

In questa sede proponiamo i più importanti metodi di riconoscimento di alcuni pigmenti utilizzati soprattutto nel Medioevo e fino alla Seconda guerra mondiale. Si tratta perlopiù di composti inorganici, al contrario dei pigmenti moderni, che sono invece frequentemente anche di natura organica.

La tabella a p. seguente propone una semplice classificazione di tali pigmenti, inclusi alcuni più moderni, ai quali dedicheremo comunque un certo spazio nella proposta operativa.

PRIMA DI COMINCIARE

Nella pratica moderna, il riconoscimento di un pigmento attraversa diverse fasi, che iniziano con l'osservazione a occhio nudo e quindi al microscopio (o, nei casi più semplici, con un buona lente d'ingrandimento), per poi passare a sistemi più complessi, che possono includere l'osservazione in luce polarizzata o l'impiego di strumenti particolarmente potenti, come il microscopio elettronico.

Si passa poi all'analisi vera e propria, che può ricorrere a strumentazione anche molto sofisticata, che applica le più moderne tecniche chimico-fisiche.

In questa sede riporteremo, per prima cosa, alcune semplici indicazioni riguardo alla *morfologia* della sostanza (per esempio la struttura cristallina) indicando anche l'eventuale birifrangenza.*

Sul piano operativo proporremo in qualche dettaglio le analisi strettamente chimiche, che includono l'osservazione del comportamento del campione con acidi e basi, cui fa seguito l'esecuzione di test analitici specifici per identificare elementi o gruppi di elementi che lo possono caratterizzare.

In tal caso si parla comunemente di *analisi microchimiche* in quanto effettuate su campioni molto piccoli, per la cui osservazione è in genere necessario un buon microscopio, con possibilità di lavorare a diversi ingrandimenti (da una decina, fino a 1000×). La cosa riveste un'importanza decisiva in quanto, di fronte a un'opera d'arte, l'impegnativo categorico è quello di danneggiarla il meno possibile. In pratica, questo significa fare ricorso, per quanto possibile, ad analisi non distruttive (il che richiede quasi sempre l'impiego di strumentazione particolare) oppure di prelevarne un campione di dimensioni minime (per esempio, nel caso di un quadro, una sezione rettangolare di pochi millimetri).

Ovviamente, per le prove «in bianco» (ovvero sul pigmento puro), ma anche nei casi più favorevoli in cui si può disporre di una quantità di campione non particolarmente vincolante, può bastare una potente lente di ingrandimento, utilizzando semplicemente i reagenti in quantità maggiori.

Il più delle volte, in alternativa, si può anche effettuare la fase finale del saggio (dopo i trattamenti di solubilizzazione) su carta da filtro, osservando le colorazioni delle macchie che vi compaiono.

* Effetto ottico che consiste nello sdoppiamento di un raggio di luce in due raggi, che si propagano in due direzioni diverse a velocità diverse, quando attraversa un mezzo di particolari caratteristiche.

TABELLA	Pigmenti pittorici di maggiore impiego
Bianchi	<p>bianco di titanio (titanio biossido, TiO_2) biacca o bianco di piombo (carbonato basico di piombo, $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) bianco di zinco o bianco cinese (ossido di zinco, ZnO) bianco di Sangiovanni o bianco di calce (carbonato di calcio, $CaCO_3$, con impurezze di idrossido di calcio, $Ca(OH)_2$). polvere di marmo (carbonato di calcio, $CaCO_3$) carbonato di calcio ($CaCO_3$) gesso (solfato di calcio diidrato, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) solfato di calcio anidro o anidrite ($CaSO_4$) caolino (silicato di alluminio) litopone (solfuro di zinco con solfato di bario, $ZnS + BaSO_4$) bianco fisso (solfato di bario, $BaSO_4$) bianco d'ossa (prevalentemente fosfato tricalcico, $Ca_3(PO_4)_2$) farina fossile (diossido di silicio idrato, opalescente, $SiO_2 \cdot nH_2O$) quarzo (diossido di silicio cristallino, SiO_2)</p>
Blu	<p>blu di Prussia, blu di Berlino, blu di Cina (ferrocianuro ferrico, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ e composti correlati: $FeK[Fe(CN)_6]$ o $Fe(NH_4)[Fe(CN)_6]$) blu cobalto o blu di Thénard (ossido di alluminio e cobalto, $CoO + Al_2O_3$, ovvero alluminato di cobalto, $CoAl_2O_4$) blu oltremare naturale o lapislazuli (miscela di solfuri e silicoalluminati di sodio, orientativamente $3Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2Na_2S$) azzurrite (carbonato basico di rame $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$) smalto (silicato di potassio, K_2SiO_3, e ossido di cobalto, CoO) indaco (composto organico) blu ceruleo (stannato di cobalto, $CoO \cdot nSnO_2$)</p>
Verdi	<p>terra verde o verdeterra (alluminosilicato complesso di formula generica $K[(Al, Fe^{III}), (Fe^{II}, Mg)](AlSi_3, Si_4)O_{10}(OH)_2$) verde azzurro o malachite ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$) verderame o verdigris (verde di Grecia) (acetati di rame) verde cromo opaco (ossido di cromo, Cr_2O_3) verde cromo trasparente o viridian (ossido di cromo idrato, $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$) verde di cobalto (ossido di cobalto, CoO, e ossido di zinco, ZnO) verde di zinco (cromato di zinco e blu di Prussia)</p>
Rossi	<p>cinabro o vermiglio (solfuro di mercurio, $\alpha-HgS$) ocra rossa (ossido di ferro anidro, Fe_2O_3, o variamente idrato, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) ematite (ossido di ferro, $\alpha-Fe_2O_3$) minio (ossido di piombo, Pb_3O_4) rosso di cadmio o arancio di cadmio (solfuro di cadmio, CdS, e/o solfoseleniuri di cadmio)</p>
Gialli	<p>ocra gialla (ossido di ferro idrato, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$) giallorino o giallo di piombo e stagno (fondamentalmente stannato di piombo, Pb_2SnO_4) orpimento (trisolfuro di arsenico, As_2S_3) realgar (bisolfuro di arsenico, As_2S_2) giallo di Napoli (antimoniato di piombo, $2PbO \cdot Sb_2O_3$) giallo cromo (cromato di piombo, $PbCrO_4$) giallo di zinco (cromato di zinco, $ZnCrO_4$) giallo di cadmio (solfuro di cadmio, CdS) massicot o litargirio (ossido di piombo, PbO)</p>
Bruni e neri	<p>terra d'ombra (ossido di ferro idrato, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, con l'8÷12% di diossido di manganese, MnO_2) terra d'ombra bruciata (ossido di ferro anidro, Fe_2O_3, e diossido di manganese, MnO_2) bruno di Van Dyck (materiale organico con ossidi di ferro, allumina e silice) asfalto (miscela di idrocarburi) nero avorio o nero animale (carbonio amorfo + $Ca_3(PO_4)_2$ e $CaCO_3$) nerofumo o carbon black o lamp black (carbonio amorfo e impurezze di idrocarburi) nero di vite o nero vegetale o nero di carbone (carbonio amorfo e impurezze di vegetali) neri ferro sintetici (Fe_3O_4 ovvero $FeO + Fe_2O_3$) grafite (carbonio cristallino, laminare)</p>

Non sarà inutile ricordare che le reazioni analitiche che caratterizzano la «microchimica» sono esattamente le stesse messe a punto nell'ultimo secolo dai chimici analisti, senza l'uso di particolari strumenti e che, infatti, vengono effettuate direttamente sul campione di partenza (con eventuale breve trattamento) se sono sufficientemente selettive, oppure al termine di un procedimento sequenziale (l'analisi «per gruppi»). Ovviamente, le stesse ricerche potrebbero essere effettuate con strumentazioni particolari, ma il più delle volte i costi e i tempi di lavoro sono nettamente superiori per cui si ricorre a esse solo se non vi sono valide alternative o per eventuali conferme.



