si aveva la perdita di ammoniaca il che rendeva il colore del pigmento instabile in quanto diventava verde. Il verde verditer è stato il primo ad essere preparato, ma anche la sua preparazione era casuale, infatti, a volte, si otteneva un verde sporco, non utilizzabile. Il pigmento preparato dalla precipitazione del nitrato di rame era molto economico e si preparò su vasta scala.

Un altro nome con cui venivano indicati questi pigmenti a base di carbonato di rame era "blue-bice" o "cendres bleues" anche se per alcuni blue-bice indicava l'azzurrite naturale, per altri il blu di smalto. Esisteva poi un blu di calce che era, invece, una miscela di idrossido di rame e solfato di calcio, largamente impiegato in affresco e tempera prima dell'introduzione dell'oltremare artificiale. Alcuni autori citano un Blu di Brema, considerandolo un pigmento basato su $\text{Cu}(\text{OH})_2$ contenente piccole quantità di carbonato di rame, ma per altri sarebbe solo un altro nome del solito blu-verditer. Veniva preparato corrodendo il rame con una miscela di sale da cucina e solfato di rame per formare un cloruro basico di rame che veniva precipitato con carbonato sodico. La preparazione più industriale citata è, però, quella basata sulla precipitazione di solfato di rame con soda caustica. Il pigmento veniva adulterato con gesso, terra di diatomee, pomice macinata, etc. Ne esisteva anche una variante verde, poco diffusa, ma il nome potrebbe indicare la malachite o altri verdi, ad es. il verde smeraldo.

Esistono moltissime ricette medievali per preparare questi pigmenti blu a base di rame, e non tutte sono state provate nei giorni nostri, ma alcuni dei tentativi fatti per realizzarle sperimentalmente non hanno portato a risultati accettabili. C'è da dire, inoltre che il nome "blue bice" in periodo medievale veniva utilizzato per indicare, oltre al carbonato, anche altri sali di rame. Molti di questi erano, certamente, dei sali cuproammoniacali dall'intenso colore blu che venivano preparati per aggiunta di ammoniaca ad una soluzione di solfato di rame. Questi complessi del rame con l'ammoniaca non sono stabili in quanto, quando la soluzione evapora anche l'ammoniaca se ne va e si riottiene il semplice solfato di rame. Se si effettua la reazione in presenza di calce è possibile, invece, fissare l'ammoniaca in modo stabile ed esistono molte ricette medievali per realizzare questi blu: alcune sono sicuramente valide, altre misteriose. L'acetato di rame, verdigris, veniva mescolato con calce e un sale d'ammonio; si otteneva un colore blu intenso che veniva sottoposto a vari trattamenti, ad es. si aggiungeva "olio di tartaro". Malgrado tutti gli sforzi, però, l'ammoniaca poteva essere perduta e il colore tornare al verde. Secondo Thompson le variazioni cromatiche dal blu al verde riscontrate nelle volte della chiesa superiore di S. Francesco ad Assisi deriverebbero da un'alterazione di questo pigmento più che da quella dell'azzurrite.

Bianco di Sangioanni (bianco di calce): è stato un protagonista della pittura murale, sia come bianco puro che come schiarente ed è consigliato da Cennino al posto della biacca per l'affresco, visto che questa, col tempo, tende ad annerire. Si tratta essenzialmente di CaCO_3 che si forma per lenta carbonatazione all'aria della calce spenta Ca(OH)_2 . La quantità di questa diminuisce nel tempo, ma per anni il pigmento ne mantiene sempre una certa percentuale, per cui mostra un carattere decisamente alcalino. Resiste molto bene alla luce e può essere usato insieme a tutti quei pigmenti che non sono sensibili all'alcalinità. Al contrario, come tutti i carbonati, è molto sensibile agli acidi, quindi nelle pitture murali esposte agli ambienti inquinanti delle città subisce la trasformazione in solfato di calcio che, essendo più voluminoso del carbonato, provoca il rigonfiamento della pellicola pittorica ed il suo distacco.

Sono stati usati anche molti pigmenti costituiti da carbonato di calcio. Molte delle crete usate in periodo romano erano costituite essenzialmente da carbonato di calcio, come il Melino o la creta Selinusia o il Paretonio; quest'ultimo era costituito da CaCO_3 dovuto a resti fossili di organismi unicellulari, come Foraminiferi e Radiolari.

In periodo medievale sono stati usati molti bianchi a base di carbonato di calcio, come il bianco di gusci di ostriche o il bianco di gusci d'uovo, entrambi preparati per macinazione dei gusci dopo aver eliminato la parte organica. Del secondo si facevano panetti che venivano asciugati al sole. Era un pigmento permanente che poteva sostituire in affresco il bianco di Pb e andava bene sia in miscela con il verderame che con l'orpimento. Il Bianco di Marmo, già usato in periodo romano non come pigmento, ma per migliorare il potere riflettente della superficie pittorica, venne usato nel medioevo anche come pigmento. Alcuni consigliavano di macinarlo in acqua, insieme a calce, per dargli più corpo. Sono stati usati anche Bianchi ottenuti dalla calcinazione di ossa o di corna di cervo, effettuata all'aria; in questi casi nel pigmento era presente anche fosfato tricalcico.

Carbonato di Magnesio: è stato usato come pigmento col nome di Magnesia bianca o Magnesite. Si presenta come cristalli romboedrici, tabulari o prismatici, ma molto spesso in forma fibrosa, granulare o massiva. Può essere giallina se sono presenti impurezze, ad es. di ferro. Dà soluzioni solide con la siderite, FeCO_3 . Esistono anche varie forme di carbonati idrati, ma, soprattutto, è il componente del calcare dolomite $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$, ed è associato al calcio in molti altri calcari, per cui è facile trovarlo nei pigmenti basati su carbonato di calcio. Si forma come minerale secondario per azione, a bassa temperatura, di acque ricche di carbonato su rocce ricche di Mg. E' stata usata, talvolta, al posto della barite a cui somiglia come colore.

Bianco di Piombo: è stato il pigmento bianco più importante fra quelli usati in Europa dal periodo romano fino ai nostri giorni. Anche se il nome ha spesso indicato ogni pigmento bianco a base di

Pb, la composizione vera del bianco di Pb è $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Esiste anche un minerale che ha questa composizione, l'idrocerussite, ma era troppo raro per usarlo come pigmento, quindi questo pigmento è stato sempre un prodotto di sintesi. In periodo romano si preparava sospendendo delle lamine di Pb su vapori di aceto (oppure immergendo il Pb direttamente in aceto, ma questo portava ad acetato di Pb che poi doveva essere convertito nel pigmento voluto) in un recipiente che veniva ricoperto di letame, vinacce o cortecce di quercia per riscaldarlo grazie alla fermentazione. Le sostanze in fermentazione servivano anche come fonti di anidride carbonica. Questo procedimento è stato alla base di tutte le preparazioni successive. Le lamine, dopo qualche mese, si ricoprivano di una patina bianca che veniva grattata via, lavata e seccata. Per azione dell'aria, dell'acido acetico e dell'anidride carbonica, si formavano, via idrossido di Pb, acetato, acetato-idrossido fino a carbonato-idrossido. Il colore poteva essere leggermente rosato o giallino. Talvolta la reazione era incompleta per cui si otteneva un colore grigiastro a causa del metallo presente. Il processo Cremnitz che dava il colore migliore, usava una pasta di litargirio e acido acetico o acetato di Pb che venivano posti in una stanza in cui si introduceva una corrente di anidride carbonica. Si otteneva un prodotto microcristallino, dal colore bianco puro. La fabbrica chiuse nel 1839. Si affermarono, poi, molti altri processi di produzione industriale.

La biacca aveva un forte potere coprente e questo era il suo maggior pregio. Veniva usata, soprattutto nel Nord Europa, nelle imprimiture, insieme con crete calcaree o gesso.

Il suo difetto maggiore sta nella scarsa stabilità nel tempo, infatti, invecchiando, in pittura murale a fresco o in disegni su carta, tende a scurire per formazione di solfuro (azione di inquinanti), o biossido di Pb (ossidazione). Se si tratta di solfuro è possibile riportarla al colore bianco tamponando le zone scurite con acqua ossigenata in modo da trasformare il PbS in PbSO_4 . I consigli di non usarlo insieme a giallo di cadmio, vermiglione e altri solfuri, non pare abbiano fondamento, purché questi pigmenti siano puri. Il Bianco di Pb è un pigmento che si scioglie facilmente in acidi diluiti. Spesso viene tagliato col bianco di bario.

Carbonato di Cadmio: è di colore bianco e viene usato come materiale di partenza per la preparazione del solfuro di Cd mediante l'arrostimento con zolfo in assenza di aria, a $300\text{-}600^\circ\text{C}$. Se il pigmento finale contiene ancora molto CdCO_3 , come succedeva nei primi tempi, si è visto che schiariva per esposizione alla luce e all'aria. Malgrado ciò è stato usato come adulterante del CdS.

Carbonato di Bario: si trova in natura come minerale witherite, ma viene anche preparato da un sale solubile di bario e carbonato di sodio. E' riportato anche nel Color Index come PW 10. Non è stato però molto usato.

Solfati

Se ne sono già citati alcuni, se non come pigmenti veri e propri, come additivi o diluenti o come prodotti di trasformazione di pigmenti.

Solfato di Calcio: ha colore bianco e molte delle sue forme sono state usate come pigmenti sia che fossero di origine naturale, gesso e anidrite o di origine sintetica. Esistono vari stati di idratazione del solfato di calcio, dall'anidrite, CaSO_4 , al gesso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ad es, l'emiidrato presenta 0,5 mol di acqua di cristallizzazione, ed è superficialmente identico alla bassanite, un minerale che ne presenta da 0,5 a 0,8. Gli stati di idratazione del solfato di calcio possono essere variati mediante riscaldamento a bassa temperatura e dipendono dalla pressione del vapore d'acqua e dalle aree superficiali del campione che viene riscaldato. Per riscaldamento di un campione di gesso a temperature comprese fra i 90 e i $150\text{-}165^\circ\text{C}$ si ha la formazione del gesso $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, con perdita di acqua in modo reversibile, infatti basta immergere il campione in acqua ed essiccarlo all'aria per riottenere il gesso. Se il riscaldamento è effettuato a temperature superiori a 200°C , si ottiene, invece, l'anidrite che non subisce reidratazione. L'anidrite esiste in due forme, una solubile, gamma- CaSO_4 , che è metastabile, ed una stabile, beta- CaSO_4 che è quella che si forma a temperature superiori.

