Spojevi željeza kao pigmenti

Seničar, Elizabeta

Undergraduate thesis / Završni rad

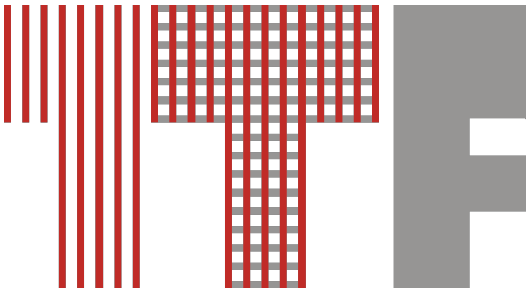
2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Textile Technology / Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:201:657297

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
ZAVOD ZA PRIMIJENJENU KEMIJU

SPOJEVI ŽELJEZA KAO PIGMENTI

ZAVRŠNI RAD

MENTOR:
Prof. dr. sc. Pavlović Gordana

STUDENT:
Seničar Elizabeta
BROJ INDEKSA: 10003/TTI

Zagreb, srpanj 2017.

ZAHVALA

Od srca se zahvaljujem svojoj mentorici profesorici dr. sc. Gordani Pavlović na ukazanom povjerenju, vodstvu i strpljenju tijekom izrade ovog završnog rada. Također, zahvaljujem se svojoj obitelji, roditeljima i dvojici braće, na ukazanom razumijevanju i moralnoj podršci kako prilikom izrade ovog završnog rada, tako i u svakodnevnom životu.

SAŽETAK

Cilj ovog završnog rada je prikazati sve anorganske spojeve željeza koji mogu tvoriti pigmente. Nadalje, obrađena su njihova svojstva, toksičnost, proizvodnja te namjena, dok je poseban naglasak stavljen na kemijsku strukturu. Nastoji se prikazati njihova duga povijest upotrebe, široka paleta tona te vrijednost koju nose danas s obzirom na široku upotrebu i ne toksičnost.

Ključne riječi: anorganski spojevi željeza, pigmenti

Sadržaj

1. UVOD 1
2. ŽELJEZO 2
2.1. STRUKTURA 2
2.2. SVOJSTVA 2
2.3. PROIZVODNJA I UPOTREBA 5
2.4. TOKSIČNOST 6
3. ŽELJEZOV(III) HEKSACIJANOFERAT(II) („Prusko modrilo“) 7
3.1. STRUKTURA 8
3.2. SVOJSTVA 9
3.3. PROIZVDNJA I UPOTREBA 10
3.4. TOKSIČNOST 11
4. ŽELJEZOV PIGMENT IZ REDA ALUMO-SILIKATA („Green earth“) 12
4.1. STRUKTURA 13
4.2. SVOJSTVA 13
4.3. PROIZVODNJA I UPOTREBA 13
4.4. TOKSIČNOST 15
5. ŽELJEZOV(III) FOSFAT OKTAHIDRAT („Vivijanit“) 16
5.1. STRUKTURA 17
5.2. SVOJSTVA 17
5.3. PROIZVODNJA I UPOTREBA 17
5.4. TOKSIČNOST 18
6. HIDRATIZIRANI ŽELJEZOV(III) OKSID HIDROKSID („Raw Sienna“) 19
6.1. STRUKUTRA 20
6.2. SVOJSTVA 21
6.3. PROIZVODNJA I UPOTREBA 21
6.4. TOKSIČNOST 22
7. HIDRATIZIRANI ŽELJEZOV(III) OKSID HIDROKSID („Oker“) 23
7.1. STRUKTURA 24
7.2. SVOJSTVA 24
7.3. PROIZVODNJA I UPOTREBA 24

7.4. TOKSIČNOST 25
8. HIDRATIZIRANI ŽELJEZOV(III) OKSID HIDROKSID („Umbre“) 26
8.1. STRUKUTRA 27
8.2. SVOJSTVA 27
8.3. PROIZVODNJA I UPOTREBA 27
8.4 TOKSIČNOST 28
9. ŽELJEZOV PIGMENT IZ REDA SPINELA („Spinel black“) 29
9.1. STRUKUTRA 30
9.2. SVOJSTVA 30
9.3. PROIZVODNJA I UPOTREBA 31
9.4. TOKSIČNOST 31
10. ŽELJEZOV(III) OKSID („Pompeian red“) 32
10.1. STRUKTURA 33
10.2. SVOJSTVA 33
10.3. PROIZVODNJA I UPOTREBA 33
10.4. TOKSIČNOST 33
11. ZAKLJUČAK 34
12. LITERATURA 35
13. ŽIVOTOPIS 46

1. UVOD

Još u prapovijesno doba čovječanstvo je težilo k tome da ostavi svoj trag u svijetu kao dokaz svoje egzistencije. S tom namjerom pojavili su se prvi pigmenti koji su bili prirodnog, organskog podrijetla odnosno mogli su se pronaći u prirodi. Oni su u to vrijeme imali namjenu za označavanje teritorija, kod bojanja tijela pojedinca radi prikaza socijalnog statusa u društvu i slično. Pigmenti su zapravo obojene tvari koje su kao nositelji obojenosti sastojci različitih proizvoda kao što su recimo boje i lakovi, a za razliku od bojila netopivi su [1].

Nakon pojave prirodnih pigmenata uslijedila je i proizvodnja prvih sintetskih, anorganskih pigmenata u 18. stoljeću. Prvo anorgansko bojilo sintetizirano je 1704. godine u Njemačkoj, a danas je poznato pod nazivom „Prusko modrilo“. Vrlo značajan u proizvodnji sintetskih pigmenata je kobalt. U kombinaciji kobaltovih oksida s aluminijem, fosforom, cinkom i drugim metalima dobiva se široka paleta boja. Prvi pigment kobalta pojavio se 1777. godine, bio je to pigment pod nazivom „kobalt plava“. U 18. stoljeću pojavljuju se još „Scheele's green“ kemijske formule $AsCuHO_3$, za koju postoji sumnja da je bila uzrok smrti Napoleona te kromova žuta, koja se pojavljuje 1778. godine [1].

Kroz 19. stoljeće pojavljuju se različiti pigmenti kobalta, pigment poznat pod nazivom „ultramarine“, kadmijevi pigmenti te pigmenti željezovih oksida. U 20. stoljeću pigmenti dolaze u središte znanstvenih istraživanja. Posljednjih nekoliko desetljeća pojavljuju se pigmenti kao na primjer: kadmijev crveni, magnezijev plavi, miješani oksidi bizmuta, titanijevog dioksida, olovni pigmenti te pigmenti s posebnim efektima (fluorescentni pigmenti, UV pigmenti, fosforescentni pigmenti i sl.) [1].

Kao vrlo značajne pigmente, iznimno se cijene pigmenti željeza. Oni se smatraju netoksičnima, postojani su na svjetlo te posjeduju još brojne prednosti. Pigmenti željeza po kemijskom sastavu su oksidi, hidroksidi te kompleksni spojevi. Paleta boja je široka, prostire se od žute („oker“) pa sve do crne („spinel“) [1].

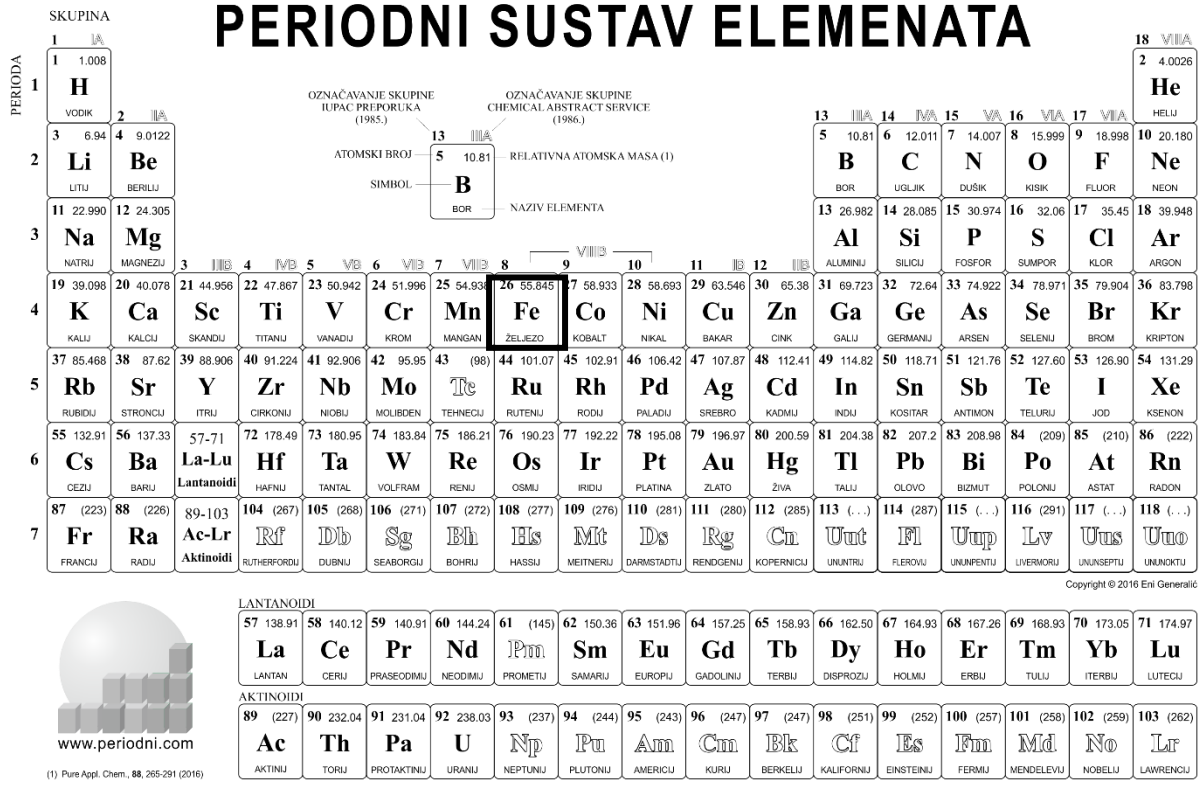
2. ŽELJEZO

2.1. STRUKTURA

Željezo (Fe, latinski ferrum) je kemijski element koji se u periodnom sustavu elemenata nalazi u osmoj skupini, po kojem je i cijela skupina dobila ime (Sl.1). Također, pripada skupini prijelaznih metala te mu relativna atomska masa iznosi 55,847, dok je atomski broj 26. U svom elementarnom stanju, željezo je krutina bijelo-sive boje, koja je relativno mekana te se može lako kovati. Poznati izotopi željeza koji se javljaju u prirodi su: ^{54}Fe, ^{56}Fe, ^{57}Fe te ^{58}Fe. Ostali izotopi su radioaktivni s kratkim vremenom poluraspada, uz iznimku izotopa ^{60}Fe [2].