Di volta in volta verranno indicati altri eventuali materiali occorrenti.

STRUMENTI DI LAVORO

- lente di ingrandimento 4-8×
- microscopio minerale (dotato di un sistema di polarizzazione, di una sorgente di luce trasmessa e di un piatto portaoggetti girevole, di forma circolare, con al centro un foro per il passaggio dei raggi luminosi provenienti dal polarizzatore) (*facoltativo*)
- provette e tubicini da saggio
- bunsen
- capsula
- piastra per saggi alla tocca

MATERIALI E SOSTANZE

- HCl 3 M _____
- NaOH 4 M _____
- HNO₃ conc. _____



Il bunsen va utilizzato sempre sotto cappa aspirante

PROCEDIMENTO

Per motivi pratici tratteremo ogni pigmento singolarmente, proponendo anzitutto una breve introduzione storico-pratica. Nella sezione «Riconoscimento» forniremo quindi alcune indicazioni in merito alla *morfologia*, al *comportamento al calore*, alla *reattività chimica*, per finire con le *reazioni specifiche*, di particolare utilità in vista del riconoscimento di elementi e composti.

Per motivi di brevità i reagenti chimici relativi a ogni reazione specifica sono indicati solo in fase di descrizione del saggio proposto.

A] Bianchi

Bianco di titanio

Pigmento presente in natura come rutilo e atanasio, ma sintetizzato solo in tempi relativamente moderni. È infatti noto dal 1870, ma praticamente è stato utilizzato solo dopo gli anni Venti del secolo scorso, in seguito allo sviluppo della produzione industriale. Per questo la sua presenza in un'opera pittorica ne evidenzia la datazione, smascherando eventuali frodi.

Si tratta del pigmento a più alto potere coprente che si conosca, otto volte quello dell'ossido di zinco e dieci volte quello della biacca.

Riconoscimento	
Morfologia	cristalli minuti, rotondeggianti, birifrangenti; l'aspetto è simile al bianco di zinco.
Reattività	HCl 3 M —*
	NaOH 4M —
	HNO ₃ conc. —
Comportamento al calore	pressoché inalterabile
Reazioni specifiche	Titanio. In una capsula di porcellana, miscelare alcuni granuli del pigmento con una punta di spatola di KHSO ₄ . Con l'ausilio della fiamma di un bunsen portare a fusione il materiale e lasciare raffreddare. Solubilizzare con qualche goccia di H ₂ SO ₄ 2 N e aggiungere una goccia di H ₂ O ₂ a 12 volumi. In presenza di titanio si formerà un precipitato giallo della forma perossidica dell'acido titanico, di formula [TiO ₂ (SO) ₄]H ₂ .

* Il trattino «—» accanto al comportamento del campione in diversi ambienti, indica che non si osservano effetti visibili dopo pochi minuti di contatto con il reagente.

Bianco di sangiovanni o bianco di calce

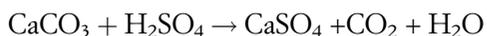
Pigmento noto dal XV secolo, protagonista nella pittura murale, sia come bianco puro sia come schiarente, il bianco Sangiovanni è composto da carbonato di calcio (CaCO₃). Nella pittura a *fresco*, ovvero quella in cui vengono realizzati i cosiddetti affreschi, il pigmento, come ci si può aspettare, è pienamente compatibile con l'intonaco, che è a base di calce. Quest'ultima, asciugandosi, subisce lo stesso processo di carbonatazione, secondo la reazione:



che è la stessa che troviamo sia alla base della formazione del bianco di calce, sia nella stabilizzazione dell'intonaco.

La catena di relazioni non si esaurisce qui. Non a caso, la materia di partenza, la calce viva (CaO), si produce per riscaldamento del CaCO₃ a 800-900°C, utilizzando la reazione inversa.

Il bianco di Sangiovanni, così chiamato in onore del patrono di Firenze, non si trasforma completamente in CaCO₃ e anche dopo molti anni contiene ancora una parte di idrossido di calcio, che contribuisce a mantenere il pigmento fortemente alcalino. A causa di ciò, reagisce rapidamente con caseina e bianco d'uovo, per formare pellicole insolubili e resistenti, utili nei ritocchi in fase di restauro dei dipinti. Caratteristiche del bianco di calce sono la sua resistenza alla luce e la sua compatibilità con altri pigmenti, esclusi quelli sensibili agli alcali. Per contro, invece, manifesta una grande sensibilità agli acidi, che provocano danni notevoli, soprattutto alle pitture murali esposte agli agenti inquinanti delle città. L'effetto più drammatico che queste subiscono (solfatazione) è provocato dalla trasformazione del carbonato di calcio in solfato di calcio, secondo la reazione:



Il solfato di calcio occupa un volume maggiore rispetto al carbonato e ciò provoca il rigonfiamento e il distacco dell'intonaco dalla parete.

Riconoscimento	
Morfologia	cristalli rotondeggianti, minutissimi, raccolti in ammassi grandi. Birifrangenti ma con colori di interferenza quasi impercettibili
Reattività	HCl 3 M solubile, con sviluppo di CO ₂
	NaOH 4 M –
	HNO₃ conc. solubile, con sviluppo di CO ₂
Comportamento al calore	nulla, a meno di raggiungere elevate temperature, che portano alla formazione di CaO
Reazioni specifiche	<p>Calcio. a. Saggio alla fiamma.</p> <p>b. Si tratta un granello di campione con una goccia di H₂SO₄ diluito. In presenza di calcio si può osservare la formazione di minuscoli aghi di CaSO₄.</p> <p>Carbonati. In presenza di ioni CO₃²⁻, è sufficiente aggiungere a un granello di campione, posto sul microscopio, una goccia di HCl diluito, per osservare un abbondante sviluppo di gas (CO₂).</p> <p><i>Ovviamente le stesse reazioni di riconoscimento valgono per pigmenti analoghi, come la polvere di marmo e lo stesso carbonato di calcio.</i></p>

Bianco di zinco o bianco cinese

Pigmento noto dal 1834.