Il gesso, a diversi gradi di macinazione, (gesso grosso, gesso sottile) è stato usato come base bianca nei quadri del Rinascimento. Recenti studi su dipinti italiani su tavola del periodo 1200-1500 hanno dimostrato che il gesso grosso è composto essenzialmente da anidrite, sia naturale che preparata per riscaldamento del gesso. Questo ha dimostrato anche che l'uso del gesso grosso era diffuso presso tutti i pittori italiani e non soltanto fra quelli della Scuola veneta, come si era creduto precedentemente. Lo strato superiore era in gesso sottile (colla + gesso cotto = intonaco di Parigi), detto oggi, più spesso, gesso a oro, in quanto era sovente usato per l'applicazione della foglia d'oro. L'intonaco a solfato di calcio non era molto consigliato come intonaco per pitture ad affresco in esterni in quanto "tendeva a staccarsi per azione della pioggia", ma venne usato come intonaco per interni.

Il solfato di calcio naturale si trova in molti depositi nel bacino del Mediterraneo, come spatò di seta, fibroso, come alabastro, più ammassato e selenite, translucida e dal più evidente abito cristallino. Pigmenti basati su solfato di calcio sia naturale che sintetico sono stati usati in tutti i periodi dell'arte dell'antico Egitto.

L'uso del gesso come pigmento vero e proprio, però, non è molto documentato. La selenite è stata aggiunta, a volte, per dare riflessi perlacei, mentre lo spatò di seta è stato usato come base per altri pigmenti bianchi.

Allume: solfato di alluminio e potassio: Si trova in natura come minerale alunite $KAl_3(SO_4)_3(OH)_6$ ed è stato usato come extender, ma, soprattutto, come complessante per le lacche-pigmento.

Solfato di Bario: di colore bianco. E' stato usato dall'inizio del 1800 come pigmento, ma, soprattutto come extender. Lo ritroviamo anche in molti pigmenti di co-precipitazione, come il litopone, un pigmento formato dalla reazione fra due sali solubili: solfuro di bario e solfato di zinco che porta alla formazione di una miscela di co-precipitazione di solfato di bario e solfuro di zinco. Un'altra di queste miscele è il cadmopone costituito da solfato di bario e solfuro di cadmio. Un'altra ancora è il blancophone costituito da solfato di bario e carbonato di calcio in rapporto di circa 70:30.

Il solfato di bario esiste in natura come minerale barite, che, però, spesso, non è perfettamente bianco a causa delle impurezze presenti. Per questo motivo, per ottenere la barite commerciale, il minerale viene macinato a umido fino alle dimensioni volute, quindi levigato in acqua o a getto d'aria. Le tracce di composti del ferro che alterano il colore sono rimosse per trattamento con acido cloridrico o solforico, seguito da lavaggio con abbondante acqua, ed essiccamento. Talvolta si aggiungono tracce di blu oltremare per rendere il bianco più luminoso. Come extender, comunque, si usa la forma sintetica di solfato di bario detta "bianco fisso", che viene preparata calcinando la barite con carbone per ridurla a solfuro di bario. Questo viene sciolto in acqua, la soluzione viene filtrata, e la barite viene precipitata aggiungendo solfato di sodio. In un altro processo si precipita la barite da una soluzione di cloruro di bario (o di carbonato di bario) per aggiunta di acido solforico. Esiste anche un pigmento bianco costituito da solfato di bario e idrossido di alluminio.

Solfato di Piombo : Molti solfati di Pb sono usati come pigmenti, in genere sono pigmenti misti contenenti PbO, o PbS, o ZnO o tutti e tre in rapporti molari variabili. Il più importante è quello la cui composizione varia fra $PbO \cdot 2PbSO_4$ e $PbO \cdot 3PbSO_4$. Il colore è bianco ed è una polvere amorfa, molto fine, di elevata opacità. Veniva inizialmente preparato arrostando la galena. Il solfuro di Pb volatilizzato veniva ossidato da un getto di aria fredda e il prodotto veniva raccolto in una camera di raffreddamento. La composizione del materiale preparato varia per la presenza di ossidi di zinco e piombo, il primo presente per il 5-6% e il secondo per il 14-20%. Piccole quantità di $PbSO_4$ sono presenti come impurezze nei pigmenti di ZnO preparati con il cosiddetto processo "diretto" e che in alcuni casi sono costituiti fino al 50% di "bianco di Pb e Zn". Questo pigmento veniva ottenuto per sublimazione di minerali contenenti i due metalli in quantità pressoché uguali.

Solfato di Rame: Un pigmento a base di solfato di rame è il Péligot blue così chiamato dal nome dell'inventore, un chimico francese del 1800. Trattando il solfato di rame con un eccesso di

ammoniaca e precipitandolo con carbonato di sodio o potassio, si ottiene una miscela di composti, uno dei quali ha la stessa composizione del minerale di rame brochantite $\text{CuSO}_4(\text{OH})_6$, mentre l'altro è analogo ad un altro minerale di rame, la posnjjakite $\text{CuSO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Entrambi questi minerali sono prodotti di alterazione del rame in ambiente povero di zolfo; studi recenti hanno evidenziato che si forma prima la cuprite, Cu_2O che si trasforma poi in posnjjakite da cui si origina la brochantite. La posnjjakite è stata identificata in un'opera del Bronzino e in varie opere di pittori olandesi degli anni '20 e '30 del 1500. In questi casi si tratta, evidentemente, del minerale e non del prodotto di sintesi.

Pigmenti complessi

Esacianoferrati

La composizione e la struttura cristallina di questi pigmenti sono state oggetto di lunghi studi; ancora intorno al 1970 se ne sapeva poco, dal momento che la superficie di questi pigmenti è in grado di adsorbire ioni alterando quindi la vera composizione. L'interpretazione corrente della struttura coinvolge un sistema cubico di unità Fe(III)-C-N-Fe(II) con alcuni siti metallici e cianuro liberi. La formula chimica attualmente accettata è $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Altri metalli di transizione possono, però, rimpiazzare nelle struttura ioni Fe(III) e ioni Fe(II) formando così una famiglia di pigmenti strettamente correlati. Il più famoso, dopo il blu di Prussia, è l'esacianoferrato di Cu(II), detto bruno di Prussia o rosso vandyke, ma sono documentati anche pigmenti in cui Fe(II) era sostituito da Zn, Ni, Co, Sb, Sn, Ti, etc. La possibilità che, durante la preparazione, avvenissero queste sostituzioni, ha portato a pigmenti dai colori diversi. Per molto tempo si è creduto che nella struttura entrassero anche ioni di metalli monovalenti, come sodio, potassio ed ammonio, ma gli ultimi dati tenderebbero ad escluderlo. Ci sono state anche molte discussioni fra forme "solubili" ed "insolubili" del blu di Prussia, ricollegabili per alcuni, proprio alla presenza nella struttura di cationi di metalli alcalini, ma la spiegazione della diversa solubilità si può trovare nel fatto che le dimensioni delle particelle che si formano durante la preparazione conferiscono al precipitato un carattere colloidale, provocando una diversa capacità di cristallizzazione e quindi una diversa solubilità.

Blu di Prussia: Venne preparato casualmente intorno al 1707 a Berlino da Diesbach, un chimico che preparava lacca di cocciniglia, usando solfato ferroso, allume, cocciniglia e un alcali. Essendo rimasto senza quest'ultimo ingrediente, lo chiese a Dippel che gli diede della potassa di scarto usata per preparare un olio animale. Usandola nel solito modo ottenne una lacca molto pallida, e, quando cercò di concentrarla, questa divenne, prima porpora e poi di un blu profondo. Diesbach chiese a Dippel spiegazioni e seppe che la potassa era stata a contatto, a caldo, con sangue e carne di animali. Nel 1800 ci furono molti processi diversi di preparazione e i risultati furono poco riproducibili. Si conoscevano tonalità blu-viola e tonalità blu-verdi. I cosiddetti blu di Prussia inglese e blu di Prussia francese si distinguevano perché, per calcinazione, davano marroni diversi. Poiché aveva un colore molto intenso, veniva spesso diluito con adulteranti, come allumina, allume, bianco di zinco, amido, calcare, ocre varie, barite; a volte, addirittura con amido colorato con iodio. Alcuni di questi pigmenti avevano nomi diversi, come il **blu Antwerp** che era costituito da blu di Prussia, allumina, magnesia e ossido di zinco. Lo ritroviamo in opere del Canaletto del 1719-1723 e in altre opere di quegli anni, ma addirittura in un'opera, a Berlino, del 1712.

Nero di Prussia: si ottiene calcinando il blu di Prussia. Per calcinazione più blanda il colore rimane sul marrone-bruno. Bisognava scaldare al calor rosso in un recipiente chiuso.

Bruno di Prussia: è ottenuto dalla calcinazione non troppo spinta del Blu di Prussia. "Si mettono pezzetti di blu di Prussia, grandi come nocchie, in un mestolo di ferro arroventato. Ogni pezzo manderà scintille, squamerà e diventerà rosso. Si toglie il mestolo dal fuoco e si lascia raffreddare. I pezzi vengono macinati, si notano parti nere e parti bruno giallastre. Macinando tutto insieme si

ottiene un colore simile al bistro o all'asfalto". Questo pigmento ha un forte potere coprente e può essere usato in tutte le tecniche pittoriche, compreso l'affresco in cui il blu di Prussia non va bene perché con gli alcali diventa bruno. Possiede un'elevata resistenza alla luce e all'aria, ma il suo costo elevato gli ha fatto preferire altri pigmenti. Dovrebbe essere stato preparato poco dopo il blu di Prussia.

Verde di Prussia: la natura di questo pigmento non è chiara. Per alcuni si otteneva bloccando la produzione del blu di Prussia ad uno stadio precoce quando il colore del precipitato era verde; per altri si trattava di una miscela di blu di Prussia e Dutch pink (pink olandese), una lacca -pigmento gialla ottenuta da bacche gialle di Rhamnus o dal quercitrone, mordenzando, in genere, con allume e aggiungendo carbonato di calcio. Field dice che si preparava da cianuro di potassio e nitrato di cobalto. Per altri era una miscela di blu di Prussia e Gamboge, un pigmento organico, o un'ocra gialla. Per altri ancora era una miscela di blu di Prussia, giallo cromo e barite.