2.2. SVOJSTVA

Kemijski, vrlo je reaktivan element. Otapa se u razrijeđenim kiselinama, u kiselinama s ne oksidirajućim djelovanjem te u vrućoj natrijevoj lužini. S druge strane, ne otapa se u koncentriranim kiselinama s oksidirajućim djelovanjem, kao na primjer koncentriranoj sumpornoj kiselini, zato što u njima željezo postaje pasivno stvaranjem površinskog oksidiranog sloja. U vodi i u prisustvu vlage u zraku korodira stvarajući hrđu na svojoj površini čija je kemijska formula $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$(željezov(III) oksid hidrat). Na suhom zraku, željezo je stabilno [3]. Na zraku sitnije čestice željeza mogu gorjeti, a u sasvim finom razdjeljenju željezo je samozapaljivo na zraku. Pri umjerenim temperaturama željezo se spaja u binarne spojeve s velikim brojem nemetala, najprije s kisikom, te zatim sa sumporom, ugljikom, halogenim elementima, arsenom, fosforom i silicijem te s nekim plinovima (amonijak, ugljikov dioksid) i vodenom parom[3].



Sl. 1: Prikaz položaja željeza u periodnom sustavu kemijskih elemenata [4]

Željezo u biološkom pogledu spada u skupinu esencijalnih elemenata za sve oblike života jer sudjeluje u prijenosu kisika (u hemoglobinu). U ljudskom organizmu, nalazi se u: krvi, kostima, jetrima i mišićima (Tab. 1). Dnevna potrebna količina unosa željeza nalazi se u rasponu od 6-40 mg, dok ukupna količina željeza u tijelu zdravog čovjeka iznosi 4,2 g. Ako u krvi postoji premala količina željeza tada govorimo o anemiji, a ako ga u organizmu ima previše onda dolazi do oštećenja bubrega i jetre. Osim u živim organizmima, željezo nalazimo i u zemljinoj kori, gdje njegov udio iznosi oko 5 %.

Tab. 1: Količina željeza u ljudskom tijelu [5]

Količina željeza u ljudskom tijelu (u ppm)	
Krv	447
Kosti	3 - 380
Jetra	250 -1400
Mišići	180

Poznate su tri alotropske modifikacije željeza. Na sobnoj temperaturi je stabilna α-modifikacija kod koje je kristalna rešetka prostorno centrirana kocka, feromagnetična je, ali na temperaturi od 768 ℃ postaje paramagnetična. U čvrstom stanju može otopiti vrlo malo ugljika te je postojana do temperature 911 ℃. Između 906 i 1403 ℃ , stabilna je γ-modifikacija. To je modifikacija kod koje je kristalna rešetka plošno centrirana kocka, nemagnetična je, u čvrstom stanju može otopiti mnogo ugljika te kad postigne 1392 ℃ prelazi u δ-modifikaciju. δ-modifikacija stabilna je iznad 1403 ℃. Kod nje je karakteristično da se kristalna rešetka ponovo vraća u oblik prostorno centrirane kocke [6]. Od ostalih svojstava bitno je spomenuti i talište željeza koje iznosi 1538 ℃, dok samo vrelište iznosi 2862 ℃ [7, 8, 9].

2.3. PROIZVODNJA I UPOTREBA

Danas se željezo dobiva iz oksidnih ruda te rjeđe iz karbonatnih. Vrlo rijetko se pojavljuje u svom elementarnom stanju. Željezo je vrlo važan element koji se u spoju nalazi u mnogo minerala kao što su recimo hematit, pirit i slično. Većinom zbog skupog postupka dobivanja, ali također i loših fizikalnih i mehaničkih svojstava, kemijski čisto željezo rijetko se proizvodi. Redukcijom čistog željezovog(III) oksida vodikom pri 700 °C, raspadom pentakarbonil željeza pri temperaturi od 250 °C ili elektrolizom spojeva može se dobiti kemijski čisto željezo. Zonskim taljenjem elektrolitičkog željeza ili taljenjem karbonilnog željeza, moguće je dobiti 99,99 % čisto željezo, dok se tehničko željezo dobiva reakcijom redukcije rudnih minerala ugljikom iz koksa u visokoj peći. Za takvu reakciju potrebno je puniti peć slojevima koksa i rude uz dodatak talioničkih dodataka (na primjer: vapnenac ili kvarcni pijesak). Postupak slijedi na način da se zapali donji dio koksa te tako dolazi do izgaranja koksa na temperaturi oko 800 °C prema jednadžbama:

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \quad (1)$$

$$CO_2(g) + C(s) \rightarrow 2\,CO(g) \quad (2)$$

Ugljikov(IV) oksid odnosno CO_2, glavno je sredstvo za redukciju koje pomaže pri redukciji oksida željeza uz nastajanje krajnjeg produkta, spužvastog željeza. Nakon toga, oslobođeni CO_2 reagira tako što se otapa u spužvastom željezu, talište se smanjuje, a željezo slijeva i skuplja na dnu. Po tom principu dobiva se sirovo željezo, koje je relativno krhko te nije podložno deformaciji, a koje se kasnije oblikuje lijevanjem. Postoje povijesne činjenice koje povezuju upotrebu željeza s četvrtim stoljećem prije nove ere, gdje se koristio za dobivanje oružja i nakita. Željezo se može kovati, polirati i variti, a čisto željezo se može magnetizirati te je kao željezna ruda količinski na drugom mjestu u svijetu trgovanja. Najveća ležišta se nalaze u Australiji i Brazilu, a najveći uvoznik željeza je Japan. Primarna namjena željeza je u obliku čelika, koji je legura željeza s 0,05 – 1,7 % ugljika te je najvažniji konstrukcijski metal [10, 11, 12].

2.4. TOKSIČNOST

Smatra se kako su neki spojevi željeza kancerogeni. Utvrđena je i toksična doza željeza koja iznosi 200 mg, dok je smrtonosna doza od 7-35 g. Također je bitno kako su željezovi(II) spojevi toksičniji od željezovih(III) spojeva. Kroničnom izloženosti česticama željeza dolazi do bolesti zvane željezna pneumokonioza [13]. Glavni simptomi ove bolesti su gubitak daha prilikom naprezanja te nadražujući kašalj [14].

3. ŽELJEZOV(III) HEKSACIJANOFERAT(II) („Prusko modrilo“)

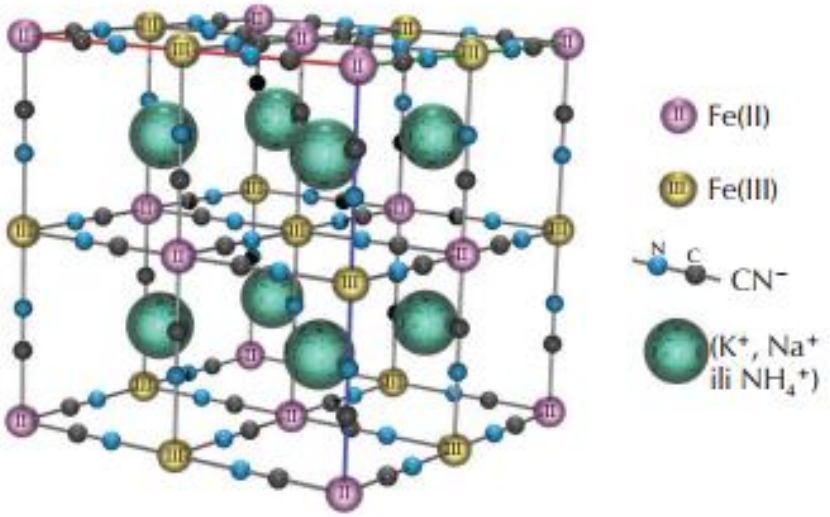
Ovaj plavi željezov pigment poznat je pod raznim nazivima, a najpoznatiji su „Prusko modrilo“ i „Berlinsko modrilo“ (Sl. 2). Pigment je proizveden oko 1700-te godine te se smatra prvim sintetski proizvedenim pigmentom. Otkrio ga je Johann Jacob Diesbach u laboratoriju u Berlinu. U vrijeme kada se pojavio, smatran je izuzetno jeftinim produktom s jednostavnijim postupkom proizvodnje od plavih pigmenata tog razdoblja. Kroz povijest se mnogo koristio, ali nakon 1970. godine se sve više zamjenjuje plavim pigmentom ftalocijaninom [15].



Sl. 2: Željezov(III) heksacijanoferat(II); $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$; „Prusko modrilo“ [16]

3.1. STRUKTURA

„Prusko modrilo“ je zapravo anorganska kompleksna sol koja sadrži dva različito nabijena željezova iona Fe^{2+} i Fe^{3+} ion te negativno nabijen heksacijanoferatni anion $[Fe(CN)_6]^{4-}$ promjenjiva sastava, ovisna o metodi proizvodnje, uvjetima taloženja, pratećim kationima (K^+, Na^+, NH_4^+) te o stupnju hidratizacije (Sl. 3). Formula netopljivog pigmenta glasi: $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$, n = 14−16, dok je formula topljivog spoja: $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot nH_2O$. Postoje također i formule koje sadržavaju druge pozitivne ione, kao na primjer NH_4^+ ili Na^+. Pigment se razlaže u razrijeđenim lužinama, dok je otporan prema djelovanju razrijeđenih mineralnih kiselina te je otporan na temperature do 140 °C [17, 18].