Riconoscimento	
Morfologia	si presenta come polvere composta da cristalli minutissimi (inferiori al micrometro) e perciò praticamente impercettibili. I cristalli sono birifrangenti.
Reattività	HCl 3 M completamente solubile, senza effervescenza
	NaOH 4 M solubile, con formazione di zincato di sodio
	HNO₃ conc. completamente solubile, senza effervescenza
Comportamento al calore	diventa giallo al riscaldamento, ma ritorna bianco quando si raffredda
Reazioni specifiche	<p>Zinco. Porre alcuni granuli di pigmento in una capsula e solubilizzare con poche gocce di NaOH al 5%. Alla soluzione limpida aggiungere una goccia di soluzione di ditizone in 1,1,1-tricloroetano (CH₃CCl₃): 10 mg di ditizone in 100 mL di solvente. Agitare. In presenza di zinco si forma un suo sale complesso, di intenso colore rosso-violaceo.</p>

Biacca o bianco di piombo

È il pigmento bianco più usato in pittura fin dai tempi preistorici e fino all'avvento dell'ossido di zinco nel XIX secolo e del biossido di titanio nel XX. Si trova in natura come idrocerussite, un minerale piuttosto raro.

Il punto dolente della biacca è la scarsa stabilità, che manifesta quando viene usata nella pittura murale (per la realizzazione di un affresco) o in disegni su carta, perché nel tempo annerisce, trasformandosi in PbO_2 . Spesso, in campo analitico, si constata come molti pittori abbiano ignorato questo fatto; probabilmente l'efficacia del pigmento e il suo costo non elevato dovevano rappresentare un tentazione molto forte. Tuttavia, è possibile la riconversione del colore trattando le aree annerite con una soluzione acetica di perossido d'idrogeno (H_2O_2).

Riconoscimento	
Morfologia	masserelle tondeggianti, formate da cristalli birifrangenti
Reattività	HCl 3 M solubile, con formazione di un precipitato di PbCl_2
	NaOH 4 M parzialmente solubile, con formazione di piombato di piombo
	HNO_3 conc. solubile
Comportamento al calore	diventa giallo con formazione di PbO
Reazioni specifiche	<p>Piombo.</p> <p>a. Si fanno reagire alcuni granuli di campione, collocati su una piastra nera, con HNO_3 2 N. In questo modo la biacca si trasforma in nitrato di piombo che, dopo aver portato a secco la soluzione (al calore di una lampadina, meglio se a luce infrarossa), presenta al microscopio caratteristici cristallini ottaedrici. Se questi vengono scolti in una goccia d'acqua a cui si aggiunge un cristallino di ioduro di potassio, si ottiene ioduro di piombo, anch'esso visibile al microscopio sotto forma di cristallini esagonali gialli.</p> <p>b. L'altro saggio prevede l'aggiunta al campione precedentemente trattato con HNO_3 di una soluzione contenente acetato di rame e acetato di sodio in acido acetico. Una volta sciolto il residuo, si aggiunge una particella di nitrito di potassio che provoca l'immediata precipitazione del sale triplo $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ in forma di cristalli cubici bruno neri.</p> <p>Carbonati. In presenza di ioni carbonato, è sufficiente aggiungere a un granello di campione, posto sul microscopio, una goccia di HCl diluito, per osservare un abbondante sviluppo di gas (CO_2).</p>

Gesso

Pigmento proveniente da giacimenti naturali.

Riconoscimento	
Morfologia	cristalli fini ammassati gli uni sugli altri
Reattività	HCl 3 M moderatamente solubile
	NaOH 3 M –
	HNO ₃ conc. moderatamente solubile
Comportamento al calore	a 110°C libera l'acqua di cristallizzazione, che condensa in testa al tubicino di saggio.
Reazioni specifiche	Calcio. a. Saggio alla fiamma. b. Si tratta un granello di campione con una goccia di H ₂ SO ₄ diluito. In presenza di calcio si può osservare la formazione di minuscoli aghi di CaSO ₄ . Solfati. In una provetta, portare all'ebollizione qualche granulo di campione con alcune gocce di HCl 2 N. Se necessario, filtrare, o meglio centrifugare, e saggiare la soluzione surnatante con una soluzione di BaCl ₂ 2 M. In presenza di solfati si osserva un precipitato bianco di BaSO ₄ .

Blu di Prussia, blu di Berlino, blu di Cina

Il pigmento fu ottenuto accidentalmente nel 1704 da Diesbock, un fabbricante di colori di Berlino. Eccellente forza colorante, ma scarso potere coprente. Per questo va accoppiato ad altri pigmenti.

Riconoscimento	
Morfologia	trattandosi di un pigmento sintetico, le particelle sono molto piccole e comunque sempre di colore blu intenso
Reattività	HCl 3 M solubile
	NaOH 4 M solubile, con precipitazione di Fe(OH) ₃ rosso-arancio
	HNO ₃ conc. solubile
Comportamento al calore	—
Reazioni specifiche	<p>Ferro. Dopo solubilizzazione con HCl si può rilevare dell'idrossido che si forma in seguito a trattamento di alcuni granuli del pigmento, su una piastra per saggio alla tocca, con poche gocce di NaOH. Si può procedere quindi in due modi:</p> <ol style="list-style-type: none">Aggiungere una goccia di soluzione all'8% in acqua di ferrocianuro di potassio, K₄Fe(CN)₆. In presenza di Fe³⁺ si forma un precipitato di colore blu intenso, costituito da ferrocianuro ferrico, o ferro(III)esacianoferrato(II), Fe₄[Fe(CN)₆]₃, detto anche blu di Prussia o azzurro di Berlino. In eccesso di ferrocianuro si forma anche il ferrocianuro di ferro(III) e potassio, K₃[Fe(CN)₆], anch'esso colorato intensamente in blu.Aggiungere 2 gocce di soluzione satura di tiocianato di ammonio (circa 150 g in 100 mL). In presenza di ioni ferrici compare una colorazione rossa, dovuta alla formazione del complesso Fe(CNS)₃, rosso sangue. Eventualmente, aggiungere 10 gocce di etere etilico e osservare il trasferimento della colorazione rossa nello strato organico.

Azzurrite o azzurro della magna

È tratto dall'omonimo minerale e presenta un bel colore blu. Si estrae da giacimenti in cui si trova associato all'altro minerale di rame, la malachite, costituito anch'esso da un carbonato basico di rame CuCO₃·Cu(OH)₂. Non a caso, l'azzurrite subisce una spontanea degradazione passando da 2CuCO₃·Cu(OH)₂ a CuCO₃·Cu(OH)₂, visibile in molte pitture murali.

In tempi recenti è stato descritto un altro effetto di degradazione del pigmento, che in alcune condizioni, sotto l'azione di ioni Cl⁻ presenti nell'acqua e assorbiti dall'intonaco per capillarità in condizioni di umidità elevata, porta alla trasformazione del carbonato basico di rame in paratacamite o atacamite, che sono due forme di cloruro basico di rame CuCl·3Cu(OH)₂ di colore verde. È noto anche che, nel corso del tempo, sui dipinti in tavola o tela l'azzurrite, soprattutto se non miscelata con altri colori e stesa in strati densi, può cambiare co-

lore dando tonalità verdi scure o quasi nere, ma questo fenomeno va addebitato in parte ai leganti e alle vernici usate o alla formazione di ossido rameico, secondo meccanismi non ancora ben chiariti.