Rosso di Prussia: era, invece, una terra calcinata o un pigmento a base di ossido di ferro.

Porpora di Prussia : blu di Prussia con un rosso o una particolare preparazione del blu di Prussia che portava al violetto.

Cromati

Il gruppo dei Cromati comprende un'ampia serie di composti di diversa struttura in cui elementi diversi si combinano con ioni cromato (CrO_4^{2-}) o con ioni bicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) per dare pigmenti il cui colore varia dal giallo, all'arancio, al porpora, fino al marrone e al verde. I primi studi sulla possibilità di usare questi composti come pigmenti risalgono all'inizio del 1800 (la scoperta del Cromo è del 1797). Divennero subito popolari grazie alla grande facilità di reperimento delle materie prime da cui prepararli (in genere dalla cromite, FeCr_2O_4). La sintesi veniva realizzata aggiungendo un cloruro, nitrato o acetato di un metallo alla soluzione di un cromato alcalino. Il gruppo più numeroso era quello dei cromati di piombo, ma anche i cromati di zinco, calcio, bario e stronzio erano importanti.

Si possono distinguere in: a) cromati di elementi del I e II gruppo (Ca, Sr, Ba); b) cromati di elementi dei gruppi III-XI, (Mn, Fe, Co, Cu, Ag, Th); c) cromati di elementi del gruppo XII (Zn, Cd, Hg); d) cromati di elementi dei gruppi XIV e XV (Sn, Pb, Bi). Mentre alcuni sono ben caratterizzati, altri sono solo noti attraverso documenti che non consentono di accertare la loro vera struttura.

Gialli di Cromo : I pigmenti identificati con questo nome sono di composizione PbCrO_4 o quelli di composizione $\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbSO}_4$. Il loro colore varia dal giallo chiaro al giallo arancio e le tonalità più chiare sono in genere quelle dei composti che contengono una maggior quantità di solfato di piombo. Il cromato di Pb puro è stato riconosciuto utile come pigmento nel 1804 e le varie sfumature sono state messe a punto nel 1809, anche se l'uso si affermò nel 1814-15. La sintesi veniva effettuata mescolando una soluzione di acetato o nitrato di Pb con quella di un cromato o bicromato di sodio o di potassio.

A seconda del contenuto in cromato di piombo questi pigmenti vengono divisi in 3 tipi:

Tipo I ("primrose") contiene >50% di PbCrO_4 ; Tipo II ("limone" o "chiaro") contiene >65% di PbCrO_4 ; Tipo III ("medio") contiene >87% di PbCrO_4 e quindi anche il cromato di Pb puro. La percentuale residua è, in genere, costituita da solfato di Pb, ma anche da carbonato o fosfato. I cromati - solfati cristallizzano nel sistema monoclinico o ortorombico, e spesso si aggiungono degli additivi per stabilizzare la forma ortorombica.

Il giallo di cromo tende a scolorire per esposizione alla luce per effetto fotochimico con uno scurimento che può verificarsi anche in assenza di ossigeno o umidità. Alcuni affermano che la forma monoclinica è più resistente alla luce. I pigmenti moderni, basati sulla forma monoclinica, sono preparati aggiungendo uno stabilizzante come un sale di zinco, o incapsulando il pigmento in silice o creando un rivestimento di solfato di piombo sulle particelle di pigmento, durante la sintesi.

Questi pigmenti scuriscono anche per esposizione all'idrogeno solforato, soprattutto quando sono applicati in mezzo acquoso. Si è visto che, quando il cromato di Pb viene mescolato con pigmenti organici, diventa verde per formazione di ossido di cromo, inoltre non può essere usato in affresco perché reagisce con gli alcali.

E' stato usato molto con pigmenti blu per ottenere verdi, ad es. con il blu di Prussia per dare il verde cromo o con la ftalocianina di Cu negli usi più moderni. E' stato anche mescolato con il vermiglione per dare l'arancio di vermiglione.

Arancio di Cromo: La prima citazione di questo pigmento è stata fatta da Vauquelin nel 1809, quando ha esaminato i vari composti del cromo. L'inizio del suo uso come pigmento non è ben noto. Nel 1835 Field cita due diversi arancio di cromo, uno basato sul cromato di Pb e l'altro sul cromato di Hg. Bisogna arrivare fino agli anni intorno al 1980 per trovare una formula chimica che si adatti abbastanza a questo pigmento: $PbCrO_4$. PbO . Questo pigmento può dare molte tonalità diverse, dal giallo arancio al rosso cupo (rosso cromo) e la sintesi viene effettuata aggiungendo una soluzione di un sale di Pb solubile alla soluzione di un cromato alcalino. I diversi colori dipendono dalle condizioni di reazione, l'arancio di cromo viene precipitato da soluzioni alcaline a temperature più alte, o si prepara trattando il cromato di Pb neutro con alcali, mentre le tonalità più chiare si hanno quando c'è un eccesso di piombo in soluzione. Le tonalità più rosse si formano in presenza di un eccesso di cromato alcalino. Nel Color Index sono citati il Pigment Orange 21 dal colore arancio-giallastro, il Pigment Orange 45 dal colore arancio rossastro e il Pigment orange 21:1 che è precipitato su silice. Secondo alcuni autori gli arancio di cromo arancio e rossi, anche quelli considerati puri, conterebbero un po' di solfato di piombo, mentre quelli più comuni conterebbero adulteranti come gesso, barite o caolino. Diversi autori ritengono che l'arancio di cromo resista alla luce meglio del giallo, cioè che tenda meno a scurire. La sua importanza è diminuita con l'introduzione dei pigmenti di molibdeno arancio e rosso.

Rosso di Cromo: La composizione chimica non è proprio sicura, per alcuni è la stessa dell'arancio di Pb, mentre nel Color Index del 1971 è riportata $xPbCrO_4$. $yPbO$ (o $xPbCrO_4$. $yPb(OH)_2$) anche se la formula in parentesi pare meno valida, alla luce degli ultimi studi. Anche qui esistono pigmenti di tonalità diversa, fra cui il Pigment red 103. Come i precedenti lo troviamo citato per la prima volta da Vauquelin nel 1809, ed entrò nell'uso dopo la metà del 1800. Variando le dimensioni delle particelle e le condizioni di precipitazione si avevano tonalità diverse, ad es. un eccesso di Pb in soluzione dava tonalità più chiare, mentre un modo di preparare quelle più scure, consisteva, secondo alcuni, nel bollire il giallo di cromo con potassa. E' stabile alla luce, ma viene attaccato dall'idrogeno solforato con formazione di solfuro di Pb.

Verde di Cromo: questo nome viene in genere utilizzato per indicare un pigmento in cui il blu di Prussia viene precipitato su giallo di cromo. Field afferma: che il nome è usato per "composti di cromato di Pb con blu di Prussia o altri pigmenti blu, che si ottiene un bel verde, ma che, con il tempo, il cromato distrugge il blu, rendendo il pigmento inadatto per l'uso in campo artistico". Si preparava, ad es. aggiungendo a una soluzione di blu di Prussia in acido ossalico, prima cromato di potassio, quindi acetato di Pb. Per renderlo più stabile, l'acetato di Pb veniva sostituito con cloruro di bario o nitrato di bismuto. A volte si è usato il termine di Cinabro verde per indicare i "verdi misti" ottenuti da fonti diverse, non necessariamente a base di cromo. Potevano essere miscele di A) blu di Parigi e pigmenti gialli, B) verde smeraldo (o ossido di cromo idrato) e pigmenti gialli, C) oltremare e pigmenti gialli. I pigmenti gialli potevano essere giallo di cadmio, giallo di zinco, giallo di stronzio, giallo di cromo, gamboge e lacche gialle.

Cromati di Zinco: in letteratura sono riportati quattro pigmenti a base di cromato di zinco: un bicromato idrato ($ZnCr_2O_7 \cdot 3H_2O$), un cromato idrato di zinco e potassio ($K_2O \cdot 4ZnCrO_4 \cdot 3H_2O$ oppure $K_2CrO_4 \cdot 3ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2 \cdot 2H_2O$) e il suo analogo con il sodio e un cromato-idrossido di zinco $ZnCrO_4 \cdot 4Zn(OH)_2$. Sono tutti di colore giallo. Del cromato di zinco e potassio ne esistono

due tipi, I e II, a seconda del contenuto di sali solubili. Questo pigmento viene preparato aggiungendo lentamente una soluzione di bicromato di sodio ad un impasto liquido di ossido di zinco al quale è stato aggiunto cloruro di potassio; il pH viene corretto con HCl. Sono riportate anche altre preparazioni. Lo zinco cromato idrossido viene preparato aggiungendo una soluzione di acido cromico ad un impasto liquido di ossido di zinco. Riferimenti al cromato di zinco si trovano fra la metà dell'800 e l'inizio del '900, in accordo con quanto detto a proposito di altri cromati. Il primo dei 4 cromati ad essere usato è stato il cromato di zinco e potassio, l'ultimo il cromato idrossido di zinco brevettato nel 1941.

Cromato di Bario: Il cromato di bario usato come pigmento ha formula $BaCrO_4$, ha un colore giallo verdastro spento e viene preparato mescolando soluzioni di cromato o bicromato di sodio con cloruro di bario. Se la precipitazione è fatta in ambiente neutro il precipitato è di colore giallo pallido, mentre se viene fatta in ambiente acido il pigmento è di colore aranciato. E' uno dei cromati citati da Vauquelin nel 1809, ma il suo uso si diffuse solo verso la fine del 1800. Secondo alcuni quello di bario è il cromato più stabile, ma anch'esso invecchia col tempo sotto l'azione della luce a causa della formazione di ossido di cromo. Una variante, cromato di bario e potassio, è stata introdotta intorno al 1940 come pittura anticorrosiva.

Cromato di Stronzio: la sua formula è $SrCrO_4$. E' un pigmento giallo che viene preparato per precipitazione da soluzioni neutre di un cromato alcalino con cloruro di stronzio. Il colore è pallido ed è simile a quello del cromato di bario. Una sua miscela con il blu di Prussia veniva chiamata Cinabro verde, mentre un'altra miscela per ottenere il verde era realizzata mescolandolo con ossido di cromo. E' stato usato da molti artisti, fra cui Matisse. Come il cromato di bario tende ad invecchiare col tempo sotto l'azione della luce. Si usa anche come inibitore di corrosione.