Sl. 3: Kristalna struktura željezovog(III) heksacijanoferata(II) [19]

Uzrok nastanka pigmenta krije se zapravo u prisutnosti dvaju različito nabijena željezova iona u kristalnoj rešetci pigmenta između kojih je smješten cijanidni ion CN^-. Orijentacija ovih iona takva je da se djelomično negativno nabijeni dušikov atom orijentira prema pozitivnije nabijenom Fe^{3+} ionu, a djelomično pozitivno nabijen ugljikov atom prema Fe^{2+} ionu. Energija upadne svjetlosti koja dospije na površinu pigmenta sposobna je promijeniti situaciju na način da uzrokuje prijelaz jednog elektrona Fe^{2+} do Fe^{3+}. Dio svjetlosnog spektra koji uzrokuje transmisiju apsorbiran je, a dio reflektirajućeg svjetla pokazuje nam plavu boju, a ne bijelu [20].

3.2. SVOJSTVA

Ton, relativna jačina nijansiranja i reološka svojstva su svojstva željezovih plavih pigmenata s najvećim značajem. Druga značajna svojstva su hlapljivost komponenata pri 60 °C, u vodi topljive frakcije te kiselost. Čisti plavi pigmenti najčešće se koriste sami (na primjer tinte) i ne trebaju razne dodatke da bi ih poboljšali. Lijepo podijeljeni željezovi plavi pigmenti daju čiste crne tonove za tinte. Plavi željezovi pigmenti se jako teško mogu raspršiti.

Željezovi plavi pigmenti su termički stabilni u kratkim periodima na temperaturama do 180 °C. Praškasti materijal predstavlja opasnost od eksplozije; točka zapaljenja je 600-625 °C. Pigmenti su zapaljivi u obliku praška; paljenje u zraku je moguće iznad 140 °C.

„Prusko modrilo“ je vrlo osjetljivo prema lužinama i ne može se koristiti u lužnatom mediju, kao što su vapnene boje, natrijevi ili kalijevi silikati, alkalni polimeri, emulgatori ili kazein boje. Upotreba bilo kojeg alkalnog materijala kao što je sapun ili amonijak u područjima za čišćenje koji su premazani s „pruskim modrilom“ vjerojatno je štetna [21].

3.3. PROIZVDNJA I UPOTREBA

Plavi željezovi pigmenti se proizvode taloženjem kompleksa željezovog(II) cijanida s željezovom(II) soli u vodenoj otopini. Produkt koji nastaje je bijeli talog željezova(II) heksacijanoferata formule $M^{I}_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$ ili $M^{II}Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$,iz kojeg se dobije oksidacijom plavi pigment.

Reakcija dobivanja:

$$Fe^{III}Cl_3 + K_4[Fe^{II}(CN)_6] \rightarrow KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] + 3\ KCl \quad (3)$$

"Netopljivo" berlinsko modrilo dobiva se dodavanjem dodatne količine Fe(III) soli:

$$3\ KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] + Fe^{III}Cl_3 \rightarrow Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 + 3\ KCl \quad (4)$$

Kada se koristi čista natrijeva sol, svojstva pigmenata se dobivaju dodavanjem kalijeve ili aluminijeve soli tijekom taloženja smjese produkta bijele boje ili prije procesa oksidacije. Željezova(II) sol koja se koristi je kristalni željezov(II) sulfat ili željezov(III) klorid. Oksidirajuće sredstvo može biti vodikov peroksid, klorat ili dikromat alkalijskog metala. Industrijsko taloženje se provodi u obrocima u velikim spremnicima u kojima se miješa istovremenim i sekvencijalnim dodavanjem vodene otopine kalijevog heksacijanoferata(II) i željezovog(II) sulfata na razrijeđene kiseline. Filtrat od bijele paste proizvoda mora sadržavati blagi višak željeza. Temperatura i koncentracija polaznih otopina ima presudan utjecaj na veličinu i oblik istaloženih čestica. Zatim se bijela pasta podvrgava zagrijavanju. Razdoblje zagrijavanja se razlikuje po dužini zagrijavanja i temperaturi ovisno o potrebnim svojstvima završnog pigmenta. Nakon toga slijedi oksidacija kako bi se dobio plavi pigment dodatkom klorovodične kiseline i natrijevog ili kalijevog klorata. Konačno, suspenzija plavog pigmenta se pumpa u filter prešu odmah ili nakon što je bila isprana hladnom vodom i dekantira. Nakon filtriranja, ispiranjem se oslobađa od kiseline i soli. Ovisno o vrsti pigmenta, sastojci iz filter preše (35-60 % krutine), su profilirani u cilindrične kuglice i osušeni tako da završni proizvod ne bude prašnjav. Raspršenje se može poboljšati dodavanjem organskih spojeva pigmentskoj suspenziji prije filtriranja, te na taj način spriječiti aglomeraciju čestica prejakim sušenjem. U alternativnom postupku (ispiranje) voda u mokrom pigmentu paste je zamijenjena hidrofobnim vezivom. Iako su ovi i drugi načini pripreme pigmenata uzrokovali u

potpunosti disperzivne proizvode koji se sastoje uglavnom od plavog pigmenta i veziva, oni nisu komercijalno uspostavljeni. Topivi pigment može se proizvesti dodavanjem peptizirajućih sredstava koja poboljšavaju topivost u vodi svojim emulgirajućim djelovanjem. To daje transparentnu koloidnu otopinu u vodi bez korištenja visokih smičnih sila [21]. „Prusko modrilo“ se u povijesti više upotrebljavalo nego danas. Još 1995. godine njegova proizvodnja iznosila je od 13000 -15000 tona godišnje. Najveći kupci tog pigmenta su Europa i Amerika, točnije industrije tinte. Također, koristi se i u slikarstvu (Sl. 4), za premazivanje, izradu papira, za proizvodnju drugih pigmenata, u poljoprivredi te medicini [22].



Sl. 4: Prikaz korištenja „Pruskog modrila“ u slikarstvu (Vincent van Gogh: „Zvjezdana noć“) [23]

3.4. TOKSIČNOST

Još 1710. godine za „Prusko modrilo“ se govorilo da nije otrovno. Pigment nije sadržavao arsen pa se stoga preporučao ne samo u slikarstvu, već i u medicini. Koristio se u medicini kao protuotrov za radioaktivne izotope te za trovanja teškim metalima. Također, nije uvršten 1982. godine u registar toksičnih učinaka kemijskih tvari; ne postoje podaci akutne toksičnosti. Pigment je uvršten u „GRAS“ dokument kao kemikalija kojoj se načelno može vjerovati da je sigurna. Prema „Ames Salmonella“ testu, „Prusko modrilo“ je nemutagena (1978. godine). Zbog svoje netoksičnosti primjenjuje se u kozmetici. S druge strane, suhi pigment je koloidan prah te udisanje i malo praha uzrokuje iritacije pluća, stoga se treba izbjegavati. „Prusko modrilo“ gori te gorenjem razvija cijanogen (C_2N_2) koji je vrlo toksičan [24].

4. ŽELJEZOV PIGMENT IZ REDA ALUMO-SILIKATA („Green earth“)

Silikatni minerali blago sive boje poznati su u svijetu pod nazivom „Zemaljsko zelena“ te se široko primjenjuju u umjetnosti (Sl. 5). Poznato je da su pigment koristili stari Indijanci, umjetnici Pompeja te umjetnici Indije, stoga ima dugu povijest upotrebe. U srednjovjekovnom slikarstvu, koristila se za pozlatu te je bila vrlo cijenjena. Nakon renesanse proizvodnja pigmenta se smanjila. U današnje vrijeme, pigment se i dalje prodaje kao iznimno kvalitetan suh pigment te u smjesama. Jedan od najznačajnijih izvora danas je Cipar [25]. Željezov pigment iz reda alumo-silikata dobiva se uglavnom od dvaju srodnih minerala gline slična kemijska sastava, celadonita i glaukonita. Celadonit se javlja kao relativno čvrsta tvar koja se nalazi u šupljinama ili frakturama vulkanskih stijena. Mineralni glaukonit je manje čist, ali široko distribuiran.



Sl. 5: Željezov pigment iz reda alumo-silikata; $K[(Al, Fe^{III}), (Fe^{II}, Mg)](AlSi_3, Si_4) O_{10}(OH)_2$; „Zemaljski zelena“ [26]

4.1. STRUKTURA

Kemijsko ime pigmenta je željezov pigment iz reda alumo-silikata [27]. Primarni izvori minerala, glaukonit i celadonit imaju sloj silikatne strukture slične onoj tinjca. Osnovna strukturna sastoji se od oktaedarski koordiniranih kationa (Al, Fe^{II}, Fe^{III}, Mg) koji se nalaze između dva sloja silikata tetraedra, te međusloja kalijevih iona koji povezuje sve jedinice međusobno. Međutim, relativna čvrstoća veze između silicija i kisika u *xy* ravnini rezultira laganim cijepanjem kalijevog međusloja, dakle minerali imaju specifičnu morfologiju.

Kemijska struktura oba minerala varira zbog ionske izmjene, stoga se kemijska formula može zapisati ovako: $K[(A\ell, Fe^{III}), (Fe^{II}, Mg)](A\ell Si_3,Si_4)\ O_{10}(OH)_2$. Iako je kemijski sastav minerala vrlo sličan, glaukonit se razlikuje od celadonita po malo većem broju Fe^{3+} iona u trovalentnom oktaedarskom sloju i djelomičnom izmjenom $A\ell \rightarrow$ Si u tetraedarski koordiniranom sloju [28].

4.2. SVOJSTVA

„Zemaljski zelena“ je trajan pigment, stabilan na svjetlu i na zraku. Pigment je kompatibilan sa svim medijima i svim drugim pigmentima. Djelomično je topljiv u kiselinama i lužinama. Pri izlaganju visokim temperaturama, pigment prelazi u crveno-smeđu boju. Otporan je na utjecaj svjetlosti i jeftino se priprema te nije topljiv u vodi [29].