Riconoscimento	
Morfologia	cristalli abbastanza grandi e ben definiti, tendenti al verde. Sono birifrangenti e danno brillanti colori d'interferenza
Reattività	HCl 3 M molto solubile, con effervescenza da CO ₂
	NaOH 4 M lenta idrolisi, con formazione di CuO nero sulla superficie delle particelle
	HNO ₃ conc. molto solubile, con effervescenza da CO ₂ e formazione di una soluzione azzurro pallido
Comportamento al calore	residuo nero di CuO
Reazioni specifiche	<p>Rame. Si può procedere in diversi modi:</p> <p>a. Sciogliere qualche granello del pigmento in eccesso di ammoniaca conc. Si ottiene un'intensa colorazione blu dovuta al complesso amminorame.</p> <p>b. Trattare alcuni granelli del pigmento, in una piastra per saggio alla tocca, con una goccia di HCl o HNO₃ conc. Essiccare al calore di una lampada (meglio se a raggi infrarossi) e, dopo raffreddamento, trattare con una goccia di soluzione all'8% in acqua di ferrocianuro di potassio, K₄Fe(CN)₆ (come per il saggio dello ione ferrico). In presenza di rame si forma una colorazione rosso-bruna, dovuta al ferrocianuro di rame.</p> <p>c. Particolarmente sensibile il saggio del triplo nitrito. A questo scopo, si sciolgono alcuni granelli del pigmento con una goccia di HNO₃ conc., si essicca e si tratta con un paio di gocce di soluzione di acetati di piombo e sodio in acido acetico, più un granulo di nitrito di potassio KNO₂. In presenza di rame, si ottiene la formazione di cristalli cubici bruno neri di triplo nitrito di piombo, potassio e rame (K₂PbCu(NO₂)₆).</p>

Blu oltremare naturale o lapislazzuli

L'azzurro (o blu) oltremare è rimasto a lungo un enigma; infatti, la struttura cristallina della lazurite, il suo componente caratterizzante, è stata chiarita solo nel 1935, mentre la produzione per sintesi era già conosciuta dal 1828 e la sua struttura chimica dal 1806. La materia prima, cioè il *lapislazzuli*, era importata dal Badakshan, una regione dell'Afghanistan, e il centro di smistamento più importante era Venezia. La provenienza da un paese così lontano giustificava l'aggettivo «oltremarino», in contrasto con «citramarino», usato per l'azzurrite.

L'aspetto del minerale può variare da un colore blu intenso a un blu più chiaro, secondo la qualità. Sono visibili venature bianche di impurezze cristalline, di solito calcite, ed anche la caratteristica presenza di pirite che dona bagliori dorati o argentei al minerale. La qualità dipende soprattutto dalla percentuale di lazurite presente nel minerale in quanto, come si è visto, essa è miscelata con altri silicati, calcite (CaCO₃) e pirite (FeS). Il pigmento veniva usato principalmente nella pittura su tavola e nella miniatura dei codici, ma era usato anche su muro. A causa del suo altissimo costo spesso veniva steso come ve-

lo sottile sopra uno strato di azzurrite. Era usato inoltre in miscele con biacca e con lacca rossa.

L'oltremare si mantiene inalterato nel tempo sia su carta sia su tavola. Dove è miscelato con biacca non si nota l'annerimento di quest'ultima, come lascerebbe pensare il contatto con il solfuro d'idrogeno H_2S liberato dalla lazurite all'acidità del legante oleoso o resinoso. Oggi viene anche ottenuto sinteticamente.

Riconoscimento	
Morfologia	particelle di forma irregolare, con frequenti particelle di calcite (birifrangenti e con colori di interferenza) o arancio-rosso di pirite ferrose
Reattività	HCl 3 M diventa incolore e sviluppa H_2S
	NaOH 4 M –
	HNO_3 conc. reagisce molto lentamente passando a giallo pallido
Comportamento al calore	–
Reazioni specifiche	Sodio. Saggio alla fiamma. Solfuri. Si può procedere in due modi: a. <i>vedi</i> Cinabro b. Si sfrutta la solubilità del pigmento in HCl 3 M, con conseguente sviluppo di H_2S . A questo scopo, si trattano alcuni granelli di campione con HCl 3 M, in un tubicino da saggio, raccogliendone i fumi su carta da filtro impregnata con piombo acetato. Una colorazione nera, dovuta alla formazione di PbS , denuncia la presenza di solfuri.

Blu oltremare artificiale

Riconoscimento	
Morfologia	crystalli molto piccoli, tondeggianti e omogenei, con meno impurezze del pigmento naturale
Reattività	HCl 3 N diventa incolore e sviluppa H_2S
	NaOH 4 N –
	HNO_3 conc. reagisce un po' più velocemente del pigmento naturale, passando di solito a giallo pallido
Comportamento al calore	–
Reazioni specifiche	<i>vedi</i> Blu oltremare naturale

Blu cobalto o blu di Thénard

Pigmento preparato da Thénard nel 1802, molto utilizzato nell'industria ceramica per la sua stabilità al calore. Deboli la forza colorante e il potere coprente.

Riconoscimento	
Morfologia	particelle arrotondate di forma irregolare; cristalli cubici monorifrangenti
Reattività	HCl 3 M –
	NaOH 4 M –
	HNO ₃ conc. –
Comportamento al calore	grande resistenza al calore
Reazioni specifiche	<p>Cobalto. Anzitutto bisogna solubilizzare il pigmento per mezzo di un procedimento di <i> fusione alcalina</i>, che viene realizzato trattandone alcuni granuli, in una capsulina di porcellana, con una punta di spatola di «fondente», costituito da persolfato di sodio o potassio oppure da una miscela in parti uguali di carbonato di sodio e perossido di sodio. Portare a fusione su fiamma del bunsen, lasciar raffreddare e trattare con un paio di gocce di H₂SO₄ 2 N o HNO₃ 2 N, facendo attenzione che il pH della soluzione campione così ottenuta sia neutro o leggermente acido. Aggiungere infine una goccia di soluzione di α-nitroso-β-naftolo (1 g del reattivo organico in 50 mL di acido acetico glaciale, diluito a 100 mL con acqua). In presenza di cobalto si ottiene una colorazione rosso-bruna intensa. Se si sospetta la presenza di ferro, alla soluzione campione vanno aggiunte poche gocce di soluzione al 10% di H₃PO₄. Il fosfato di ferro che precipita non reagisce con il reattivo organico.</p> <p>Alluminio. Uno dei più sensibili è il test della <i>morina</i>. Trattare la soluzione campione (<i>vedi</i> punto precedente), in un tubicino da saggio, con alcune gocce di NaOH o KOH 2 M, in modo da precipitare gli idrossidi di metalli interferenti (per esempio, il ferro). Trasferire quindi una goccia della soluzione surnatante su carta da filtro, essiccare e aggiungere una soluzione satura di morina in metanolo. Dopo un nuovo essiccamento, acidificare con una goccia di HCl 2 N. In presenza di alluminio si osserva, alla luce UV, una macchia giallo-verde fluorescente. Per confermare il riconoscimento, è consigliabile effettuare una prova in bianco con il solo reagente (soluzione satura di morina).</p>

Terra verde o verdeterra

La terra verde si ricava per macinazione di alcuni minerali argillosi. Come capita sempre nei pigmenti ricavati da minerali presenti in natura, per la terra verde non ci si può aspettare di avere un colore costante e prevedibile, a causa della presenza variabile di elementi che contribuiscono a definire la tonalità del colore volta per volta. Infatti la percentuale relativa di ioni Fe^{II} e Fe^{III} è il fattore che determina le varietà cromatiche. I due principali minerali di partenza sono la celadonite e la glauconite, ma in percentuale minore si trovano anche clorite, cronstedtite e montmorillonite.