Silicati

I silicati possono esistere sia in forme cristalline che amorfe (vetri), fra i vetri il pigmento più importante è il blu di smalto già trattato, forse non del tutto correttamente, fra gli ossidi misti.

I silicati costituiscono, nei minerali, il gruppo chimico più numeroso. La struttura cristallina è costituita da tetraedri al centro dei quali si trova uno ione silicio legato a 4 ioni ossigeno posti sui vertici. Questi tetraedri possono polimerizzare in vario modo e ciò porta alle diverse strutture dei silicati cristallini: Ortosilicati, in cui non ci sono limiti alla polimerizzazione; Sorosilicati, costituiti da due tetraedri legati che rimangono isolati; Ciclosilicati, costituiti da anelli di tetraedri separati tra loro, pigmento importante la porpora di Han ($BaCuSi_2O_6$); Silicati a catena che contengono catene semplici o doppie di tetraedri, ad es gli anfiboli sono silicati a catena doppia; Fillosilicati o silicati a strati, in cui i tetraedri formano dei piani legati fra loro in tre punti, ad es. le miche e le argille hanno questa struttura; Framework silicates in cui i tetraedri si legano a formare una struttura tridimensionale aperta, feldspati e feldspatoidi, fra cui la lazurite, hanno questa struttura.

I silicati vengono anche divisi in famiglie, quelle più interessanti dal punto di vista dei pigmenti sono: a) gruppo degli anfiboli, silicati a catena; b) gruppo dei silicati di rame, silicati a catena; c) gruppo dei feldspati, framework silicati; d) gruppo dei feldspatoidi, framework silicati; e) gruppo dei pirosseni, silicati a catena; f) gruppo del quarzo, framework silicati. Questi sono silicati naturali, ma ad essi bisogna aggiungere i silicati sintetici, come i silicati di piombo, e i silicati ricchi di alluminio che troviamo negli ultramarini di sintesi.

Della silice che esiste in natura in molte forme amorfe o microcristalline, fra cui l'opale è forse la più nota, abbiamo già trattato.

Blu egizio: E' il primo vero pigmento sintetico. E' costituito da un tetrasilicato di rame e calcio di formula $CaCuSi_4O_{10}$, analogo al minerale raro cuprorivaite. Sono stati sintetizzati anche gli analoghi contenenti, al posto del Ca, stronzio o bario, ma il loro colore è molto meno intenso. Il pigmento contenente bario è stato sintetizzato in Cina durante la dinastia Han ed è noto come blu

cinese o blu Han. Il blu egizio è stato usato abbondantemente a partire dalla IV dinastia e, in Europa, fino alla fine del periodo romano. Veniva preparato scaldando insieme a circa 850-1000°C, calcare polverizzato, una lega di rame o fili di rame o, a volte, un minerale di rame come la malachite, silice, ed un fondente di soda o potassa. I migliori pigmenti blu ottenuti, venivano macinati e scaldati di nuovo per purificarli ulteriormente. La prima descrizione della sintesi la troviamo in Vitruvio, (I secolo a.C.). Studi contemporanei hanno evidenziato che il pigmento può essere preparato mescolando silice (ad es. quarzo) con un composto del calcio, (come carbonato di calcio, gesso o idrossido di calcio), un composto del rame (come ossido di rame o malachite) in rapporto $4\text{SiO}_2: 1\text{CaO}: 1\text{CuO}$, aggiungendo un agente che faciliti la fusione come carbonato di sodio o potassio. La miscela viene riscaldata a 900° fino a 1000°C, quindi mantenuta ad 800°C per 10-100 ore. Nei campioni storici si trovano notevoli differenze di composizione: sono presenti reagenti inalterati, ossidi di rame e quantità variabili di vetro ricco di alcali. Se, nella preparazione, si usa bronzo invece che rame, nel pigmento si trova anche ossido di stagno. In alcuni casi si sono ritrovati anche pirite (FeS) e titanomagnetite Fe_3O_4 , Fe_2TiO_4 . Il colore finale dipende in larga parte dai materiali iniziali, dalle microstrutture del prodotto e dalle dimensioni delle particelle dopo macinazione.

Verde egizio: variando i composti iniziali e le condizioni di reazione, si può ottenere invece del blu Egizio il verde egizio. Il colore può variare da un verde oliva a un blu verde a seconda delle tecniche di produzione; si sono identificate due diverse varietà, un pigmento ricco di vetro con cuprowollastonite come fase meno abbondante e un pigmento ricco di cuprowollastonite con vetro e silice come fasi meno abbondanti. Analisi di vari campioni hanno evidenziato che il verde egizio contiene più silice del blu egizio. Si è visto che si forma il verde invece del blu se la silice usata contiene più dello 0,5% di Ferro. Usando un rapporto 5 quarzo: 2 calce: 2 rame: 1 soda, una temperatura di 900-950°C per 24-48 ore si ottiene una massa blu vetrosa contenente molto pigmento blu. Se la massa viene macinata e riscaldata nuovamente il blu aumenta, ma se la temperatura di riscaldamento supera i 1000°C, o se si opera in atmosfera riducente, si ottiene una fritta verde. La fritta verde si forma se il rapporto fra CuO e CaO non è 1:1. I campioni identificati mostrano che spesso si è usato, come materiale di partenza, bronzo invece di rame sia nel verde che, ancora più frequentemente, nel blu. Il verde egizio è stato ritrovato anche nelle pitture della tomba di Nefertari (circa 1200 a.C) e pare sia stato inventato fra il 2300 e il 2150 a.C.

Mica

Questo gruppo è costituito da minerali “a strati sottili” la cui formula chimica generale è: $\text{X}_2\text{Y}_{4-6}[\text{Z}_8\text{O}_{20}](\text{OH},\text{F})_4$ dove, in genere, $\text{X}=\text{K}, \text{Na}$ o Ca ; $\text{Y}=\text{Mg}, \text{Fe}$ o Al ; $\text{Z}=\text{Si}$ e Al . A questo gruppo appartengono molti minerali, i più importanti sono biotite, celadonite, glauconite, talco, etc.. Le miche sono caratterizzate da cristalli piatti, flessibili che si rompono in lamelle sottili secondo piani strutturali preesistenti. La struttura è costituita da strati di tetraedri di $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ legati debolmente a strati di cationi X e Y e ad anioni ossidrilici in coordinazione ottaedrica. I siti ottaedrici in questi strati possono essere riempiti completamente (miche triottaedriche; $\text{Y}=6$) o solo parzialmente (miche diottaedriche; $\text{Y}=4$). A quest'ultimo gruppo appartengono, ad es. celadonite, glauconite e muscovite. Quest'ultima è diventata molto importante per i suoi usi nell'industria. Le miche possono servire per dare un effetto metallico ai pigmenti. Pare che siano state usate fin dall'antichità.

Terra verde: I principali responsabili della colorazione della “terra verde” sono due minerali a base di Fe, la celadonite, un silicato di Fe e Mg di composizione $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})$ che appartiene al gruppo della mica e si trova in rocce vulcaniche basaltiche e la glauconite, un silicato molto simile che, però, contiene più Mg e meno Al e Fe^{3+} e si ritrova, in genere, in sedimenti di origine marina. Quando i pigmenti sono stati macinati non è facile distinguere fra le due perché entrambe appaiono di colore verde pallido, leggermente grigiastro. La terra verde di qualità migliore pare sia quella basata sulla celadonite, di colore verde chiaro, freddo, perché è più pura e più facile da preparare. Giacimenti si trovano in tutto il mondo, in Italia giacimenti di terra verde si

trovano in Colle Val d'Elsa e vicino a Verona, Verde di Verona. Questo pigmento è stato usato in tutto il mondo dai tempi antichi. Il suo colore è piuttosto spento, trasparente, non è costante, ma varia da un grigio-blu chiaro che tende al verde fino ad una tonalità oliva, scura, che tende al marrone. Una terra verde a base di glauconite, dal colore più giallastro e oliva, si trovava in Cecoslovacchia. Il colore poco intenso rendeva queste terre verdi inadatte a rendere il verde di prati ed alberi, ma vennero ugualmente usate in pitture murali dove non era necessario usare un colore brillante. La terra verde è, però, un pigmento molto stabile che si può usare con tutte le tecniche pittoriche. E' stata identificata in molte pitture romane; Vitruvio cita la "creta viridis" e dice che la migliore è quella importata dall'odierna Turchia. Cennino la raccomanda come base per gli incarnati soprattutto per sottolineare il pallore dei corpi, per il fogliame in primo piano (la malachite per il fogliame retrostante) per stoffe e come base per la foglia d'oro in alternativa al bolo rosso; ma, soprattutto la raccomanda per pittura ad acqua e per gli affreschi. Proprio come base degli incarnati la ritroviamo in tutti i quadri e in molti manoscritti del periodo medievale fino al 1400, in genere mescolata con un po' di bianco. Un po' di confusione è sorta sul nome, dal momento che anche la crisocola è stata qualche volta chiamata terra verde, mentre il verditer, un pigmento a base di rame, è stato chiamato *verde terra*.

E' stato usato anche un tipo "bruciato" di terra verde, ottenuto da questa per calcinazione. Il colore era marrone. La sua produzione è stata citata già da Vitruvio, ma la ritroviamo anche fra i colori di Turner; fra la fine del 1800 e l'inizio del 1900 questo pigmento era chiamato Verona brown.

Talco: è un idrossido-silicato di Mg con composizione ideale $Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4$, ma che può contenere anche piccole quantità di Fe, Mn, Ca e Al. E' un minerale soffice, untuoso al tatto, che si trova in masse a struttura fogliacea o compatte e granulari di colore bianco o verde pallido. Somiglia alla mica, gruppo in cui viene spesso incluso. Presenta diverse strutture cristalline; si forma, soprattutto, dal metamorfismo di altre rocce o dalle alterazioni idrotermiche di rocce con cui lo troviamo associato. E' diffuso in tutto il mondo. La sua presenza è stata evidenziata in molti pigmenti, come ocre ed ematite. All'inizio del 1800 è stato citato l'uso del talco come base per cosmetici a base di cocciniglia, ma il suo uso come pigmento e non come adulterante o impurezza, risale solo alla fine del 1800, quando venne prodotto in grande quantità. Non bisogna sottostimare il suo uso nel XX secolo, perché, molto probabilmente, è stato usato come estender per rivestimenti organici molto più estesamente di altri composti.