4.3. PROIZVODNJA I UPOTREBA

„Zemaljski zelena“ se lagano priprema mljevenjem i prosijavanjem. Ponekad se reduciranjem i dodatkom kiseline eliminiraju nečistoće pigmenta. Dobiva se kao što je već rečeno od dvaju minerala, glaukonita i celadonita. Ako se želi dobiti paleta različitih zelenih tonova pigment se miješa s bijelim silikatima ili s obojenim komponentama [30]. „Zemaljski zelena“ ima dugu povijest korištenja kao pigment. U srednjem vijeku termin je bio poznat kao izraz koji se dobije derivacijom Grčke riječi za poriluk: „prason“. Koristio se širom Europe u različitim nijansama.

Čisti zeleni pigmenti pronađeni su u Engleskoj, Njemačkoj, Francuskoj i Italiji. Utvrđena je na rimskim zidnim slikama u Pompejima. Nakon renesanse njegova upotreba se smanjila.
Najveći značaj pigment je imao u srednjem vijeku kada se koristio kao pripremna podloga (baza) za prikazivanje tonova kože u slikarstvu [31]. Prvo se nanosio pigment „Green earth“ te se preko njega premazivala neka druga boja, ovisno o tonu kože koji se želio postići. Uloga „Green earth“ pigmenta bila je zapravo stvaranje sjena i postizanje kontura lica (Sl.6).



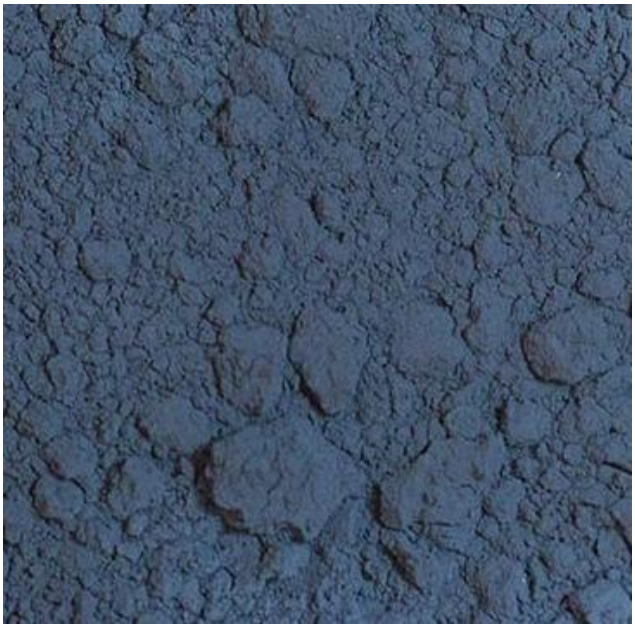
Sl. 6: Prikaz upotrebe pigmenta iz reda alumo-silikata [32]

4.4. TOKSIČNOST

Pigment nije toksičan, odnosno smatra se netoksičnim. Treba pažljivo rukovati s pigmentom u obliku praha jer postoji sumnja da bi mogao biti štetan ako se udahne [33].

5. ŽELJEZOV(III) FOSFAT OKTAHIDRAT („Vivijanit“)

„Vivijanit“ je rijedak prirodni mineral koji se sastoji od hidratiziranog željezovog fosfata koji daje tamno plavu boju (Sl. 7) [34]. Ime je dobio po Ivanu Henryu Vivianu (1785. - 1855.) koji je otkrio mineral u Wheal Kindu, u St. Agnes, Cornwall-u. Mineral se općenito pojavljuje u obliku tamno plavih indigo kristala sve do crvenkasto zelenih kristala i može biti povezan s piritom i bakrom (Sl. 8). Pigment se vrlo rijetko može pronaći na europskim slikama, ali identificiran je na srednjovjekovnim slikama u Njemačkoj i Engleskoj. Poznato je kako ga je jedna škola u Njemačkoj koristila za prikazivanje neba u 13. i 14. stoljeću [35].



Sl. 7: Željezov(III) fosfat oktahidrat; $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$; „Vivijanit“ [36]

5.1. STRUKTURA

„Vivijanit“ je monoklinski mineral kemijske formule $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Relativno je čest i javlja se u različitim vrstama okruženja. Može se naći u obliku malih ili vrlo velikih kristala ili kao nekoliko vrsta agregata. Male količine mangana (Mn^{2+}), magnezija ($Mg^{2+)}$ i kalcija (Ca^{2+}) mogu zamijeniti željezo Fe^{2+} u strukturi. Čisti „Vivijanit“ je bezbojan, ali vrlo lako oksidira na zraku prilikom čega mijenja boju u duboke plave tonove. Kristalna struktura „Vivijanita“ sadrži željezove ione u različitom oktaedarskom okruženju. Jedan Fe^{2+} ion okružen je s četiri molekule vode i dva atoma kisika koja potječu iz fosfatnih skupina, a drugi Fe^{2+} ion okružen je s dvije molekule vode i četiri atoma kisika. Struktura pigmenta sastoji se od lanaca oktaedara i tetraedara. Između lanaca su slabe veze te to predstavlja mogućnost za cijepanje između njih [37, 38].

5.2. SVOJSTVA

„Vivijanit“ je mineral koji je netopiv u vodi, ali lako topiv u kiselinama. Smatra se mekanim mineralom sa tvrdoćom po Mohs-u od $1\frac{1}{2}$ do 2 i specifičnom gustoćom od 2,7 g/cm^3. Ima točku taljenja na 1114 ℃. Zanimljiva činjenica je kako mineral nije postojan na svjetlu, štoviše dolazi do promijene tona. Ne smatra se radioaktivnim te se lako razdjeljuje odnosno cijepa. Nadalje, kaže se da je poluproziran i ne fluorescentan [39, 40].

5.3. PROIZVODNJA I UPOTREBA

Pigment se dobiva razbijanjem, uzemljenjem i pročišćavanjem prirodnog minerala koji se pojavljuje u dva okruženja. Pojavljuje se u oksidiranim gornjim slojevima rudnih naslaga gdje može postojati kao tamni indigo ili zeleni kristal. S druge strane, pojavljuje se u organskim bogatim sredinama koje često prekrivaju unutrašnjost školjaka, ponekad povezana s kostima, propadajućim drvom i ostalim organskim materijalom. Nakon dobivanja materijala potrebno je ukloniti glinu i organske ostatke. To se vrši pranjem nakon čega se dobije visoko kvalitetan proizvod.

Prilikom prvog izlaganja postoji mogućnost da minerali budu bezbojni te nakon izlaganja na zraku dolazi do oksidacije i tako promijene boje u karakterističnu plavu. „Vivijanit“ se tradicionalno koristi u ikonografiji, na srednjovjekovnim objektima te u slikarstvu [41, 42, 43].



Sl.8: Mineral „Vivijanit“ [44]

5.4. TOKSIČNOST

Pigment se smatra netoksičnim, ali kao i kod ostalih pigmenata treba pripaziti kod rukovanja sa pigmentom u suhom praškastom stanju kako ne bi došlo do udisanja prašine. Nisu poznate nikakve kronične ili akutne zdravstvene poteškoće odnosno opasnosti povezane s korištenjem. Uvijek je dobro zaštititi se od potencijalno nepoznatih kroničnih opasnosti ovog pigmenta na način da se izbjegava prekomjerni dodir s kožom te udisanje prašine pigmenta [45].

6. HIDRATIZIRANI ŽELJEZOV(III) OKSID HIDROKSID („Raw Sienna“)

„Raw Sienna“ je pigment u čijoj se strukturi nalazi oko 50 % željezovog(III) oksida te različite količine gline i kvarca. Kemijski se ne razlikuje od drugih žutih „oker“ pigmenata, jedina razlika je u nijansi (Sl. 9). Tradicionalni izvor ovog pigmenta bio je kamenolom u blizini grada Sienne u Italiji. Pigment se upotrebljavao u europskom slikarstvu od sredine 18. stoljeća. U svom prirodnom stanju pigment je žuto-smeđe boje. Naime, kada se zagrije željezov(III) oksid dehidrira i djelomično prelazi u hematit odnosno postaje crveno-smeđe boje te se zove „burnt Sienna“. Ovo je jedan od prvih pigmenta koji su se koristili te kao dokaz postoje mnoge spilje čiji zidovi to mogu potvrditi. Prva upotreba imena „Sienna“ na engleskom jeziku bila je 1760. godine. Poznato je kako se pigment koristio u doba starih Rimljana. Današnja proizvodnja pigmenta odvija se na otocima Sardiniji i Siciliji te također u Francuskoj i Americi. U 20. stoljeću pigment se počinje proizvoditi koristeći sintetski željezov(III) oksid umjesto prirodnih pigmenata [46, 47, 48, 49, 50, 51].



Sl. 9: Hidratizirani željezov(III) oksid hidroksid; $FeO(OH) \cdot nH_2O$; „Raw Sienna“ [52]

6.1. STRUKUTRA

Po svom kemijskom sastavu „Sienna“ je sastavljena od željezne rude koja se naziva limonit te male količine manganova(IV) oksida. Limonit (Sl. 10) je po kemijskom sastavu hidratizirani željezov(III) oksid. Sadržaj željezovog(III) oksida u „Sienna“ pigmentu može biti od 40-70 %, dok je u „Oker“ pigmentu nešto manji od 20 %, što znači da „Sienna“ sadrži veći udio manganovog(IV) oksida od „Okera“, a to se vidi i u nijansi „Sienne“. Omjer oksida i hidroksida može jako varirati stoga se točna formula ne može napisati. Formula koja se često upotrebljava za njegov prikaz izgleda u ovom obliku: $FeO(OH) \cdot nH_2O$. Danas je za limonit poznato da je mješavina srodnih hidratiziranih minerala željezovih oksida, među kojima se nalaze geotit, akaganetit, lepidokrokit i jarosit. Limonit je rezultat razgradnje minerala željeza, gdje voda, ugljikov dioksid, humus kiselina i kisik reagiraju s mineralima i postupno ih transformiraju u limonit. Ne može formirati kristale, ali poznato je kako neki minerali u njegovoj strukturi mogu. Često je prisutan kao glina ili mulj zbog svoje amorfne građe i pojave u vlažnim područjima. Također, javlja se i u nejasnom zemljanom ili masivnom stanju te u konkretnom kao pirit. Limonit je vrlo otporan na vremenske uvjete i često se taloži. Manganov(IV) oksid jedan je od najvažnijih spojeva mangana. Po svom karakteru je amfoteran, a otapanjem u lužinama ili taljenjem s baznim oksidima tvori permanganate [53].