Uno degli *atout* della terra verde è la grande resistenza all'aria e alla luce, che permette al colore di rimanere inalterato nel tempo anche se usato in fresco. È inoltre compatibile con ogni tipo di pigmento o legante.

Riconoscimento	
Morfologia	particelle birfrangenti, di forma tondeggianti, di colore blu-verde, talvolta tendenti al bruno. Spesso includono cristallini trasparenti di quarzo, calcite e ossidi di ferro
Reattività	HCl 3 M parzialmente solubile
	NaOH 4 M parzialmente solubile, con formazione di un precipitato verde, che tende rapidamente a imbrunire
	HNO₃ conc. solubile (la soluzione si presenta rossastra)
Comportamento al calore	gradualmente assume una colorazione bruno-oro
Reazioni specifiche	Potassio. Saggio alla fiamma. Ferro(III). <i>vedi</i> Ocre rosse Ferro(II). La formazione del precipitato verdastro tendente al rossastro, in seguito a trattamento con NaOH 4 M, rappresenta un forte indizio della formazione di $\text{Fe}(\text{OH})_2$, che viene ossidato rapidamente a $\text{Fe}(\text{OH})_3$, rosso, dall'ossigeno disciolto in soluzione.

Verde azzurro o malachite

È un bellissimo minerale di rame di colore verde intenso, con bande di colore che vanno dal verde scuro al verde molto chiaro. È abbastanza diffuso in natura e si trova, insieme all'azzurrite, alla crisocolla e ad altri minerali rameici, nei luoghi di estrazione del rame. La sua formula chimica è molto simile a quella dell'azzurrite.

I migliori effetti si ottengono se la malachite è usata nella tempera all'uovo, mentre perde forza in olio.

Riconoscimento	
Morfologia	cristalli relativamente grandi, blu-verde pallido, birifrangenti e con buoni colori di interferenza
Reattività	HCl 3 M solubile, con effervescenza da CO ₂
	NaOH 4 M parzialmente solubile a caldo, con formazione di una soluzione azzurro pallido e di CuO nero sulla superficie delle particelle
	HNO ₃ conc. molto solubile, con effervescenza da CO ₂ e formazione di una soluzione azzurra
Comportamento al calore	residuo nero di CuO
Reazioni specifiche	Rame. <i>vedi</i> Azzurrite Si può operare direttamente sulla soluzione acida per HCl 3 M.

Verderame o verdigris (verde di Grecia)

In effetti, questo pigmento non è individuato da una sola composizione molecolare; infatti il suo nome riguarda una famiglia comprendente acetati e idrossidi di rame. Il colore può variare da verde azzurro a verde, in funzione della composizione molecolare e del legante, ma è anche caratteristico lo stesso passaggio da verde-azzurro a verde in funzione dello scorrere del tempo, soprattutto nel primo mese dopo la stesura. In ogni caso si è notato che il cambiamento di colore è meno evidente negli acetati neutri rispetto agli acetati basici, facendo preferire i primi per uso pittorico.

Riconoscimento	
Morfologia	cristalli molto caratteristici, omogenei e appiattiti, di colore blu-verde pallido, birifrangenti
Reattività	HCl 3 M solubile, con formazione di una soluzione verde
	NaOH 4 M solubile, con formazione di un precipitato azzurro pallido di $\text{Cu}(\text{OH})_2$, che passa a nero all'ebollizione per formazione di CuO
	HNO_3 conc. solubile, con formazione di una soluzione verde
Comportamento al calore	libera un caratteristico odore di aceto; per prolungato riscaldamento forma un residuo nero di CuO
Reazioni specifiche	Rame. vedi Azzurrite Si può operare direttamente sulla soluzione ottenuta per semplice trattamento con HCl o HNO_3 2 N. Acetati. a. Trattare il campione con qualche goccia di H_2SO_4 2 N. Si libera un netto odore di aceto, dovuto a CH_3COOH . b. Sciogliere il pigmento in HNO_3 e trattare con AgNO_3 0,1 N. Precipita CH_3COOAg , bianco.

Verde cromo

Pigmento scoperto da Vauquelin nel 1809, ma probabilmente utilizzato molto più tardi. Molto stabile al calore e agli agenti atmosferici. È usato per pitture all'olio e all'acqua.

Riconoscimento	
Morfologia	cristalli molto piccoli, verde oliva, opachi e monorifrangenti, con elevato indice di rifrazione
Reattività	HCl 3 M –
	NaOH 4 M –
	HNO ₃ conc. –
Comportamento al calore	–
Reazioni specifiche	<p>Cromo. La determinazione si basa sull'ossidazione del cromo a ione cromato.</p> <p>Portare in soluzione il pigmento per mezzo di una fusione in ambiente alcalino (<i>fusione alcalina</i>) trattandone, in una capsula di porcellana, alcuni granuli con una miscela di carbonato di sodio e perossido di sodio. Portare a fusione su fiamma del bunsen, lasciar raffreddare e aggiungere due gocce (e comunque fino al termine dell'effervescenza) di H₂SO₄ conc. In questo modo il cromo passa in soluzione come ione cromato, CrO₄²⁻. A questo punto si può procedere in diversi modi:</p> <ol style="list-style-type: none">trasferire una goccia di tale soluzione su una piastra per saggio allaacca e aggiungervi una goccia di soluzione di difenilcarbazide (all'1% in etanolo). In presenza di cromo (cromato) si sviluppa una colorazione violetta.Trasferire una goccia di tale soluzione su una piastra per saggio allaacca e aggiungervi una goccia di soluzione di AgNO₃ 0,1 N. In presenza di cromato precipita Ag₂CrO₂, rosso mattone.Trasferire una goccia di tale soluzione su una piastra per saggio allaacca e aggiungervi una goccia di soluzione acquosa al 10% di (CH₃COO)₂Pb. In presenza di cromato si osserva un precipitato giallo di PbCrO₄.

Viridian o verde di cromo trasparente

Riconoscimento	
Morfologia	cristalli molto trasparenti, abbastanza larghi e irregolari, verde brillante e birifrangenti; vedi Verde di cromo

Cinabro o vermiglio

Pigmento utilizzato fin dai tempi antichi, macinato, mostra un bel colore rosso tendente all'arancio, molto apprezzato nella pittura su tavola e su carta, che ne faceva uno dei colori più vivaci della tavolozza medievale. Il cinabro ottenuto artificialmente si presenta in blocchetti cristallini di colore rosso scuro, con una caratteristica disposizione colonnare dei cristalli. In virtù del suo alto indice di rifrazione possiede notevoli proprietà coprenti.