Pomice: è una roccia vulcanica piroclastica, prodotta, quindi, da eruzioni esplosive. Può essere friabile o dura e può mostrare inclusioni di cristalli. Il colore varia dal bianco, al grigio, al grigio marrone. Ha un peso specifico molto basso, quindi galleggia sull'acqua e da questa viene portata anche molto lontano dal luogo di origine. La composizione chimica dipende dal magma originario. E' stata citato un suo uso come additivo nella preparazione dei colori ad olio, insieme con sali ammoniacali calcinati.

Oltremare

Sono un gruppo di pigmenti di vari colori, fra cui il più importante è il blu oltremare, un pigmento che, in passato, veniva ricavato per macinazione da una roccia, il lapislazzuli, che veniva importata dall'Afghanistan. Era, allora, un pigmento molto costoso, tanto che nei contratti per l'esecuzione di opere pittoriche veniva comperato dal committente, separatamente. Nel 1800 venne scoperto il modo di produrlo sinteticamente e il suo prezzo crollò, per cui diventò un pigmento alla portata di tutti. Il Blu oltremare è costituito, essenzialmente, da un reticolo cristallino di aluminosilicato, con struttura di sodalite, che contiene, intrappolati, ioni sodio e gruppi di ioni zolfo. La presenza di due tipi di gruppi zolfo, S_2 e S_3 , provoca assorbimenti nella zona dell'ultravioletto e del violetto (S_2) e nel verde-giallo-arancio (S_3) che rendono il composto blu. Nella sua forma più semplice l'oltremare ha una struttura base, unitaria $Na_7Al_6Si_6O_{24}S_3$, ma molte forme sintetiche deviano da questa. Una tonalità di blu più calda (reddish), ha una composizione $Na_{6,9}Al_{5,6}Si_{6,4}O_{24}S_{4,2}$. Nell'oltremare viola e in quello rosa la struttura cristallina è poco modificata, ma i cromofori zolfo sono ulteriormente

ossidati, a S_3Cl^- , S_4 o S_4^- . Il sodio può essere sostituito da altri ioni come argento, potassio, litio, o rame con conseguente forte variazione di colore, ma, per ora, questi pigmenti non hanno interesse commerciale. Si è evidenziato che i composti sintetici derivati dal caolino mostrano un arrangiamento disordinato di ioni silicio e alluminio, mentre nel minerale naturale esiste sempre una struttura ordinata.

I minerali lazurite e hauynite sono forme naturali di questa struttura e appartengono entrambi al gruppo della sodalite. Nel lapislazzuli troviamo venature che all'apparenza sembrano oro o argento, ma che sono costituite da pirite, le prime e da calcite le altre.

Un modo per riconoscere se era stato sofisticato con azzurrite era quello di "infuocarlo", se il pezzo diventava nero e tale restava dopo raffreddamento era azzurrite, se, per raffreddamento, tornava blu era oltremare.

Goethe si accorse, nel 1787, che, vicino a Palermo, in una fornace di calce, si formava sul muro interno un deposito blu che veniva usato in loco per decorazioni al posto del lapislazzuli. Verso il 1814 la formazione di questo deposito blu venne notata nei forni da soda delle vetriere Saint Gobain in Francia; un campione venne inviato al chimico Vauquelin che, nel 1824, confermò la stretta somiglianza con l'oltremare naturale. Venne bandito un premio per la messa a punto di un sistema di produzione di oltremare sintetico che venne vinto da Guimet nel 1828. Un altro processo venne messo a punto in Germania, un altro in Belgio, etc. e fabbriche nacquero un po' dappertutto. La qualità all'inizio lasciò un po' a desiderare, ma, verso la fine del 1800 le cose migliorarono. La produzione attuale utilizza materiali di partenza economici, come caolino, feldspato, carbonato anidro di sodio, zolfo e un agente riducente come olio, carbone fossile o pece. Il caolino viene prima scaldato a 700°C per allontanare gli ioni ossidrilici come acqua, destabilizzando la struttura, viene quindi mescolato con gli altri ingredienti e macinato a secco. Le proporzioni degli ingredienti possono essere un po' diverse per modificare il colore. La miscela viene riscaldata a 750°C in condizioni riducenti. Lo zolfo a 300°C reagisce con il carbonato sodico e il riducente per dare polisolfuro di sodio; a temperature più alte il reticolo dell'argilla si trasforma in quello della sodalite intrappolando ioni sodio e ioni polisolfuro. A questo punto il materiale viene raffreddato a 500°C e si introduce aria per provocare l'ossidazione degli ioni polisolfuro a S_2^- e S_3^- , che causano il colore.

Il violetto oltremare viene ottenuto riscaldando il blu oltremare con cloruro di ammonio a 240°C in presenza di aria; per trattamento del violetto oltremare con acido cloridrico gassoso a 140°C si ottiene l'oltremare rosa.

Il minerale lazurite, fonte del blu oltremare naturale, è un aluminosilicato solfato di sodio e calcio, la cui composizione è: $(\text{Na,Ca})_8[(\text{Al,Si})_{12}\text{O}_{24}](\text{S},\text{SO}_4)$. Si trova, in genere, come piccoli cristalli di aspetto vetroso che si saldano fra loro a formare masse granulari e aggregati. La struttura è complessa e, spesso, polimorfa (cubica e ortorombica) in uno stesso frammento. Associata ad altri minerali forma la roccia lapislazzuli, già citata. Per macinazione di questa si otteneva un pigmento blu grigiastro, ma, fin dal 1200, si mise a punto un sistema di estrazione che consentiva di ottenere il pigmento quasi solo dalla lazurite. Il lapislazzuli è difficile da macinare, quindi veniva riscaldato e raffreddato bruscamente per romperlo in piccoli pezzi che poi venivano macinati. La polvere risultante veniva impastata con cera fusa, resine e olio in acqua o liscivia (una soluzione di carbonato di potassio ottenuta per estrazione acquosa di ceneri di legno di faggio). Le particelle di lazurite blu venivano di preferenza lavate via, mentre le altre rimanevano nell'impasto. Si effettuavano diversi lavaggi dell'impasto, per cui si ottenevano blu oltremare di diversa purezza. L'ultimo era l'oltremare cenere che era il meno importante. Il De Mayern nel 1600 cita un metodo più rapido che consisteva nel versare aceto sul lapislazzuli polverizzato, riscaldandolo; si pensava che il blu passasse nel liquido.

Sebbene la lazurite fosse nota fin dai tempi antichi e fosse usata in gioielleria già dagli Egizi, non ci sono riscontri che sia stata usata come pigmento. I primi riscontri si sono avuti in pitture di un tempio afgano del 600 d.C. e in manoscritti bizantini del VI-XII secolo. Il pigmento era mescolato a grandi quantità di altri minerali, per cui non aveva subito alcun trattamento di arricchimento come quello sopra descritto. In Europa il pigmento è stato usato molto diffusamente dal trecento al quattrocento, sia in miniatura che in pittura, e ha continuato ad essere usato nei secoli successivi,

anche se con l'affermarsi della pittura ad olio nacquero un po' di problemi, in quanto l'oltremare in olio risultava più scuro e quindi bisognava schiarirlo.

Mentre l'oltremare va bene con tutti i leganti e il suo colore non varia per effetto della luce, esso è attaccato dagli acidi che aggrediscono la struttura portando a contatto con l'esterno i radicali-ioni zolfo intrappolati. La loro alterazione provoca la scomparsa del colore. È difficile riconoscere l'oltremare naturale, la via più sicura è quella di andare ad identificare le impurezze presenti nel pigmento, infatti l'oltremare naturale contiene quantità più o meno notevoli di cristalli incolori formati dalla macinazione degli altri minerali presenti nel lapislazzuli, che sono invece assenti nell'oltremare di sintesi.

Oltremare cenere: era quel pigmento di colore grigio che si otteneva dopo aver estratto dalla roccia lapislazzuli, prima il blu oltremare e poi quello più pallido, azzurrino. L'ultimo, che non conteneva più blu, veniva detto Mineral Gray.

Verde oltremare: è un oltremare artificiale che non ha subito l'ultimo "arrostimento"; ha spesso un colore verde-bluastro brillante che diventa nel tempo un blu-verdastro. Secondo il Color Index(1971) il blu oltremare viene preparato fondendo caolino, carbonato di sodio, solfato di sodio decaidrato (sale di Glauber), zolfo, carbone e silice, in assenza di aria, al calor rosso, per 7-10 ore. Si ottiene, così, il verde oltremare. Questo viene, poi, raffreddato, macinato, mescolato con il 7-10% di zolfo e trasformato nel blu oltremare scaldandolo ulteriormente in una fornace. Il colore del prodotto finale dipende molto dal rapporto silice: allumina e varia dal blu al violetto.

Rosso oltremare: secondo il Color Index si ottiene trattando il violetto oltremare con acido cloridrico gassoso a 200°C per 4 ore o con vapori di acido nitrico a temperature maggiori. È quindi l'acido del quale il violetto oltremare è il sale.

Violetto oltremare: si ottiene dal blu oltremare mescolandolo con il 2,5-5% di cloruro di ammonio, scaldandolo a 200-250°C per 4 giorni ed esponendolo all'aria fino allo sviluppo del colore porpora. Per altri il blu oltremare può essere trasformato nel violetto trattandolo con cloro e acido cloridrico. Da questo, come detto sopra, si ottiene il rosso oltremare.

Giallo oltremare: per molti autori questo nome indicherebbe il cromato di bario o cromati di stronzio o zinco, ma altri, trattando dei vari oltremare (violetto, verde e rosa) ottenibili dal blu oltremare, affermano che, quando il rosso oltremare viene scaldato sopra i 360°C o trattato con acido cloridrico ad una temperatura maggiore di quella usata per la sua preparazione (vedi sopra), si forma, molto rapidamente, il giallo oltremare.

Pigmenti divisi in base al metallo presente

Molti degli altri pigmenti attualmente in uso o usati in passato possono essere più agevolmente catalogati in base al metallo responsabile del colore che non in base alla struttura chimica, come fatto fino ad ora. Ovviamente molti di essi contengono metalli presenti anche in pigmenti già trattati.