Sl. 10: Mineral limonit [54]

6.2. SVOJSTVA

„Raw Sienna“ se za razliku od „Okera“ pomiče više k žarko žutom tonu. Pigment je postojan na svjetlu i trajan. Pogodan je za sve medije te ima odličnu kemijsku otpornost na lužine, dok je osjetljiv na kiseline. Međutim, nije otporan na temperature više od 300 °C. Kada pigment dosegne tu temperaturu zagrijavanja, željezov(III) oksid djelomice gubi vodu te prelazi u hematit odnosno crveno-smeđi pigment znan kao „Burnt Sienna“ [55, 56, 57, 58].

6.3. PROIZVODNJA I UPOTREBA

Pigment se dobiva iz limonita na način da se željezna ruda melje i daljnjim postupcima pretvara u prah odnosno pigment. Kao što je već rečeno, danas se najviše proizvodi u Italiji na Siciliji i Sardiniji te u Francuskoj i nekim područjima Amerike. „Raw Sienna“ te „Burnt Sienna“ postali su poznati kao pigmenti kada je počelo vađenje kamena u Sienni u 18. stoljeću u Italiji. Također poznato je korištenje pigmenta u mješavinama gdje se kao rezultat dobije široka paleta tonova. U mješavini s kadmijevim žutim pigmentom dobivaju se zlatne boje, a kada se pomiješa sa „Matisse Emeraldom“ (smaragdno zelena) dobiju se prekrasni maslinasti tonovi. Poznat kao „Pigment Yellow 42“ koristi se u hrani i u proizvodnji lijekova te je dopušten za upotrebu u kozmetici, za korištenje kod tetoviranja te u slikarstvu (Sl. 11) [59, 60].



Sl.11: Prikaz upotrebe „Raw Sienne“ [61]

6.4. TOKSIČNOST

Za pigment se smatra da nije toksičan. Postoji sumnja da može biti toksičan zbog mangana koji se nalazi u njegovoj strukturi. Ne preporuča se udisanje prašine pigmenta [62, 63].

7. HIDRATIZIRANI ŽELJEZOV(III) OKSID HIDROKSID („Oker“)

„Oker“ je prirodni mineralni pigment koji u svom sastavu uz glinu sadrži veće količine željezovog(III) oksida te kalcijevih i manganovih spojeva. Riječ oker dolazi od stare grčke riječi „ Ochros“ što znači žućkast (Sl. 12). Može se pronaći svuda u svijetu gdje postoji velika količina željeza u tlu. Boja odnosno nijansa pigmenta ovisi o udjelu manganovih(IV) okida i ostalim elementima u tlu, udjelu vode u pigmentu te o veličini čestica. Stoga postoje žuti, crveni, narančasti, ljubičasti i smeđi „Oker“ pigment. Isto tako, što je veći udio manganova(IV) oksida nijansa će biti tamnija, to jest ići će više prema smeđoj. Poznata je njegova primjena još u antičko doba za razne svrhe. Otkriven je u prapovijesti, a umjetan oblik otkriven je 1920. godine [64,65,66].



Sl. 12: Hidratizirani željezov(III) oksid hidroksid; $FeO(OH) \cdot nH_2O$; „Oker“ [67]

7.1. STRUKTURA

Po svom sastavu „Oker“ je sastavljen od rude koja se naziva limonit te određene količine manganovog(IV) oksida. Sadržaj željezovog(III) oksida u „Oker“ pigmentu manji je od 20 %. Omjer oksida i hidroksida može jako varirati stoga se točna formula ne može napisati. S obzirom na varijabilan sastav pigmenta, točna formula ne može se definirati, ali se kod prikaza pigmenta koristi: $FeO(OH) \cdot nH_2O$ [68, 69].

7.2. SVOJSTVA

Pigment je neizmjerno postojan na svjetlu te otporan na UV zračenje. Specifičan je po tome što tijekom njegova zagrijavanja dolazi do pucanja veze s vodom koju sadrži u svojoj strukturi, što se pak očituje u promjeni boje iz žute u crvenu. Naime, kada se želi dobiti crveni „Oker“, on se dobiva pod uvjetima kontroliranog zagrijavanja. Što je veća temperatura zagrijavanja žutog „Oker“ pigmenta, to je dobiveni pigment „bogatiji“ i zasićeniji. „Oker“ je stabilan na degradaciju odnosno raspadanje, zbog čega je pogodan za sve vrste medija. Nije otporan prema kiselinama. Osim što je pogodan za sve vrste medija, također se često koristi u mješavini s raznim drugim pigmentima [70, 71].

7.3. PROIZVODNJA I UPOTREBA

Postupak proizvodnje žutog „Oker“ pigmenta odvija se u više faza. Prva faza je *tzv*. „izvlačenje“. U ovoj fazi dolazi do prikupljanja manjih komada minerala potrebnih za dobivanje krajnjeg produkta. Sljedeća faza je „miješanje s vodom“. Ovdje se rudi uklanjaju razne nečistoće i pijesak pomoću vode. Slijedi faza gdje se ispire i suši ruda, zatim se uklanja voda koja se prethodno koristila za pranje te se suši u bazenima i reže na dijelove. Završna faza je faza obrade i pakiranja. Procesi koje uključuje ova faza su brušenje, prosijavanje te spremanje u vreće ili bačve. Za potrebe u slikarstvu se zatim dodaje voda, ulje i slično ovisno o namjenama odnosno potrebama

potrošača. Crveni „Oker“ pigment dobiva se izvorno od žutog pigmenta zagrijavanjem (dehidratacijom).

Danas se sve više zamjenjuje proizvodnja prirodnog sa sintetskim „Okerom“, čija je proizvodnja započela u 20. stoljeću. Upotreba im je razna. Kroz povijest koristio se u raznim civilizacijama za ocrtavanje tijela, oslikavanja špilja (Sl. 13) i slično. Danas se koriste od bojila za hranu, u medicini, industriji, kozmetici sve do upotrebe kao likovni pigmenti [72, 73, 74].



Sl. 13: Prikaz upotrebe „Oker“ pigmenta u spilji Lasko [75]

7.4. TOKSIČNOST

Pigment se ne smatra toksičnim, ali preporuča se oprez kod rukovanja sa suhim pigmentom kako ne bi došlo do udisanja prašine pigmenta [76, 77].

8. HIDRATIZIRANI ŽELJEZOV(III) OKSID HIDROKSID („Umbre“)

„Umbre“ je prirodni zemaljski pigment koji se sastoji od željezovog(III) oksida i manganovog(IV) oksida uz koje se mogu naći i glina i kvarc [78, 79]. Boja pigmenta nalazi se u rasponu od žute do crveno-smeđe (Sl.14). Ona izravno ovisi o udjelu željezovog(III) oksida i mangana u glini. Pigment sadrži od 5-20 % manganovih spojeva što ga razlikuje od „Okera“ ili „Sienne“ [80, 81, 82]. Pripada skupini prvih pigmenta koje su koristili ljudi, a nalazišta upotrebe sežu još u neolitsko razdoblje [83]. Dobio je ime po mjestu Umbria u Italiji, gdje se prvi puta dobio [84]. Od svih nalazišta najznačajnija su Cipar i Engleska [85].



Sl.14: Hidratizirani željezov(III) oksid hidroksid; FeO(OH) · nH2O; „Umbre“ [86]

8.1. STRUKUTRA

Pigment se sastoji od fino zrnate stijene koja je građena od manganovog hidroksida i oksida (prvenstveno manganita i pirolusita) te od željezova hidroksida (geotita). Udio mangana iznosi od 5-20 % dok preostali dio odlazi na željezni oksid, 45-70 % . Važno je napomenuti kako se uz manganove i željezove okside i hidrokside mogu naći i različite količine nekih drugih komponenti, koji ovise o okolišu u kojem se nalaze i slično [87, 88].

8.2. SVOJSTVA

Poluproziran je pigment sa srednjom snagom nijansiranja. Značajan je po odličnoj postojanosti na svjetlu te maloj gustoći. Dobro se ponaša u prisustvu lužina, dok je neotporan na kiseline [89]. Kada se zagrije na temperaturu od 177 °C, boja postaje intenzivnija („Burnt Umbre“). Promjena boje direktno je vezana uz dehidrataciju geotita i njegov prijelaz u hematit. Ima veću apsorpciju ulja od ostalih prirodnih pigmenata te je koristan u slikarstvu kod postizanja sjenovitih prijelaza [90, 91, 92].

8.3. PROIZVODNJA I UPOTREBA

Može se koristiti u svim slikarskim tehnikama uz dodatak 80 % vezivnog sredstva i voska. Suhi pigment dobiva se ispiranjem, raspršivanjem i sušenjem. Postoji vjerojatnost da zaostanu neke nečistoće [93]. Koristi se u svim vrstama boja, lakova, za pozlaćivanje pa čak i za dekorativnu kozmetiku.

8.4 TOKSIČNOST

Pigment se ne smatra toksičnim, iako treba staviti poseban oprez na mangan koji se nalazi u sastavu pigmenta. Mangan se smatra umjereno toksičnim elementom te stoga treba posebno paziti prilikom rukovanja sa suhim praškastim pigmentom kako bi spriječili udisanje prašine [94, 95].