Il fenomeno dell'annerimento del vermiglio non è dovuto a una trasformazione della struttura molecolare del solfuro di mercurio, ma a un mutamento nella stereochemica del composto. Purtroppo non esiste certezza sulle cause, anche perché, a parità di condizioni, a volte si produce e altre volte no. Sembra comunque che l'eccessiva macinazione e l'esposizione alla luce facilitino il passaggio a metacinnabarite nera. Un altro fattore d'instabilità della forma rossa sembra dovuto alla presenza di tiosolfati che si formano nel processo di sintesi a umido.

Riconoscimento							
Morfologia	cristalli piccoli e raggruppati, birifrangenti. Non hanno colori di interferenza. Il microscopio rappresenta uno strumento insostituibile per la determinazione della presenza del vermiglio nella pellicola pittorica, dato che il colore e la sua struttura cristallina sono molto ben visibili. Al microscopio si riesce anche abbastanza bene a distinguere il vermiglio e il cinabro naturale da una parte, con le loro particelle dalle dimensioni irregolari, dal vermiglio ottenuto per via umida, che presenta particelle più fini e regolari, caratteristiche dei prodotti ottenuti per precipitazione						
Reattività	<table border="1"> <tr> <td>HCl 3 M</td> <td>–</td> </tr> <tr> <td>NaOH 4 M</td> <td>–</td> </tr> <tr> <td>HNO₃ conc.</td> <td>molto poco solubile</td> </tr> </table>	HCl 3 M	–	NaOH 4 M	–	HNO ₃ conc.	molto poco solubile
HCl 3 M	–						
NaOH 4 M	–						
HNO ₃ conc.	molto poco solubile						
Comportamento al calore	sublima a 580°C						
Reazioni specifiche	<p>Mercurio.</p> <p>a. Si disciolgono a caldo in acqua regia (acido nitrico e acido cloridrico in rapporto 1:3) alcune particelle di pigmento rosso. Quindi una goccia della soluzione viene fatta cadere su un foglio di carta da filtro da poco impregnato con una soluzione di difenilcarbazono all'1% in etanolo. Una intensa colorazione blu-viola denuncia la presenza di Hg²⁺.</p> <p>b. Il vermiglio è solubile in acido nitrico cui si sia aggiunto dello ioduro di potassio e questo comportamento lo differenzia dall'ematite, che è insolubile.</p> <p>Solfuri. Anzitutto è necessario, se si opera su pigmento tratto da un dipinto, distruggere le eventuali sostanze organiche in cui è disperso. Alcuni granuli di campione vengono perciò collocati in un tubicino da saggio ed esposti alla fiamma del bunsen (circa 400°C). È importante tenere inclinato il tubicino per raccogliere eventuali prodotti di sublimazione costituiti da solfuro di mercurio nero. Dopo raffreddamento, si aggiunge una goccia di soluzione di sodio azide (NaN₃) e una goccia di soluzione di iodio in ioduro di potassio (I₂ in KI). Gli eventuali ioni solfuro presenti catalizzano la reazione tra la sodio azide e lo iodio per formare ioduro di sodio e azoto gassoso. Al microscopio si osserva proprio la formazione di grappoli di bolle di azoto, con scomparsa contemporanea del colore rosso dal campione.</p>						

Ocra rossa

Utilizzate fin dai tempi più antichi, le ocre si presentano con diverse gradazioni di colore, dal giallo pallido al bruno scuro, con basso o alto potere coprente, con consistenza grassa e pastosa o asciutta. Nelle ocre gialle il colore è legato alla presenza di minerali di ferro, come la goethite ($\alpha\text{-FeO} \cdot \text{OH}$), che si trovano mescolati a minerali argillosi e altre impurezze, per esempio gesso e carbonato di magnesio. Nelle ocre più scure il minerale prevalente è la limonite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), presente insieme a minerali argillosi (caolinite e illite).

Le ocre sono pigmenti fra i più diffusi e utilizzati fin dall'antichità, in Egitto come nel mondo romano. Si tratta di colori altamente stabili e resistenti, consigliabili perciò nella tecnica dell'affresco.

Riconoscimento	
Morfologia	grani di diverso aspetto, a volte cristalli rosso intenso, di solito birifrangenti
Reattività	HCl 3 M in alcuni casi, leggermente solubile in HCl conc.; si scioglie dando una soluzione gialla per FeCl_3
	NaOH 4 M –
	HNO ₃ conc. parzialmente solubile
Comportamento al calore	–
Reazioni specifiche	<p>Ferro(III). Anzitutto, in una vaschetta per saggio alla tocca si portano in soluzione alcuni granuli di pigmento trattandoli con una goccia di HCl conc. Portare quindi a secco esponendo il campione al calore di una lampada (meglio se a luce infrarossa) fino a completa evaporazione dell'acido. Raffreddare e aggiungere una goccia di HCl 2 N. A questo punto si può procedere in due modi:</p> <p>a. Aggiungere una goccia di soluzione all'8% in acqua di ferrocianuro di potassio, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. In presenza di Fe^{3+} si forma un precipitato di colore blu intenso, costituito da ferrocianuro ferrico, o ferro(III)esacianoferrato(II), $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, detto anche blu di Prussia o azzurro di Berlino. In eccesso di ferrocianuro si forma anche il ferrocianuro di ferro(III) e potassio, $\text{FeK}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, anch'esso colorato intensamente in blu.</p> <p>b. Aggiungere 2 gocce di soluzione satura di tiocianato di ammonio (circa 150 g in 100 mL). In presenza di ioni ferrici compare una colorazione rossa, dovuta alla formazione del complesso $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, rosso sangue. Eventualmente, aggiungere 10 gocce di etere etilico e osservare il trasferimento della colorazione rossa nello strato organico.</p>

Ematite

È in pratica una varietà di ocre rossa. Anch'essa di impiego molto antico, si trova in diverse varietà mineralogiche e in diverse condizioni di aggregazione cristallina. Quando è associata a minerali argillosi, le sue caratteristiche sono quelle delle ocre rosse. Come gli altri pigmenti a base di ossidi di ferro, è altamente stabile e può quindi essere utilizzata in fresco. Quando viene macinata, dà un colore che va dal «cardinalesco» al rosso sanguigno. Lo stesso accade macinando la varietà grigio scura, di lucentezza metallica.

L'ematite ben cristallizzata fu il pigmento rosso e rosso violetto più diffuso nella pittura murale romana.

Riconoscimento

Morfologia	trasparente rossa alla luce trasmessa
Riconoscimento chimico	<i>vedi Ocre rosse</i>

Minio

Utilizzato fin dal Medioevo, il pigmento presenta un bellissimo rosso arancio che chiunque conosca come protettivo antiruggine da applicare sugli oggetti di ferro prima della verniciatura.