Altri pigmenti del Manganese:

Blu di manganese: la sua formazione viene descritta da Salter nel 1869: una soluzione di permanganato di potassio viene trattata con una soluzione di barite; si forma una miscela violetta da cui si separa un precipitato blu, mentre la soluzione diventa incolora. Non lo raccomanda come pigmento. Altri citano diversi blu di manganese, fra cui un manganato di calcio, ma alcuni di questi composti sono molto più complessi: uno si otteneva da carbonato di sodio, carbonato di calcio, silice e ossido di manganese; un altro da nitrato di bario, caolino e ossido di manganese; un terzo da

nitrate di bario, silice e ossido di manganese. Tutte queste miscele venivano scaldate al calor rosso in atmosfera ossidante. Variando le proporzioni dei componenti si ottenevano colori dal violetto al verde. Attualmente con il nome violetto di manganese si indica il composto di formula $x\text{BaSO}_4 \cdot y\text{BaMnO}_4$ con circa 89% di solfato e 11% di manganato. È stato brevettato dalla IG Farbenindustrie nel 1935 e commercializzato fino alla fine del 1900.

Verde di manganese: sembra che fosse un manganato di bario di colore variabile dal verde smeraldo al verde blu stabilizzato con destrine, ma i dati sono confusi.

Violetto di manganese: pigmento di colore viola-porpora identificato con il fosfato di manganese, o con il fosfato di ammonio e manganese, $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Alcune informazioni sono però confuse perché il nome pare sia stato usato anche per una combinazione di alizarina e per un oltremare.

Si prepara fondendo, in un vaso di ghisa smaltato, pirolusite insieme con acido fosforico. La massa violetta ottenuta si fa bollire con aggiunta di carbonato ammonico e poi si filtra. Il residuo ottenuto si scalda a fusione. Il violetto, ottenuto sotto forma di polvere, si sciacqua con acqua e si lascia essiccare. Per ottenere sfumature di colore diverse, basta aggiungere quantità variabili di ossido di ferro. È molto stabile, resiste alla luce e si può usare con tutti gli altri pigmenti e con tutti i leganti.

Bianco di manganese : è MnCO_3 . Si trova in natura come rodocrosite, ma viene anche preparato per precipitazione del cloruro di manganese non inquinato da ferro con carbonato di sodio.

Altri pigmenti del Cobalto

Oltre ai pigmenti di cobalto già trattati, sono da ricordare:

Violetto di cobalto: con questo nome si è identificato, all'inizio, l'arseniato di Mg e Co, $(\text{Mg}_2\text{Co}(\text{AsO}_4)_2)$; successivamente si sono identificati vari fosfati di cobalto: $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$; $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e LiCoPO_4 , nonché altri fosfati di cobalto con altri elementi del primo gruppo. Tuttavia c'è da notare che altri fosfati hanno colori fra il blu e il violetto e che in letteratura è citato anche un arseniato di ammonio e cobalto, nonché $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$.

Il fosfato di cobalto o “violetto di cobalto scuro” è stato descritto nel 1859, mentre l'arseniato di cobalto, “violetto di cobalto chiaro”, viene citato nel 1855. La confusione riguardo alla composizione del violetto di cobalto nasce nel 1892, quando Vibert afferma che il violetto di cobalto è sia un fosfato di cobalto che un silicato di cobalto, si complica quando Church nel 1902 lo identifica con un arseniato di cobalto derivato dal minerale eritrite, per arrivare al caos, quando, nel 1928, Heaton afferma che il pigmento può essere sia un fosfato di magnesio e cobalto che un arseniato di ammonio e cobalto. Il tentativo di capire qualcosa dalla sua preparazione non ha portato a nulla perché le ricette delle preparazioni di quel periodo non erano associabili a campioni sicuri. La preparazione del fosfato di cobalto avviene attraverso la precipitazione di un sale di cobalto con fosfato di sodio. Il colore del composto può essere variato scaldandolo a temperature diverse.

Il nome “violetto di cobalto” inizia a diffondersi intorno al 1890, anche se il pigmento era già in uso da tempo, apparentemente prodotto in Francia. Sia l'arseniato che il fosfato sono stati identificati in molti quadri dipinti fra la fine dell'800 e la prima metà del 1900. L'arseniato di cobalto è stato chiamato, in testi della metà del 1800, “chaux métallique”.

Oggi sono disponibili solo il fosfato di ammonio e cobalto e il fosfato di litio e cobalto, mentre i pigmenti a base di arsenico sono stati eliminati fin dagli anni 1960.

È un pigmento molto stabile che trova ottimo impiego in pittura. Se unito a pigmenti bianchi dà delle tinte bellissime.

Giallo di cobalto o aureolina: si tratta di un cobaltinitrito di sodio e/o potassio di formula $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{NH}_2\text{O}$ o, più esattamente, $\text{K}_{3-x}\text{Na}_x[\text{Co}(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{NH}_2\text{O}$. di colore giallo. Si ritiene che

questo pigmento sia stato sintetizzato per la prima volta da N.W. Fischer nel 1831 durante i suoi studi sui nitriti, ma la vera scoperta si ebbe nel 1851 quando Saint-Evre lo risintetizzò, indipendentemente, e lo introdusse come pigmento. Venne subito reso famoso da un acquarellista americano e da un pittore tedesco. Si prepara per reazione del cobaltinitrito di sodio con un sale di potassio in ambiente acido per acido acetico.

A causa della sua scarsa opacità, viene adulterato con giallo di cromo o giallo di cadmio. Il suo colore è giallo brillante, ma non è molto stabile; si degrada per esposizione all'aria e alla luce, si scioglie in acidi, mentre gli alcali non lo solubilizzano. A causa di questi motivi e del suo alto costo, il suo uso, successivamente, non si è diffuso come ci si poteva aspettare.

Altri Pigmenti del Rame

Oltre ai pigmenti a base di rame già citati, sono da ricordare alcuni pigmenti sintetici di epoche più o meno passate.

Pigmenti a base di acetato di rame:

Sono noti otto pigmenti che appartengono a questo gruppo: uno è l'acetato di rame (I) mentre gli altri sono acetato di rame(II), acetati idrossidi e acetati idrati.

Lo schema generale può essere questo:

A) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; blu

B) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; blu

C) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_2$; blu (può essere presente da solo)

D) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; verde

E) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; meno importante come pigmento

F) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; verde

G) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})$; meno importante come pigmento

H) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ blu-verde

Da E) a G) sono acetati neutri, mentre da A) a D) e H) sono acetati basici. Pare che ne esistano anche altri e, quasi certamente, esistono alcuni composti che contengono acetato di potassio o ammonio. Il **verdigris**, che veniva preparato esponendo strisce o fogli di rame all'azione dell'aceto (o di altre sostanze organiche in grado di corrodere il rame con formazione di una patina superficiale che veniva grattata, ridisciolta in aceto e ricristallizzata per evaporazione), conteneva molto probabilmente, sempre, vari composti di questa serie. Quando veniva usato acido formico, alla fine potevano essere presenti anche dei formiati. In genere, quindi, il verdigris era costituito da miscele di composti diversi. Inoltre questo nome poteva essere usato anche per altri sali di rame come carbonati e cloruri.

Il composto F) veniva, in genere, preparato sciogliendo i verdigris basici in aceto. In alcuni casi pare che sia stata sciolta direttamente dell'azzurrite. La stabilità del verdigris, sia blu che verde, non è sempre la stessa, infatti, in molte opere risulta drammaticamente scurito verso tonalità marroni, come nell'Adorazione di Piero della Francesca alla National Gallery, mentre in alcune si è conservato. Pare che sia rimasto inalterato quando, nei dipinti a tempera, era stato intrappolato in olio o in vernici olio-resina in modo da non avere contatti con l'atmosfera. Le vernici gialle (anch'esse facilmente alterabili) sarebbero state usate per correggere il tono blu di molti verdigris. Pare che in olio rimanessero più stabili i verdigris neutri che quelli basici. Indubbiamente i verdigris sono i pigmenti che hanno risentito maggiormente dell'invecchiamento, ma la variazione di colore si è verificata, forse, molto lentamente, infatti, in alcune copie di opere del Rinascimento realizzate nel Settecento e nell'Ottocento i colori che oggi appaiono bruni sono stati resi con pigmenti verdi. Ovviamente questa non può essere ritenuta una prova, in quanto i copisti potrebbero aver reso con pigmenti verdi i toni marroncini dell'originale rendendosi conto che erano frutto di un'alterazione.

Ritroviamo dei verdigris già in papiri Egizi del XIII secolo a.C. e questi pigmenti sono stati usati diffusamente dal XIII fino alla fine del XIX secolo.

Il verdigris è stato usato moltissimo per scrivere e decorare libri. Alcune pagine sono scritte

completamente con questo pigmento e, molto spesso, le lettere iniziali di un capitolo erano scritte alternativamente con il verdigris o con il vermiglione. Per preparare questo “inchiostro” poteva essere sciolto nel vino o, più raramente, in aceto. In Inghilterra, nel 1300 si instaurò l'uso di aggiungere al verdigris il succo di mele guaste, mentre, successivamente, si aggiunse il succo lattiginoso di *Euphorbia*, forse per rendere la scrittura un po' impermeabile all'acqua. Sicuramente c'era l'uso di modificare il colore del verdigris aggiungendo succhi di ruta e di prezzemolo, verde linfa e, talvolta, zafferano, in questo caso per ottenere un colore più verde-prato e meno verde-mare. Lo zafferano, però, quasi sempre si è alterato rapidamente. Il verdigris nei libri si è conservato meglio che in pittura.

Nel Medioevo sono state messe a punto due varianti del verdigris, una, più antica, *verde sale*, che veniva preparata come il verdigris, ma coprendo le lamine di rame con miele e sale, per cui, oltre all'acetato, si formava anche un po' di cloruro. Un'altra, diffusa soprattutto in Francia e in Inghilterra nel 1300, il *verde di Rouen*, che veniva preparato coprendo il rame con sapone prima di esporlo all'azione dell'aceto. In questo caso si formavano anche sali di rame degli acidi grassi contenuti nel sapone.

In alcuni casi il verdigris veniva preparato macinando ossido di rame in aceto, in altri casi si è usato rame che conteneva piombo e si è quindi ottenuto anche, miscelato, dell'acetato di piombo, in altri casi, ancora, si sono usate leghe del rame, ad es. bronzo od ottone, spesso più disponibili del rame metallico, per cui il verdigris così ottenuto conteneva acetato di stagno nel primo caso e acetato di zinco nel secondo, con conseguente variazione delle caratteristiche del pigmento. Qualche volta per preparare il verdigris si usavano le vinacce invece dell'aceto, per cui nel pigmento erano presenti anche tartrati di rame, oppure, come in Inghilterra, si usava l'aceto di mele per cui si formavano anche sali di rame dell'acido malico.