9. ŽELJEZOV PIGMENT IZ REDA SPINELA („Spinel black“)

„Spinel“ crna je naziv za manganov ferat, pigment crne boje (Sl. 15), formule $MnFe_2O_4$, koji se dobiva iz minerala. Karakterističan je po svojoj spinel strukturi [96, 97]. Počinje se proizvoditi i koristiti u 19. stoljeću. Smatra se da je on najcrnji odnosno najtamniji od svih crnih pigmenta. Ima raznu primjenu, od upotrebe u keramici, pa sve do namjene u slikarstvu [98].



Sl. 15: Željezov pigment iz reda spinela; $MnFe_2O_4$; „Spinel crna“ [98]

9.1. STRUKUTRA

Crni pigment sastavljen je od dvije glavne kristalne strukture hausmanita i magnetita. Magnetit je mineral i jedan od glavnih željeznih ruda te spada u skupinu kubičnih spinela. Kemijska formula magnetita glasi Fe_3O_4. Ima strukturu inverznog spinela, u kojoj se u šupljinama unutar kubično naslaganih kisikovih aniona nalaze željezni kationi oksidacijskog stanja +II i +III. U jednoj četvrtini raspoloživih tetraedarskih šupljina smješteni su kationi Fe^{3+},dok su u polovini oktaedarskih šupljina smješteni kationi Fe^{2+} i Fe^{3+}. Kao član spinel grupe može formirati čvrste otopine sa slično strukturiranim mineralima. Također je feromagnetičan. Feromagnetične tvari unutar jednog određenog područja temperature zadržavaju svoja magnetska svojstva u situacijama kada se ukloni vanjsko magnetsko polje [99]. Na niskim temperaturama, mijenja se kristalna struktura magnetita iz monoklinske u kubičnu strukturu poznatu kao „Verwey promjena“. Boja magnetita je sjajno crna, tvrdoća se kreće od 5,5 - 6,5 po Mohsovoj skali, dok gustoća iznosi 5,18 g/cm^3. Hausmanit također spada u grupu spinela i tvori tetragonalne kristale. Javlja se u visokotemperaturnim hidrotermalnim ili kontaktno metamorfnim ležištima, obično u asocijaciji s drugim manganovim i željeznim oksidima. Kemijska formula spoja glasi Mn_3O_4. U spoju je mangan prisutan u dva oksidacijska stanja +II i +III, tako da se formula nekad zna napisati i kao MnO, Mn_2O_3. Poznato je kako kristalizira u tetragonskom sustavu. Hausmanit se oksidira na temperaturi između 300 i 425 °C odnosno dolazi do oksidacije Mn^{2+} kationa kao i Mn^{3+} kationa. Oksidacija Mn^{2+} i Mn^{3+} kationa regulirana je difuzijskim postupkom, a spinel struktura je postojana do 425 °C [100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109].

9.2. SVOJSTVA

Pigment je kemijski stabilan te odlično postojan na svjetlu. Tvrdoća „spinela“ iznosi 8 na Mohsovoj ljestvici. Slabo se kala, ima školjkast lom, proziran je ili djelomično proziran. Vrlo je postojan na svjetlo, vremenske utjecaje i kemikalije te na temperature. Indeksi loma su promjenjivi, zbog promjenjivog sastava odnosno kažemo kako varijaju [110, 111, 112, 113, 114, 115, 116].

9.3. PROIZVODNJA I UPOTREBA

Pigment se može pripraviti zagrijavanjem oksida, hidroksida ili karbonata od dva metala željeza i mangana na temperaturi od 1000-1400 °C [116]. Nakon žarenja pigmenti se peru i melju, kako bi se postigla odgovarajuća zrnatost. Svoju namjenu pronalazi u keramici, kozmetici, kao antikorozivno sredstvo, u slikarstvu te u raznim drugim područjima [117, 118, 119] .

9.4. TOKSIČNOST

Pošto je poznato kako se pigment sastoji od dvaju metalnih oksida, Fe_3O_4 i Mn_3O_4 treba sagledati obje strukture. Željezov(II,III) oksid ne smatra se toksičnim, dok s druge strane treba veliku pozornost obratiti na mangan u spoju Mn_3O_4. Poznato je kako su neki spojevi koji sadrže mangan skloni stvaranju tumora. Nadalje, mogu uzrokovati teža oštećenja živčanog sustava te pluća. Preporuča se izbjegavanje udisanja prašine pigmenta [120].

10. ŽELJEZOV(III) OKSID („Pompeian red“)

„Pompeian red“ je prirodni zemaljski tamno crveni pigment (Sl. 16). Pojavljuje se već u paleolitiku na špiljskim zidovima. Crveni željezovi pigmenti rude daju široku paletu nijansi. Komponenta koja uzrokuje nastanak crvene boje je željezov(III) oksid koji se dobije dehidratacijom hematita. Pigment sadrži 50 % željezova(III) oksida te različit udio gline i kvarca. Ime pigmenta nije utvrđeno u smislu da je pigment poznat po samo jednom nazivu, već njegovo ime ovisi o mjestu njegove ekstrakcije. Kao primjer toga poznata su imena kao „Venetian red“, „Sinopia“,“ Venice red“,“ Turkey red“,“ Indian red“, „Spanish red“, „Pompeian red“ i „Persian red“. Danas se uglavnom crveni željezovi pigmenti proizvode iz sintetski dobivenih spojeva [121].



Sl. 16: Željezov(III) oksid; Fe_2O_3; „Pompeian red“ [121]

10.1. STRUKTURA

Kemijski se razlikuje od „Oker“ pigmenta jer ne sadrži H_2O te manganove(IV) okside [121]. Građen je od željezova(III) oksida koji je sastavni dio hematita. Željezov(III) oksid nije topiv u vodi, ima gustoću 5,24 g/cm^3, točku taljenja na 1565 °C te molekularnu masu od 159,687 g/mol.

10.2. SVOJSTVA

Pigment pokazuje dublje i toplije tonove od žutog „Okera“. Nije proziran pigment, zbog čega je pogodan kod pokrivanja prethodno nanesenih boja. Ističe se postojanošću kroz vrijeme odnosno trajnošću. Stabilan je na viskom temperaturama, ali nije otporan na kiseline [121]. Pokazuje briljantnost tona [122].

10.3. PROIZVODNJA I UPOTREBA

Proizvodi se iz sirovine zagrijavanjem tako da se dehidratizira željezov(III) oksid. Postoje razni sintetski načini dobivanja. Jedan od načina je recimo zagrijavanje hidratiziranog željezovog sulfata s kalcijevim oksidom ili zagrijavanjem samog hidratiziranog željezovog sulfata, proizvodeći svijetle crvene tonove željezovog(III) oksida. Obično se koristi u mješavinama ili kao baza za druge boje [123, 124].

10.4. TOKSIČNOST

Nema akutnih ili poznatih kroničnih zdravstvenih opasnosti povezanih s korištenjem ovog pigmenta. Ne smatra se toksičnim. Ipak treba obratiti pozornost kod rukovanja sa suhim odnosno s pigmentom u praškastom stanju, da ne bi došlo do udisanja prašine pigmenta.

11. ZAKLJUČAK

Svakim danom sve više raste potražnja i važnost željezovih spojeva kao pigmenata. Ta činjenica temelji se na njihovoj netoksičnosti, što je danas od iznimne važnosti. Nadalje, cijenjena je njihova iznimna kemijska stabilnost. Posebno su značajni također i zbog široke palete tonova koje pružaju, pa tako daju paletu boja od žute pa sve do crne. Još jedan važan čimbenik je dakako cijena. Ovi pigmenti poznati su po niskoj cijeni. Isto tako u prilog im ide široka primjena. Možemo ih naći u upotrebi od pigmenta u slikarstvu, boja u hrani, upotrebe u kozmetici pa sve do upotrebe kao sredstva za pozlaćivanje.

12. LITERATURA

[1] J. R. Barnett, Sarah Miller, Emma Pearce, Optics and Laser Technology, Color and Art: a brief history of pigments, Pristupljeno: [06_09_2017]

[2] Wikipedija: izotopi željeza, URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Izotopi_%C5%BEeljeza, Pristupljeno: [06_09_2017]

[3]Leksikografski zavod Miroslav Krleža: željezo, URL:http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=67686#poglavlje1513, Pristupljeno: [06_09_2017]

[4] Periodni sustav elemenata, URL: http://www.periodni.com/gallery/periodni_sustav-crni.png, Pristupljeno: [06_09_2017]

[5] Periodni sustav elemenata:željezo, URL:http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/fe/spojevi.html, Pristupljeno: [06_09_2017]

[6] Wikipedija: izotopi željeza, URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Izotopi_%C5%BEeljeza, Pristupljeno: [06_09_2017]

[7] Moje-instrukcije: željezo, URL: http://www.moje-instrukcije.com/index.php?option=com_content&view=article&id=3581:zeljezo&catid=124&Itemid=146, Pristupljeno: [06_09_2017]

[8] Periodni sustav elemenata: željezo, URL:http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/fe/spojevi.html, Pristupljeno: [06_09_2017]

[9] Encyclopedia Britannica, URL: https://www.britannica.com/science/iron-chemical-element, Pristupljeno: [06_09_2017]

[10] Moje-instrukcije: željezo, URL: http://www.moje-instrukcije.com/index.php?option=com_content&view=article&id=3581:zeljezo&catid=124&Itemid=146, Pristupljeno: [06_09_2017]

[11] Periodni sustav elemenata: željezo, URL:http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/fe/spojevi.html, Pristupljeno: [06_09_2017]

[12] Leksikografski zavod Miroslav Krleža: željezo, URL: http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=67686, Pristupljeno: [06_09_2017]

[13] Periodni sustav elemenata: željezo, URL:
http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/fe/spojevi.html, Pristupljeno: [06_09_2017]

[14] Zdravstveni: pneumokonioza, URL: https://www.zdravstveni.com/zdravlje/disni-sustav/pneumokonioza/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[15] Barbara H. Berrie, Prussian Blue, in Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics, Vol 3: E.W. Fitzhugh(Ed.) Oxford University Press 1997, p. 191 – 217

[16] Colourlex, URL: http://colourlex.com/project/prussian-blue/ , Pristupljeno: [06_09_2017]