Il minio ha un ottimo potere coprente, ma anche un grosso limite: tende ad annerire. Questo fenomeno è visibile nella pittura murale, ma è stato riscontrato anche in manoscritti miniati. Analisi condotte su dipinti murali hanno rivelato la presenza di PbO_2 nelle zone annere, ma non è del tutto chiaro il meccanismo che porta alla reazione; sembra però che sia favorito dalla luce, dalla CO_2 presente nell'aria e dall'umidità. Sono state ipotizzate anche reazioni con i leganti. Oltre a ciò, il Pb_3O_4 è sensibile all'attacco di H_2S e di altri solfuri presenti nei pigmenti; inoltre, è stato posto in evidenza un tipo di degrado che porta alla formazione di una patina biancastra dovuta alla riconversione dell'ossido a carbonato di piombo. Sembra però che l'olio e le resine sintetiche agiscano proteggendo il minio da tali fenomeni.

Riconoscimento

Morfologia	amorfo o cristallino, a seconda del metodo di preparazione. Cristalli birifrangenti e colori di interferenza blu-verdasatri
Reattività	HCl 3 M si scioglie formando un precipitato bianco di $PbCl_2$
	NaOH 4 M –
	HNO₃ conc. si scioglie formando un precipitato bruno di PbO_2
Comportamento al calore	–
Reazioni specifiche	Piombo. <i>vedi Biacca</i>

Rosso di cadmio o arancio di cadmio

Pigmento noto fin dal 1817, caratterizzato da colorazioni che vanno dal rosso al mattone, a seconda della concentrazione del selenio.

Riconoscimento	
Morfologia	particelle molto piccole e birifrangenti
Reattività	HCl 3 M parzialmente solubile a caldo, con sviluppo di H ₂ S
	NaOH 4 M –
	HNO ₃ conc. solubile, con sviluppo di H ₂ S
Comportamento al calore	–
Reazioni specifiche	<p>Cadmio. Si portano in soluzione alcuni granuli di campione con qualche goccia di HNO₃ conc.; quindi una goccia della soluzione viene posta su carta da filtro. Prima che venga assorbita, si aggiunge una soluzione di reattivo al ferro-dipiridile (0,25 g di α,α'-dipiridile e 0,146 g di FeSO₄ · 7H₂O in 50 mL di H₂O, cui si aggiungono 10 g di KI). Dopo assorbimento, in presenza di cadmio si può osservare, sulla carta, un anello rosso-viola intenso. Possono interferire Ag e Cu, ma il trattamento della soluzione di partenza con HCl elimina il primo come AgCl. Se poi la soluzione viene filtrata e resa nettamente alcalina con NH₃, può venire utilizzata per il saggio, perché la formazione del complesso di ammino-rame elimina anche l'interferenza di quest'ultimo.</p> <p>Solfuri. <i>vedi</i> Cinabro</p>

E] Gialli

Ocra gialla

Può essere sia di origine minerale, sia sintetica.

Riconoscimento	
Morfologia	cristalli giallo pallido, parzialmente trasparenti e birifrangenti, con particelle brune, monorifrangenti, meglio osservabili in luce riflessa
Reattività	HCl 3 M alcuni campioni sono leggermente solubili dando una soluzione gialla per FeCl_3
	NaOH 4 M –
	HNO₃ conc. parzialmente solubile, con formazione di una soluzione gialla per FeCl_3
Comportamento al calore	passa a rosso-bruno, per perdita dell'acqua di cristallizzazione
Reazioni specifiche	Ferro(III). <i>vedi Ocra rossa</i>

Giallo di Napoli

Pigmento usato soprattutto nella pittura a olio e per colorare vetri e porcellane.

Riconoscimento	
Morfologia	si presenta in forma di masserelle giallo-brillanti, abbastanza trasparenti e di media grandezza
Reattività	HCl 3 M parzialmente solubile, con formazione di un precipitato di PbCl_2
	NaOH 4 M parzialmente solubile
	HNO₃ conc. solubile
Comportamento al calore	sublima, liberando vapori giallo-arancio
Reazioni specifiche	Piombo. <i>vedi Biacca</i>

Giallorino o giallo di piombo e stagno

Il giallo di stagno e piombo esiste in due forme: il tipo I, che equivale a Pb_2SnO_4 , e il tipo II, che contiene anche silicio nella molecola, senza che sia ben noto il rapporto stechiometrico.

I gialli di Pb-Sn hanno un elevato potere coprente, possono avere sfumature diverse che dipendono dalla presenza di impurezze dovute a elementi come rame o manganese. Come la biacca e altri ossidi di piombo accelerano il processo siccativo degli oli, formando con essi sali di piombo di acidi grassi. Non si sono registrate incompatibilità con altri pigmenti. Presentano grande resistenza alla luce e alla calce degli intonaci, verificata su tutti i dipinti esaminati.

Riconoscimento	
Morfologia	si presenta in forma di masserelle giallo-brillanti, abbastanza trasparenti e di media grandezza
Reattività	HCl 3 M parzialmente solubile, con formazione di un precipitato di PbCl_2
	NaOH 4 M –
	HNO ₃ conc. solubile a caldo
Comportamento al calore	–
Reazioni specifiche	Data l'incertezza dei risultati forniti dall'esame al microscopio, soprattutto nel caso di miscele di giallo di piombo e stagno con altri pigmenti, l'analisi chimica è fondamentale per l'identificazione, tenendo conto che lo stagno non si trova in alcun altro giallo. Piombo. vedi Biacca, dopo dissoluzione con HNO ₃ a caldo. Stagno. Un metodo abbastanza efficace consiste nel procedere a solubilizzazione acida ossidante. Trattare un campione di 0,1÷0,5 mm di diametro con un paio di gocce acido nitrico concentrato; in presenza di stagno si ottiene acido metastannico. Per trattamento successivo del residuo con acqua regia (miscela di 1 parte di HNO ₃ conc. con 3 parti di HCl conc.) si formano cloruri di Pb e Sn, che al microscopio si rivelano in forma di piumette cristalline. Ulteriore conferma per lo stagno si ottiene facendo reagire il residuo precedente con cloruro di rubidio (RbCl), da cui si forma Rb_2SnCl_6 in cristalli ottaedrici caratteristici.

Giallo cromo

Pigmento relativamente moderno, preparato da Vauquelin nel 1809.

Riconoscimento	
Morfologia	si presenta in forma di particelle giallo-brillante, di varie dimensioni, con cristalli di solito molto fini
Reattività	HCl 3 M parzialmente solubile, con formazione di un precipitato di PbCl_2 e di una soluzione color arancio di acido cromico
	NaOH 4 M solubile; la soluzione presenta il tipico colore arancio dello ione cromato
	HNO_3 conc. solubile, con formazione di una soluzione gialla
Comportamento al calore	—
Reazioni specifiche	Piombo. <i>vedi</i> Bianca Cromato. <i>vedi</i> Verde di cromo

Giallo di cadmio

Pigmento sintetico, che si ottiene per precipitazione. I colori vanno dal giallo limone all'arancio, probabilmente in funzione delle dimensioni delle particelle. Il minerale esiste, ma non se ne conosce l'utilizzo come pigmento.

Riconoscimento	
Morfologia	si presenta in forma di particelle rotondeggianti, molto piccole e monorifrangenti
Reattività	HCl 3 M insolubile a freddo, parzialmente solubile a caldo, con sviluppo di H_2S
	NaOH 4 M —
	HNO_3 conc. solubile, con sviluppo di H_2S
Comportamento al calore	a elevate temperature si forma CdO , bruno
Reazioni specifiche	Cadmio. <i>vedi</i> Rosso di cadmio Solfuri. <i>vedi</i> Cinabro

Terra d'ombra o terra di Siena

Pigmento di origine naturale.