Queste differenze di composizione e di preparazione spiegano il diverso comportamento dei verdigris durante l'invecchiamento e le diverse caratteristiche di solubilità in acqua e di aggressività verso il substrato su cui erano stati applicati, ad es. la pergamena.

Il verdigris non si poteva usare con bianco di piombo e orpimento, per cui si sentì la necessità di avere dei verdi e dei gialli diversi che potessero essere mescolati fra loro e con il bianco di piombo. Questi cominciarono a comparire timidamente già prima del 1300 e divennero molto rapidamente importanti, per cui, almeno nella decorazione dei manoscritti, non fu più necessario ricorrere a verdi “incompatibili” con altri pigmenti. Si trattava di pigmenti di origine vegetale, di cui parleremo successivamente.

Verdi ottenuti da miscele di pigmenti

Molti verdi vennero preparati mescolando pigmenti blu e gialli. Già Cennino ricorda un pigmento grigio verde ottenibile mescolando terra verde e un pigmento bianco, e consiglia di usare un giallo al posto del bianco per avere un verde più bello. Queste miscele davano tutte le tonalità di verde. La miscela di indaco e orpimento divenne tanto importante da assumere il carattere di pigmento indipendente. Cennino consiglia una miscela di orpimento e oltremare blu. Abbiamo già citato miscele di verdigris e zafferano, ma quest'ultimo veniva anche unito ai blu per dare dei verdi molto belli. Purtroppo lo zafferano non è molto stabile, per cui, su quadri ed arazzi oggi troviamo dei blu che erano dei verdi; nei manoscritti il fenomeno è molto meno presente. Talvolta lo zafferano era passato sopra il blu e non mescolato con questo. Oggi troviamo, in alcuni manoscritti, zone in cui è rimasto il legante dello zafferano, anche se il colore è scomparso.

C'è da ricordare che le mescolanze di pigmenti non erano molto apprezzate nel medioevo; infatti i pittori preferivano ottenere i massimi risultati dal singolo colore. Al massimo si mescolavano un paio di colori, molto raramente tre.

Pigmenti a base di arsenito di rame:

colore verde

Esistono almeno dieci composti di questo tipo e il cosiddetto “**verde di Scheele**” è una miscela di

molti di essi fra cui:

$2\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$; $3\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; CuAs_2O_4 ; CuAsO_2 ; $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$; $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; CuHAsO_3 . Questo pigmento venne preparato nel 1778 dal chimico svedese Carl W. Scheele che però, mantenne segreta la via usata per la sua preparazione. Si può ottenere scaldando a circa 90°C una soluzione di carbonato sodico a cui viene aggiunto, sotto agitazione, ossido arsenioso in modo da scioglierlo completamente. Questa soluzione di arsenito sodico, viene aggiunta, lentamente, ad una soluzione di solfato di rame: precipita l'arsenito di rame che viene lavato con acqua calda e seccato a 45°C . Si diceva che il colore diventava più brillante se si scaldava a $60-70^\circ\text{C}$.

Nel 1869 ne venne descritta una varietà di colore oliva, ottenuta mediante calcinazione, costituita da una miscela di arsenito e arseniato di rame.

Il verde di Scheele divenne subito popolare in campo artistico dal momento che dava dei verdi molto belli per quel periodo, ma il suo uso più esteso fu per tappezzerie.

Alcuni arseniti sono polimerici, altri sono amorfi, per cui la loro identificazione ha creato dei problemi. L'unico composto microcristallino è CuAs_2O_4 , analogo sintetico del minerale trippkeite.

Il “**verde smeraldo**” termine, però, dai molti significati, ha la formula $\text{Cu}_4(\text{OAc})_2(\text{AsO}_2)_6$ ed è stato preparato per migliorare le prestazioni del verde di Scheele. Sono due i più importanti modi di preparazione, ad es. il metodo dell'acetato, che consiste nello scaldare il verdigris con aceto distillato per scioglierlo, aggiungere triossido di arsenico sciolto in acqua, bollire il precipitato ottenuto con aceto, lavare i cristalli e seccarli.

Gruppo dei complessi organici del rame:

colore verde

L'esistenza e la formazione di pigmenti verdi trasparenti basati sulla combinazione di sali di rame e di composti organici è oggetto di ampie discussioni e non si ha la certezza che si tratti dei cosiddetti **resinati di rame** o di composti basati largamente su reazioni di pigmenti di rame con oli siccativi o con combinazioni di oli e resine. Ulteriori complicazioni sono nate dalla scoperta di composti analoghi che si formano fra composti del rame e proteine e di altri che si formano per reazione fra composti del rame e cera d'api.

Poiché tali composti si possono formare nel tempo, spontaneamente, fra pigmenti a base di rame e i media in cui si trovano, ciò fa nascere il dubbio che non si tratti di pigmenti preparati ad hoc.

Il nome generico riportato nel titolo comprende quindi tutti quei composti, contenenti diverse specie di ligandi, che coordinano il rame mediante legami con atomi di ossigeno, azoto e zolfo e che, in genere, hanno una struttura polimerica.

Si ammette che questi composti si formino attraverso la dissoluzione di verdigris in resine e oli e che la reazione porti alla formazione di sali di rame dell'acido abietico ($\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH}$). Sono stati identificati sali di rame di prodotti di ossidazione dell'acido abietico, come deidroabietico e 7-ossodeidroabietico. Purtroppo l'analisi di queste sostanze è difficile e richiede grosse quantità di campione. Molti pensano, anche, che questi pigmenti siano, in realtà, sali di rame di acidi grassi come oleati, o che coinvolgano le proteine dando dei proteinati di rame ed affermano che si dovrebbero individuare grandi quantità di resine per poter dire che si sono formati i resinati, fatto che non accade quasi mai.

Si è anche provato a preparare il resinato, sciogliendo il verdigris basico in colofonia per produrre quello che è stato definito resinato di rame I da usare, macinato, in olio o vernice. Alternativamente il verdigris poteva essere sciolto in una soluzione di olio caldo e resina di pino e usato direttamente in pittura: resinato di rame II. In entrambi i casi una parte delle particelle di verdigris si ritrovavano inalterate entro il resinato di rame. Si è visto che era necessario sciogliere il verdigris in **molta** colofonia e poi trattare con olio.

Il pigmento tende a decolorarsi per ossidazione all'aria fino a formare uno strato bruno, causato dalla relativa facilità di estrazione dei cationi rame del verdigris, da parte degli acidi grassi, delle proteine e delle cere presenti nel mezzo di applicazione o nella vernice sovrapposta.

I verdi di rame si sa che sono stati adulterati o verniciati con lacche gialle.

Vista l'incertezza che rimane circa la natura di questi composti, l'identificazione di questi pigmenti deve essere presa con le molle.

Tuttavia resinati di rame sono stati identificati su molti quadri della National Gallery datati fra la metà del quindicesimo e la fine del sedicesimo secolo, e in opere di Vermeer e Bocklin.

E' stato identificato un pigmento verde oliva in un frammento greco-romano, che appare come un verdigris sciolto in una colla proteica, ma non è chiaro se si tratti di un caso accidentale o di una preparazione voluta, anche se la presenza di fibre suggerisce che si sia trattato di una pittura viscosa e quindi fa preferire quest'ultima ipotesi.

Altre "Terre"

Terra di Colonia e terra di Cassel: si tratta di pigmenti di colore bruno scuro dalle sfumature rossastre che prendono il nome dal luogo di provenienza. Contengono dal 70 al 90% di sostanze organiche, come torba, acidi umici, lignite terrosa e lignite bituminosa insieme a ossidi di ferro (circa 1%), allumina e silice. Si formano per lenta alterazione di sostanze organiche depositate sul fondo di laghi, mare, fiumi e ricoperte da sabbia e calcare. Talvolta viene usato per questi pigmenti anche il nome di Bruno Van Dyck, nome che, verso la metà del 1800, passò, per un certo tempo, ad indicare un pigmento sintetico a base di ossidi di ferro. Oltre al solito procedimento che si usa per preparare il pigmento dalle altre terre: macinazione, levigazione e asciugatura, per queste terre è necessaria una asciugatura preliminare per eliminare l'eccesso di acqua. Se il pigmento viene scaldato brucia facilmente dando ceneri grigie e vapori catramosi. E' in genere poco resistente alla luce a causa della grande quantità di sostanze organiche presenti; pare che resista meglio se usata in vernice a base di resina, anche se in pittura ad olio alcuni campioni sono rimasti inalterati. E' parzialmente solubile in olio e in acqua e, trattata con ammoniaca, può essere usata come colorante per il legno, infatti in alcali si scioglie molto bene. E' stata usata anche per rendere il colore delle vernici più caldo. La sua identificazione nei dipinti è risultata piuttosto difficoltosa, sia per l'esigua quantità utilizzata in genere, sia per la sua solubilità in olio, sia per la forte presenza di sostanze organiche.

In commercio è stato introdotto, col nome di terra di Colonia, una miscela di ocre gialla e nerofumo, di colore meno brillante, ma sicuramente stabile.

Terra di Siena : è descritta, in genere, come una varietà dell'ocra gialla, tuttavia ne differisce per la composizione chimica in quanto contiene, oltre alla goetite, $\text{FeO}(\text{OH})$, una piccola quantità di ossidi di manganese (meno del 10%) e un po' di materiale organico. E' quindi un ponte di passaggio fra le ocre e la terra d'ombra. Il pigmento era ben noto e molto usato, ma non ci sono molti dati al riguardo e non si è determinata una sua composizione chimica di base. Il colore è molto stabile, come quello delle altre ocre. La preparazione del pigmento avviene per lavaggio, levigazione, macinazione e asciugatura, ma se ne può preparare anche una variante calcinata: Terra di Siena bruciata dal caldo colore rossastro.

La terra di Siena è stata usata nelle pitture paleolitiche della grotta di Altamira (Spagna) e in quelle di Ajanta (India) e in moltissimi altri dipinti attraverso i secoli. Fino al 1800 si è usato il nome Terra di Siena, sia per il pigmento naturale che per quello calcinato, solo dopo si è affermata la definizione "terra di Siena bruciata".