[17] Barbara H. Berrie, Prussian Blue, in Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics, Vol 3: E.W. Fitzhugh(Ed.) Oxford University Press 1997, p. 191 – 217

[18] Colourlex, URL: http://colourlex.com/project/prussian-blue/ , Pristupljeno: [06_09_2017]

[19] P. Kalinovčić i M. Raos Melis: Berlinsko modrilo kao školski pokus,

URL: http://silverstripe.fkit.hr/kui/assets/Uploads/6-645-648.pdf, Pristupljeno: [06_09_2017]

[20] Colourlex, URL: http://colourlex.com/project/prussian-blue/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[21] Barbara H. Berrie, Prussian Blue, in Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics, Vol 3: E.W. Fitzhugh(Ed.) Oxford University Press 1997, p. 191 – 217

[22] J.Bartoll: The early use of prussian blue in paintings,

URL: https://pdfs.semanticscholar.org/500c/970e0785ad2f55cd743590ef244f3bc995a1.pdf, Pristupljeno: [06_09_2017]

[23] Wikipedija: zvjezdana noć, URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Zvjezdana_no%C4%87, Pristupljeno: [06_09_2017]

[24] Barbara H. Berrie, Prussian Blue, in Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics, Vol 3: E.W. Fitzhugh(Ed.) Oxford University Press 1997, p. 191 – 217

[25] Library Cornell,

URL: https://www.library.cornell.edu/preservation/paper/4PigAtlasWestern1.pdf, Pristupljeno: [06_09_2017]

[26]Colourlex, URL: http://colourlex.com/pigments/pigments-by-elements/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[27] Pigments through the Ages,

URL: http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/technical/greenearth.html, Pristupljeno: [06_09_2017]

[28]] L.Feller, L.Ed., Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics, Vol. 1, Chambridge University Press, London 1986

[29] Colourlex, URL: http://colourlex.com/pigments/pigments-by-elements/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[30] N. Eastaugh, Pigment Compendium, A dictionary and Optical Microscopy of Historical pigments,
URL:https://books.google.hr/books?id=RJnI4ld6qeoC&pg=PA181&dq=pigment+green+earth&hl=hr&sa=X&ved=0ahUKEwj58aTl6ZPWAhUrLZoKHQo6BDwQ6AEIJDAA#v=onepage&q=pigment%20green%20earth&f=false, Pristupljeno: [06_09_2017]

[31] L.Feller, L.Ed., Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics, Vol. 1, Chambridge University Press, London 1986

[32] The Met, URL: http://www.metmuseum.org/toah/works-of-art/2004.442/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[33] Pigments through the Ages,
URL:http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/technical/greenearth.html, Pristupljeno: [06_09_2017]

[34] colourlex, URL: http://colourlex.com/project/Vivijanite/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[35] P.Polk, Collecting Rocks, Gems and Minerals: Identification, Values and Lapidary Uses,
URL:https://books.google.hr/books?id=VQSICwAAQBAJ&pg=PA164&dq=uses+of+Vivijanite&hl=hr&sa=X&ved=0ahUKEwjf5ITsy7rTAhVHa1AKHT8_AO4Q6AEIITAA#v=onepage&q=uses%20of%20Vivijanite&f=false, Pristupljeno: [06_09_2017]

[36] Sinopia, URL: http://www.sinopia.com/Vivijanite-Blue-Earth-from-Australia_p_219.html, Pristupljeno: [06_09_2017]

[37] M. A. Rogerio-Candelera,M. Lazzari,E.Cano , Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage,
URL:https://books.google.hr/books?id=q3YZBwAAQBAJ&pg=PA75&dq=uses+of+Vivijanite

&hl=hr&sa=X&ved=0ahUKEwik3uPRyrrTAhVPI1AKHeNsBRMQ6AEIMTAC#v=onepage&q=uses%20of%20Vivijanite&f=false, Pristupljeno: [06_09_2017]

[38] Wikipedija:Vivijanite, URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Vivijanite, Pristupljeno: [06_09_2017]

[39] Handbook of minerology, URL: http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/vivianite.pdf, Pristupljeno: [06_09_2017]

[40] Wikipedija; Vivijanit, URL: ,https://en.wikipedia.org/wiki/Vivijanite, Pristupljeno: [06_09_2017]

[41]] P.Polk, Collecting Rocks, Gems and Minerals: Identification, Values and Lapidary Uses, URL:https://books.google.hr/books?id=VQSICwAAQBAJ&pg=PA164&dq=uses+of+Vivijanite&hl=hr&sa=X&ved=0ahUKEwjf5ITsy7rTAhVHa1AKHT8_AO4Q6AEIITAA#v=onepage&q=uses%20of%20Vivijanite&f=false, Pristupljeno: [06_09_2017]

[42] Natural pigments, URL: https://www.naturalpigments.com/vivianite-watercolor-paint.html, Pristupljeno: [06_09_2017]

[43]Essential vermeer 2,0, URL:http://www.essentialvermeer.com/palette/rare.html#.WVTHmWiGPIW, Pristupljeno: [06_09_2017]

[44] Wikiwand: Vivianite, URL: http://www.wikiwand.com/en/Vivianite, Pristupljeno: [06_09_2017]

[45] Natural pigments, URL: https://www.naturalpigments.com/blue-ocher-Vivijanite-pigment.html, Pristupljeno: [06_09_2017]

[46] World heritage encyclopedia:sienna, URL: http://cn.worldheritage.org/articles/eng/Sienna, Pristupljeno: [06_09_2017]

[47] Wikipedia:Sienna, URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Sienna , Pristupljeno: [06_09_2017]

[48] Merriam Webster: Raw sienna, URL: https://www.merriam-webster.com/dictionary/raw%20sienna, Pristupljeno: [06_09_2017]

[49] Colourlex, URL: http://colourlex.com/project/raw-sienna/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[50] Matisse, URL: http://matisse.com.au/products/matisse-structure-formula/colours-sizes/raw-sienna-m7rs/?doing_wp_cron=1493200654.6086568832397460937500, Pristupljeno: [06_09_2017]

[51] Paint making, URL: http://www.paintmaking.com/brown.htm, Pristupljeno: [06_09_2017]

[52] Natural pigments, URL: https://www.naturalpigments.com/italian-raw-sienna-pigment.html, Pristupljeno: [06_09_2017]

[53] World heritage encyclopedia, URL: http://cn.worldheritage.org/articles/eng/Sienna, Pristupljeno: [06_09_2017]

[54] Iron ore, URL: http://iron-ore.co.uk/limonite-iron-ore/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[55] World heritage encyclopedia, URL: http://cn.worldheritage.org/articles/eng/Sienna, Pristupljeno: [06_09_2017]

[56] Wikipedia: sienna, URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Sienna, Pristupljeno: [06_09_2017]

[57] Merriam Webster, URL: https://www.merriam-webster.com/dictionary/raw%20sienna, Pristupljeno: [06_09_2017]

[58] Paint making, URL: http://www.paintmaking.com/brown.htm, Pristupljeno: [06_09_2017]

[59] Colourlex, URL: http://colourlex.com/project/raw-sienna/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[60] Matisse, URL: http://matisse.com.au/products/matisse-flow-formula/colours-sizes/raw-sienna-mf7rs/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[61] Painters online, URL: http://www.painters-online.co.uk/techniques-and-tips/view,how-to-paint-a-ginger-cat-in-watercolour-with-alison-fennell_13878.htm, Pristupljeno: [06_09_2017]

[62] Paint making, URL: http://www.paintmaking.com/brown.htm, Pristupljeno: [06_09_2017]

[63] Michael Harding, URL: http://www.michaelharding.co.uk/colour/raw-sienna/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[64] Royal Talens, URL:https://www.royaltalens.com/en-gb/inspiration/origin-of-pigments/ochre/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[65] Wikipedia, URL:https://en.wikipedia.org/wiki/Ochre#Ochre_and_the_earth_pigments, Pristupljeno: [06_09_2017]

[66]Enciklopedija, URL: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=44906, Pristupljeno: [06_09_2017]

[67] Colourlex, URL: http://colourlex.com/project/yellow-ochre/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[68] Royal Talens, URL:https://www.royaltalens.com/en-gb/inspiration/origin-of-pigments/ochre/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[69] Enciklopedija, URL: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=44906, Pristupljeno: [06_09_2017]

[70] Pigments through the Ages, URL:http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/yellowochre.html, Pristupljeno: [06_09_2017]

[71] Pigments, URL: http://www.jcsparks.com/painted/pigment-chem.html#Ocher, Pristupljeno: [06_09_2017]

[72] Terres et couleur,URL: http://www.terresetcouleurs.com/fr/production.html, Pristupljeno: [06_09_2017]

[73] Pigments throuh the Ages, URL:http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/yellowochre.html, Pristupljeno: [06_09_2017]

[74] Pigments, URL: http://www.jcsparks.com/painted/pigment-chem.html#Ocher, Pristupljeno: [06_09_2017]

[75] Wikipedia, URL: https://sr.wikipedia.org/sr-el/%D0%9E%D0%BA%D0%B5%D1%80#/media/File:Lascaux2.jpg, Pristupljeno: [06_09_2017]

[76] Terres et couleurs, URL: http://www.terresetcouleurs.com/fr/production.html, Pristupljeno: [06_09_2017]

[77] Pigments through the Ages, URL:http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/yellowochre.html, Pristupljeno: [06_09_2017]

[78] Colourlex, URL: http://colourlex.com/project/burnt-umber/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[79]Dr.Himandri Panta: Modern tecnology of Textile Dyes and Pigments, URL:https://books.google.hr/books?id=fNNEDAAAQBAJ&pg=PR9-IA25&dq=pigment+raw+umber&hl=hr&sa=X&ved=0ahUKEwjHqZLL7rjUAhVsD5oKHRGfADkQ6wEIKTAB#v=onepage&q=pigment%20raw%20umber&f=true, Pristupljeno: [06_09_2017]

[80]Hand print, URL: https://www.handprint.com/HP/WCL/earthp.html, Pristupljeno: [06_09_2017]