Riconoscimento	
Morfologia	si presenta alquanto eterogeneo nelle forme e come composizione chimica. I grani, per la maggior parte di colore giallo-bruno, ma a volte anche arancio, gialli o addirittura incolori, sono più piccoli di quelli delle ocre e più opachi
Reattività	HCl 3 M leggermente solubile, specialmente a caldo, di solito sufficiente per dare reazione positiva con il ferrocianuro
	NaOH 4 M –
	HNO ₃ conc. parzialmente solubile
Comportamento al calore	per prima cosa libera l'acqua di cristallizzazione, assumendo una colorazione più scura (terra d'ombra bruciata)
Reazioni specifiche	Ferro (III). <i>vedi Ocre rosse</i> Si agisce direttamente sulla soluzione ottenuta trattando alcuni granuli del pigmento con HCl 3 M, meglio se con leggero riscaldamento per aumentare la solubilizzazione dello ione ferro(III). Manganese. La determinazione si basa sull'ossidazione del manganese a ione permanganato. Trattare alcuni granuli di pigmento con una goccia di HNO ₃ conc. (lo ione Cl ⁻ deve essere assente) e aggiungervi una goccia di H ₂ SO ₄ conc. Aggiungere poi, alla soluzione, una goccia di AgNO ₃ allo 0,1% in acqua e quindi qualche milligrammo di persolfato di ammonio. Riscaldare leggermente. In presenza di manganese si sviluppa una colorazione rosa-violetta, caratteristica dello ione MnO ₄ ⁻ .

Asfalto o bitume (miscela di idrocarburi, con impurezze inorganiche)

Riconoscimento	
Morfologia	si presenta sotto forma di deposito minerale, semiliquido, bruno-scuro, semitrasparente e arancio-bruno alla luce trasmessa
Reattività	HCl 3 M –
	NaOH 4 M solubile; si ottiene una soluzione bruno-arancio
	HNO ₃ conc. si ottiene una soluzione rosso-bruna
Comportamento al calore	per prima cosa fonde, dando un liquido nero e producendo densi fumi giallo-bruni e dall'odore pungente; lascia un residuo molto esiguo di sostanze minerali incombustibili, spesso contenenti ferro
Reazioni specifiche	Composti organici. La maggior parte del campione è solubile in solventi organici, come l'etere di petrolio, mentre è insolubile in acqua e negli alcoli. Ferro (III). <i>vedi Ocre rosse</i>

Nero avorio o nero animale

Si ottiene dalla combustione, in carenza di ossigeno, di ossa di animali. Contiene circa il 10% di carbonio amorfo. Il resto è rappresentato da fosfato di calcio (circa l'84%) e da una piccola percentuale di carbonato di calcio (circa il 6%).

Riconoscimento	
Morfologia	si presenta in forma di particelle grandi, irregolari e di grandezza variabile, nere, solitamente opache, o brune
Reattività	HCl 3 M –
	NaOH 4 M –
	HNO ₃ conc. –
Comportamento al calore	dopo la combustione lascia un residuo bianco dei sali di calcio
Reazioni specifiche	Calcio. <i>vedi</i> Bianco di Sangiovanni Fosfati. A causa delle numerose interferenze, il saggio dei fosfati può non dare risposte attendibili. Si preferisce quindi effettuare un controllo del pH delle ceneri, che si ottengono calcinando il pigmento su una capsula di porcellana. Le ceneri, che devono essere bianche, vengono addizionate di una goccia di acqua a grado laboratorio e saggiate con una cartina universale. Se si tratta di nero avorio, il pH non deve essere alcalino, ma neutro o leggermente acido.

Nerofumo o carbon black o lamp black

È costituito al 99% da carbone. Si ottiene per combustione di sostanze organiche di ogni genere. Fino alla seconda metà dell'Ottocento il solo prodotto commerciale era ottenuto dalla combustione di oli vegetali o animali, resine o più spesso residui della distillazione di idrocarburi ad alto contenuto di carbonio. Il suo impiego risale a tempi antichissimi.

Riconoscimento	
Morfologia	è amorfo e si presenta in forma di particelle finissime, di forma arrotondata, nere, spesso raccolte in aggregati se è presente una sostanza che faccia da legante
Reattività	HCl 3 M –
	NaOH 4 M –
	HNO ₃ conc. –
Comportamento al calore	brucia pressoché completamente
Reazioni specifiche	trattandosi essenzialmente di carbonio amorfo, non esistono reazioni specifiche, ma occorre affidarsi all'analisi microscopica

Nero di vite o nero vegetale o nero di carbone

Si ottiene per combustione, in carenza di ossigeno, di materie organiche, come legno e olio.

Riconoscimento	
Morfologia	si presenta in forma di particelle di forma allungata, solitamente opache, irregolari e di grandezza variabile, nere o brune. A volte si possono riconoscere tracce del materiale organico da cui è stato ottenuto.
Reattività	HCl 3 M –
	NaOH 4 M –
	HNO ₃ conc. –
Comportamento al calore	brucia pressoché completamente
Reazioni specifiche	Il controllo del pH delle ceneri può fornire utili indicazioni. Collocare alcuni granuli di campione in una piccola capsula e calcinare sulla fiamma del bunsen. Aggiungere alle ceneri una goccia di acqua a grado laboratorio (assicurandosi che sia pH 7) e saggiare con una cartina universale. Se si tratta di nero vite, il pH deve essere alcalino,* fra 8 e 14.

* Ricordiamo che il termine «alcalino» deriva dall'arabo *al-kali*, che significa «ceneri». Queste ultime, infatti, se derivano da materiale vegetale, contengono una buona quantità di potassa (K₂CO₃), le cui caratteristiche basiche conferiscono loro carattere detergente. Non a caso furono utilizzate universalmente, prima dell'avvento dei detergenti chimici.

BIBLIOGRAFIA

- F. Frezzato, *Contributi per una nuova edizione del «Libro dell'arte» di Cennino Cennini*, Tesi di Laurea, Università di Pavia, 1999.
- DIMOS, «Corso sulla Manutenzione di Dipinti Murali, Mosaici, Stucchi», Dispensa: Leganti, Fissativi, Pigmenti (METODI DI RICONOSCIMENTO), Istituto Centrale del Restauro.
- J. Plesters, *Cross-Sections and chemical analysis of paint samples*, Studies in conservation, Apr. 1956.
- H.G. Friedstein, *A short History of the Chemistry of Painting*, «Journal of chemical education», Vol. 58, n. 4, Apr. 1981.
Buona parte di questo numero della rivista è dedicata ai rapporti fra chimica e arte.
- M. Matteini, A. Moles, *La chimica nel restauro. I materiali nell'arte pittorica*, Ed. Nardini, Firenze.

SITOGRAFIA

- www.sebino.it
- www.bellearti.it
- www.bellearti.it
- www.chim.unifi.it/raman/lista_pigmen.html