Terra d'ombra: questo nome è stato dato al pigmento in quanto veniva usato per rendere evidenti le ombre nei dipinti. Il suo colore è quindi bruno ed il nome è stato applicato a terre a più elevato contenuto di ossidi di manganese (manganite e pirolusite) dal 5 al 20% e con un contenuto di ossidi di ferro (goetite) dal 45 al 70%. Come in tutte le "rocce" sono presenti molti altri minerali, in quantità che dipendono dal modo e dall'ambiente di formazione. Visto il forte contenuto di manganese, non pare logico considerare le terre d'ombra fra le ocre. Le terre d'ombra sono precipitate in ambiente marino, possono essere o meno silicifere, e possono contenere esoscheletri

di radiolari. La silicificazione è un processo secondario causato dalla circolazione di acque riscaldate subsuperficiali. Le troviamo oggi sulla superficie terrestre a causa dell'orogenesi. Spesso formano depositi piccoli, localizzati, di colore dal bruno scuro al bruno verdastro. Hanno una scarsa densità e, malgrado sembrano compatte, hanno un potere adsorbente incredibile. La porosità, diminuisce all'aumentare della silicificazione. Il deposito più importante lo troviamo a Cipro.

Un pigmento di questo colore, ma di diversa origine lo troviamo in Inghilterra. Il pigmento viene preparato mediante macinazione, lavaggio, levigazione ed essiccamento, ma rimangono delle impurezze. E' possibile preparare una varietà "bruciata" dal colore più scuro e più caldo. Qualche volta il colore veniva ottenuto mescolando bitume con ombra bruciata e siena bruciata, oppure siena bruciata e bruno van Dyke, (in questo caso pigmento a base di ossidi di ferro). E' stato un pigmento molto usato in tutti i paesi e in tutte le epoche, fin dalle pitture delle grotte di Lascaux e dell'antico Egitto. Il suo colore è stabile, ma è bene esporla al sole dopo la levigazione e prima della completa asciugatura per evitare che, per esposizione all'aria e alla luce, tenda ad arrossarsi. E' utilizzabile in tutte le tecniche pittoriche. Il suo indice di rifrazione è analogo a quello della terra di Siena (1,85-2,17) e, mescolata con olio tende a diventare trasparente per cui si può usare per le velature. Non si altera per azione degli alcali e l'acido cloridrico la scioglie molto lentamente dando una soluzione giallognola contenente ferro, alluminio e manganese. Mescolandola con pigmenti blu trasparenti, si possono ottenere dei verdi. Dal 1600 è stata usata, in maniera spesso sconsigliata, anche per le imprimiture. Viene utilizzata anche per la preparazione di oli siccativi, sfruttando il potere essiccante dei composti di manganese.

Pigmenti neri

I pigmenti neri sono fra i più antichi pigmenti usati. Nelle grotte di Altamira ritroviamo **MnO₂** e **prodotti carboniosi vari**.

In Egitto, accanto ad essi venivano usati il **nerofumo**, ottenuto per combustione incompleta di oli, resine e, più precisamente, di colofonia e pece, raccogliendo i fumi su di una superficie fredda.

Della sua preparazione esistono numerose descrizioni, e, molto diversi erano anche i materiali che venivano bruciati; in tempi più recenti si sono usati idrocarburi vari e catrame. Si possono distinguere il carbon black, ottenuto dalla combustione parziale di idrocarburi (più precisamente da quella del gas naturale), dal nero di lampada e dalla fuliggine, intendendo con quest'ultimo termine il nerofumo ottenuto bruciando legna. E' una polvere leggera, soffice, che al microscopio mostra una granulometria uniforme e molto sottile. E' il pigmento nero più puro e con il maggior potere coprente.

Non è facile mescolarlo con l'acqua perché spesso contiene sostanze oleose incombuste che lo rendono idrorepellente e gli impartiscono un colore tendente ad un marrone scuro. Se non le contiene, invece, ha una tonalità sul bluastro che dà bei toni di grigio quando viene miscelato con i bianchi. Resiste bene alla luce, al calore, agli acidi e agli alcali. Si può usare in tutte le tecniche pittoriche, ma c'è chi sostiene che dovrebbe essere usato soprattutto nella tempera perché in olio risulta troppo opaco.

Un altro degli usi tradizionali del nerofumo era la produzione di **inchiostri**. In questo caso si mescolava con gomma o appretto sciolti in acqua.

In periodo medievale sono stati usati due tipi di inchiostri neri: uno era una sospensione di carbone e l'altro una sospensione di un sale organico di ferro, mescolato con altri sali, che diventava nero dopo l'uso. Il primo tipo, malgrado le particelle fossero molto piccole, creava dei problemi in quanto queste rimanevano sulla superficie del foglio (di carta o di pergamena) e non penetravano all'interno per cui, quando la gomma si invecchiava e si polverizzava, si staccavano dal foglio. Gli inchiostri neri di ferro erano i più diffusi e venivano usati sia per disegno che per schizzi preparatori sui quadri.

Venivano preparati mescolando una soluzione di un sale di ferro con l'estratto acquoso di galle di quercia secche che era ricco di tannini e di acido gallico. Si formava un composto nero-rossastro che diventava nero nel tempo a causa dell'ossidazione. Per fissare il pigmento sulla carta si usava aggiungere all'inchiostro della gomma arabica. In genere questi neri erano abbastanza stabili, ma

talvolta si sono molto schiariti anche se gran parte del loro colore nasceva nella fibra di carta o nella pergamena per ossidazione.

Talvolta i due tipi di inchiostri venivano mescolati assieme.

Nero di vite

Viene ottenuto per carbonizzazione in recipienti chiusi di sarmenti di vite, ed è costituito da carbonio e da piccole quantità di materiale solubile, in genere sali di potassio. Ha una tonalità bluastro ed è resistente all'azione di luce, calore, acidi ed alcali. E' più brillante del nerofumo. Un prodotto simile veniva preparato in epoca romana dalle feccie di vino e Vitruvio sostiene che il suo colore era più simile a quello dell'indaco che ad un vero nero. In periodo medievale era molto apprezzato. Attualmente viene venduto come nero-azzurro.

Esistono, comunque molti altri neri di origine vegetale e non è facile identificarli perché le caratteristiche variano al variare delle tecniche di preparazione.

Nero di noccioli

Venivano usati, generalmente, i noccioli di pesche, albicocche, ciliege, datteri, gusci di mandorle e noci che venivano carbonizzati in crogioli chiusi, quindi venivano pestati fino ad ottenere una polvere di granulometria adatta.

Ha un colore molto denso. Prima di usarlo in tempere ad acqua, può essere utile sottoporlo ad una seconda calcinazione per eliminare i residui di oli eventualmente presenti. Il nero di noccioli viene citato da Cennini, ma, molto probabilmente, veniva considerato uno dei vari neri vegetali.

Nero di sughero

Veniva preparato come il nero di noccioli, ma a partire da scarti di cortecce di sughero. Forse venne introdotto nel 1800.

Nero di stampa

Veniva preparato carbonizzando in recipienti chiusi una varietà di materiali diversi, come i sarmenti di vite, le feccie di vino, i noccioli di pesca, i ramoscelli di luppolo, ossa e residui della lavorazione dell'avorio. In una ricetta si citano anche come materiali un rosso lacca e il verdeterra (carbonato basico di rame). E' quindi costituito da Carbonio, fosfato tricalcico e altro.

Ovviamente il colore variava dal nero rossastro, quando prevaleva il materiale di origine animale, al nero-bluastro, quando prevaleva quello di origine vegetale. Bisognava macinarlo molto bene e poi lavarlo per allontanare le sostanze solubili. Per fare l'inchiostro si mescolava, poi, con acqua di colla.

Dalla fine del 1600 pare venisse chiamato anche nero di Germania o nero di Francoforte, ma l'identificazione è contestata.

Nero d'avorio

Si otteneva per carbonizzazione in recipienti chiusi di scaglie di avorio. E' quindi costituito da C e fosfato tricalcico.

Ha un assorbimento di olio piuttosto scarso e secca molto bene, quindi si preferiva usarlo nella pittura ad olio. In affresco, data la sua capacità di assorbire molta acqua, non dava buoni risultati. E' parzialmente solubile in acidi ma è molto resistente all'azione della luce. Non era adatto per le imprimiture.

E' stato usato nell'età classica ed anche prima, non se ne hanno notizie nel Medioevo, ma ricompare alla fine del 1500.

Veniva spesso falsificato con nero d'ossa o con nero ottenuto dai denti della vacca marina.

Nero d'ossa

Si prepara come il nero d'avorio, solo che le ossa vengono prima bollite per eliminare il grasso. Contiene più fosfato di calcio del nero d'avorio e reagisce con gli acidi. Ha una colorazione più

calda degli altri neri, tendente al marrone. Si disperde più facilmente dei neri vegetali in olio, però secca molto lentamente. Da un punto di vista chimico non è facilmente distinguibile dal nero d'avorio. Il suo uso pare molto antico, ma i riferimenti sono piuttosto scarsi. Ne esisteva una variante: **nero di corna di cervo**. Probabilmente sia il nero d'ossa che il nero d'avorio non sono stati usati in periodo medievale.

Grafite

Pigmento inorganico di origine naturale, costituito da carbonio cristallino.

Per prepararla come pigmento viene macinata, poi riscaldata con HCl conc. per allontanare il ferro e l'alluminio. Il materiale purificato viene poi trattato a caldo con una soluzione di HF per allontanare la silice. Dopo queste operazioni viene lavata con acqua, macinata, e miscelata con gomma oppure con olio.

Viene usata soprattutto come materiale da disegno. Per le matite viene compressa fortemente con una creta molto fine.

Alcuni la identificano con una "terra nera" che si poteva usare in affresco, olio e tempera, ma questa identificazione non è certa.

Pirolusite o Magnesia nera, (già trattata)

È un minerale costituito da MnO_2 ed è stato usato fin dalle epoche preistoriche. È stata identificata, accanto all'ematite nella decorazione nera di alcune terracotte etrusche. Sulle terracotte è stata infatti trovata la jacobsite ($MnFe_2O_4$) ottenuta per riscaldamento, in condizioni ossidanti, a 950-1100°C di pirolusite ed ematite.

Nero ebano

Si otteneva bruciando nitrato di rame con torba.

Nero di Persoz

Si otteneva calcinando all'aria cromato basico di rame oppure calcinando bicromato di potassio e nitrato di rame.