[81] Wikipedia, URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Umber, Pristupljeno: [06_09_2017]

[82] Natural pigments, URL: https://www.naturalpigments.com/raw-umber-pigment.html, Pristupljeno: [06_09_2017]

[83] Wikipedia, URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Umber, Pristupljeno: [06_09_2017]

[84] Essential vermeer 2,0, URL:http://www.essentialvermeer.com/palette/palette_umber.html#.WVYSSYiGPIV, Pristupljeno: [06_09_2017]

[85] N.Eastaugh: Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments, URL:https://books.google.hr/books?id=RJnI4ld6qeoC&pg=PA72&dq=pigment+raw+umber&hl=hr&sa=X&ved=0ahUKEwjHqZLL7rjUAhVsD5oKHRGfADkQ6AEITjAG#v=onepage&q=pigment%20raw%20umber&f=false , Pristupljeno: [06_09_2017]

[86] Colourlex, URL: http://colourlex.com/project/burnt-umber/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[87] N.Eastaugh: Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments, URL:https://books.google.hr/books?id=RJnI4ld6qeoC&pg=PA72&dq=pigment+raw+umber&hl=hr&sa=X&ved=0ahUKEwjHqZLL7rjUAhVsD5oKHRGfADkQ6AEITjAG#v=onepage&q=pigment%20raw%20umber&f=false, Pristupljeno: [06_09_2017]

[88] Natural pigments, URL: https://www.naturalpigments.com/raw-umber-pigment.html, Pristupljeno: [06_09_2017]

[89] Colourlex, URL: http://colourlex.com/project/burnt-umber/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[90] Dr.Himandri Panta: Modern tecnology of Textile Dyes and Pigments, URL:https://books.google.hr/books?id=fNNEDAAAQBAJ&pg=PR9-IA25&dq=pigment+raw+umber&hl=hr&sa=X&ved=0ahUKEwjHqZLL7rjUAhVsD5oKHRGfADkQ6wEIKTAB#v=onepage&q=pigment%20raw%20umber&f=true, Pristupljeno: [06_09_2017]

[91] T. Paul, How to Mix and Use Colour, URL:https://books.google.hr/books?id=mfvzbcUERQMC&pg=PA98&dq=pigment+raw+umber&hl=hr&sa=X&ved=0ahUKEwjHqZLL7rjUAhVsD5oKHRGfADkQ6wEIITAA#v=onepage&q=pigment%20raw%20umber&f=false, Pristupljeno: [06_09_2017]

[92] Natural pigments, URL: https://www.naturalpigments.com/raw-umber-pigment.html, Pristupljeno: [06_09_2017]

[93] N.Eastaugh: Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments, URL:https://books.google.hr/books?id=RJnI4ld6qeoC&pg=PA72&dq=pigment+raw+umber&hl=hr&sa=X&ved=0ahUKEwjHqZLL7rjUAhVsD5oKHRGfADkQ6AEITjAG#v=onepage&q=pigment%20raw%20umber&f=false, Pristupljeno: [06_09_2017]

[94] T. Paul, How to Mix and Use Colour, URL:https://books.google.hr/books?id=mfvzbcUERQMC&pg=PA98&dq=pigment+raw+umber&hl=hr&sa=X&ved=0ahUKEwjHqZLL7rjUAhVsD5oKHRGfADkQ6wEIITAA#v=onepage&q=pigment%20raw%20umber&f=false, Pristupljeno: [06_09_2017]

[95] Natural pigments, URL: https://www.naturalpigments.com/raw-umber-pigment.html, Pristupljeno: [06_09_2017]

[96] N.Eastaugh: Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments, URL:https://books.google.hr/books?id=RJnI4ld6qeoC&pg=PA357&dq=spinel+black+pigment&hl=hr&sa=X&ved=0ahUKEwi-0KuJqdHUAhXhA5oKHWyvBKkQ6AEILjAC#v=onepage&q=spinel%20black%20pigment&f=false, Pristupljeno: [06_09_2017]

[97] D. Tibljaš: mineralogija, URL: http://geol.pmf.hr/~dtibljas/MINERALOGIJA-zastita2.pdf, Pristupljeno: [06_09_2017]

[98] Colourlex, URL: http://colourlex.com/project/spinel-black/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[99] EniG. Chemistry Glossary, URL:http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=feromagnetizam, Pristupljeno: [06_09_2017]

[100] Wikipedia: spinel grupe, https://en.wikipedia.org/wiki/Spinel_group, Pristupljeno: [06_09_2017]

[101] N.Eastaugh: Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments, URL:https://books.google.hr/books?id=RJnI4ld6qeoC&pg=PA357&dq=spinel+black+pigment&hl=hr&sa=X&ved=0ahUKEwi-0KuJqdHUAhXhA5oKHWyvBKkQ6AEILjAC#v=onepage&q=spinel%20black%20pigment&f=false, Pristupljeno: [06_09_2017]

[102] Minerals.net, URL: http://www.minerals.net/mineral/spinel.aspx, Pristupljeno: [06_09_2017]

[103] Terra decor, URL: http://terradecor.hr/pigmenti/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[104] Minerals.net, URL: http://www.minerals.net/mineral/magnetite.aspx, Pristupljeno: [06_09_2017]

[105] Mineral dana: Magnetit, URL:http://webmineral.com/data/Magnetite.shtml#.WVT0fWiGPIV, Pristupljeno: [06_09_2017]

[106] Wikipedia: magnetit, URL:https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetite, Pristupljeno: [06_09_2017]

[107] L. Blaney Magnetite: Properties, Synthesis, & Application, URL:http://preserve.lehigh.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1002&context=cas-lehighreview-vol-15, Pristupljeno: [06_09_2017]

[108] Geology.com, URL: http://geology.com/minerals/magnetite.shtml, Pristupljeno: [06_09_2017]

[109] US Research Nanomaterials, URL: http://www.us-nano.com/inc/sdetail/730, Pristupljeno: [06_09_2017]

[110] N.Eastaugh: Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments, URL:https://books.google.hr/books?id=RJnI4ld6qeoC&pg=PA357&dq=spinel+black+pigment&hl=hr&sa=X&ved=0ahUKEwi-0KuJqdHUAhXhA5oKHWyvBKkQ6AEILjAC#v=onepage&q=spinel%20black%20pigment&f=false, Pristupljeno: [06_09_2017]

[111] G. Buxbaum: Industrial Inorganic Pigments, URL: https://books.google.hr/books?id=5GO-8b-VImwC&pg=PA10&dq=spinel+black+pigment+properties&hl=hr&sa=X&ved=0ahUKEwizsrrlhJPWAhWyZpoKHZO4AaYQ6AEIJDAA#v=onepage&q=spinel%20black%20pigment%20properties&f=false, Pristupljeno: [06_09_2017]

[112] GemSelect, URL: https://www.gemselect.com/spanish/gem-info/spinel/spinel-info.php, Pristupljeno: [06_09_2017]

[113] Iron Powders of North America, URL: http://www.iron-powder.com/black-iron-oxide/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[114] L.Blaney: Magnetite (Fe_3O_4): Properties, Synthesis, and Applications, URL: http://preserve.lehigh.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1002&context=cas-lehighreview-vol-15, Pristupljeno: [06_09_2017]

[115] Geology.com, URL:http://geology.com/minerals/magnetite.shtml, Pristupljeno: [06_09_2017]

[116] Colourlex, URL:http://colourlex.com/project/spinel-black/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[117] Terra decor, URL:http://terradecor.hr/pigmenti/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[118] Iron Powders of North America, URL: http://www.iron-powder.com/black-iron-oxide/, Pristupljeno: [06_09_2017]

[119] Geology.com, URL: http://geology.com/minerals/magnetite.shtml, Pristupljeno: [06_09_2017]

[120] Periodni sustav elemenata: Mangan, URL:http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/_elementi/mn/bioloski_podaci.html#BIOLOSKI, Pristupljeno: [06_09_2017]

[121] Colourlex, URL: http://colourlex.com/project/pompeiian-red/, Pristupljeno: [06_09_2017]
[122] Anon: Painting and Decorating Craftsman's Manual and Text Book, URL:https://books.google.hr/books?id=Xuj7DAAAQBAJ&pg=PT42&lpg=PT42&dq=pigment+tuscan+red&source=bl&ots=LuJDJh97TU&sig=IHN55Eyy2TvYU9X-GGiPC7TZ-f4&hl=hr&sa=X&ved=0ahUKEwjinZKCo8DUAhUEApoKHeHlDZgQ6AEIZjAN#v=onepage&q=pigment%20tuscan%20red&f=false, Pristupljeno: [06_09_2017]
[123] Colourlex, URL:http://colourlex.com/project/pompeiian-red/, Pristupljeno: [06_09_2017]
[124] N.Eastaugh: Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments,URL:https://books.google.hr/books?id=RJnI4ld6qeoC&pg=PA261&lpg=PA261&dq=mars+violet+pigment&source=bl&ots=9URY2I3pMz&sig=PF8SFQKX8maxQDaADI8YoCHD-UU&hl=hr&sa=X&ved=0ahUKEwitw_q8qMDUAhVmM5oKHSOwCp4Q6AEIczAN#v=onepage&q=mars%20violet%20pigment&f=fals, Pristupljeno: [06_09_2017]

13. ŽIVOTOPIS

Elizabeta Seničar rođena je 28. 09. 1995. godine u Zagrebu. Osnovnu školu završila je 2010. godine u Osnovnoj školi „Rude“, pokraj Samobora. Svoje obrazovanje nastavila je u srednjoj školi „Gimnazija Lucijana Vranjanina“ po jezičnom programu. Srednju školu završila je i uspješno maturirala 2014. godine, kada upisuje preddiplomski studij „Tekstilna tehnologija i inženjerstvo“ na Tekstilno- tehnološkom fakultetu u Zagrebu te se kasnije opredjeljuje na smjer „Tekstilna kemija, materijali i ekologija“. Uz svoje fakultetsko obrazovanje povremeno radi na raznim studentskim poslovima, a stanuje kod roditelja s dvoje braće.